

(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
2015年7月23日(23.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/108183 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051235 (74)
- (22) 国際出願日: 2015年1月19日(19.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-008052 2014年1月20日(20.01.2014) JP
- (71) 出願人: 公立大学法人滋賀県立大学(THE UNIVERSITY OF SHIGA PREFECTURE) [JP/JP]; 〒5228533 滋賀県彦根市八坂町2500 Shiga (JP). DOWAホールディングス株式会社(DOWA HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: バラチャンドラン ジャヤデ万(JEYADEVAN BALACHANDRAN); 〒5228533 滋賀県彦根市八坂町2500 公立大学法人滋賀県立大学内 Shiga (JP). クヤ ウアマン ジョン レマン(Jhon Lehman Cuya Huaman); 〒5228533 滋賀県彦根市八坂町2500 公立大学法人滋賀県立大学内 Shiga (JP). 児玉 大輔(KODAMA Daisuke);
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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),

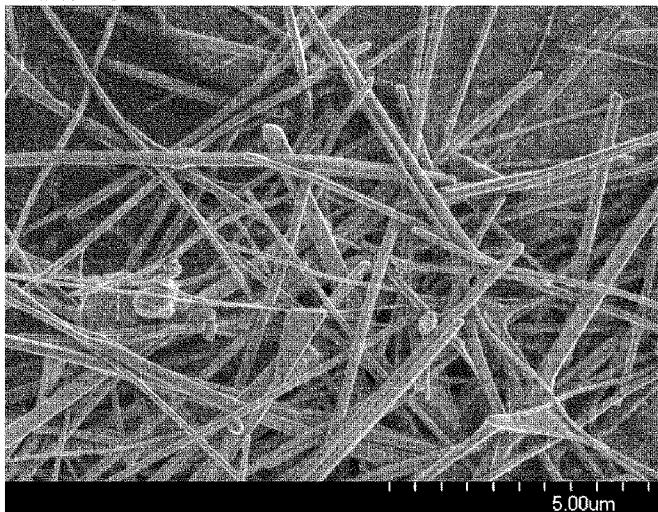
[続葉有]

(54) Title: SILVER NANOWIRE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 銀ナノワイヤの製造方法

AA

実施例3



AA Example 3

(57) Abstract: Provided is a silver nanowire production method which also exhibits a yield improving effect for protective agents other than PVP. When precipitating silver nanowires in an alcohol solvent in which a silver compound, a halogen compound and an organic protective agent are dissolved, the silver precipitation reaction is advanced in a state in which aluminum nitrate is also dissolved in the solvent. Relative to the total amount of the silver compound, the total amount of aluminum nitrate dissolved in the solvent is 0.01-0.50, expressed as the molar ratio Al/Ag, and the organic protective agent comprises, for example, alkylated PVP and/or a PVP/PVA graft copolymer.

(57) 要約: PVP以外の保護剤に対しても収率向上作用を発揮する銀ナノワイヤの製造技術を提供する。銀化合物、ハロゲン化合物、および有機保護剤が溶解しているアルコール溶媒中で、銀ナノワイヤを析出させるに際し、前記溶媒中に更に硝酸アルミニウムが溶解している状態で銀の析出反応を進行させる。溶媒中に溶解させる硝酸アルミニウムの総量を銀化合物の総量に対しAl / Ag モル比で0.01 ~ 0.50とし、有機保護剤は、例えば、アルキル化PVP, PVP / PVAグラフトコポリマーの1種以上からなる。



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

規則 4.17 に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て（規則 4.17(iv)）

明細書

発明の名称：銀ナノワイヤの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透光性導電体を構成する導電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。

背景技術

[0002] 微細な線状形状の銀粒子である「銀ナノワイヤ」は、透光性の樹脂に導電性を付与するための導電フィラーとして有望視されている。樹脂中に混ぜ込まれた銀ナノワイヤは互いに接触し合うことで導電ネットワークを形成するので、透明樹脂を使用すれば透光性と導電性を両立させた透光性導電体を実現することができる。従来、透光性の導電材料としてはITOに代表される金属酸化物膜が主として透光性電極等の用途に使用されている。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。銀ナノワイヤを導電フィラーに用いた透光性導電体では、金属酸化物膜に特有の上記欠点が克服される。

[0003] 銀ナノワイヤの製造方法としては、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、ハロゲン化合物と保護剤であるPVP（ポリビニルピロリドン）存在下において、溶媒のポリオールの還元を利用して線状形状の銀粒子を析出させる手法が知られている（特許文献1、2、非特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：U.S. 2005/0056118号公報

特許文献2：U.S. 2008/0003130号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. of Solid State Chem. 1992, 1

00, 272-280

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記公知の手法によれば、表面がPVPによって保護された銀ナノワイヤの粒子が得られる。PVPは銀ナノワイヤを収率良く製造する上で極めて有用な物質である。現在のところ、PVP以外の有機保護剤を用いて、工業的生産に適した高い収率で銀ナノワイヤを製造する方法は確立されていない。例えば、PVPに代えてアルキル化PVPを使用すると、析出する銀粒子の大部分が粒状のものとなり、銀ナノワイヤの収率は大幅に低下してしまう。

[0007] 液状媒体や樹脂中への銀ナノワイヤの分散性は、保護剤の種類に大きく依存する。そのため、例えばアルキル化PVPや、PVP／PVA（ポリビニルアルコール）グラフトコポリマーを保護剤の一部または全部に使用することが可能になるだけでも、銀ナノワイヤを分散させる液状媒体や樹脂の選択自由度は大きく拡がるものと考えられる。本発明は、PVP以外の保護剤に対しても収率向上作用を発揮する銀ナノワイヤの製造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

[0008] 発明者らは、アルコール溶媒中への硝酸アルミニウムの添加が、ワイヤ状銀粒子の生成促進に有効であることを発見した。本発明はこの知見に基づいて完成したものである。

[0009] 上記目的は、銀化合物、ハロゲン化合物、および有機保護剤が溶解しているアルコール溶媒中で、銀の線状構造体（「銀ナノワイヤ」という）を析出させるに際し、前記溶媒中に更に硝酸アルミニウムが溶解している状態で銀の析出反応を進行させる銀ナノワイヤの製造方法によって達成される。収率向上のためには、溶媒中に溶解させる硝酸アルミニウムの総量を銀化合物の総量に対しA1/Agモル比で0.01～0.50とすることが効果的である。有機保護剤は、例えばビニルピロリドン100質量部と、他のモノマー1～12質量部との重合組成を有するコポリマーである。また、有機保護剤に

は、アルキル化PVP、PVP／PVAグラフトコポリマー、酢酸ビニルの1種以上からなるものが採用できる。前記析出反応の温度は例えば60～185℃とすることができます。ここで、「PVP／PVAグラフトコポリマー」は、PVP鎖とPVA鎖が連結したグラフトコポリマーである。このように、有機保護剤はPVPを除く有機化合物で構成することができる。なお、PVPとアルキル化PVPは異なる物質である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、PVP以外の有機保護剤を使用した場合にも銀ナノワイヤの収率向上に効果を発揮する技術が提供された。このため本発明は、PVP以外の有機保護剤を表面に有する銀ナノワイヤの工業的生産の実施化に寄与するものである。今後、本発明の適用によって適用可能な有機保護剤の種類が増大するに伴い、銀ナノワイヤを保管あるいは運搬する際の分散媒や、銀ナノワイヤを導電フィラーとして混ぜ込む透光性樹脂の選択自由度が拡がり、透光性導電体を使用した製品の設計自由度も拡大すると期待される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1で得られた銀粒子のSEM写真。

[図2]実施例2で得られた銀粒子のSEM写真。

[図3]実施例3で得られた銀粒子のSEM写真。

[図4]実施例4で得られた銀粒子のSEM写真。

[図5]実施例5で得られた銀粒子のSEM写真。

[図6]実施例6で得られた銀粒子のSEM写真。

[図7]実施例7で得られた銀粒子のSEM写真。

[図8]比較例1で得られた銀粒子のSEM写真。

[図9]比較例2で得られた銀粒子のSEM写真。

[図10]比較例3で得られた銀粒子のSEM写真。

[図11]比較例4で得られた銀粒子のSEM写真。

[図12]比較例5で得られた銀粒子のSEM写真。

[図13]比較例6で得られた銀粒子のSEM写真。

[図14]実施例8で得られた銀粒子のS E M写真。

[図15]実施例9で得られた銀粒子のS E M写真。

[図16]比較例7で得られた銀粒子のS E M写真。

[図17]比較例8で得られた銀粒子のS E M写真。

発明を実施するための形態

[0012] [銀ナノワイヤのサイズ]

本発明で対象としている銀ナノワイヤは、平均長さが $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、平均幅が 500 nm 以下のものである。銀ナノワイヤは線状の構造体であるが、ここでは個々の線状構造体を「粒子」と呼ぶ。粒子表面上の2点間を結ぶ線分の長さが最大となる当該線分を「長軸」と定め、長軸の長さを当該粒子の「長さ」とする。長軸に平行な方向を「長軸方向」と呼び、長軸方向に対して垂直方向の粒子長さが最も長い部分の、その粒子長さを当該粒子の「幅」とする。粒子の集合体（粉体）において、個々の粒子の「長さ」および「幅」の平均値をそれぞれ「平均長さ」および「平均幅」という。

[0013] 銀ナノワイヤを透明樹脂に混ぜ込んで透光性導電体を構築する場合、銀ナノワイヤ粒子同士が接触し合って導電ネットワークが形成されること、および銀ナノワイヤ粒子の間隙に光路が確保されなければならない。導電ネットワーク形成の観点からは、ワイヤ長さは長い方が有利である。しかし、ワイヤ長さが過剰に長くなるとワイヤ同士が絡み合って凝集体を作り、透光性に悪影響を及ぼすようになる。一方、ワイヤ幅が過小であると導電性を確保するうえで不利となる。逆にワイヤ幅が過大であると透光性を確保するうえで不利となる。種々検討の結果、銀ナノワイヤの平均長さは $3\sim500\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましく、 $5\sim300\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、銀ナノワイヤの平均幅は $10\sim500\text{ nm}$ であることが望ましく、 $10\sim200\text{ nm}$ であることがより好ましい。このような粒子サイズの銀ナノワイヤは、後述の製造方法によって得ることができる。

[0014] 銀ナノワイヤの粒子サイズは、電子顕微鏡画像から測定することができる。具体的には銀ナノワイヤ集合体（粉体）を撮影したS E M（走査型電子顕

微鏡)写真を用いて、個々の粒子の長さおよび幅を測定することができる。平均長さおよび平均幅を算出するためには、測定対象の粒子の総数を100個以上とする。

[0015] [ワイヤ收率]

銀ナノワイヤの製造において、銀を還元析出させることによって得られた銀粒子のうち、所定のワイヤ形状を呈する粒子の個数割合を「ワイヤ收率」として算出し、これを製造性評価の指標とすることができます。ワイヤ收率は、得られた銀粒子の集合体(粉体)についての電子顕微鏡画像から求めることができます。具体的には、例えば得られた銀粒子集合体のSEM写真を撮影し、そのSEM写真の中に写っている銀粒子の総数 n_0 と、所定のワイヤ形状(長さ3~500μm、幅10~200nm)を呈することが明らかである銀粒子の個数 n_1 を求め、下記(1)式によりワイヤ收率を算出する。

$$[\text{ワイヤ收率} (\%)] = n_1 / n_0 \times 100 \quad \dots (1)$$

このワイヤ收率は、製造チャージ間の製造性(製造条件がワイヤ状粒子を生成させるためにどの程度適しているか)を比較するための指標であり、ワイヤ收率が高いほど、その製造条件はワイヤ状粒子を生成させるために適していると判断できる。上記 n_0 と n_1 のカウント方法は、製造チャージ間の製造性が適正に比較できるように、同一の測定基準に基づいて行う。測定用のSEM写真は、無作為に選んだ複数の視野についての写真を使用することが好ましく、測定対象の粒子(母集団)の総数は100個以上とすることが望ましい。

[0016] [アルコール溶媒]

本発明では、アルコール溶媒中において、そのアルコールの還元力をを利用して銀を析出させる手法を適用する。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、ワイヤ状の銀粒子を析出させることができるもののが選択される。現時点において、エチレングリコールに代表されるポリオールが銀ナノワイヤの生成に比較的適しているとされる。

[0017] [銀化合物]

銀ナノワイヤを還元析出させるための銀源として、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。使用するアルコール溶媒の総量に対する Ag 添加量は、溶媒 1 L 当たり $\text{Ag} 0.001 \sim 0.1$ モルの範囲とすることができます、 $0.025 \sim 0.075$ モルの範囲とすることがより好ましい。

[0018] [ハロゲン化合物]

銀の還元析出反応を進行させる際には、液中に、ハロゲンイオンの存在が必要である。ハロゲンイオンは、核生成した金属銀の特定の結晶面を速やかにエッチングして多重双晶の生成を促し、それによってワイヤとなる核晶の存在比率を高める効果を有すると考えられる。ハロゲンイオン源として、TAB (臭化セチルトリメチルアンモニウム ; $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$)、TBAC (テトラブチルアンモニウムクロライド ; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NCI}$)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、塩酸 (HCl) 等の、アルコール溶媒に可溶なハロゲン化合物を使用することができます。使用するアルコール溶媒の総量に対するハロゲンの添加量は、溶媒 1 L 当たりハロゲン $0.0001 \sim 0.01$ モルの範囲とすることができます、 $0.005 \sim 0.005$ モルの範囲とすることがより好ましい。

[0019] [有機保護剤]

有機保護剤は、還元反応において析出した銀粒子の表面を覆い、粗大な銀粒子への成長を抑止する作用を有する。また、得られた銀粒子の表面に存在する有機保護剤は分散媒 (保存用液体や透光性導電体を構成する樹脂など) への分散性を確保する作用を有する。球状に近い銀ナノ粒子からなる銀微粉を得る場合には、適用可能な有機保護剤は、オレイルアミンをはじめ、種々のものが知られている。しかしながら、銀の析出を一方向のみへ優先的に生じさせて線状構造体である銀ナノワイヤを合成するために有効な有機保護剤としては PVP (ポリビニルピロリドン) が知られているが、それ以外に銀ナノワイヤを歩留り良く安定的に製造するのに適した実用的な有機保護剤は

見出されていないのが現状である。

[0020] 発明者らは、後述のように、析出反応を生じさせる溶媒中に硝酸アルミニウムを溶解させておくことにより、銀ナノワイヤの製造を可能にする有機保護剤の種類が拡大することを見出した。例えば、PVPに代えてアルキル化PVPを使用しても、比較的歩留り良く銀ナノワイヤを製造することが可能である。アルキル化PVPとしてはアルキル基付加量が10～70質量%のものが適用できる。なかでも重量平均分子量が55000±5000のアルキル化PVPがより好ましい。アルキル化PVPは単独で使用してもよいし、PVPと任意割合で混合して使用してもよい。また、PVPとPVA（ポリビニルアルコール）をコポリマー化処理して合成された「PVP／PVAグラフトコポリマー」を使用することもできる。この場合、PVP／PVAグラフトコポリマーにおけるPVAの配合割合は例えば1～12質量%とすることができ、1～7質量%であることがより効果的である。今後の研究により、適用可能な有機保護剤の種類はさらに増えることが予想される。有機保護剤の量は、Ag 1モルあたり50～1500gの範囲で調整することができ、Ag 1モルあたり100～500gの範囲とすることがより好ましい。

[0021] [硝酸アルミニウム]

本発明に従う製造方法は、銀を析出させる溶媒中に硝酸アルミニウムを溶解させておく点に特徴がある。発明者らは種々研究の結果、硝酸アルミニウム存在下のアルコール溶媒中で銀の還元析出反応を進行させたとき、有機保護剤としてPVP以外の物質を使用してもワイヤ状の銀粒子が生成しやすくなるという現象を発見した。このような現象のメカニズムについては現時点では不明であるが、硝酸塩としてのアルミニウムの添加によってワイヤ状粒子の存在割合（ワイヤ収率）が向上することから、溶媒中に溶解している硝酸アルミニウムは、線状構造体が成長するための核晶として有効な多重双晶の生成を促進する作用を有すると考えられる。また、硝酸アルミニウムには銀粒子がワイヤ状に成長するための結晶面を活性化する作用や、還元速度を向

上させる作用があるのではないかと推測される。硝酸アルミニウム以外のアルミニウム塩を用いた場合には、現時点で必ずしも良好な結果は得られていない。

[0022] 硝酸アルミニウムは、硝酸アルミニウム九水和物 A I (NO_3)₃ · 9 H_2O として添加しても構わない。溶媒中に存在させるアルミニウムの量が少ないと上記ワイヤ收率の改善効果が不十分となる。種々検討の結果、ワイヤ收率を向上させるためには、反応に供する全溶媒中に存在させる A I の総量と A g の総量のモル比（本明細書ではこれを「A I / A g モル比」と呼んでいる）を 0.01 以上とすることが望ましく、0.014 以上とすることがより効果的である。ただし、過剰な硝酸アルミニウムの添加は不経済であるばかりでなく、ワイヤ幅の太りを促進し、透光性導電体作製時の透光性の低下を招く要因となるので、A I / A g モル比は 0.50 以下の範囲で調整することが望ましく、0.40 以下に管理してもよい。

[0023] [製造方法]

従来、銀化合物が溶解しているアルコール溶媒において、ハロゲン化合物および有機保護剤の存在下で、溶媒であるアルコールの還元力により金属銀を還元析出させ、線状構造体である銀ナノワイヤを得る手法が知られている。この場合、ワイヤ状の銀粒子を生成させるための有機保護剤として PVP が適しているとされる。本発明でも、このようなアルコール溶媒の還元力をを利用して銀ナノワイヤを生成させる。ただし、本発明ではアルコール溶媒中に硝酸アルミニウムを溶解させておく。それにより、PVP 以外の有機保護剤を使用した場合でもワイヤ状の銀粒子が生成しやすくなり、有機保護剤の選択の自由度が拡がる。

[0024] 銀の還元析出反応を進行させる温度は 60°C 以上溶媒の沸点以下の範囲で設定することができる。溶媒としてエチレングリコールを使用する場合は、60~185°C とすることが好ましく、85~160°C とすることがより好ましい。100~160°C の範囲に管理してもよい。反応時間は 10~720 min の範囲とすればよい。溶媒中に存在させる各物質の配合量は上述し

た範囲で設定すればよい。

[0025] アルコール溶媒中に、銀化合物以外の各物質を溶解させておき、その溶媒（以下「溶液A」という）の温度が所定の反応温度に到達したのちに、銀化合物を溶液A中に添加することが望ましい。銀化合物は、予め別の容器で前記溶媒と同種のアルコール溶媒に溶解させておき、その銀含有液（「溶液B」という）を溶液A中に混合する方法で添加することができる。溶液Aに混合する前の溶液Bは、常温付近の温度（例えば15～40℃）とすることが望ましい。溶液Bの温度が低すぎると銀化合物の溶解に時間がかかり、高すぎると溶液B中のアルコール溶媒の還元力によって溶液Aに混合する前の段階で銀の還元反応が起こりやすくなる。硝酸銀など、アルコール溶媒に溶けやすい銀化合物は、固体のまま前記溶液A中に添加してもよい。銀化合物の添加は、全量を一度に添加する方法や、一定時間内に断続的または継続的に添加する方法が採用できる。反応進行中は液の攪拌を継続する。また、反応進行中に溶液Aの液面が接する気相の雰囲気は大気または窒素とすることができる。

[0026] 銀の析出反応を終了したのち、銀ナノワイヤを含有するスラリーを遠心分離やデカンテーションなどの手段を用いて固液分離して固形分を回収し、洗浄する。洗浄後の固形分は有機保護剤を表面に有する銀ナノワイヤの粒子を主体とするものである。この銀ナノワイヤの集合体（粉体）は、目的に応じて適切な溶媒中に分散させ、分散液として保管することができる。この銀ナノワイヤ分散液は、各種用途において、銀ナノワイヤ供給源として利用できる。例えば、分散液中の銀ナノワイヤを導電フィラーとして透光性樹脂に混合することにより、透光性導電体を構築することができる。

実施例

[0027] [実施例1]

アルコール溶媒としてエチレングリコール、銀化合物として硝酸銀、ハロゲン化合物として塩化ナトリウム、硝酸アルミニウムとして硝酸アルミニウム九水和物、有機保護剤としてアルキル化PVP（ISP Technol

o g i e s 社製、GANEX P-904LC、重量平均分子量19000)を用意した。

[0028] エチレングリコール80mL中に、アルキル化PVP2.80g、塩化ナトリウム0.0035g、および硝酸アルミニウム九水和物0.056gを添加して溶解させ、溶液Aを得た。これとは別の容器において、エチレングリコール20mL中に、硝酸銀0.85gを溶解させ、溶液Bを得た。この例では、AI/Agモル比は0.030となる。溶液Aの全量を常温から145°Cまで攪拌しながら昇温したのち、溶液A中に溶液Bの全量を1hかけて添加した。添加中、溶液Aを攪拌しながら145°Cに維持した。添加する溶液Bの温度は常温とした。溶液Bの添加終了後、さらに攪拌状態を維持して145°Cで2h保持した。溶液Bを添加することにより銀の析出反応が始まり、145°Cで合計3h攪拌保持する間に銀の析出反応はほぼ終了したと考えられる。溶液Aの液面は、昇温中および析出反応進行中、大気雰囲気とした。溶液Bの添加開始から3h経過後、得られたスラリー状の液(反応液)を25°Cまで冷却した。冷却後の反応液を1000rpm、10minの条件で遠心分離し、上澄みを除去して固形分を回収した。その後、固形分にIPA(イソプロピルアルコール)を加えて分散液とし、その分散液を固液分離して固形分を回収するという洗浄操作を3回繰り返した。洗浄後の固形分にIPAを加えて銀粒子分散液を得た。この分散液を分取し、溶媒のIPAを観察台上で揮発させたのちSEMにより観察し、得られた銀粒子のSEM写真を撮影した。そのSEM写真を図1に例示する。

[0029] SEM写真に基づいて上述の方法で前記(1)式によりワイヤ收率を求めた。その際、無作為に選んだ3視野について観察される全ての銀粒子を測定対象とした。測定対象の総数は100個以上である。以下の各例においてもワイヤ收率の測定方法は共通である。

本例ではAI/Agモル比が0.030であり、ワイヤ收率は83%と良好であった。

[0030] [実施例2]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0.028gとしたこと、および溶液Aの全量を常温から130℃まで搅拌しながら昇温したことを除き、実施例1と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図2に例示する。

本例ではA1/Agモル比が0.015であり、ワイヤ收率は82%と良好であった。

[0031] [実施例3]

エチレングリコール16mL中に、アルキル化PVP0.56g、塩化ナトリウム0.0007g、および硝酸アルミニウム九水和物0.011gを添加して溶解させ、溶液Aを得た。これとは別の容器において、エチレングリコール4mL中に、硝酸銀0.17gを溶解させ、溶液Bを得た。これらの溶液A、Bを用いたことを除き、実施例1と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図3に例示する。

本例ではA1/Agモル比が0.030であり、ワイヤ收率は90%と良好であった。

[0032] [実施例4]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0.022gとしたことを除き、実施例3と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図4に例示する。

本例ではA1/Agモル比が0.060であり、ワイヤ收率は87%と良好であった。

[0033] [実施例5]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0.045gとしたことを除き、実施例3と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図5に例示する。

本例ではA1/Agモル比が0.119であり、ワイヤ收率は77%と良好であった。

[0034] [実施例6]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0.090gとしたことを除き、実施例3と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図6に例示する。

本例ではA₁／A₉モル比が0.239であり、ワイヤ収率は85%と良好であった。

[0035] [実施例7]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0.134gとしたことを除き、実施例3と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図7に例示する。

本例ではA₁／A₉モル比が0.358であり、ワイヤ収率は79%と良好であった。

[0036] [比較例1]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0g（無添加）としたことを除き、実施例1と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図8に例示する。

本例では硝酸アルミニウムを添加していないためA₁／A₉モル比は0であり、ワイヤ収率は16%と悪かった。

[0037] [比較例2]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0.014gとしたことを除き、実施例1と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図9に例示する。

本例では硝酸アルミニウムの添加量が少なすぎ、A₁／A₉モル比が0.007と小さかったことによりワイヤ収率は9%と悪かった。

[0038] [比較例3]

硝酸アルミニウム九水和物に代えて、硫酸アルミニウム水和物A₁(SO₄)₃·xH₂Oを0.022g添加したことを見除き、実施例4と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図10に例示する。

この場合、ワイヤ収率は14%と悪かった。

[0039] [比較例4]

硝酸アルミニウム九水和物に代えて、塩化アルミニウム六水和物 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.022 g 添加したことを除き、実施例4と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図11に例示する。

この場合、ワイヤ収率は 8 % と悪かった。

[0040] [比較例5]

硝酸アルミニウム九水和物に代えて、アルミニウムイソプロポキシド $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ を 0.022 g 添加したことを除き、実施例4と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図12に例示する。

この場合、ワイヤ収率は 13 % と悪かった。

[0041] [比較例6]

硝酸アルミニウム九水和物に代えて、第一リン酸アンモニウム NH_4HPO_4 を 0.022 g 添加したことを除き、実施例4と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図13に例示する。

この場合、ワイヤ収率は 0 % であり、ワイヤ状粒子は生成しなかった。

[0042] [実施例8]

アルコール溶媒としてエチレングリコール、銀化合物として硝酸銀、ハロゲン化合物として塩化ナトリウム、硝酸アルミニウムとして硝酸アルミニウム九水和物、有機保護剤としてPVAの配合割合が2質量%であるPVP/PVAグラフトコポリマーを用意した。

[0043] エチレングリコール 20 mL (22.4 g) 中に、PVP/PVAグラフトコポリマー 0.56 g、塩化ナトリウム 0.0007 g、および硝酸アルミニウム九水和物 0.04 g を添加して溶解させ、溶液Aを得た。溶液Aの全量を常温から 175°C まで攪拌しながら昇温し、攪拌状態を維持して 145°C で 30 min 保持した時点で、硝酸銀 0.17 g を固体の状態のまま溶液A中に一度に投入した。Al / Ag モル比は 0.12 である。その後、さらに攪拌状態を維持して 175°C で 20 min 保持したのち、得られたスラリー状の液(反応液)を 25°C まで冷却した。175°C で合計 50 min 攪拌保持する

間に銀の析出反応はほぼ終了したと考えられる。溶液Aの液面は、昇温中および析出反応進行中、大気雰囲気とした。冷却後の反応液を3000 rpm、10 minの条件で遠心分離し、上澄みを除去して、固体分を回収した。その後、固体分にIPA（イソプロピルアルコール）を加えて分散液とし、その分散液を固液分離して固体分を回収するという洗浄操作を3回繰り返した。洗浄後の固体分にIPAを加えて銀粒子分散液を得た。この分散液を分取し、溶媒のIPAを観察台上で揮発させたのちSEMにより観察し、得られた銀粒子のSEM写真を図14に例示する。

ワイヤ收率は92%と良好であった。

[0044] [実施例9]

PVP／PVAグラフトコポリマーに代えて、VP（ビニルピロリドン）／酢酸ビニルのランダムコポリマー0.56gを添加したことを除き、実施例8と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図15に例示する。

ワイヤ收率は72%と良好であった。

[0045] [比較例7]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0g（無添加）としたことを除き、実施例8と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図16に例示する。

ワイヤ收率は62%と、実施例8に比べ低かった。

[0046] [比較例8]

硝酸アルミニウム九水和物の添加量を0g（無添加）としたことを除き、実施例9と同様の条件で銀粒子分散液を得た。得られた銀粒子のSEM写真を図17に例示する。

ワイヤ收率は65%と、実施例9に比べ低かった。

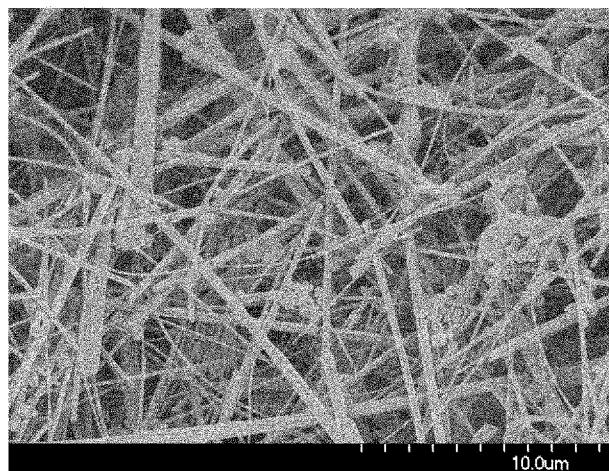
[0047] 以上のように、所定量の硝酸アルミニウムを添加することにより、PVP以外の有機保護剤を使用した場合でも高いワイヤ收率で銀ナノワイヤが得られることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 銀化合物、ハロゲン化合物、および有機保護剤が溶解しているアルコール溶媒中で、銀の線状構造体（以下「銀ナノワイヤ」という）を析出させるに際し、前記溶媒中に更に硝酸アルミニウムが溶解している状態で銀の析出反応を進行させる銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項2] 溶媒中に溶解させる硝酸アルミニウムの総量を銀化合物の総量に対し A l / A g モル比で 0.01 ~ 0.50 とする請求項 1 に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項3] 有機保護剤は、ビニルピロリドンと、他のモノマーとのコポリマーである請求項 1 または 2 に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項4] 有機保護剤は、ビニルピロリドン 100 質量部と、他のモノマー 1 ~ 12 質量部との重合組成を有するコポリマーである請求項 1 または 2 に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項5] 有機保護剤は、アルキル化 PVP、PVP / PVAc グラフトコポリマー、酢酸ビニルの 1 種以上からなるものである請求項 1 または 2 に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項6] 前記析出反応を 60 ~ 185 °C の温度範囲で進行させる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の銀ナノワイヤの製造方法。

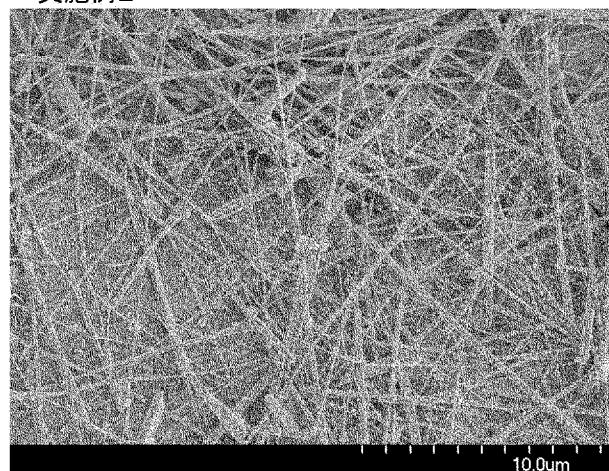
[図1]

実施例1



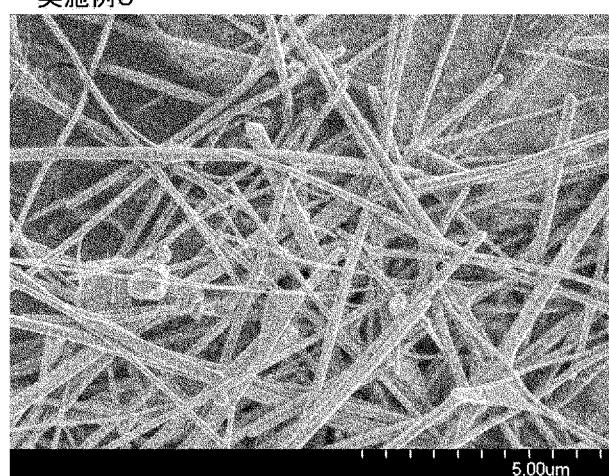
[図2]

実施例2



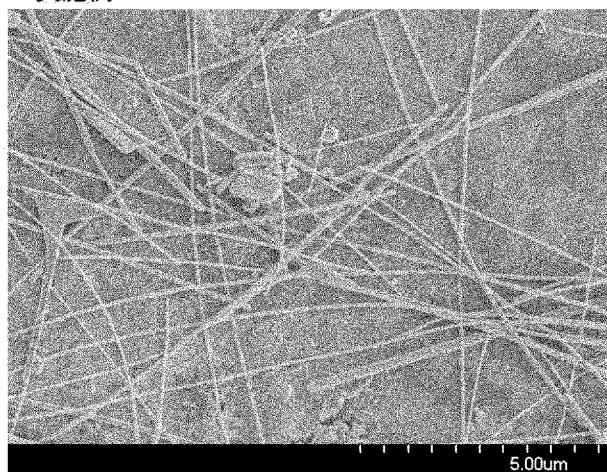
[図3]

実施例3



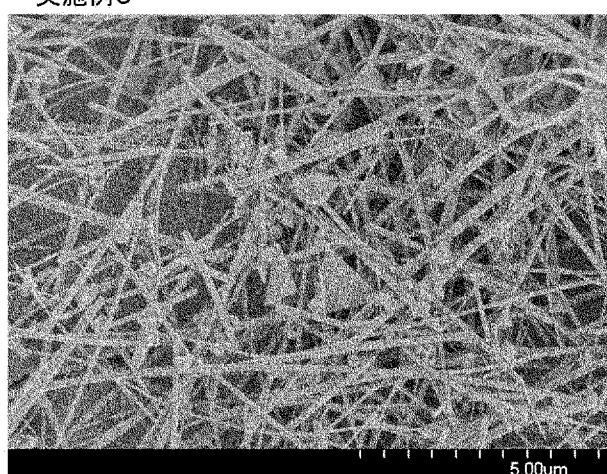
[図4]

実施例4



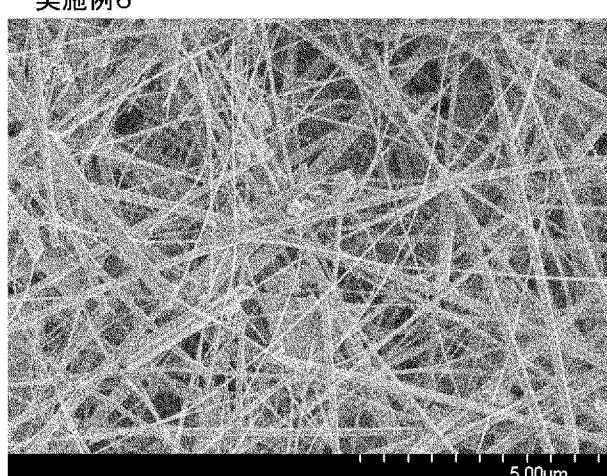
[図5]

実施例5



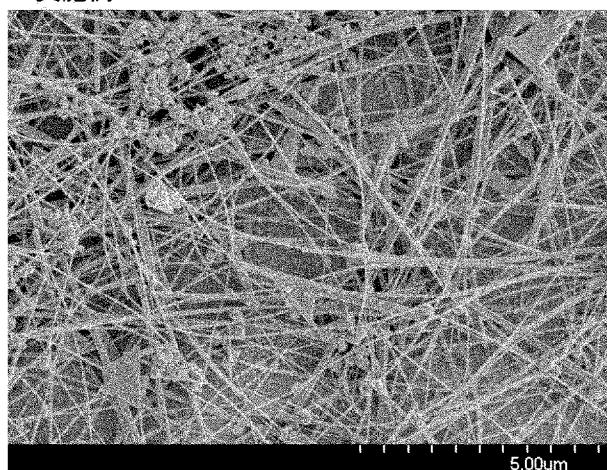
[図6]

実施例6



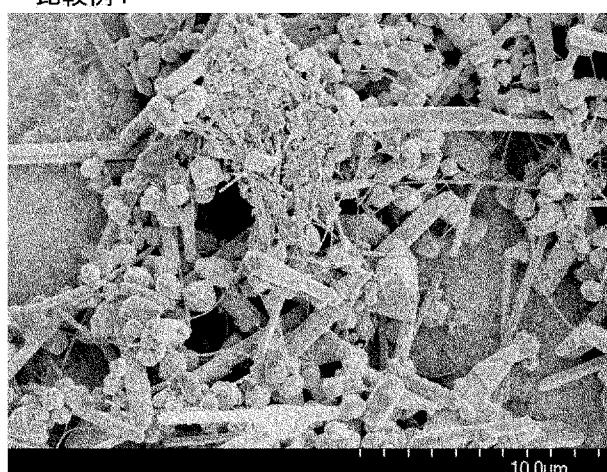
[図7]

実施例7



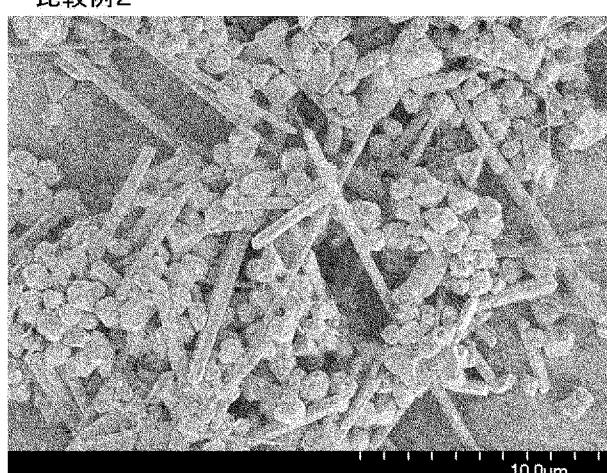
[図8]

比較例1



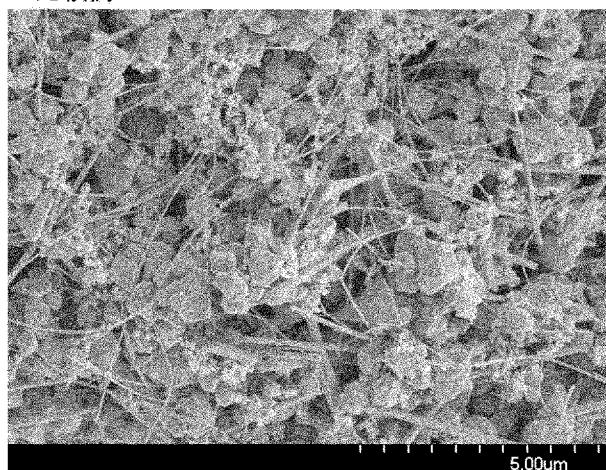
[図9]

比較例2



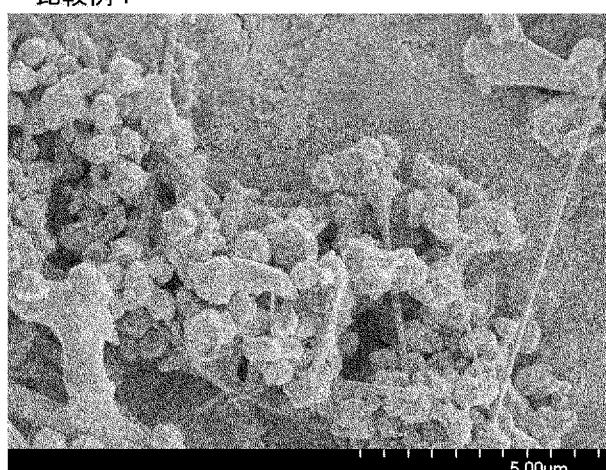
[図10]

比較例3



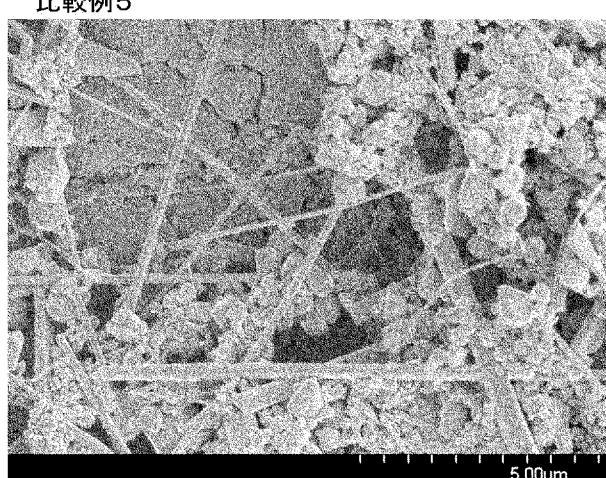
[図11]

比較例4



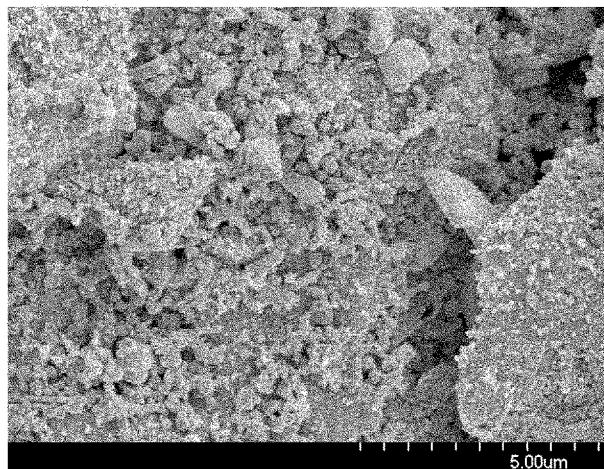
[図12]

比較例5



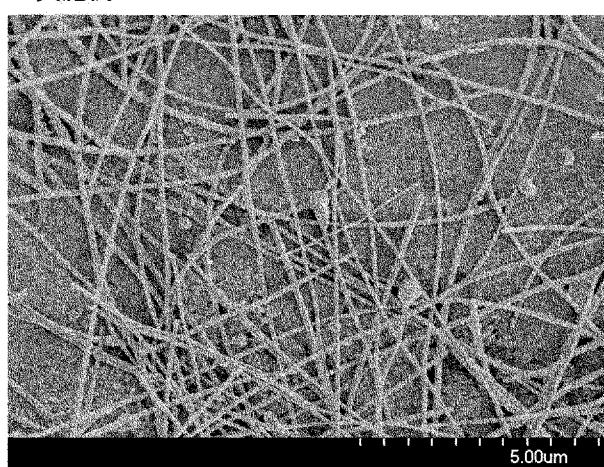
[図13]

比較例6



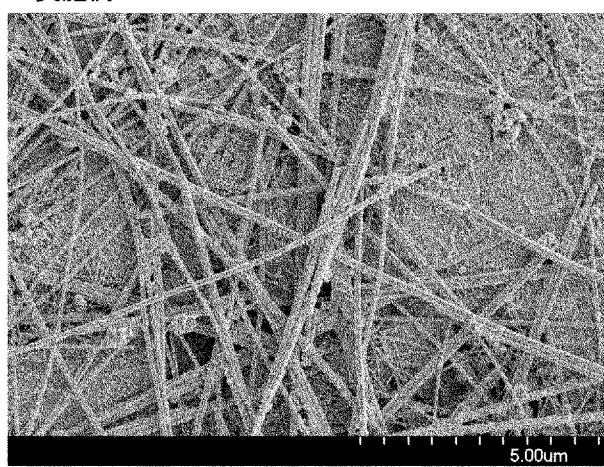
[図14]

実施例8



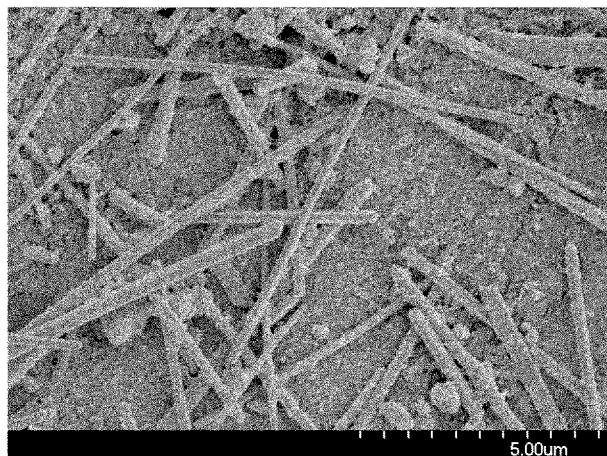
[図15]

実施例9



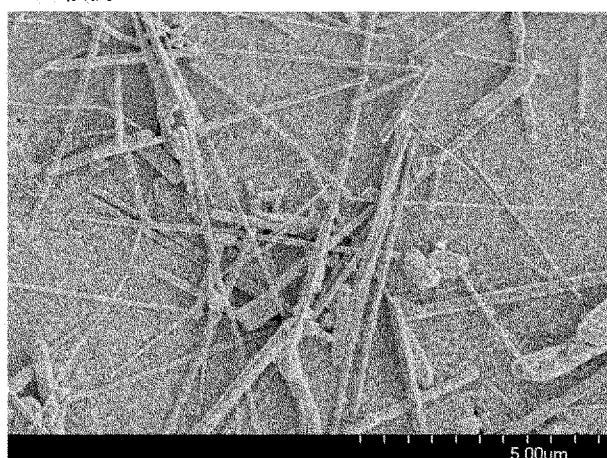
[図16]

比較例7



[図17]

比較例8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/24(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(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)

B22F9/24, B22F1/00, B22F1/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922–1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996–2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971–2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994–2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-234341 A (The University of Shiga Prefecture), 21 November 2013 (21.11.2013), claims; paragraphs [0007] to [0013], [0042] to [0068] (Family: none)	1–6
A	WO 2011/071167 A1 (Tokyo University of Science), 16 June 2011 (16.06.2011), entire text & US 2012/0244225 A1 & EP 2511028 A1	1–6

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
24 March 2015 (24.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

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/JP2015/051235

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/112239 A1 (CARESTREAM HEALTH, INC.), 23 August 2012 (23.08.2012), claims; page 2, line 8 to page 3, line 2; page 5, line 29 to page 7, line 24; page 10, line 30 to page 14, line 7 & US 2012/0207644 A1 & EP 2675945 A1 & US 2013/0343950 A1 & JP 2014-511435 A	1-6
A	JP 2006-233252 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims; paragraphs [0009], [0016] to [0021] (Family: none)	1-6

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, B22F1/02(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, B22F1/02

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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）

Thomson Innovation

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 2013-234341 A (公立大学法人 滋賀県立大学) 2013.11.21, 特許請求の範囲、段落0007-0013、0042-0068 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2011/071167 A1 (学校法人東京理科大学) 2011.06.16, 全文 & US 2012/0244225 A1 & EP 2511028 A1	1-6
A	WO 2012/112239 A1 (CARESTREAM HEALTH, INC.) 2012.08.23, 特許請求の範囲、第2ページ第8行—第3ページ第2行、第5ページ第	1-6

 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
- 「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
- 「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）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「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
- 「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
- 「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
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 03. 2015	国際調査報告の発送日 07. 04. 2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 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） 川村 裕二 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 4K 5798

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	<p>29行—第7ページ第24行、第10ページ第30行—第14ページ第7行 & US 2012/0207644 A1 & EP 2675945 A1 & US 2013/0343950 A1 & JP 2014-511435 A</p> <p>JP 2006-233252 A (三菱マテリアル株式会社) 2006.09.07, 特許請求の範囲、段落0009、0016—0021 (ファミリーなし)</p>	1-6