

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月4日(04.04.2019)



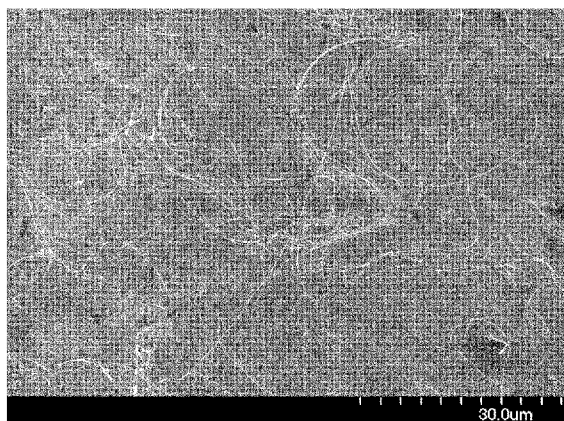
(10) 国際公開番号

WO 2019/065461 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/24 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01) **CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01) 外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
B82Y 30/00 (2011.01) *H01B 5/14* (2006.01) (72) 発明者: 佐藤 王高(SATO Kimitaka); 〒1010021
B82Y 40/00 (2011.01) *H01B 13/00* (2006.01) 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOW
H01B 1/00 (2006.01) Aエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).
(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034866 (74) 代理人: 小 松 高 (KOMATSU Takashi);
(22) 国際出願日: 2018年9月20日(20.09.2018) 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町2-2-
(25) 国際出願の言語: 日本語 12 馬喰町TYビル7階 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
(30) 優先権データ: 護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
特願 2017-184490 2017年9月26日(26.09.2017) JP BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
(71) 出願人: DOW Aエレクトロニクス株 CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
式会社 (DOW ELECTRONICS MATERIALS DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: SILVER NANOWIRE PRODUCTION METHOD, SILVER NANOWIRE, SILVER NANOWIRE INK, AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 銀ナノワイヤの製造法並びに銀ナノワイヤ、銀ナノワイヤインクおよび透明導電膜



(57) Abstract: [Problem] To produce wires having a particularly large average length and a large average aspect ratio when synthesizing fine silver nanowires by an alcohol solvent reduction method. [Solution] A silver nanowire production method comprising a step in which silver is reductively precipitated into the form of a wire in an alcohol solvent in which a silver compound and an organic protective agent have been dissolved, said method being characterized in that a polymer having a vinyl pyrrolidone structural unit is used as the organic protective agent and the reductive precipitation is performed in a solution obtained by dissolving methyl-t-butyl ether in the alcohol solvent at a concentration of 0.3-25.0 mmol/L.

(57) 要約: 【課題】 アルコール溶媒還元法で細い銀ナノワイヤを合成する際に、特に平均長さが長く、平均アスペクトの大きいワイヤを安定して生成させる。 【解決手段】 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ポリマーを使用すること、前記アルコール溶媒中にメチル-tert-ブチルエーテルが0.3~25.0 mmol/Lの濃度で溶解している状態とし、その液中で前記還元析出を進行させること、を特徴とする銀ナノワイヤの製造法。

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4. 17に規定する申立て：

- 一 発明者である旨の申立て (規則 4. 17(iv))

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

銀ナノワイヤの製造法並びに銀ナノワイヤ、銀ナノワイヤインクおよび透明導電膜

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電膜の導電素材（フィラー）として有用な銀ナノワイヤの製造方法に関する。また、その製造方法によって得られる銀ナノワイヤ、銀ナノワイヤインクおよび透明導電膜に関する。

背景技術

[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。

[0004] 電子機器のタッチパネル等に使用される透明導電膜には、導電性が良好であることに加え、ヘイズの少ないクリアな視認性が要求される。銀ナノワイヤを導電素材とする透明導電膜において導電性と視認性を高いレベルで両立させるためには、できるだけ細く、かつ長い銀ナノワイヤを適用することが有利となる。

[0005] 従来、銀ナノワイヤの合成法として、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の存在下において、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（以下、「アルコール溶媒還元法」と言う。）が知られている。その有機保護剤として、従来一般的にPVP（ポリビニルピロリドン）が

多用されてきた。PVPは細く長い銀ナノワイヤを析出させる上で好適な有機保護剤である。

[0006] アルコール溶媒還元法で使用する有機保護剤の分子は、合成後の銀ナノワイヤ表面に吸着し、液状媒体中における銀ナノワイヤの分散性を支配する要因となる。PVPが吸着した銀ナノワイヤは、水に対して良好な分散性を呈する。しかし、PET等の基材に対する濡れ性を改善するためには、水と有機溶媒（例えばアルコール）との混合媒体を用いた銀ナノワイヤインクを適用することが有利となる。また、塗工設備によっては、非水系溶媒を用いた銀ナノワイヤインクを適用することが望ましい場合もある。PVPは、そのような混合媒体や非水系溶媒中での銀ナノワイヤの分散性を考慮した場合、必ずしも満足できる有機保護剤とは言えない。最近では、水以外の液状媒体中での銀ナノワイヤの分散性を改善することができる有機保護剤も種々開発されている。例えば、特許文献1にはビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウム（Diallyldimethylammonium）塩モノマーとの重合組成を有するコポリマー、特許文献2にはビニルピロリドンとアクリレート系またはメタクリレート系モノマーとのコポリマー、特許文献3にはビニルピロリドンとマレイミド系モノマーとのコポリマーがそれぞれ開示されている。これらのポリマーを有機保護剤に用いたアルコール溶媒還元法では、合成条件を適正化することによって、PVPを用いた場合と同程度あるいはそれ以上に、細くて長い銀ナノワイヤを合成することが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2015-180772号公報

特許文献2：特開2017-78207号公報

特許文献3：特開2016-135919号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、透明導電塗膜の導電素材として使用する銀ナノワイヤは、導電性と視認性を高レベルで両立させる観点から、細くて長い形態であることが有利となる。ただし、細くて長いワイヤを合成することができても、銀ナノワイヤ分散液中でワイヤ同士が容易に凝集体を形成するようでは、銀の歩留り低下や、その後の工程での取扱い性の低下を招くだけでなく、最終的な銀ナノワイヤインク中に残留した凝集体が、透明導電体のヘイズ低下やパターンニングされた回路内でのショート現象を引き起こす要因となってしまう。

[0009] 本発明は、アルコール溶媒還元法で細い銀ナノワイヤを合成する際に、特に長いワイヤを安定して生成させる効果が高く、かつ合成されたワイヤ同士の凝集を抑制する効果が高い技術を提供しようというものである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的は、アルコール溶媒還元法において、所定濃度のアルキルエーテルが溶媒中に存在する環境下で銀の析出反応を進行させることによって達成される。本明細書では以下の発明を開示する。

[0011] [1] 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ポリマーを使用すること、

前記アルコール溶媒中にアルキルエーテルが0.3～25.0mol/Lの濃度で溶解している状態とし、その液中で前記還元析出を進行させること、を特徴とする銀ナノワイヤの製造法。

[2] 平均長さ15μm以上、平均直径35nm以下、かつ下記(1)式で定義される平均アスペクト比 A_M が800以上である銀ナノワイヤを還元析出させる上記[1]に記載の銀ナノワイヤの製造法。

$$A_M = L_M / D_M \quad \cdots (1)$$

ここで、 L_M は上記平均長さをnmの単位で表した値、 D_M は上記平均直径

を nm の単位で表した値である。

[3] 前記アルキルエーテルが、メチルー t-ブチルエーテルである上記 [1] または [2] に記載の銀ナノワイヤの製造法。

[4] 前記ポリマーが、PVP（ポリビニルピロリドン）またはビニルピロリドンと親水性モノマーとのコポリマーである上記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の銀ナノワイヤの製造法。

[5] 前記ポリマーが、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、N-tert-ブチルマレイミド、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、および2-ジエチルアミノエチルメタクリレートから選ばれる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の製造法。

[6] 前記ポリマーは、重量平均分子量Mwが30,000～300,000である上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の銀ナノワイヤの製造法。

[7] 上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の製造法によって得られた銀ナノワイヤ。

[8] 上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の製造法によって得られた銀ナノワイヤが液状媒体中に分散している銀ナノワイヤインク。

[9] 上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の製造法によって得られた銀ナノワイヤを導電素材として含有する透明導電膜。

[0012] アルキルエーテルは、エーテル結合を1箇所を持つ構造式R-O-R'型の化合物である。ここで、R、R'は一般式 C_nH_{2n+1} （nは1以上の整数）で表されるアルキル基を意味する。このアルキル基はアルカンから1個の水素を取り除いた形の官能基であり、直鎖である場合や、他の3個の炭素と結合している炭素（3級炭素）を有している場合がある。アルキルエーテルの例として上に挙げたメチルー t-ブチルエーテルはTBME（tert-ブ

チルメチルエーテル) と呼ばれることもあり、示性式 $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ で表される。

[0013] 本明細書において、銀ナノワイヤの平均長さ、平均直径、平均アスペクト比は以下の定義に従う。

[0014] [平均長さ L_M]

電界放出形走査電子顕微鏡 (F E - S E M) による観察画像上で、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 L_M と定義する。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。ここでは、還元反応を終えた液から回収される銀ナノワイヤを洗浄した段階 (クロスフローろ過などの精製工程に供給する前の段階) での平均長さを評価する。

[0015] [平均直径 D_M]

透過型電子顕微鏡 (T E M) による明視野観察画像上で、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距離を、そのワイヤの直径として定義する。図 4 に本発明に従う銀ナノワイヤについての T E M による明視野観察画像 (以下「T E M 画像」という。) を例示する。各ワイヤは全長にわたってほぼ均等な太さを有しているとみなすことができる。従って、太さの計測は他のワイヤと重なっていない部分を選択して行うことができる。1 つの視野を写した T E M 画像において、その画像内に観察される銀ナノワイヤのうち、他のワイヤと完全に重なって直径の計測が困難であるワイヤを除く全てのワイヤの直径を測定する、という操作を無作為に選んだ複数の視野について行い、合計 100 本以上の異なる銀ナノワイヤの直径を求め、個々の銀ナノワイヤの直径の平均値を算出し、その値を平均直径 D_M と定義する。

[0016] [平均アスペクト比]

上記の平均直径 D_M および平均長さ L_M を下記 (1) 式に代入することにより平均アスペクト比 A_M を算出する。ただし、(1) 式に代入する D_M 、 L_M はいずれも nm の単位で表された値とする。

$$A_M = L_M / D_M \quad \cdots (1)$$

発明の効果

[0017] 本発明に従えば、平均直径が例えば35 nm以下といった細い銀ナノワイヤにおいて、特に平均長さが15 nm以上、平均アスペクト比が800以上という長い銀ナノワイヤを安定して合成することができる。合成後に行う洗浄を終えた段階で上記のような平均長さの長い銀ナノワイヤが得られるので、その後にクロスフロー過などによってワイヤの長さ分布を調整する精製操作を行うと、平均長さが一層長く、アスペクト比の高い銀ナノワイヤを歩留り良く製造することができる。それを透明導電膜の導電素材として使用すると、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。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]ビニルピロリドン構造単位の構造式。

[図2]比較例1で得られた銀ナノワイヤのSEM写真。

[図3]実施例5で得られた銀ナノワイヤのSEM写真。

発明を実施するための形態

[0019] 上述のように、銀ナノワイヤの合成法として、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、溶媒であるアルコールの還元力を利用して銀をワイヤ状に析出させる手法が既に実用化されている。この手法を本明細書では「アルコール溶媒還元法」と呼んでいる。

[0020] アルコール溶媒還元法で金属銀をワイヤ状に析出させるには、銀の多重双晶であると考えられる核結晶の{100}面に、有機保護剤のポリマー分子が選択的に吸着することが必要である。それにより{100}面の成長が抑制され、銀結晶の最密面である{111}面が優先的に成長し、金属銀の線状構造体が形成される。ポリマー分子の選択吸着性は、ポリマー分子の表面電位と銀の結晶面の表面電位の相互作用によって生じると考えられている。銀結晶{100}面への選択吸着性に優れるポリマーとして、ビニルピロリドン構造単位を有するホモポリマー(PVP)やコポリマーが知られている。

。図1にビニルピロリドン構造単位の構造式を示す。このようなポリマーを主体とする有機保護剤がアルコール溶媒中に溶解している状況下で銀の還元析出を進行させると、 $\{111\}$ 結晶面への銀の析出が優先的に起こり、ロッド状あるいは線状の金属銀構造体を得られる。ただし、銀ナノワイヤを安定して合成するためには、 $\{111\}$ 結晶面を活性化させる作用のあるハロゲン化物等を溶媒中に共存させておくことが一般的である。

[0021] 発明者は、ビニルピロリドン構造単位を有するポリマーを有機保護剤に用いて細い銀ナノワイヤを合成するに際し、特に合成されるワイヤの平均長さを向上させる手法について種々検討してきた。その結果、従来一般的に使用されているハロゲン化物等の添加剤の他に、アルキルエーテルを添加することが極めて有効であることを知見した。アルキルエーテルは、アルコール溶媒還元法で銀ナノワイヤを合成する際に、銀が優先的に析出していく $\{111\}$ 結晶面を清浄化する作用、すなわち $\{111\}$ 結晶面への有機保護剤分子の吸着を抑止するとともに露出している $\{111\}$ 結晶面を活性化させて新たな銀の析出を促進させる作用を有すると考えられる。 $\{111\}$ 結晶面を活性化させる作用は、従来一般的な添加剤であるハロゲン化物等が主として担うが、アルキルエーテルもこれと類似の働きをするものと推察される。既に析出した金属銀の線状構造体の近傍に、ハロゲンに加えてアルキルエーテルが存在すると、上記清浄化の作用が増大し、線状構造体の太さ方向の表面($\{100\}$ 結晶面)への銀の析出のし易さに対する、長さ方向の露出表面($\{111\}$ 結晶面)への相対的な析出のし易さがより一層高まり、結果的に平均アスペクト比の大きい銀ナノワイヤの合成が容易になるものと考えられる。

[0022] $\{111\}$ 結晶面の活性化作用を強化する目的でハロゲン化物の添加量を増大させることには問題がある。合成された銀ナノワイヤの表面を被覆する有機保護剤には、合成時に添加された塩素等のハロゲン原子が付着しており、そのハロゲン原子は、銀ナノワイヤに随伴して透明導電膜の中に入り込む。発明者の調査によれば、透明導電膜中の塩素濃度が高いと、透明導電膜の

経時劣化が促進され、早期に導電性が低下するという問題が生じやすいことが確認されている。この点、アルキルエーテルの添加によって {1 1 1} 結晶面の清浄化作用を強化する手法では、上記のような透明導電膜の経時劣化の問題は回避される。

[0023] 種々検討の結果、アルコール溶媒中にアルキルエーテルが 0.3 mmol/L ($= 0.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 以上の濃度で溶解している状態で還元析出を進行させることにより、合成される銀ナノワイヤの平均長さを向上させる効果が顕著に発揮される。アルキルエーテル濃度を 1.0 mmol/L ($= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 以上とすることがより好ましい。ただし、アルキルエーテル濃度が高くなると銀ナノワイヤの平均長さを向上させる効果は飽和してくる。溶媒中のアルキルエーテル濃度は 25.0 mmol/L ($= 25.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 以下の範囲で設定すればよく、 20.0 mmol/L ($= 20.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 以下に管理してもよい。

[0024] 還元析出反応時のアルコール溶媒中に存在する有機保護剤との量比で見ると、例えば有機保護剤であるビニルピロリドン構造単位を持つポリマー 1 モルに対し、アルキルエーテルの液中存在量を $0.003 \sim 0.30$ モルの範囲で調整することが好ましい。また、銀との量比で見ると、反応に使用する銀の総量 1 モルに対し、アルキルエーテルの液中存在量を反応開始時点において $0.005 \sim 0.50$ モルの範囲で調整することが好ましい。

[0025] アルキルエーテルとしては、例えば、エチルメチルエーテル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$)、メチル-*t*-ブチルエーテル ($(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$)、エチルイソアミルエーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$)、エチル-*t*-ブチルエーテル ($(\text{CH}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_5$)、ジイソアミルエーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、ジイソプロピルエーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$)、ジエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)、ジブチルエーテル ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$)、ジプロピルエーテル ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$)、ジメチルエーテル (CH_3OCH_3)、エチレングリコールモノメチルエーテル ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 等が挙げられる。アルキルエーテルは、1 種また

は2種以上を選択して使用すればよい。

[0026] 有機保護剤として使用するビニルピロリドン構造単位を持つポリマーとして、PVP（ポリビニルピロリドン）またはビニルピロリドンと親水性モノマーとのコポリマーが好適な対象となる。後者のコポリマーとしては、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。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。

[0027] 有機保護剤に使用するポリマーの重量平均分子量Mwは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。MwはGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により求めることができる。

[0028] [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。本発明では、平均長さが15 μm 以上、平均直径が35 nm以下、かつ前記（1）式による平均アスペクト比が800以上であるものが好適な対象となる。平均長さが15 μm 以上、平均直径が33 nm以下であるものがより好適な対象となる。平均長さが15 μm 以上、平均直径が30 nm以下であるものがさらに好適な対象となる。本発明では、合成段階で平均長さが長く、平均アスペクト比が大きい銀ナノワイヤを得ることができるので、その後の工程で、例えばクロスフロー精製によって長さ分布を高い歩留りで効率的に調整することができる。

[0029] [銀ナノワイヤの合成]

アルコール溶媒中にアルキルエーテルを存在させることを除き、従来から開発されているアルコール溶媒還元法の技術を利用することができる。溶媒であるアルコールの種類としては、銀に対して適度な還元力を有し、金属銀をワイヤ状に析出させることができるものが選択される。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール（１，２－プロパンジオール）、１，３－プロパンジオール、１，３ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、グリセリンの１種以上からなるアルコール溶媒を使用することができる。これらのアルコールは単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いてもよい。銀源として、アルコール溶媒に可溶な銀化合物を使用する。例えば、硝酸銀、酢酸銀、酸化銀、塩化銀などが挙げられるが、溶媒に対する溶解性やコストを考慮すると硝酸銀（ AgNO_3 ）が使いやすい。銀化合物、有機保護剤、アルキルエーテルの他に、塩化物、臭化物が溶解しているアルコール溶媒中で還元析出を進行させることが好ましい。更にアルカリ金属水酸化物、アルミニウム塩が溶解しているアルコール溶媒中で還元析出を進行させてもよい。例えば、上記特許文献１に開示される手法において、アルキルエーテルを添加したアルコール溶媒を適用することができる。

実施例

[0030] 〔比較例１〕

（有機保護剤）

溶媒であるメチルイソブチルケトンに、１－ビニル２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（ $\text{diallyldimethylammonium nitrate}$ ）を溶解させ、重合開始剤を添加して共重合させる手法で合成されたコポリマー粉体を用意した。重合組成は、モル比で１－ビニル２ピロリドン：ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート＝９９：１である。

[0031] コポリマー粉体について、日本電子社製、 JNM-LA400 （４００MHz）により核磁気共鳴分光法（NMR）で ^1H NMRスペクトルを測定し、当該粉体に含まれる成分を調べた。その結果、モル比で、ポリマー９５、

5.3%、残留VP（ビニルピロリドン）：0.62%、酢酸エチル：2.79%、メチル-tert-ブチルエーテル：0.00%、メチルイソブチルケトン：1.06%であった。ここで、酢酸エチルは4.1 ppm付近のピークの積分値を、メチル-tert-ブチルエーテルは1.2 ppm付近のピークの積分値を、メチルイソブチルケトンは0.9 ppm付近のピークの積分値を用いて各成分のモル%を算出した。残留VP量は下記（2）式により定めた。

$$VP_R (\text{mol}\%) = [2 \times (I_1 + I_2) / (3 \times I_3)] \times 100 \quad \dots (2)$$

ここで、 I_1 はVP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、 I_2 は同モノマーの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、 I_3 はポリマーの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。

[0032] また、上記コポリマーの重量平均分子量MwをGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により下記の条件で求めた。

- ・装置：HLC-8320GPC EcoSEC（東ソー社製）
- ・カラム：TSKgel GMPWXL（×2）+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）

その結果、重量平均分子量Mwは89,078であった。

[0033] （銀ナノワイヤの合成）

常温にて、プロピレングリコール513.5g中に、塩化リチウム含有量が

10質量%であるプロピレングリコール溶液0.302 g、臭化カリウム含有量が1質量%であるプロピレングリコール溶液0.893 g、水酸化リチウム0.0222 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0.312 g、および有機保護剤の供給源である上記コポリマー粉体5.24 g溶解させ、溶液Aとした。この例では溶液A中にアルキルエーテルを添加していない。これとは別の容器中で、プロピレングリコール5.98 gと純水0.5 gの混合溶液中に硝酸銀4.25 gを添加して、35℃で攪拌して溶解させ、銀を含有する溶液Bを得た。

[0034] 上記の溶液Aを反応容器に入れ、常温から95℃まで回転数250 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2個の添加口からチューブポンプを用いて1分かけて添加した。溶液Bの添加終了後、プロピレングリコール溶液4 gを溶液Bが付着したチューブ内を洗い流すため、チューブポンプを用いて添加した後、さらに攪拌状態を維持して95℃で3.5時間保持し、85℃まで2.0時間かけて冷却し、85℃で19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。

合成された銀ナノワイヤを含有する常温まで冷却された段階の上記反応液を「合成後反応液」と呼ぶ（以下の各例において同じ）。

[0035] （銀ナノワイヤの平均直径、平均長さ測定）

上記の合成後反応液20 gを遠沈管に分取し、純水180 g添加し、遠心分離機により1500 rpmで15分間の遠心分離操作を行った。濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分は除去し、濃縮物を回収した。この洗浄操作を更に数回繰り返し、濃縮物を得た。得られた濃縮物を純水に分散させた。銀ナノワイヤの長さ測定においては、その分散液をSEM用の観察台にとり、観察台上で水を揮発させたのち、電界放出形走査電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ製；S-4700）により、加速電圧3 kV、倍率1,500倍で観察を行った。無作為に選んだ3以上の視野について、視野内で全長が確認できるすべてのワイヤを対象として、ソフトウェア（ドク

ターカンパス)を用いて、上述の定義に従って平均長さを測定した。直径測定においては、上記分散液をTEM用の観察台にとり、透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製; JEM-1011)により、加速電圧100kV、倍率40,000倍で明視野像の観察を行って観察画像を採取し、正確に直径を測定するために採取された元画像を2倍のサイズに拡大した上で、ソフトウェア(Motic Image Plus 2.1S)を用いて、上述の定義に従って平均直径を測定した。この平均長さおよび平均直径の値を前記(1)式に代入することにより平均アスペクト比を求めた。銀ナノワイヤの平均直径は26.7nm、平均長さは20.5 μ mであった。平均アスペクト比は、20500(nm)/26.7(nm) $\div$ 768であった。結果を他の実施例、比較例とともに表1にまとめてある。

[0036] [実施例1]

銀ナノワイヤを合成するに際し、溶液Aとして、比較例1で混合した各物質の他に、更にメチルーtertブチルエーテル0.0263gを混合して溶解させたものを使用したことを除き、比較例1と同様の条件で実験を行った。銀の析出反応開始時点(すなわち溶液Bの添加開始時点)におけるアルコール溶媒中のメチルーtertブチルエーテル濃度は0.598mmol/Lである。この条件で得られた銀ナノワイヤの平均直径は28.4nm、平均長さは23.3 μ mであった。平均アスペクト比は、23300(nm)/28.4(nm) $\div$ 820であった。

[0037] [実施例2]

銀ナノワイヤを合成するに際し、溶液Aとして、比較例1で混合した各物質の他に、更にメチルーtertブチルエーテル0.0798gを混合して溶解させたものを使用したことを除き、比較例1と同様の条件で実験を行った。銀の析出反応開始時点(すなわち溶液Bの添加開始時点)におけるアルコール溶媒中のメチルーtertブチルエーテル濃度は1.811mmol/Lである。この条件で得られた銀ナノワイヤの平均直径は27.8nm、平均長さは24.5 μ mであった。平均アスペクト比は、24500(nm)/27.8(nm)

m) $\div 881$ であった。

[0038] [実施例3]

銀ナノワイヤを合成するに際し、溶液Aとして、比較例1で混合した各物質の他に、更にメチルー t -ブチルエーテル0.1344 gを混合して溶解させたものを使用したことを除き、比較例1と同様の条件で実験を行った。銀の析出反応開始時点（すなわち溶液Bの添加開始時点）におけるアルコール溶媒中のメチルー t -ブチルエーテル濃度は3.049 mmol/Lである。この条件で得られた銀ナノワイヤの平均直径は27.7 nm、平均長さは22.7 μ mであった。平均アスペクト比は、22700 (nm) / 27.7 (nm) $\div 819$ であった。

[0039] [実施例4]

銀ナノワイヤを合成するに際し、溶液Aとして、比較例1で混合した各物質の他に、更にメチルー t -ブチルエーテル0.4250 gを混合して溶解させたものを使用したことを除き、比較例1と同様の条件で実験を行った。銀の析出反応開始時点（すなわち溶液Bの添加開始時点）におけるアルコール溶媒中のメチルー t -ブチルエーテル濃度は9.643 mmol/Lである。この条件で得られた銀ナノワイヤの平均直径は27.0 nm、平均長さは24.5 μ mであった。平均アスペクト比は、24500 (nm) / 27.0 (nm) $\div 907$ であった。

[0040] [実施例5]

銀ナノワイヤを合成するに際し、溶液Aとして、比較例1で混合した各物質の他に、更にメチルー t -ブチルエーテル0.5825 gを混合して溶解させたものを使用したことを除き、比較例1と同様の条件で実験を行った。銀の析出反応開始時点（すなわち溶液Bの添加開始時点）におけるアルコール溶媒中のメチルー t -ブチルエーテル濃度は13.215 mmol/Lである。この条件で得られた銀ナノワイヤの平均直径は27.0 nm、平均長さは26.2 μ mであった。平均アスペクト比は、26200 (nm) / 27.0 (nm) $\div 970$ であった。

[0041] [表1]

表1

例No.	アルキルエーテル				
	種類	銀ナノワイヤ合成時の液中アルキルエーテル濃度 (mmol/L)	平均長さ (μm)	平均直径 (nm)	平均アスペクト比
比較例1	-	0.000	20.5	26.7	768
実施例1	メチル- <i>t</i> -ブチルエーテル	0.598	23.3	28.4	820
実施例2	メチル- <i>t</i> -ブチルエーテル	1.811	24.5	27.8	881
実施例3	メチル- <i>t</i> -ブチルエーテル	3.049	25.2	28.3	890
実施例4	メチル- <i>t</i> -ブチルエーテル	9.643	24.5	27.0	907
実施例5	メチル- <i>t</i> -ブチルエーテル	13.215	26.2	27.0	970

[0042] 表1からわかるように、銀ナノワイヤ合成時のアルコール溶媒中にアルキルエーテルを存在させると、合成されるワイヤの平均長さを顕著に向上させることができ、それに伴ってワイヤの平均アスペクト比も向上する。

[0043] 参考のため、図2に比較例1で得られた銀ナノワイヤのSEM写真、図3に実施例5で得られた銀ナノワイヤのSEM写真を例示する。

[0044] 《凝集物数の測定》

次に、上記の一部の例（比較例1、実施例2、実施例5）について、凝集粒子の数を以下のようにして調べた。

上記の合成後反応液を500 mL分取し、容量20 LのPFAボトルに移液した後、アセトンを10 kg添加し15分撹拌した。その後24時間静置した。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分を除去し、濃縮物を得た。得られた濃縮物に1質量%のPVP（ポリビニルピロリドン）水溶液を適量添加し、3時間撹拌して、銀ナノワイヤが再分散したことを確認した。撹拌後に、アセトンを1 kg添加し10分撹拌後、静置した。静置後、新たに濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分を除去し、濃縮物を得た。得られた濃縮物に80 gの純水を加え、12時間撹拌して、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対し、アセトンを1 kg添加したのち、30分撹拌後、静置した。静置後、新たに濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分を除去し、濃縮物を得た。得られた濃縮物に0.5質量%のPVP水溶液を適量添加し、12時間撹拌した。撹拌後の

銀ナノワイヤ含有液を純水で希釈し、銀ナノワイヤ含有量が0.05質量%となるように調整した。このようにして、洗浄後の銀ナノワイヤ含有液を得た。

[0045] フロー式粒子像分析装置（シスメックス社製、FPIA-3000S）を用いて、暗視野測定により、上記洗浄後の銀ナノワイヤ含有液中に存在する粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である粒子の数を測定した。この銀ナノワイヤ含有液は媒体が水であるため、測定に際し、シース液には純水を使用した。測定条件は、LPF測定モード、定量カウントモード、繰り返し測定回数10回とした。また、最大長限定範囲を $10\sim 300\mu\text{m}$ 、平均輝度値限定範囲を $0\sim 40$ とした。10回の測定値を積算し、銀ナノワイヤ含有液 $55\mu\text{L}$ 当たりの凝集物数を、銀ナノワイヤ含有液中の凝集物カウント数とした。表2に結果を示す。

[0046] [表2]

表2

例No.	銀ナノワイヤ合成時の 液中アルキルエーテル濃度 (mmol/L)	銀ナノワイヤ含有液中の $10\sim 300\mu\text{m}$ 凝集物カウント数 (個)	銀ナノワイヤ 平均アスペクト比
比較例1	0.000	4450	768
実施例2	1.811	3640	881
実施例5	13.215	2170	970

[0047] 表2からわかるように、銀ナノワイヤ合成時のアルコール溶媒中にアルキルエーテルを存在させることは、合成される銀ナノワイヤの平均アスペクト比向上に加え、ワイヤ同士の凝集を抑制する上でも有効である。

請求の範囲

- [請求項1] 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ポリマーを使用すること、
- 前記アルコール溶媒中にアルキルエーテルが0.3～25.0 mmol/Lの濃度で溶解している状態とし、その液中で前記還元析出を進行させること、
- を特徴とする銀ナノワイヤの製造法。
- [請求項2] 平均長さ15 μm以上、平均直径35 nm以下、かつ下記(1)式で定義される平均アスペクト比 A_M が800以上である銀ナノワイヤを還元析出させる請求項1に記載の銀ナノワイヤの製造法。
- $$A_M = L_M / D_M \quad \cdots (1)$$
- ここで、 L_M は上記平均長さをnmの単位で表した値、 D_M は上記平均直径をnmの単位で表した値である。
- [請求項3] 前記アルキルエーテルが、メチルーtertブチルエーテルである請求項1に記載の銀ナノワイヤの製造法。
- [請求項4] 前記ポリマーが、PVP（ポリビニルピロリドン）またはビニルピロリドンと親水性モノマーとのコポリマーである請求項1に記載の銀ナノワイヤの製造法。
- [請求項5] 前記ポリマーが、ビニルピロリドンと、ジアル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、N-tertブチルマレイミド、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、および2-ジエチルアミノエチルメタクリレートから選ばれる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 に記載の銀ナノワイヤの製造法。

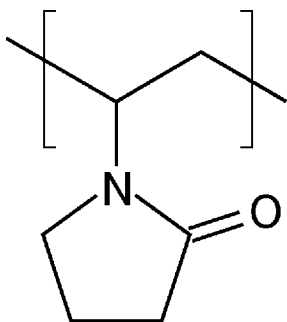
[請求項6] 前記ポリマーは、重量平均分子量 M_w が30,000～300,000である請求項 1 に記載の銀ナノワイヤの製造法。

[請求項7] 請求項 1 に記載の製造法によって得られた銀ナノワイヤ。

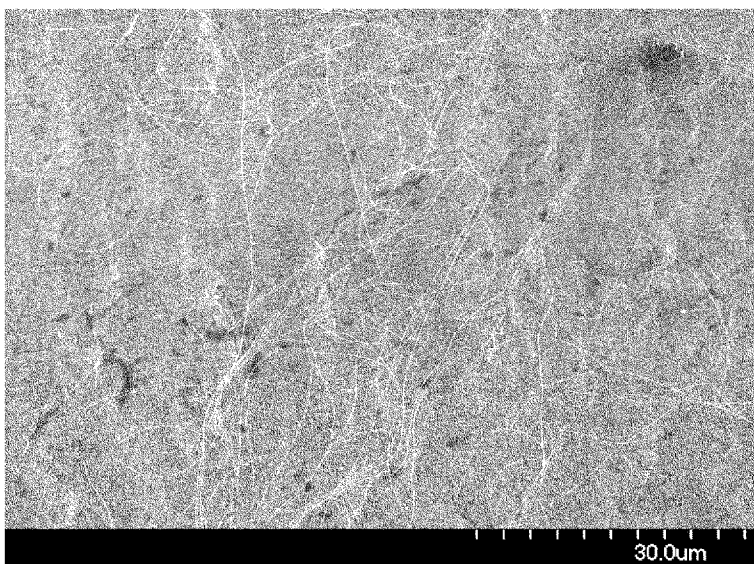
[請求項8] 請求項 1 に記載の製造法によって得られた銀ナノワイヤが液状媒体中に分散している銀ナノワイヤインク。

[請求項9] 請求項 1 に記載の製造法によって得られた銀ナノワイヤを導電素材として含有する透明導電膜。

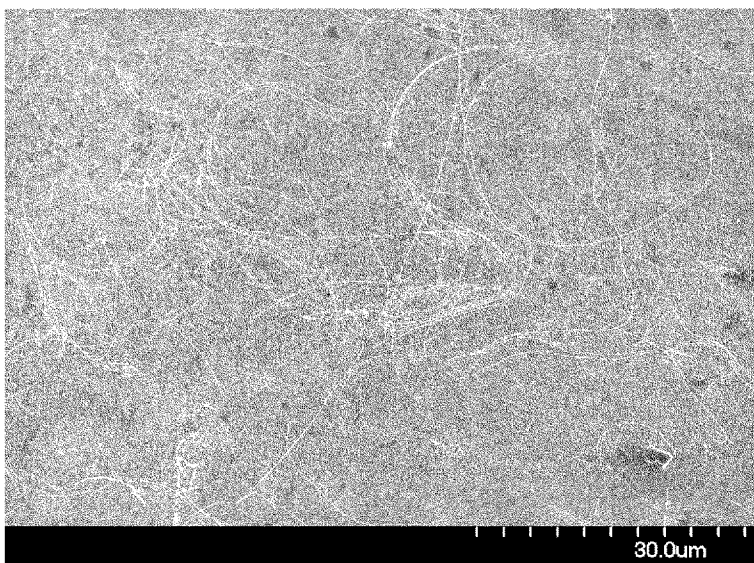
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B22F9/24(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B22F9/24, B22F1/00, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-190006 A (ACHILLES CORPORATION) 21 August 2008, claims 1, 3, paragraphs [0005], [0017], [0025] (example 2) (Family: none)	1-9
A	US 2014/0251086 A1 (INNOVA DYNAMICS, INC.) 11 September 2014, paragraphs [0002], [0173], [0179], [0202]-[0220], table 1, fig. 3 & WO 2014/138749 A1	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30.10.2018

Date of mailing of the international search report
13.11.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-180772 A (DOWA HOLDINGS CO., LTD.) 15 October 2015, claims 1-6, paragraphs [0008], [0030]-[0032], [0040], [0041], table 1 & US 2016/0368049 A1, claims 1-6, paragraphs [0012], [0058]-[0060], [0071]-[0082], table 1 & EP 3115135 A1 & CN 106068166 A	1-9
A	JP 2009-215573 A (FUJIFILM CORPORATION) 24 September 2009, claims 1-9, paragraphs [0006], [0023], [0031]-[0042] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F9/24(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F9/24, B22F1/00, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-190006 A（アキレス株式会社） 2008.08.21, 請求項1, 3, 段落[0005], [0017], [0025]（実施例2） （ファミリーなし）	1-9
A	US 2014/0251086 A1（INNOVA DYNAMICS, INC.） 2014.09.11, 段落[0002], [0173], [0179], [0202]-[0220], 表1, 図3 & WO 2014/138749 A1	1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

30.10.2018

国際調査報告の発送日

13.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

荒木 英則

4E

1191

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-180772 A (DOWAホールディングス株式会社) 2015.10.15, 請求項 1-6, 段落[0008], [0030]-[0032], [0040]-[0041], 表 1 & US 2016/0368049 A1 請求項 1-6, 段落[0012], [0058]-[0060], [0071]-[0082], 表 1 & EP 3115135 A1 & CN 106068166 A	1-9
A	JP 2009-215573 A (富士フイルム株式会社) 2009.09.24, 請求項 1-9, 段落[0006], [0023], [0031]-[0042] (ファミリーなし)	1-9