

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6526739号  
(P6526739)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>B 2 2 F</b> 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	K
<b>H 0 1 B</b> 5/00 (2006.01)	H 0 1 B	5/00	H
<b>C 0 9 C</b> 1/62 (2006.01)	C 0 9 C	1/62	
<b>C 0 9 C</b> 3/10 (2006.01)	C 0 9 C	3/10	
<b>C 0 9 D</b> 11/52 (2014.01)	C 0 9 D	11/52	

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-108763 (P2017-108763)	(73) 特許権者	506334182
(22) 出願日	平成29年5月31日(2017.5.31)		DOWAエレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2017-220453 (P2017-220453A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成29年12月14日(2017.12.14)	(74) 代理人	100129470
審査請求日	平成31年3月4日(2019.3.4)		弁理士 小松 高
(31) 優先権主張番号	特願2016-111260 (P2016-111260)	(72) 発明者	齋藤 宏敏
(32) 優先日	平成28年6月2日(2016.6.2)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	佐藤 王高
早期審査対象出願			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			DOWAエレクトロニクス株式会社内
		審査官	池ノ谷 秀行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀ナノワイヤおよびその製造法並びに銀ナノワイヤインクおよび透明導電膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニルピロリドン構造単位を持つ1種以上のコポリマーで構成され、硫黄含有量 S p p m が 2 0 0 0 p p m 以下、かつ下記(1)式により定まる残存ビニルピロリドンモノマー含有率 V P<sub>R</sub> が 6.0% 以下であるコポリマー組成物で被覆された、平均直径 30 nm 以下、平均長さ 10 μm 以上の銀ナノワイヤ。

$$V P_R (\%) = [ 2 \times ( A + B ) / ( 3 \times C ) ] \times 1 0 0 \dots ( 1 )$$

ここで、Aはコポリマー組成物のNMRスペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーのC=C二重結合に関わるメチンプロトンに由来するピーク(7.0 - 7.2 p p m)の積分値、Bは同スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーのC=C二重結合に関わるメチレンプロトンに由来するピーク(4.3 - 4.4 p p m)の積分値、Cは同スペクトルにおけるコポリマーのN原子に隣接するメチレンプロトンに由来するピーク(3.0 - 3.4 p p m)の積分値である。

【請求項2】

前記コポリマー組成物は、コポリマー重量平均分子量 M w が 3 0 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 である請求項1に記載の銀ナノワイヤ。

【請求項3】

前記コポリマー組成物は、硫黄含有量 S p p m ( p p m ) とコポリマー重量平均分子量 M w の比 S p p m / M w が 0.040 以下である請求項1または2に記載の銀ナノワイヤ。

## 【請求項 4】

前記コポリマー組成物を構成する 1 種以上のコポリマーはいずれも、ビニルピロリドンと、ジアリルジメチルアンモニウム塩、エチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - プロピルマレイミドおよび N - t e r t - ブチルマレイミドから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとの重合組成を有するものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の銀ナノワイヤ。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の銀ナノワイヤを液状媒体中に金属銀の質量割合として 0.02 ~ 5.0 質量%含有する銀ナノワイヤインク。

10

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の銀ナノワイヤを金属銀の質量として 5 ~ 500 mg / m<sup>2</sup>の存在密度で有する透明導電膜。

## 【請求項 7】

表面抵抗が 200 Ω / sq 以下、かつヘイズが 2.0 % 以下である請求項 6 に記載の透明導電膜。

## 【請求項 8】

銀化合物、有機保護剤が溶解しているアルコール溶媒中で、銀をワイヤ状に還元析出させる工程を有する銀ナノワイヤの製造法において、前記有機保護剤として、ビニルピロリドン構造単位を持つ 1 種以上のコポリマーで構成され、硫黄含有量 S p p m が 2000 p p m 以下、かつ下記 ( 1 ) 式により定まる残存ビニルピロリドンモノマー含有率 V P<sub>R</sub> が 6.0 % 以下であるコポリマー組成物を用いること特徴とする、平均直径 30 nm 以下、平均長さ 10 μm 以上の銀ナノワイヤの製造法。

20

$$V P_R (\%) = [ 2 \times ( A + B ) / ( 3 \times C ) ] \times 100 \dots ( 1 )$$

ここで、A はコポリマー組成物の NMR スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーの C = C 二重結合に関わるメチンプロトンに由来するピーク ( 7.0 - 7.2 p p m ) の積分値、B は同スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーの C = C 二重結合に関わるメチレンプロトンに由来するピーク ( 4.3 - 4.4 p p m ) の積分値、C は同スペクトルにおけるコポリマーの N 原子に隣接するメチレンプロトンに由来するピーク ( 3.0 - 3.4 p p m ) の積分値である。

30

## 【請求項 9】

前記コポリマー組成物は、コポリマー重量平均分子量 M<sub>w</sub> が 30,000 ~ 300,000 である請求項 8 に記載の銀ナノワイヤの製造法。

## 【請求項 10】

前記コポリマー組成物は、硫黄含有量 S p p m ( p p m ) とコポリマー重量平均分子量 M<sub>w</sub> の比 S p p m / M<sub>w</sub> が 0.040 以下である請求項 8 または 9 に記載の銀ナノワイヤの製造法。

## 【請求項 11】

前記コポリマー組成物を構成する 1 種以上のコポリマーはいずれも、ビニルピロリドンと、ジアリルジメチルアンモニウム塩、エチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - プロピルマレイミドおよび N - t e r t - ブチルマレイミドから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとの重合組成を有するものである請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の銀ナノワイヤの製造法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、透明導電膜を形成する材料などとして有用な金属ナノワイヤ、およびその製造法に関する。また、その銀ナノワイヤを用いたインクおよび透明導電膜に関する。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

本明細書では、太さが200nm程度以下の微細な金属ワイヤを「ナノワイヤ(nanowire(s))」と呼ぶ。

## 【0003】

銀ナノワイヤは、透明基材に導電性を付与するための導電素材として有望視されている。銀ナノワイヤを含有する液(銀ナノワイヤインク)をガラス、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PC(ポリカーボネート)などの透明基材に塗布したのち、液状成分を蒸発等により除去すると、銀ナノワイヤは当該基材上で互いに接触し合うことにより導電ネットワークを形成するので、透明導電膜を実現することができる。従来、透明導電材料としてはITOに代表される金属酸化物膜が多用されている。しかし、金属酸化物膜は、成膜コストが高いことや、曲げに弱く最終製品のフレキシブル化を阻む要因となることなどの欠点を有している。また、透明導電膜の主要用途のひとつであるタッチパネルセンサーの導電性フィルムには高い透明性と高い導電性が要求されるが、昨今、視認性に関する要求も一段と厳しくなっている。従来のITOフィルムでは、導電性を稼ぐためにはITO層の厚さを増大させる必要があるが、厚さの増大は透明性の低下を招き、視認性の改善には至らない。

10

銀ナノワイヤは、ITOに代表される金属酸化物膜に特有の上記欠点を克服するうえで有望であり、既に透明導電膜の材料として実用化されている。

## 【0004】

透明導電膜の導電体として使用する銀ナノワイヤの合成方法としては、例えば、エチレングリコール等のポリオール溶媒に銀化合物を溶解させ、ハロゲン化合物と有機保護剤であるPVP(ポリビニルピロリドン)や、ビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマー存在下において、溶媒であるポリオールの還元力を利用して線状形状の金属銀を析出させる手法が知られている(特許文献1、2)。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2014-224199号公報

【特許文献2】特開2015-180772号公報

## 【発明の概要】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

銀ナノワイヤインクは、透明導電膜の基材となるPETフィルム、PCフィルムとの濡れ性を改善するために、通常エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコールやエチレングリコールなどのポリオールが添加されている。特許文献1に開示されるような、有機保護剤としてPVPを用いて合成される従来一般的な銀ナノワイヤは、ワイヤ表面がPVPで被覆されている。PVPは親水性が極めて高いので、基材との濡れ性を高めるためにインク中にアルコールが添加されている場合は、分散安定性の良好な銀ナノワイヤインクを得ることが難しい。すなわち、PVPで被覆した銀ナノワイヤは、インク化したときに凝集して沈降しやすい。一方、特許文献2に開示される技術によれば、ビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーを有機保護剤に使用することによって、アルコールが添加されている銀ナノワイヤインクにおけるワイヤの分散安定性を改善することができる。

40

## 【0007】

透明導電膜の導電体として用いられる銀ナノワイヤは、直径が細ければ細いほど透明導電膜にした際の視認性(低ヘイズ性、高透光性)に優れ、銀ナノワイヤが長ければ長いほど導電性に優れることが知られている。合成された銀ナノワイヤは、短いワイヤ、ロッド状生成物、粒子状生成物など、有用でない生成物を除去する精製操作を経ることによって、細く長いワイヤ(有用性の高いワイヤ)の割合を高めた銀ナノワイヤとして回収することが可能である。しかし、除去すべき有用でない生成物が多いと、歩留りが低下するだけ

50

でなく、精製操作が煩雑化・長時間化することによって生産性が著しく低下する。還元析出の段階において、上記のような有用でない生成物の発生量が少ない還元合成手法を適用することが歩留りおよび生産性の向上に有効である。特許文献2の技術では、細くて長いワイヤを比較的効率的に得ることができる。しかし、今後は更に細く長い銀ナノワイヤが求められるようになると考えられる。そのようなワイヤをより安定して還元合成することができる技術の確立が望まれる。

【0008】

また、有機保護剤で被覆された銀ナノワイヤに不純物が多いと、透明導電膜の特性（導電性、低ヘイズ性）を劣化させる要因となるほか、使用環境によっては化学変化が生じて、その反応生成物がデバイスの外観や性能の劣化を招くことも考えられる。

10

【0009】

本発明は、アルコールを添加したインク中でも分散性の良い銀ナノワイヤであって、不純物の少ない有機保護剤に覆われた細くて長い銀ナノワイヤを安定して実現する技術の開示を目的とする。また、その技術によって、導電性が高く、ヘイズの少ない透明導電膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

発明者らは詳細な研究の結果、硫黄含有量が少なく、かつ残存ビニルピロリドンモノマーの含有量が少ないビニルピロリドンコポリマー組成物を有機保護剤として使用することが、細くて長い銀ナノワイヤを安定して還元合成する上で極めて有効であることを見いだした。

20

【0011】

上記目的を達成するために、本明細書では以下の発明を開示する。

【0012】

[1] ビニルピロリドン構造単位を持つ1種以上のコポリマーで構成され、硫黄含有量  $S$  ppm が 2000 ppm 以下、かつ下記(1)式により定まる残存ビニルピロリドンモノマー含有率  $VPR$  が 6.0% 以下であるコポリマー組成物で被覆された、平均直径 30 nm 以下、平均長さ 10  $\mu$ m 以上の銀ナノワイヤ。

$$VPR(\%) = [2 \times (A + B) / (3 \times C)] \times 100 \quad \dots (1)$$

ここで、A はコポリマー組成物の NMR スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーの C=C 二重結合に関わるメチンプロトンに由来するピーク (7.0 - 7.2 ppm) の積分値、B は同スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーの C=C 二重結合に関わるメチレンプロトンに由来するピーク (4.3 - 4.4 ppm) の積分値、C は同スペクトルにおけるコポリマーの N 原子に隣接するメチレンプロトンに由来するピーク (3.0 - 3.4 ppm) の積分値である。

30

[2] 前記コポリマー組成物は、コポリマー重量平均分子量  $Mw$  が 30,000 ~ 300,000 である上記 [1] に記載の銀ナノワイヤ。

[3] 前記コポリマー組成物は、硫黄含有量  $S$  ppm (ppm) とコポリマー重量平均分子量  $Mw$  の比  $S$  ppm /  $Mw$  が 0.040 以下である上記 [1] または [2] に記載の銀ナノワイヤ。

40

[4] 前記コポリマー組成物を構成する1種以上のコポリマーはいずれも、ビニルピロリドンと、ジアリルジメチルアンモニウム塩、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミドおよび N-tert-ブチルマレイミドから選ばれる1種または2種以上のモノマーとの重合組成を有するものである上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の銀ナノワイヤ。

[5] 上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の銀ナノワイヤを液状媒体中に金属銀の質量割合として 0.02 ~ 5.0 質量% 含有する銀ナノワイヤインク。

[6] 上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の銀ナノワイヤを金属銀の質量として 5 ~ 500 mg /  $m^2$  の存在密度で有する透明導電膜。

50

[ 7 ] 表面抵抗が  $200 \text{ } \Omega / \text{sq}$  以下、かつヘイズが  $2.0\%$  以下である上記 [ 6 ] に記載の透明導電膜。

[ 8 ] 銀化合物、有機保護剤が溶解しているアルコール溶媒中で、銀をワイヤ状に還元析出させる工程を有する銀ナノワイヤの製造法において、前記有機保護剤として、ビニルピロリドン構造単位を持つ 1 種以上のコポリマーで構成され、硫黄含有量  $S \text{ ppm}$  が  $2000 \text{ ppm}$  以下、かつ下記 ( 1 ) 式により定まる残存ビニルピロリドンモノマー含有率  $V P_R$  が  $6.0\%$  以下であるコポリマー組成物を用いること特徴とする、平均直径  $30 \text{ nm}$  以下、平均長さ  $10 \text{ } \mu\text{m}$  以上の銀ナノワイヤの製造法。

$$V P_R (\%) = [ 2 \times ( A + B ) / ( 3 \times C ) ] \times 100 \dots ( 1 )$$

ここで、A はコポリマー組成物の NMR スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーの  $C = C$  二重結合に関わるメチンプロトンに由来するピーク (  $7.0 - 7.2 \text{ ppm}$  ) の積分値、B は同スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーの  $C = C$  二重結合に関わるメチレンプロトンに由来するピーク (  $4.3 - 4.4 \text{ ppm}$  ) の積分値、C は同スペクトルにおけるコポリマーの N 原子に隣接するメチレンプロトンに由来するピーク (  $3.0 - 3.4 \text{ ppm}$  ) の積分値である。

[ 9 ] 前記コポリマー組成物は、コポリマー重量平均分子量  $M_w$  が  $30,000 \sim 300,000$  である上記 [ 8 ] に記載の銀ナノワイヤの製造法。

[ 10 ] 前記コポリマー組成物は、硫黄含有量  $S \text{ ppm}$  (  $\text{ppm}$  ) とコポリマー重量平均分子量  $M_w$  の比  $S \text{ ppm} / M_w$  が  $0.040$  以下である上記 [ 8 ] または [ 9 ] に記載の銀ナノワイヤの製造法。

[ 11 ] 前記コポリマー組成物を構成する 1 種以上のコポリマーはいずれも、ビニルピロリドンと、ジアリルジメチルアンモニウム塩、エチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - プロピルマレイミドおよび N - tert - ブチルマレイミドから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとの重合組成を有するものである上記 [ 8 ] ~ [ 10 ] のいずれかに記載の銀ナノワイヤの製造法。

#### 【 0013 】

本明細書で言う「コポリマー組成物」は、1 種または 2 種以上のコポリマーと、そのコポリマーの合成過程でコポリマーに付随して混入する不純物からなるものである。硫黄および残存ビニルピロリドンモノマーは、前記不純物に該当する。硫黄および残存ビニルピロリドンモノマー以外の不純物については、本発明では特にこだわらない。

#### 【 0014 】

銀ナノワイヤの平均長さ (  $\text{nm}$  ) と平均直径 (  $\text{nm}$  ) の比を平均アスペクト比と呼ぶとき、平均アスペクト比が  $450$  以上であることがより好ましい。ここで、平均直径、平均長さ、平均アスペクト比は以下の定義に従う。

#### 【 0015 】

[ 平均直径 ]

顕微鏡画像 ( 例えば FE - SEM 画像 ) 上で、ある 1 本の銀ナノワイヤにおける太さ方向両側の輪郭間の平均幅を、そのワイヤの直径と定義する。顕微鏡画像上に存在する個々の銀ナノワイヤの直径を平均した値を、平均直径と定義する。平均直径を算出するためには、測定対象のワイヤの総数を  $100$  以上とする。

#### 【 0016 】

[ 平均長さ ]

顕微鏡画像 ( 例えば FE - SEM 画像 ) 上で、ある 1 本の銀ナノワイヤの一端から他端までのトレース長さを、そのワイヤの長さとして定義する。顕微鏡画像上に存在する個々の銀ナノワイヤの長さを平均した値を、平均長さとして定義する。平均長さを算出するためには、測定対象のワイヤの総数を  $100$  以上とする。

本発明に従う銀ナノワイヤは非常に細長い形状のワイヤで構成されている。そのため、回収された銀ナノワイヤは、直線的なロッド状より、むしろ曲線的な紐状の形態を呈することが多い。このような曲線的な銀ナノワイヤの長さ測定は、画像処理ソフトウェアを利

10

20

30

40

50

用して効率的に行うことができる。

【0017】

〔平均アスペクト比〕

上記の平均直径および平均長さを下記(2)式に代入することにより平均アスペクト比を算出する。

$$[\text{平均アスペクト比}] = [\text{平均長さ (nm)}] / [\text{平均直径 (nm)}] \quad \dots (2)$$

【0018】

前記コポリマー組成物は、コポリマー重量平均分子量  $M_w$  が 30,000 ~ 300,000 であることが好ましい。コポリマーの重量平均分子量  $M_w$  は、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィ) により求めることができる。分子量校正曲線を介して得られた GPC 曲線の各溶出位置の分子量を  $M_i$ 、分子数を  $N_i$  とすると、コポリマーの重量平均分子量  $M_w$  は下記(3)式で算出される値に相当する。

$$M_w = (M_i^2 \times N_i) / (M_i \times N_i) \quad \dots (3)$$

【0019】

上記の銀ナノワイヤは、液状媒体中に分散させて透明導電膜を形成するための銀ナノワイヤインクとすることができる。液状媒体中の銀ナノワイヤ含有量は金属銀の質量割合で 0.02 ~ 5.0 質量% とすることが好ましい。また、上記の銀ナノワイヤ金属銀の質量として 5 ~ 500 mg / m<sup>2</sup> の存在密度で有する透明導電膜が提供される。表面抵抗が 200 / sq 以下、かつヘイズが 2.0 % 以下である透明導電膜が特に好ましい対象となる。

【0020】

上記の銀ナノワイヤは、銀化合物、有機保護剤が溶解しているアルコール溶媒中で、銀をワイヤ状に還元析出させる工程を有する銀ナノワイヤの製造法を利用して製造することができる。ここでは、その還元析出工程において、前記有機保護剤として、ビニルピロリドン構造単位を持つ1種以上のコポリマーで構成され、硫黄含有量  $S$  ppm が 2000 ppm 以下、かつ上記(1)式により定まる残存ビニルピロリドンモノマー含有率  $V_{P_R}$  が 6.0 % 以下であるコポリマー組成物を用いる手法を開示する。還元析出した銀ナノワイヤは、洗浄や精製の間中処理を経てインク化に適した金属ナノワイヤとして回収される。そのような中間処理によって金属銀表面を被覆している有機保護剤中の硫黄含有量や残存モノマー含有量は若干低減することもある。ただし、使用される金属ナノワイヤにおいて、被覆物質中の硫黄含有量  $S$  ppm が 2000 ppm 以下、残存ビニルピロリドンモノマー含有率  $V_{P_R}$  が 6.0 % 以下であるものを安定して実現するためには、還元析出の時点で、有機保護剤として硫黄含有量  $S$  ppm が 2000 ppm 以下、残存ビニルピロリドンモノマー含有率  $V_{P_R}$  が 6.0 質量% 以下であるコポリマー組成物を使用することが極めて効果的である。この場合も、コポリマー重量平均分子量  $M_w$  が 30,000 ~ 300,000 であること、あるいはさらに硫黄含有量  $S$  ppm (ppm) とコポリマー重量平均分子量  $M_w$  の比  $S$  ppm /  $M_w$  が 0.040 以下であることがより好ましい。ビニルピロリドンとの重合組成を形成するための好ましい相手モノマー (ビニルピロリドン以外の親水性モノマー) の種類も、上述したものが挙げられる。

【発明の効果】

【0021】

本発明に従う銀ナノワイヤは以下のようなメリットを有する。

(1) ビニルピロリドンと、それ以外の親水性モノマーとの重合組成を有するコポリマーで被覆されているので、PVPで被覆された銀ナノワイヤと比べ、PETフィルム、PCフィルム等の基材に対すると濡れ性改善のためにアルコール等が添加されている銀ナノワイヤインク中でのワイヤ分散性に優れる。

(2) 平均直径 30 nm 以下、平均長さ 10 μm 以上と、非常に細く、長いワイヤで構成されているので、これを透明導電膜の導電体として使用すると、高い導電性を維持しながら、ヘイズの少ない視認性に優れる透明導電膜が実現できる。

(3) 表面を被覆しているコポリマー組成物は硫黄含有量が少ないので、デバイス使用中

に透明導電膜に付着する物質や、大気中の物質に対する耐反応性が向上しており、透明導電膜の経時劣化や反応生成物に起因するデバイスへの悪影響が軽減される。なお、コポリマー組成物中の硫黄は主として、コポリマー合成時にリビングラジカル重合を進めるための連鎖移動剤（RAFT剤）に含まれる硫黄成分に起因するものである。PVPの場合は本来的に硫黄含有量が少ないが、反面、アルコール類を添加した銀ナノワイヤインク中でのワイヤ分散性に劣る。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】多孔質セラミック管を用いたクロスフロー過フィルタを含む流路部分の断面構造を模式的に示した断面図。

10

【図2】多孔質セラミックフィルタを用いたクロスフロー過による精製イメージを模式的に示した図。

【図3】銀ナノワイヤ精製のための管路構成の一例を模式的に示した図。

【図4】実施例1における洗浄後（クロスフロー精製前）の分散液から採取したサンプルのFE-SEM写真。

【図5】比較例1における洗浄後（クロスフロー精製前）の分散液から採取したサンプルのFE-SEM写真。

【図6】比較例2における洗浄後（クロスフロー精製前）の分散液から採取したサンプルのFE-SEM写真。

【図7】ビニルピロリドン構造単位の構造式。

20

【図8】ビニルピロリドン（モノマー）の構造式。

【図9】ビニルピロリドン構造単位を持つコポリマーで構成されるコポリマー組成物について測定されたNMRスペクトルの一例。

【発明を実施するための形態】

【0023】

〔銀ナノワイヤの寸法形状〕

銀ナノワイヤは、導電性と視認性に優れた透明導電塗膜を形成する観点から、できるだけ細くて長い形状であるものが好ましい。ここでは、平均直径30nm以下、平均長さ10μm以上のものを対象とする。平均アスペクト比は450以上であることが好ましい。平均長さに関しては、精製操作によって短いワイヤを除去することで向上させることは可能である。しかし、平均直径については還元析出反応時に細いワイヤが安定して合成されるかどうかによって、ほぼ決まってしまう。すなわち、細いワイヤが合成されない限り、その後平均直径をコントロールすることは非常に難しい。後述のコポリマー組成物を有機保護剤として使用することにより、平均直径30nm以下の非常に細い銀ナノワイヤを還元析出させることができる。

30

【0024】

〔コポリマー組成物〕

銀ナノワイヤの金属銀表面を覆う有機保護剤として、ここではビニルピロリドン構造単位を持つ1種以上のコポリマーで構成されるコポリマー組成物を採用する。図7にビニルピロリドン構造単位の構造式を示す。ホモポリマーであるPVP（ポリビニルピロリドン）は実用的な銀ナノワイヤを合成するために適した有機保護剤として従来から使用されている。しかし上述のように、PET等の基材に対する濡れ性を改善するアルコール類を添加した液状媒体中では、ワイヤ分散性が低下するという欠点がある。発明者らは種々検討の結果、ビニルピロリドンとビニルピロリドン以外のモノマーとのコポリマーを使うことにより、アルコール類を添加した液状媒体中での分散性を改善できることを見いだした。また、このようなコポリマーであっても細く長い実用的な形状の銀ナノワイヤが得られることが確認された。

40

【0025】

ところが最近では、透明導電体の導電性と低ヘイズ性の更なる改善へのニーズが高まっている。導電性向上と低ヘイズ性向上を同時に実現するためには、導電体として用いる銀

50

ナノワイヤの形状を、より細くしてアスペクト比を上げることが極めて有効である。発明者らは鋭意研究を進めた結果、有機保護剤として、硫黄の含有量が少なく、かつ残存ビニルピロリドン含有量が少ないコポリマー組成物を使用することにより、非常に細い銀ナノワイヤをより安定して合成できることが新たに判明した。しかも、長さも十分に確保され、アスペクト比が向上する。

**【 0 0 2 6 】**

( 硫黄含有量  $S$  ppm )

銀ナノワイヤの有機保護剤に使用するためのコポリマーを合成する手法としては、分子量の精密制御が可能であり、分子量分布を狭くできるリビングラジカル重合が適している。一般的なラジカル重合では分子量分布が広くなりやすく、還元析出させる銀ナノワイヤの形状を制御する上で不利となる。リビングラジカル重合法としては、可逆的付加開裂連鎖移動重合 ( R A F T 法 )、原子移動ラジカル重合 ( A T R P 法 ) などが挙げられるが、遷移金属触媒を使用しない点などから、R A F T 法が好ましい。リビングラジカル重合を進めるための連鎖移動剤 ( R A F T 剤 ) に含まれる硫黄成分は、合成されたコポリマー製品中に混入しやすい。

10

**【 0 0 2 7 】**

発明者らの検討によれば、ビニルピロリドン構造単位をもつコポリマーで構成される有機保護剤において、硫黄含有量  $S$  ppm が  $2000$  ppm 以下に管理されたものを使用することが、細いワイヤを得る上で極めて効果的である。それより硫黄含有量が多いものでは平均直径  $30$  nm 以下の銀ナノワイヤを安定して得ることが難しい。  $S$  ppm が  $1500$  ppm 以下であるものを使用することがより好ましく、  $1200$  ppm 以下のものが一層好ましい。特に、コポリマーの重量平均分子量  $M_w$  が小さいほど、  $S$  ppm もより厳しく制限することが望ましい。硫黄を含む R A F T 剤は、重合反応後、最終的にコポリマーの端部に付着する傾向が大きく、その硫黄が細く長いナノワイヤの還元析出を阻害する要因となりやすいからである。すなわち、コポリマー組成物に含まれる硫黄含有量が同じであっても、コポリマーの重量平均分子量  $M_w$  が小さい ( 分子の数が多い ) ほど、分子の端部に付着して存在する硫黄の割合 ( 細く長いナノワイヤの還元析出を阻害する要因となりやすい硫黄の割合 ) が多くなる。

20

**【 0 0 2 8 】**

検討の結果、硫黄含有量  $S$  ppm ( ppm ) とコポリマー重量平均分子量  $M_w$  の比  $S$  ppm /  $M_w$  が  $0.040$  以下であるコポリマー組成物を適用することがより好ましく、  $0.030$  以下であるものが一層好ましい。硫黄含有量  $S$  ppm は少ないほど良いが、過剰に低硫黄化を図ることはコスト増を招く要因となる。コスト的観点からは  $S$  ppm が  $0.001$  ppm 以上の範囲のものを使用すればよい。  $S$  ppm が  $200$  ppm 以上の範囲内で調整されたものを使用することが、コスト低減には一層効果的である。

30

**【 0 0 2 9 】**

銀ナノワイヤを被覆しているコポリマー組成物中の硫黄含有量が低いことは、透明導電膜の経時劣化や反応生成物に起因するデバイスへの悪影響を軽減する上でも有利となる。被覆層を形成しているコポリマー組成物において、硫黄含有量  $S$  ppm は  $2000$  ppm 以下であることが好ましく、  $1500$  ppm 以下であることがより好ましい。  $1200$  ppm 以下に管理してもよい。特に、硫黄含有量  $S$  ppm ( ppm ) とコポリマー重量平均分子量  $M_w$  の比  $S$  ppm /  $M_w$  が  $0.040$  以下であることが一層好ましく、  $0.030$  以下であることが更に好ましい。被覆層中の硫黄含有量は、還元合成された銀ナノワイヤを洗浄する過程や精製する過程で多少減少することが考えられる。還元析出時に使用するコポリマー組成物の硫黄含有量  $S$  ppm を上述のように制限しておけば、銀ナノワイヤを被覆しているコポリマー組成物中の硫黄含有量を十分低い値に管理することができる。

40

**【 0 0 3 0 】**

( 残存ビニルピロリドンモノマー含有率  $V_{P_R}$  )

原料モノマーからコポリマーを合成する際には、コポリマーになりきれなかった未反応原料モノマーがある程度残存する。発明者らの研究によれば、残存モノマーのうち、特に

50

残存ビニルピロリドンモノマーの含有量が低いことも、細くて長い銀ナノワイヤの合成に極めて重要であることがわかった。種々検討の結果、前記(1)式により定まる残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ が6.0%以下のコポリマー組成物を使用することが望ましい。それより $V P_R$ が高いと、粒子状あるいはロッド状の金属銀の析出が多くなり、平均アスペクト比の高い銀ナノワイヤを効率的に得ることが難しくなる。 $V P_R$ が5.0%以下であるものを使用することがより好ましく、4.0%以下であるものが更に好ましい。残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ は少ないほど良いが、過剰に低減化を図ることはコスト増を招く要因となる。コスト的観点からは $V P_R$ が0.01%以上の範囲のものを使用すればよい。 $V P_R$ が0.10%以上の範囲内で調整されたものを使用することが、コスト低減には一層効果的である。

10

## 【0031】

銀ナノワイヤを被覆しているコポリマー組成物中の残存ビニルピロリドンモノマー含有率が低いことは、保存安定性(すなわち銀ナノワイヤの分散状態を長期間維持できる性質)に優れる銀ナノワイヤインクを得る上でも有利となる。被覆層を形成しているコポリマー組成物において、残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ は6.0%以下であることが好ましく、5.0%以下であることがより好ましい。被覆層中の硫黄含有量は、還元合成された銀ナノワイヤを洗浄する過程や精製する過程で多少減少することが考えられる。還元析出時に使用するコポリマー組成物の残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ を上述のように制限しておけば、銀ナノワイヤを被覆しているコポリマー組成物中の残存ビニルピロリドンモノマー含有率を十分低い値に管理することができる。

20

## 【0032】

(硫黄含有量、残存ビニルピロリドンモノマー含有率を低減する処理の例示)

合成されたコポリマー組成物中には、硫黄を含む連鎖移動剤成分や残存ビニルピロリドンモノマーが含まれている。コポリマー組成物中の硫黄含有量および残存ビニルピロリドンモノマー含有率を低減するためには、合成されたコポリマー組成物に例えば以下のような浄化処理を施すことが有効である。合成されたコポリマー組成物をクロロホルム溶媒に溶解させたコポリマー含有液を得る。クロロホルム溶媒には当該コポリマーの他、連鎖移動剤成分や残存ビニルピロリドンモノマーも溶解する。この液をジエチルエーテル溶媒中に滴下すると、当該コポリマーはジエチルエーテル溶媒に不溶であるため、ジエチルエーテル溶媒中に析出してくる。他方、連鎖移動剤成分および残存ビニルピロリドンモノマーはジエチルエーテルに可溶であるため、大部分は液中に溶解したまま残る。ただし、一部は析出したコポリマーに随伴して存在する。上記の析出した固形分をろ過して回収する。回収された固形分の乾燥物を再び新たなクロロホルム溶媒に溶解させ、その溶液を新たなジエチルエーテル中に滴下してコポリマーを析出させ、固形分として回収する。この溶解と析出の操作を繰り返す浄化処理によって、コポリマー組成物中の硫黄含有量および残存ビニルピロリドンモノマー含有率を低減することができる。このようにしてコポリマー中の硫黄含有量、残存ビニルピロリドンモノマー含有率を低減する処理を、後述の実施例において「コポリマー浄化処理」と呼ぶ。

30

## 【0033】

(重量平均分子量 $M_w$ )

有機保護剤に使用するコポリマー組成物は、コポリマー重量平均分子量 $M_w$ が30,000~300,000の範囲にあることが好ましく、30,000~150,000の範囲であることがより好ましい。 $M_w$ は前記(3)式によって定まる。1種類のコポリマーを使用する場合は、そのコポリマーの重量平均分子量の値がそのまま $M_w$ として採用される。コポリマー重量平均分子量 $M_w$ が小さすぎると粒子状の金属銀が生成しやすくなり、銀ナノワイヤの収率が低下する。 $M_w$ が大きすぎると、得られる銀ナノワイヤの直径が太くなりやすく、透明導電材料に適した細い銀ナノワイヤを安定して得る上で不利となる。

40

## 【0034】

(モノマー)

前記コポリマー組成物を構成する1種以上のコポリマーはいずれも、ビニルピロリドン

50

と、ビニルピロリドン以外の親水性モノマーとの重合組成を有するものであることが望ましい。それにより、PET等の基材との濡れ性を改善するアルコール類を添加した水系溶媒中でも、優れた分散性を呈する銀ナノワイヤが得られ、均質性に優れた透明導電膜の形成に有利となる。

#### 【0035】

より具体的には例えば、ビニルピロリドンと、ジアリルジメチルアンモニウム塩、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミドおよびN-tert-ブチルマレイミドから選ばれる1種または2種以上のモノマーとの重合組成を有するコポリマーが挙げられる。

10

#### 【0036】

(重合組成)

コポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン以外のモノマー0.1~10質量%、残部ビニルピロリドンであることが好ましい。なお、「重合組成を有する」とは、モノマー同士が共重合した構造を有することを意味し、ここではビニルピロリドン単位構造を有するものが対象となる。

#### 【0037】

(硫黄の分析方法)

コポリマー組成物中の硫黄含有量S ppmは、ICP発光分光分析法(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法)により求めることができる。

20

#### 【0038】

(残存ビニルピロリドンモノマー含有率の測定方法)

コポリマー組成物における残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V_{P_R}$ は、核磁気共鳴分光法(NMR)で測定されるNMRスペクトルから、下記(1)式により求めることができる。

$$V_{P_R}(\%) = [2 \times (A + B) / (3 \times C)] \times 100 \quad \dots (1)$$

ここで、Aはコポリマー組成物のNMRスペクトルにおけるビニルピロリドンモノマー(図8)の $C=C$ 二重結合に関わるメチンプロトンに由来するピーク(7.0-7.2 ppm)の積分値、Bは同スペクトルにおけるビニルピロリドンモノマーの $C=C$ 二重結合に関わるメチレンプロトンに由来するピーク(4.3-4.4 ppm)の積分値、Cは同スペクトルにおけるコポリマーのN原子に隣接するメチレンプロトンに由来するピーク(3.0-3.4 ppm)の積分値である。

30

#### 【0039】

図9に、ビニルピロリドン構造単位を持つコポリマーで構成されるコポリマー組成物について、日本電子社製、JNM-LA400(400MHz)の<sup>1</sup>H-NMR装置を用いて測定したNMRスペクトルを例示する。この場合、上記(1)式のAに相当するピークの積分値は4.13、Bに相当するピークの積分値は8.85、Cに相当するピークの積分値は200.00であった。これらの値を(1)式に代入すると、このコポリマー組成物中の残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V_{P_R}$ は、 $[2 \times (4.13 + 8.85) / (3 \times 200.00)] \times 100 = 4.33\%$ と求まる。

40

#### 【0040】

(銀ナノワイヤの製造方法の例示)

以下に、銀ナノワイヤの製造方法を例示する。

#### 【0041】

(ナノワイヤ合成工程)

銀化合物、有機保護剤が溶解しているアルコール溶媒中で、銀をワイヤ状に還元析出させる手法で銀ナノワイヤを合成する。この手法は、銀ナノワイヤの合成法として実用化されている。例えば、上記特許文献1、2に開示される手法を利用することができる。ただし、本発明では有機保護剤として、ビニルピロリドン構造単位を持つ1種以上のコポリマーで構成され、硫黄含有量S ppmが2000 ppm以下、かつ下記(1)式により定ま

50

る残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ が6.0%以下であるコポリマー組成物を用いる。このような、不純物質の含有量を厳しく制限されたコポリマー組成物を使用することによって、細く長い銀ナノワイヤが効率良く合成できるようになるという知見は、これまで知られていなかった。

#### 【0042】

##### (洗浄工程)

上記合成工程を終えた反応後のスラリーを固液分離して、銀ナノワイヤを回収する。固液分離の方法としては、デカンテーションや、遠心分離が適用できる。デカンテーションの場合は、スラリーを1~2週間静置することによって濃縮を行ってもよいし、スラリーにアセトン、トルエン、ヘキサン、ケロシンなどの極性の小さい液状媒体を1種類以上添加し、沈降速度を速めて濃縮してもよい。遠心分離の場合は、反応後のスラリーをそのまま遠心分離機にかけて銀ナノワイヤを濃縮すればよい。濃縮後、上澄みを除去して、固形分を回収する。その固形分を水やアルコールなど極性の大きい液状媒体に再分散させ、さらにデカンテーションや遠心分離などの手段を用いて濃縮し、上澄みを除去して固形分を回収する。この再分散・濃縮・上澄み除去の操作を「洗浄」と呼ぶ。洗浄は繰り返して行うことが望ましい。

#### 【0043】

##### (精製工程)

洗浄工程で回収された銀ナノワイヤには、粒子状であるナノ粒子や、短いナノワイヤなど、透明導電膜の導電体として有用でない物質が含まれている。これらの有用でない物質をできるだけ除去し、細く長い銀ナノワイヤを抽出する処理を「精製」と呼ぶ。比較的シンプルな精製手法として、デカンテーションが挙げられる。洗浄工程を終えた銀ナノワイヤを液状媒体に分散させ、その分散液にアセトン、トルエン、ヘキサン、ケロシンなどの極性の小さい液状媒体を1種類以上添加し、静置すると、長いナノワイヤは沈降する。短いナノワイヤや、ナノ粒子は沈降速度が遅いので、上澄みとともに排除することができる。このデカンテーション法を繰り返すと、回収される固形分に含まれる有用でない物質の量が次第に減少していき、精製が行われる。洗浄工程をデカンテーション法で行った場合は、その操作をさらに繰り返すことで精製も行われる。以下、このデカンテーションを利用した精製方法を「分散沈殿精製法」という。

#### 【0044】

分散沈殿精製法はシンプルな手法であるが、沈降の繰り返しに長時間を要するので生産性が悪い。また、所定の長さ分布にコントロールしたくても、精度良くコントロールすることが難しい。この欠点を解消するためには、「クロスフローろ過」による精製が有効である。クロスフローろ過に用いるフィルタの材質としては、一般にナイロンフィルタ、中空糸膜フィルタ、金属フィルタ、セラミックフィルタなどが挙げられ、この精製工程でもそれらを使用することは可能である。しかし、銀ナノワイヤの精製に一般的なクロスフローろ過を適用すると、フィルタの目詰まりが生じやすいという問題がある。また、ナイロンフィルタ、中空糸膜フィルタ、金属フィルタなどでは、一旦目詰まりが生じるとフィルタの再生利用が困難となる。そこで本発明者らは、銀ナノワイヤの精製に極めて有効なクロスフローろ過技術を開発し、特願2015-173734に開示した。このクロスフローろ過技術は、水銀圧入法による平均細孔直径が例えば1.0 $\mu\text{m}$ 以上の多孔質セラミックフィルタを流路壁面に有する管状流路を用いるものである。この技術により、銀ナノワイヤの精製が極めて効率的に実施できるようになった。

#### 【0045】

上記特願2015-173734に開示したクロスフローろ過の技術を用いる精製方法について簡単に説明する。図1に、銀ナノワイヤの精製に適したクロスフローろ過の一態様として、フィルタに多孔質セラミック管を用いた流路部分の断面構造を模式的に例示する。多孔質セラミック管1の一端に上流側流路管2が接続され、他端に下流側流路管3が接続されている。上流側流路管2の中を矢印Aで示す方向に液状媒体とともに流れている金属ナノワイヤが、多孔質セラミック管1の内部に導入される。多孔質セラミック管1の

10

20

30

40

50

セラミックは平均細孔直径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2.0\ \mu\text{m}$ を超え、さらに好ましくは $5.0\ \mu\text{m}$ を超える多孔体構造を有し、肉厚方向に繋がっている空隙を通して物質の移動が可能である。多孔質セラミック管1の長手方向長さのうち、フィルタとして機能する部分を図中に符号10で表示してある。この管状流路10の部分において、金属ナノワイヤは液状媒体の流れに随伴して矢印Bの方向に進むが、流れている一部の金属ナノワイヤは一部の液状媒体とともに多孔質セラミック管1の管壁を透過して、矢印Cで示すように管状流路10の外に排出さる。管状流路10の部分で外に排出されずに矢印Dの方向に流れ込んだ金属ナノワイヤは長さの長いワイヤの存在率が向上している。

【0046】

図2に、多孔質セラミックフィルタを用いたクロスフローろ過による精製イメージを模式的に示す。図中には多孔質セラミックフィルタ23の内壁面より内側の管路内部を符号32で示してある。また管路内部32における流れの方向を、符号60を付した矢印で示してある。多孔質セラミックフィルタの孔31（実際には連続する空隙）を通して粒子状の不純物61だけでなく、比較的短いナノワイヤ62が一部の液状媒体とともに外部に排出される。この外部に排出された液を「ろ液」と呼び、符号30で示してある。また、循環中の銀ナノワイヤ表面から離脱した一部の有機保護剤も液状媒体とともに外部に排出され、循環液は浄化される。長さが孔径よりかなり長いワイヤ62が孔31を通過して外部に排出される確率は極めて低い。したがって、長いワイヤ62の大部分は管路内の流れに乗って循環流路を進む。

【0047】

図3に、銀ナノワイヤ精製のための管路構成の一例を模式的に示す。精製前の銀ナノワイヤ分散液26をタンク21内に用意し、ポンプ22の動力により多孔質セラミックフィルタを流路壁面に有するクロスフローろ過フィルタ23内に流し、ここでクロスフローろ過を行う。短いワイヤをろ液30として循環経路20の外に排出させ、排出されずに当該経路20を流れ込んだ銀ナノワイヤを回収する。図3では、回収する銀ナノワイヤを元のタンク内に戻す「循環方式」を例示しているが、別のタンクに回収して、バッチ処理としてもよい。銀ナノワイヤが液状媒体とともに循環経路20内を流動すると、銀ナノワイヤの表面を覆っている有機保護剤（コポリマー組成物）の量は徐々に減少する。従って、クロスフローろ過は、有機保護剤の付着量を減少させる工程としても利用することができる。符号27は循環中に補給する液状媒体を表している。循環中には循環経路20内の液の一部がろ液30として排出されるので、循環経路20内の液量を所定範囲に維持するためには、液状媒体の補給が必要となる。また、補給する液状媒体27の単位時間当たりの補給量を、ろ液30の単位時間当たりの排出量より少なくコントロールするか、あるいは液状媒体の補給を止めた状態での循環を行うと、循環経路20内の液量は次第に減少していく。この循環液量の減少を利用して銀ナノワイヤ分散液の「濃縮」を効率的に行うことができる。

【0048】

送液ポンプとしては、金属ナノワイヤを含む液を送液することができれば特に制限無く用いることができるが、ワイヤの破壊（断裂、折れ、絡まりなど）ができるだけ生じにくく、比較的高圧でも送液することのできるポンプを使用することが好ましい。例えば、ホースポンプ、チューブポンプ、ロータリーポンプ、モノポンプ、スクリュウポンプ、ピストンポンプ、シリンジポンプ、プランジャーポンプ、ハートポンプなどが挙げられる。

【0049】

多孔質セラミックフィルタを流路壁面に有する管状流路内に導入する液の圧力は、例えば $0.01\sim 0.5\ \text{MPa}$ の範囲で調整することができる。また、多孔質セラミックフィルタを流路壁面に有する管状流路内に導入する液の流量は、フィルタ上流端（図1の符号11に相当する位置）において例えば $1\sim 200\ \text{L/分}$ の範囲で調整すればよい。

【0050】

クロスフローろ過に用いる液状媒体としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール

10

20

30

40

50

、またはこれらの混合液などが使用できる。また、液状溶媒中に銀ナノワイヤの有機保護剤（コポリマー組成物）やPVPなどの水溶性ポリマーを0.001～1質量%添加すると、銀ナノワイヤの分散性向上に有効である。循環経路20内の液状媒体中における銀ナノワイヤの濃度は、例えば0.005～3.0質量%の範囲で設定すればよい。

#### 【0051】

分散沈殿精製法、クロスフローろ過以外の精製方法として、遠心分離を使用してもよい。また、これらの2種以上の手法を適用してもよい。

#### 【0052】

##### 〔導電透明膜〕

透明導電膜は、上記の銀ナノワイヤが分散しているインク（銀ナノワイヤインク）を透明基板（PETなど）の表面に塗布し、乾燥させることによって形成することができる。上述の平均直径30nm以下、平均長さ10μm以上の銀ナノワイヤを透明導電膜の導電体として使用する場合、透明導電膜には単位面積あたり5～500mg/m<sup>2</sup>の存在密度で銀ナノワイヤが存在していることが好ましい。存在密度が過小であると導電性が低下し、過大であると光透過性の低下やヘイズの増大が生じる。透明導電膜の表面抵抗は200/sq以下であることが望ましく、100/sq以下であることがより好ましい。ヘイズは2.0%以下であることが望ましく、1.0%以下であることがより好ましい。全光透過率は85%以上であることが望ましく、90%以上であることがより好ましい。本発明に従う銀ナノワイヤを使用すれば、表面抵抗が60/sq以下かつヘイズが1.0%以下という、導電性と視認性を極めて高いレベルで両立した透明導電膜を安定して得ることが可能である。ヘイズはJIS K7136:2000「プラスチック-透明材料におけるヘイズの求め方」の規定を満たす方法で測定することができる。

#### 【実施例】

#### 【0053】

以下の各例においては、原料のコポリマー粉体に上述の「コポリマー浄化処理」を施すことによって硫黄含有量Sppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率VPRを調整したコポリマー組成物A～Gを用意した。原料粉体におけるSppm、VPRの相違、およびコポリマー浄化処理での溶解と析出の操作回数の相違によって、種々のSppm、VPRを有するコポリマー組成物が得られた。

#### 【0054】

##### 《実施例1》

##### 〔有機保護剤〕

有機保護剤として、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレート（diallyldimethylammonium nitrate）のコポリマーで構成されるコポリマー組成物Aを用意した。このコポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン99質量%、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート1質量%である。以下の方法でこのコポリマー組成物の硫黄含有量Sppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率VPR、重量平均分子量Mwを求めた。

#### 【0055】

（硫黄含有量Sppm）

コポリマー組成物0.2gを秤量し、100mLメスフラスコに水で移し入れ、そこへ濃度60質量%の硝酸5gを添加し、水を加えて100mLに定容し、攪拌してサンプルを得た。このサンプルをアジレント・テクノロジー社製ICP発光分光分析装置720-ESで測定し、そのスペクトル強度から硫黄含有量Sppmを求めた。測定波長は181.972nmを採用した。

#### 【0056】

（残存ビニルピロリドンモノマー含有率VPR）

上掲の「残存ビニルピロリドンモノマー含有率の測定方法」に従い、NMRスペクトルから前記(1)式により残存ビニルピロリドンモノマー含有率VPRを求めた。NMRスペクトルの測定には、日本電子社製、JNM-LA400(400MHz)の1H-NM

10

20

30

40

50

R装置を用いた。

【0057】

(重量平均分子量Mw)

コポリマーの重量平均分子量Mwは、GPC-MALLS法により、下記の条件にて分子量分布を測定することによって行った。

- ・装置：HLC-8320GPC EcoSEC(東ソー社製)
- ・カラム：TSKgel GMPWXL(x2)+G2500PWXL
- ・溶離液：100mM硝酸ナトリウム水溶液/アセトニトリル=80/20
- ・流速：1.0mL/min
- ・温度：40
- ・注入量：200μL
- ・多角度光散乱検出器：DAWN HELEOS II(Wyatt Technology社製)
- ・屈折率(RI)検出器：Optilab T-REX(Wyatt Technology社製)

10

【0058】

以上の測定の結果、このコポリマー組成物Aの硫黄含有量Sppmは1100ppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率VPRは3.5%、重量平均分子量Mwは82,000であった。Sppm/Mwは0.0134となる。

20

【0059】

[ナノワイヤ合成]

常温にて、プロピレングリコール20.0g中に、塩化リチウムを1質量%含むプロピレングリコール溶液0.15g、臭化カリウムを0.25質量%含むプロピレングリコール溶液0.10g、水酸化リチウムを1質量%含むプロピレングリコール溶液0.20g、硝酸アルミニウム九水和物を2質量%含むプロピレングリコール溶液0.16g、および上記のコポリマー組成物からなる有機保護剤0.26gを添加して、攪拌を行って溶解させ、溶液Aとした。これとは別の容器中で、プロピレングリコール6g中に硝酸銀0.21gを添加して溶解させ、溶液Bとした。溶液B中の硝酸銀濃度は0.20mol/Lである。溶液Aの全量をオイルバス中においてフッ素樹脂でコーティングされた攪拌子により300rpmで攪拌しながら常温から90℃まで昇温させたのち、溶液A中に、溶液Bの全量を1分かけて添加した。溶液Bの添加終了後、さらに攪拌状態を維持して90℃で24時間保持した。その後、反応液を常温まで冷却した。

30

【0060】

[洗浄]

常温まで冷却された上記反応液にアセトン反応液の20倍量添加し、10分攪拌後に24時間静置を行った。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分をピペットにて丁寧に除去し、濃縮物を得た。その濃縮物に160gの純水を添加し、12時間攪拌後、アセトンを20倍量添加し、10分攪拌後に24時間静置を行った。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分をピペットにて丁寧に除去し、濃縮物を得た。この純水分散、アセトン添加、静置、上澄み除去の工程を数回以上実施することで洗浄を終了し、洗浄後の濃縮物を得た。この濃縮物を、純水中に重量平均分子量55,000のPVP(ポリビニルピロリドン)0.5質量%を含有するPVP水溶液で希釈し、銀ナノワイヤと銀ナノ粒子を両方含む銀濃度が0.8質量%になる分散液を調整した。作業は、フッ素樹脂でコーティングされたガラス容器で行った。フッ素樹脂のコーティングは親水性のナノワイヤが容器表面に付着することを防止し、収率を高める効果がある。得られた分散液を「洗浄後の分散液」と呼ぶ。

40

【0061】

洗浄後の分散液から採取したサンプルのFE-SEM写真を図4に示す。まだ後述の精製を行う前の段階であるが、短いワイヤや粒子状の生成物が非常に少ないことがわかる。これは、有機保護剤として、硫黄含有量が少なく、かつ残存ビニルピロリドンモノマー含

50

有率が少ないコポリマー組成物を使用したことによる効果である。

【0062】

〔クロスフロー精製〕

上記のナノワイヤ合成工程および洗浄工程を40バッチ分実施して、合計1040gの「洗浄後の分散液」を得た。この分散液を銀濃度が0.08質量%となるように純水で希釈して7kgの銀ナノワイヤ分散液を得た。この分散液を図3に示すような構成の循環経路でクロスフローろ過に供し、精製を行った。多孔質セラミックフィルタとして、水銀圧入法による平均細孔直径が5.8 $\mu$ mの多孔質セラミックからなる、長さ500mm、外径12mm、内径9mmの管状フィルタを1本使用した。このフィルタの入り口に導入される液の流量を12L/minとして循環させた。循環流路の容量(タンクを除く)は1.7Lであり、フィルタ上流側の圧力は0.025MPaであった。純水をタンクに補給しながら12時間循環し、銀ナノワイヤ分散液を得た。以上の合成、洗浄、クロスフロー精製の工程を4チャージ分行い、合計28kgの「補給精製後の分散液」を得た。

10

【0063】

〔濃縮精製〕

上記の「補給精製後の分散液」28kgを図3に示す循環経路におけるタンク内に入れた。この分散液を、純水の補給を行わずに循環させ、多孔質セラミックフィルタからの「ろ液」の排出により液量が減少していくことを利用して濃縮を行った。このようにして長さ5.0 $\mu$ m以下のナノワイヤの個数割合を10%以下とすることを目標に、濃縮しながら精製を行って、濃縮された銀ナノワイヤ分散液を得た。この分散液を「濃縮精製後の分散液」と呼ぶ。

20

【0064】

〔濃縮精製後の分散液〕

上記のようにして得られた濃縮精製後の分散液中の銀濃度は0.4質量%であった。この分散液から採取したサンプルについて、SEM画像(長さ測定用:倍率2,500倍、直径測定用:倍率150,000倍)に基づき銀ナノワイヤの形状を測定した。画像処理ソフトウェアとして、プラスソフト社製;ドクターキャンバスを用いた。その結果、銀ナノワイヤの平均長さは18.5 $\mu$ m、平均直径は25.5nm、平均アスペクト比は、18500(nm)/25.5(nm) 725であった。下記(4)式による銀ナノワイヤの収率は34.0%であった。

30

収率(%) = 濃縮精製後の分散液中の銀の総質量(g) / 還元反応開始時に仕込んだ銀の総質量(g) × 100 ... (4)

【0065】

〔透明導電膜の作製〕

上記濃縮精製後の分散液から回収した固形分に、純水:イソプロピルアルコールの質量比が9:1である溶媒を添加し、増粘剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースを0.3質量%添加することにより銀ナノワイヤインクを得た。インク中の銀ナノワイヤ含有量は0.15質量%になるように調整した。この銀ナノワイヤインクを、巻線(スパイラル・ワイヤ)の番号がNo.3~20のバーコーターで10cm×5cmサイズのPETフィルム(東レ社製、ルミラーUD48、厚さ100 $\mu$ m、透過率91.7%、ヘイズ1.5%)からなる基材の表面に塗布し、種々の厚さの塗膜を形成した。バーコーターの巻線番号はその巻線の線径(単位:mil、1mil=25.4 $\mu$ m)に対応しており、一般的に巻線番号が大きいバーコーターを使用するほど厚い塗膜が得られる。これらを120

40

で1分間乾燥させた。各乾燥塗膜の表面抵抗(シート抵抗)を、三菱化学アナリテック社製、ロレスタGP MCP-T610にESPプローブを使い測定した。また、乾燥塗膜の全光線透過率を、日本電色工業社製、ヘイズメーターNDH 5000により測定した。全光透過率およびヘイズの値はPET基材の影響を除去するために、全光透過率に関しては、[基材を含む全光透過率] + (100% - [基材のみの透過率])、ヘイズに関しては、[基材を含むヘイズ] - [基材のみのヘイズ]の値を採用した。測定の結果、表面抵抗(シート抵抗)が47 / sqである透明導電膜において、ヘイズは0.52%、

50

全光透過率は99.1%であった。すなわち、導電性と視認性の両方に優れた透明導電膜が得られた。

【0066】

《比較例1》

有機保護剤として、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレート(diallyldimethylammonium nitrate)のコポリマーで構成されるコポリマー組成物Bを用意した。このコポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン99質量%、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート1質量%である。

実施例1と同様の方法で調べた結果、このコポリマー組成物Bの硫黄含有量Sppmは2350ppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ は1.4%、重量平均分子量Mwは60,000であった。Sppm/Mwは0.0392となる。

10

【0067】

有機保護剤としてコポリマー組成物Bを使用したことを除き、実施例1と同様の方法でナノワイヤ合成および洗浄の工程を実施し、「洗浄後の分散液」を得た。

この洗浄後の分散液から採取したサンプルのFE-SEM写真を図5に示す。実施例1(図4)と比べ、短いワイヤやロッド状の生成物が多く存在していることがわかる。これは、有機保護剤として硫黄含有量が多いコポリマー組成物を使用したことによる差が顕著に現れたものである。

この例では、長い銀ナノワイヤが少ないため、クロスフロー精製後に十分な量の銀ナノワイヤ分散液が得られず、塗膜評価までは実施できなかった。

20

【0068】

《比較例2》

有機保護剤として、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレート(diallyldimethylammonium nitrate)のコポリマーで構成されるコポリマー組成物Cを用意した。このコポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン99質量%、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート1質量%である。

実施例1と同様の方法で調べた結果、このコポリマー組成物Cの硫黄含有量Sppmは870ppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ は10.7%、重量平均分子量Mwは110,000であった。Sppm/Mwは0.0079となる。

【0069】

30

有機保護剤としてコポリマー組成物Cを使用したことを除き、実施例1と同様の方法でナノワイヤ合成および洗浄の工程を実施し、「洗浄後の分散液」を得た。

この洗浄後の分散液から採取したサンプルのFE-SEM写真を図6に示す。実施例1(図4)と比べ、ロッド状あるいは粒子状の生成物が多く存在していることがわかる。これは、有機保護剤として残存ビニルピロリドンモノマー含有率が多いコポリマー組成物を使用したことによる差が顕著に現れたものである。

この例では、長い銀ナノワイヤが少ないため、クロスフロー精製後に十分な量の銀ナノワイヤ分散液が得られず、塗膜評価までは実施できなかった。

【0070】

《実施例2》

40

有機保護剤として、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレート(diallyldimethylammonium nitrate)のコポリマーで構成されるコポリマー組成物Dを用意した。このコポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン99質量%、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート1質量%である。

実施例1と同様の方法で調べた結果、このコポリマー組成物Dの硫黄含有量Sppmは319ppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率 $V P_R$ は0.3%、重量平均分子量Mwは81,744であった。Sppm/Mwは0.0039となる。

【0071】

〔銀ナノワイヤの合成〕

常温にて、プロピレングリコール7900g中に、塩化リチウム0.484g、臭化カ

50

リウム 0.1037 g、水酸化リチウム 0.426 g、硝酸アルミニウム九水和物含有量が 20 質量%であるプロピレングリコール溶液 4.994 g、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマー 83.875 g を添加して溶解させ、溶液 A とした。これとは別の容器で、プロピレングリコール 320 g 中に硝酸銀 67.96 g を添加して、室温で攪拌して溶解させ、銀を含有する溶液 B を得た。

#### 【0072】

上記の溶液 A を反応容器に入れ、常温から 90 まで回転数 175 rpm で攪拌しながら昇温したのち、溶液 A の中に、溶液 B の全量を 1 分かけて添加した。溶液 B の添加終了後、さらに攪拌状態を維持して 90 で 24 時間保持した。その後、反応液を常温まで冷却することで、銀ナノワイヤを合成した。

#### 【0073】

##### 〔洗浄〕

常温まで冷却した上記反応液（合成された銀ナノワイヤを含有する液）を 1 L 分取し、容量 35 L の PFA コートしたタンクに移液した。その後、アセトンを 20 kg 添加し 15 分攪拌し、その後 24 時間静置することで、濃縮物を自然沈降させた。その後、上澄み部分の除去を行い、濃縮物を回収した。得られた濃縮物に、重量平均分子量 55,000 の PVP が 2 質量%の含有量で溶解している PVP 水溶液を 20 g 添加し、3 時間攪拌することにより銀ナノワイヤを再分散させた。再分散後の銀ナノワイヤ分散液にアセトンを 2 kg 添加し、10 分攪拌したのち静置することで、濃縮物を自然沈降させた。その後、上澄み部分の 2 回目の除去を行い、濃縮物を得た。得られた濃縮物に 160 g の純水を加え、銀ナノワイヤを再分散させた。再分散後の銀ナノワイヤ分散液にアセトンを 2 kg 添加し、30 分攪拌したのち静置することで、濃縮物を自然沈降させた。その後、上澄み部分の 3 回目の除去を行い、濃縮物を得た。得られた濃縮物に 0.5 質量%の重量平均分子量 55,000 の PVP 水溶液を 320 g 添加し、12 時間攪拌し、「洗浄後の分散液」を得た。

#### 【0074】

##### 〔クロスフローろ過〕

上記洗浄後の分散液を純水で希釈し、銀ナノワイヤ濃度 0.07 質量%の銀ナノワイヤ分散液とした。この分散液を、多孔質セラミックフィルタの管を用いたクロスフローろ過に供した。このときに用いたセラミックフィルタの平均細孔径は 5.9  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0075】

具体的には、まず、銀ナノワイヤ分散液を含む循環系全体の液量が 52 L、液の流量が 150 L/min になるように設定し、ろ液として排出される液量と同等の純水をタンクに補給しながら 12 時間循環し、「補給精製後の分散液」を得た。次に、純水の補給を止めた状態でクロスフローろ過を 12 時間継続することにより、ろ液が排出され、徐々に液量が減少していくことを利用して銀ナノワイヤ分散液の濃縮を行った。このようにして「濃縮精製後の分散液」を得た。

#### 【0076】

濃縮精製後の分散液から少量のサンプルを分取し、分散媒の水を観察台上で揮発させたのち高分解能 FE-SEM（高分解能電界放出形走査電子顕微鏡）により観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは 17.2  $\mu\text{m}$  であった。平均直径は 27.0 nm、平均アスペクト比は、17200 / 27.0 637 であった。上記（4）式による銀ナノワイヤの収率は 41.9% であった。

#### 【0077】

##### 〔インク化〕

増粘剤として、HPMC（ヒドロキシプロピルメチルセルロース；信越化学社製）を用意した。攪拌機で強攪拌してある熱水中に HPMC の粉体を投入し、その後、強攪拌を継続しながら 40 まで自然冷却させたのち、チラーを用いて 10 以下まで冷却した。攪拌後の液を目開き 100  $\mu\text{m}$  の金属メッシュでろ過することによりゲル状の不溶成分を除去し、HPMC が溶解している水溶液を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 8 】

水とアルコールの混合溶媒とするために添加するアルコールとして、2 - プロパノール (イソプロピルアルコール) を用意した。ウレタン樹脂として、大日精化工業株式会社製のレザミン D - 4 0 9 0 を用意した。

## 【 0 0 7 9 】

1 つの蓋付き容器に、上記クロスフローろ過によって得られた銀ナノワイヤ分散液 (媒体が水であるもの) 1.2 g、純水 2.1 g、上記 H P M C 水溶液 0.2 g、2 - プロパノール 0.4 g およびウレタン樹脂 0.1 g を順次入れ、銀ナノワイヤ分散液に各物質を入れたごとに、蓋を閉めた後、この容器を上下に 1 0 0 回シェイクングする手法にて攪拌混合して、銀ナノワイヤインクを得た。インク中に占める各物質の含有量 (インク組成) は、  
 10 質量% で 2 - プロパノール 1 0.0 %、銀 0.1 5 %、増粘剤 (H P M C) 0.1 3 3 %、  
 バインダー成分 (ウレタン樹脂) 0.1 0 % であり、残部は水である。銀ナノワイヤの表面には有機保護剤が付着しているが、インク中に占める有機保護剤の含有量は上記各成分に比較して僅かであるため、インク組成としては無視しうる。

## 【 0 0 8 0 】

## 〔透明導電膜の作製〕

厚さ 1 0 0  $\mu$ m、寸法 5 0 mm  $\times$  1 5 0 mm の P E T フィルム基材 (東洋紡社製、コスモシャイン (登録商標) A 4 1 0 0、透過率 9 0.2 %、ヘイズ 0.6 %) を用意した。上記の銀ナノワイヤインクを、巻線の番号が No. 4 ~ 1 2 のバーコーターで上記 P E T フィルム基材の易接着層がコートされていないベア面に塗布し、種々の厚さの塗膜を形成した。  
 20 これらを 1 2 0  $^{\circ}$  で 1 分間大気中で乾燥させた。各乾燥塗膜のシート抵抗を、三菱化学アナリテック社製、ロレスタ G P M C P - T 6 1 0 により測定した。また、この乾燥塗膜の全光線透過率を、日本電色工業社製、ヘーズメーター N D H 5 0 0 0 により測定した。全光透過率およびヘイズの値は P E T 基材の影響を除去するために、全光透過率に関しては、[ 基材込みの全光透過率 ] + ( 1 0 0 % - [ 基材のみの透過率 ] )、ヘイズに関しては、[ 基材込みのヘイズ ] - [ 基材のみのヘイズ ] の値を用いた。測定の結果、表面抵抗 (シート抵抗) が 5 1  $\Omega$  / s q である透明導電膜において、ヘイズは 0.5 7 %、全光透過率は 9 9.6 % であった。

## 【 0 0 8 1 】

## 《実施例 3》

有機保護剤として、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレート (diallyldimethylammonium nitrate) のコポリマーで構成されるコポリマー組成物 E を用意した。このコポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン 9 9 質量%、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート 1 質量% である。

実施例 1 と同様の方法で調べた結果、このコポリマー組成物 E の硫黄含有量 S p p m は 4 8 4 p p m、残存ビニルピロリドンモノマー含有率 V P<sub>R</sub> は 0.5 %、重量平均分子量 M w は 9 2, 0 0 0 であった。S p p m / M w は 0.0 0 5 3 となる。

## 【 0 0 8 2 】

## 〔銀ナノワイヤの合成〕

常温にて、プロピレングリコール 8 1 1 6.3 g 中に、塩化リチウムが 1 0 質量% であるプロピレングリコール溶液 4.8 4 g、臭化カリウム 0.1 0 3 7 g、水酸化リチウム 0.4 2 6 g、硝酸アルミニウム九水和物含有量が 2 0 質量% であるプロピレングリコール溶液 4.9 9 4 g、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレートのコポリマー 8 3.8 7 5 g を添加して溶解させ、溶液 A とした。これとは別の容器で、プロピレングリコール 9 5.7 0 g と純水 8.0 0 g の混合溶液中に硝酸銀 6 7.9 6 g を添加して、3 5  $^{\circ}$  で攪拌して溶解させ、銀を含有する溶液 B を得た。

## 【 0 0 8 3 】

上記の溶液 A を反応容器に入れ、常温から 9 0  $^{\circ}$  まで回転数 1 7 5 r p m で攪拌しながら昇温したのち、溶液 A の中に、溶液 B の全量を 2 個の添加口から 1 分かけて添加した。溶液 B の添加終了後、さらに攪拌状態を維持して 9 0  $^{\circ}$  で 2 4 時間保持した。その後、反  
 50

応液を常温まで冷却することで、銀ナノワイヤを合成した。

【0084】

〔洗浄〕

実施例2と同様の方法にて「洗浄後の分散液」を得た。

【0085】

〔クロスフローろ過〕

実施例2と同様の方法にて銀ナノワイヤ分散液を多孔質セラミックフィルタの管を用いたクロスフロー精製、濃縮精製を行い、「濃縮精製後の分散液」を得た。

【0086】

濃縮精製後の分散液から少量のサンプルを分取し、分散媒の水を観察台上で揮発させたのち高分解能FE-SEM（高分解能電界放出形走査電子顕微鏡）により観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは19.0 μmであった。平均直径は26.8 nm、平均アスペクト比は、19000 / 26.8 = 709であった。上記(4)式による銀ナノワイヤの収率は51.1%であった。

10

【0087】

〔インク化〕

実施例2と同様の方法でインク化を実施した。

【0088】

〔透明導電膜の作製〕

実施例2と同様の方法で透明導電膜を作製し、特性を測定した。その結果、表面抵抗（シート抵抗）が54 Ω/sqである透明導電膜において、ヘイズは0.62%、全光透過率は99.5%であった。

20

【0089】

《実施例4》

有機保護剤として、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレート（diallyldimethylammonium nitrate）のコポリマーで構成されるコポリマー組成物Fを用意した。このコポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン99質量%、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート1質量%である。

実施例1と同様の方法で調べた結果、このコポリマー組成物Fの硫黄含有量S ppmは592 ppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率V<sub>PR</sub>は0.2%、重量平均分子量M<sub>w</sub>は83,000であった。S ppm / M<sub>w</sub>は0.0071となる。

30

【0090】

〔銀ナノワイヤの合成〕

実施例3と同様の方法で銀ナノワイヤを合成した。

【0091】

〔洗浄〕

実施例2と同様の方法にて「洗浄後の分散液」を得た。

【0092】

〔クロスフローろ過〕

実施例2と同様の方法にて銀ナノワイヤ分散液を多孔質セラミックフィルタの管を用いたクロスフロー精製、濃縮精製を行い、「濃縮精製後の分散液」を得た。

40

【0093】

濃縮精製後の分散液から少量のサンプルを分取し、分散媒の水を観察台上で揮発させたのち高分解能FE-SEM（高分解能電界放出形走査電子顕微鏡）により観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは18.4 μmであった。平均直径は26.8 nm、平均アスペクト比は、18400 / 26.8 = 687であった。上記(4)式による銀ナノワイヤの収率は62.5%であった。

【0094】

〔インク化〕

実施例2と同様の方法でインク化を実施した。

50

## 【 0 0 9 5 】

〔透明導電膜の作製〕

実施例 2 と同様の方法で透明導電膜を作製し、特性を測定した。その結果、表面抵抗（シート抵抗）が  $4.9 \text{ } \Omega / \text{sq}$  である透明導電膜において、ヘイズは 0.57%、全光透過率は 99.6% であった。

## 【 0 0 9 6 】

《実施例 5》

有機保護剤として、ビニルピロリドンとジアルリジメチルアンモニウムナイトレート（*di allyl dimethyl ammonium nitrate*）のコポリマーで構成されるコポリマー組成物 G を用意した。このコポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン 99 質量%、ジアルリジメチルアンモニウムナイトレート 1 質量% である。

実施例 1 と同様の方法で調べた結果、このコポリマー組成物 G の硫黄含有量 S ppm は 626 ppm、残存ビニルピロリドンモノマー含有率  $V P_R$  は 1.2%、重量平均分子量 Mw は 80,028 であった。S ppm / Mw は 0.0078 となる。

## 【 0 0 9 7 】

〔銀ナノワイヤの合成〕

実施例 3 と同様の方法で銀ナノワイヤを合成した。

## 【 0 0 9 8 】

〔洗淨〕

実施例 2 と同様の方法にて「洗淨後の分散液」を得た。

## 【 0 0 9 9 】

〔クロスフローろ過〕

実施例 2 と同様の方法にて銀ナノワイヤ分散液を多孔質セラミックフィルタの管を用いたクロスフロー精製、濃縮精製を行い、「濃縮精製後の分散液」を得た。

## 【 0 1 0 0 】

濃縮精製後の分散液から少量のサンプルを分取し、分散媒の水を観察台上で揮発させたのち高分解能 FE-SEM（高分解能電界放出形走査電子顕微鏡）により観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは  $20.8 \text{ } \mu\text{m}$  であった。平均直径は  $27.9 \text{ nm}$ 、平均アスペクト比は、 $20800 / 27.9 = 746$  であった。上記（4）式による銀ナノワイヤの収率は 61.8% であった。

## 【 0 1 0 1 】

〔インク化〕

実施例 2 と同様の方法でインク化を実施した。

## 【 0 1 0 2 】

〔透明導電膜の作製〕

実施例 2 と同様の方法で透明導電膜を作製し、特性を測定した。その結果、表面抵抗（シート抵抗）が  $5.3 \text{ } \Omega / \text{sq}$  である透明導電膜において、ヘイズは 0.55%、全光透過率は 99.2% であった。

## 【符号の説明】

## 【 0 1 0 3 】

- 1 多孔質セラミック管
- 2 上流側流路管
- 3 下流側流路管
- 10 多孔質セラミックフィルタを流路壁面に有する管状流路
- 11 フィルタ上流端
- 12 フィルタ下流端
- 20 循環流路
- 21 タンク
- 22 ポンプ
- 23 クロスフローろ過フィルタ

10

20

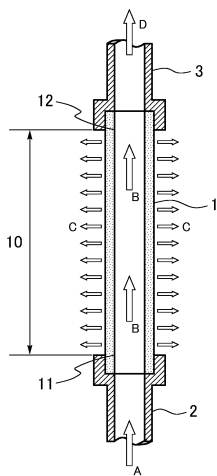
30

40

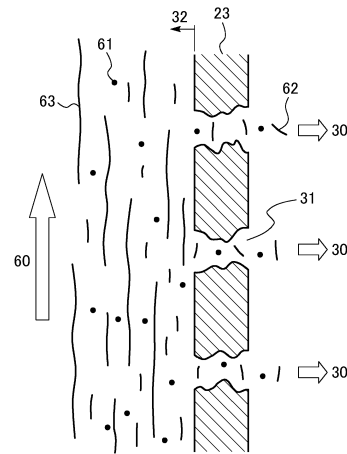
50

- 2 4 上流側圧力計
- 2 5 下流側圧力計
- 2 6 クロスフロー精製前の銀ナノワイヤ分散液
- 2 7 補給する液状媒体
- 3 0 ろ液
- 3 1 多孔質セラミックフィルタの孔（空隙）
- 3 2 管路内部
- 6 0 流れの方向
- 6 1 粒子状の不純物
- 6 2 短い銀ナノワイヤ
- 6 3 長い銀ナノワイヤ

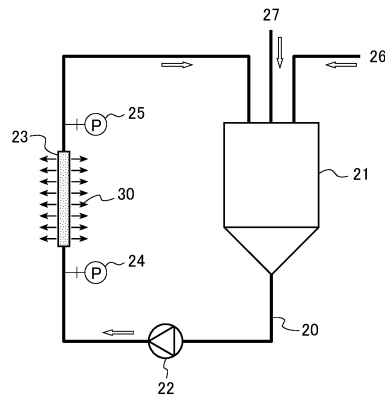
【図 1】



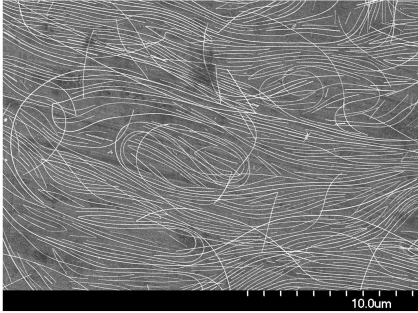
【図 2】



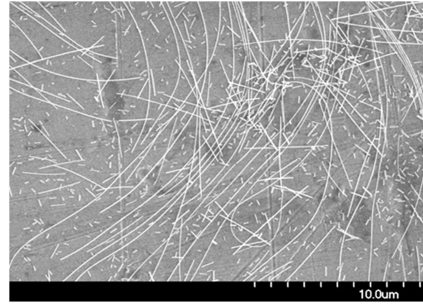
【図 3】



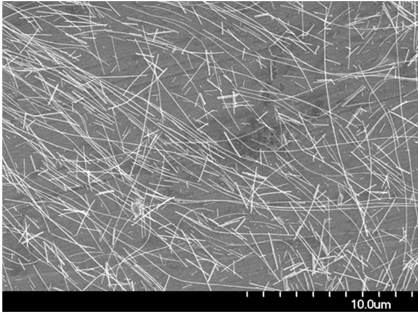
【 4 】



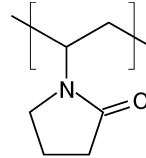
【 6 】



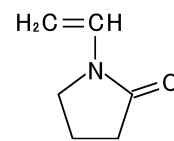
【 5 】



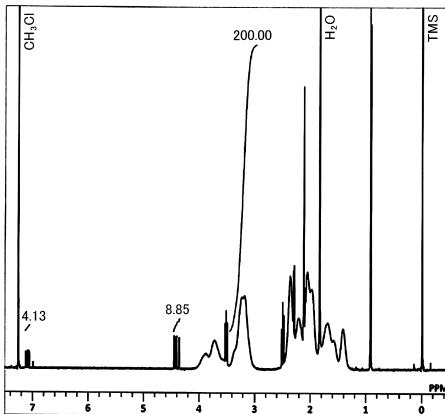
【 7 】



【 8 】



【 9 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/00</i>	<i>H</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>5 0 1 Z</i>
<i>B 8 2 Y</i>	<i>30/00</i>	<i>(2011.01)</i>	<i>B 8 2 Y</i>	<i>30/00</i>	
<i>B 2 2 F</i>	<i>1/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>1/02</i>	<i>B</i>
<i>B 2 2 F</i>	<i>9/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>9/24</i>	<i>E</i>

- (56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 3 3 4 5 3 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 9 2 5 0 1 ( W O , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 1 1 4 3 9 3 ( U S , A 1 )

## (58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

*B 2 2 F*      *1 / 0 0 - 8 / 0 0*  
*B 2 2 F*      *9 / 0 0 - 9 / 3 0*  
*H 0 1 B*      *1 / 0 0 - 1 / 2 4*  
*H 0 1 B*      *5 / 0 0 - 5 / 1 6*