

(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  
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/004762 A1

- (51) 国際特許分類:  
B22F 9/24 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)  
B82Y 30/00 (2011.01) H01B 5/14 (2006.01)  
B82Y 40/00 (2011.01) H01B 13/00 (2006.01)  
B82Y 99/00 (2011.01) B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/024656
- (22) 国際出願日: 2021年6月30日(30.06.2021)
- (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 2020-114364 2020年7月1日(01.07.2020) JP
- (71) 出願人: マイクロ波化学株式会社(MICROWAVE CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南一丁目6-1 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山内 智央(YAMAUCHI Tomohisa); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南一丁目6-1 マイクロ波化学株式会社内 Osaka (JP). 坂本 圭(SAKAMOTO Kei); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南一丁目6-1 マイクロ波化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILVER NANOWIRES

(54) 発明の名称: 銀ナノワイヤの製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide: a method for producing silver nanowires, by which thin silver nanowires are able to be easily produced; and the like. [Solution] A method for producing silver nanowires, said method comprising a step wherein silver nanowires are formed in a mixed solution which does not substantially contain chloride ions and is obtained by adding a starting material solution (A) that contains silver ions and a solvent (a) to a starting material solution (B) that contains halide ions and a solvent (b), said halide ions substantially not containing chloride ions, with 97.0% by mole or more of said halide ions being bromide ions, in such a manner that the value obtained by (addition rate of starting material solution (A) in terms of addition rate (mol/min) of silver ions)/(amount (mol) of halide ions in starting material solution (B)) × 100 is 6.0 (min<sup>-1</sup>) or less in a certain period of time.

(57) 要約: [課題] 細い銀ナノワイヤを容易に製造することのできる銀ナノワイヤの製造方法等を提供すること。[解決手段] ハロゲン化物イオンおよび溶媒 (b) を含有し、前記ハロゲン化物イオンが塩化物イオンを実質的に含有せず、前記ハロゲン化物イオンの97.0モル%以上が臭化物イオンである原料溶液 (B) に、銀イオンおよび溶媒 (a) を含有する原料溶液 (A) を、(銀イオンの添加速度 [mol/min] に換算した原料溶液 (A) の添加速度) / (原料溶液 (B) 中のハロゲン化物イオンの量 [mol]) × 100の値が6.0 [min<sup>-1</sup>] 以下となる期間を含むように添加することにより、得られた、塩化物イオンを実質的に含有しない混合溶液中に、銀ナノワイヤを形成させる工程を含む銀ナノワイヤの製造方法。

WO 2022/004762 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、銀ナノワイヤの製造方法等に関する。

### 背景技術

[0002] 透明導電膜は、可視光透過性と電気導電性を兼ね備えた薄膜であり、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、タッチパネル、太陽電池などの透明電極として広く使用されている。その中でも酸化インジウムスズ（ITO）のスパッタ膜は、高い透明性と導電性を持つことから、スマートフォンなどの4インチ前後の小型用途向け、あるいはタブレット端末などの7～10インチ前後の中型用途向けの静電容量タッチパネルのフィルムセンサとして広く使用されている。

[0003] 近年、ノートPCやオールインワンPCなどの14～23インチの大型製品や電子黒板などの大型タッチパネルにおいて使用される透明導電膜の特性として、低抵抗性が求められているが、ITOフィルムを低抵抗化するには導電層であるITOを厚くする必要がある。そのようにITOフィルムを厚くすると、フィルムの透明性が低下し、パターン成形後の骨見えリスクも高くなるなど、ディスプレイの視認性に影響を与えることになる。

[0004] そのようなITOフィルムの代替品として、液相法で製造可能であり、低抵抗性と透明性を兼ね備え、かつ柔軟性を有する金属ナノワイヤを含有する透明導電膜が検討されている。その中でも銀ナノワイヤを用いた透明導電膜は、高い導電性及び安定性を有するので特に注目されている。ITOはセラミックの一種であり非常に脆いが、銀の展性・延性は、金属の中でも優れている。

[0005] 銀ナノワイヤの製造方法としてXiaらのポリオール法による合成方法が知られている（特許文献1）。合成手法としてポリビニルピロリドン表面修飾剤として用い、ポリオールを溶媒兼還元剤とした溶液中にて銀を種結晶とし

て含有した状態にて加熱還元・結晶成長させることで1次元的（1D）多重双晶五角形銀ナノワイヤを得ることが報告されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第7585349号明細書

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1記載の方法により得られる銀ナノワイヤを用いたフィルムは、銀特有の高い光反射特性に起因したヘイズ値の上昇がみられると考えられ、それが視認性を低下する要因になっており、その抑制手段としてワイヤ径の微細化が望まれる。

[0008] このような従来技術における問題点に鑑み、本発明は、細い銀ナノワイヤを製造することのできる新たな銀ナノワイヤの製造方法等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

[0009] 本発明者らは、鋭意研究したところ、ハロゲン化物イオンを含有し、塩化物イオンを実質的に含有しない溶液へ銀イオンを含む溶液を添加して銀ナノワイヤを形成する工程を有する銀ナノワイヤの製造方法において、極めて少量ずつ銀イオンを供給することで（好ましくは、極めて少量ずつ銀イオンを供給することにより工程の初期に反応溶液中に所定の形状のハロゲン化銀結晶を生成させ、次いで銀ナノワイヤを形成させることで）、細い銀ナノワイヤを製造できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 本発明は、たとえば以下の[1]～[12]に関する。

#### [1]

ハロゲン化物イオンおよび溶媒（b）を含有し、前記ハロゲン化物イオンが塩化物イオンを実質的に含有しない原料溶液（B）に、銀イオンおよび溶媒（a）を含有する原料溶液（A）を、（銀イオンの添加速度[mol/m

i n] に換算した原料溶液 (A) の添加速度) / (原料溶液 (B) 中のハロゲン化物イオンの量 [mol]) × 100 の値が 6.0 [min<sup>-1</sup>] 以下となる期間を含むように添加することにより、得られた、塩化物イオンを実質的に含有しない混合溶液中に、銀ナノワイヤを形成させる工程を含む銀ナノワイヤの製造方法。

[0011] [2]

前記ハロゲン化物イオンの 90 モル%以上が臭化物イオンである前記 [1] の銀ナノワイヤの製造方法。

[0012] [3]

前記ハロゲン化物イオンの 97.0 モル%以上が臭化物イオンである前記 [2] の記載の銀ナノワイヤの製造方法。

[0013] [4]

前記原料溶液 (A) の添加開始から 120 分間以内の前記混合溶液中の銀イオン濃度が 2.5 mmol/kg 以下である、前記 [1] ~ [3] のいずれかの銀ナノワイヤの製造方法。

[0014] [5]

前記溶媒 (a) および前記溶媒 (b) がいずれもポリオールであり、前記ポリオールがエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコールおよびグリセリンから選ばれる少なくとも一種である、前記 [1] ~ [4] のいずれかの銀ナノワイヤの製造方法。

[0015] [6]

前記原料溶液 (A) および/または前記原料溶液 (B) が N-ビニルピロリドンに由来する構造単位を含む重合体を含有する、前記 [1] ~ [5] のいずれかの銀ナノワイヤの製造方法。

[0016] [7]

前記銀イオンが前記溶媒 (a) 中で銀化合物から解離したものである前記 [1] ~ [6] のいずれかの銀ナノワイヤの製造方法。

[0017] [8]

前記銀化合物が硝酸銀、ヘキサフルオロホスフェート銀、硼弗化銀、炭酸銀、硫酸銀、酢酸銀およびトリフルオロ酢酸銀からなる群から選択される少なくとも1種である、前記〔7〕の銀ナノワイヤの製造方法。

[0018] [9]

前記ハロゲン化物イオンが前記溶媒（b）中でハロゲン化物から解離したものである前記〔1〕～〔8〕のいずれかの銀ナノワイヤの製造方法。

[0019] [10]

前記ハロゲン化物が第四級アンモニウムハロゲン化物および金属ハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である、前記〔9〕の銀ナノワイヤの製造方法。

[0020] [11]

前記〔1〕～〔10〕のいずれかの方法により製造される銀ナノワイヤ。

[12]

前記〔11〕の銀ナノワイヤを含み、JIS K7136に準拠して測定されるヘイズが0.3%以下である薄膜。

### 発明の効果

[0021] 本発明に係る銀ナノワイヤの製造方法等によれば、細い銀ナノワイヤを容易に製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、銀ナノワイヤを含む分散液の吸収スペクトルであり、生成する銀ナノ粒子の種類、反応温度依存性を示している。

[図2]図2は、実施例1、比較例4-1、試験例1における反応初期に生成した結晶のFE-SEM画像である。

[図3]図3は、実施例1、実施例2-1における反応初期に生成した結晶のFE-SEM画像である。

[図4]図4は、実施例1、2-4および3-4における混合溶液ないし銀ナノワイヤを含む分散液の吸収スペクトルであり、その経時変化を示している。

[図5]図5は、実施例5で製造された銀ナノワイヤ薄膜付きCOPフィルムの

ヘイズとワイヤ平均径との関係を示す。

### 発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施形態をさらに詳細に説明する。

#### 〔銀ナノワイヤの製造方法〕

本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤの製造方法は、ハロゲン化物イオンおよび溶媒 (b) を含有し、ハロゲン化物イオンが塩化物イオンを実質的に含有しない原料溶液 (B) に、銀イオンおよび溶媒 (a) を含有する原料溶液 (A) を所定の速度で添加することにより、得られた、塩化物イオンを実質的に含有しない混合溶液中に、銀ナノワイヤを形成させる工程を含むことを特徴としている。

[0024] ＜原料溶液 (A) ＞

原料溶液 (A) は、銀イオンおよび溶媒 (a) を含む。

#### 《銀化合物》

銀イオンは、通常、溶媒 (a) 中で銀化合物から解離したものである。

[0025] 銀化合物、すなわち溶媒 (a) 中で銀イオンを解離する化合物の例としては、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ )、ヘキサフルオロホスフェート銀 ( $\text{AgPF}_6$ )、硼弗化銀 ( $\text{AgBF}_4$ )、炭酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ )、硫酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )、酢酸銀 ( $\text{CH}_3\text{COOAg}$ )、トリフルオロ酢酸銀 ( $\text{CF}_3\text{COOAg}$ ) が挙げられ、これらの中でも、硝酸銀が好ましい。銀化合物は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0026] 《溶媒 (a) 》

溶媒 (a) の例としてはポリオール、具体的には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)、トリメチレングリコール (1, 3-プロパンジオール)、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、および2, 3-ブタンジオールなどの2価アルコー

ル、ならびにグリセリンなどの3価アルコールが挙げられ、これらの中でも、反応性に優れることから、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、およびグリセリンが好ましく、粘度が高過ぎないことから、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびトリメチレングリコールがより好ましい。

[0027] 溶媒（a）（溶媒兼還元補助剤としてポリオール同等の作用をするもの）の例としては、ポリオールの他にベンジルアルコール、フルフリルアルコールなどの芳香族系アルコール、およびオクタノール、デカノール、オレイルアルコールなどの脂肪族アルコールが挙げられ、これらはポリオールと組み合わせて、または組み合わせず単独で使用できる。

[0028] 溶媒（a）は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。溶媒（a）としては、これらの中でも、銀化合物の溶解性の観点から、親水性の溶媒であるポリオールが好ましい。

[0029] 《表面修飾剤》

原料溶液（A）は、成長する銀ナノワイヤの側面に付着することにより銀ナノワイヤの一次元方向への成長を促進させる表面修飾剤を含んでいてもよい。

[0030] 表面修飾剤としては、N-ビニルピロリドンに由来する構造単位を含む重合体（以下「ビニルピロリドン重合体」とも記載する。）が挙げられる。ビニルピロリドン重合体の例としては、ポリN-ビニルピロリドン（以下「PVP」とも記載する。）およびN-ビニルピロリドンと酢酸ビニルとの共重合体が挙げられ、これらの中でもPVPが好ましい。

[0031] ビニルピロリドン重合体の重量平均分子量は、好ましくは5,000~150万、より好ましくは10万~150万、さらに好ましくは30万~120万である。重量平均分子量は、国際公開第2017/57326号の[0039]に記載の方法で測定することができる。

[0032] ＜原料溶液（B）＞

原料溶液（B）は、ハロゲン化物イオンおよび溶媒（以下、原料溶液（B

) が含む溶媒を「溶媒 (b)」とも記載する。) を含み、ハロゲン化物イオンは塩化物イオンを実質的に含まない。

[0033] 《ハロゲン化物》

ハロゲン化物イオンは、通常、溶媒 (b) 中でハロゲン化物から解離したものである。ハロゲン化物イオンの例としては、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンが挙げられる。

[0034] ハロゲン化物、すなわち溶媒 (b) 中でハロゲン化物イオンを解離する化合物の例としては、第四級アンモニウムハロゲン化物および金属ハロゲン化物が挙げられる。

第四級アンモニウムハロゲン化物の例としては、一般式  $R^1R^2R^3R^4NB r$  (式中、 $R^1\sim R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数がたとえば  $1\sim 20$ 、好ましくは  $1\sim 8$ 、より好ましくは  $1\sim 4$  のアルキル基である。) で示されるテトラアルキルアンモニウムブロミド、ならびに  $N$ -アルキルピリジニウムブロミド、 $1, 3$ -ジアアルキルイミダゾリウムブロミド、およびテトラアルキルホスホニウムブロミド (これらの臭化物が有するアルキル基の炭素数は、たとえば  $1\sim 20$  である。) 等の第四級アンモニウム臭化物が挙げられる。

[0035] テトラアルキルアンモニウムブロミドの例としては、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトライソプロピルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラペンチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、テトラヘプチルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、およびメチルトリオクチルアンモニウムブロミドが挙げられる。

[0036]  $N$ -アルキルピリジニウムブロミドの例としては、臭化セチルピリジニウムが挙げられる。

$1, 3$ -ジアアルキルイミダゾリウムブロミドの例としては、 $1$ -エチルー  $3$ -メチルイミダゾリウムブロミドが挙げられる。

[0037] テトラアルキルホスホニウムブロミドの例としては、テトラブチルホスホ

ニウムブロミド、テトラエチルホスホニウムブロミドが挙げられる。

第四級アンモニウムハロゲン化物の例として、さらに、これらの第四級アンモニウム臭化物に含まれる臭素をヨウ素に置き換えた化合物が挙げられる。

[0038] 金属ハロゲン化物の例としては、アルカリ金属臭化物、アルカリ土類金属臭化物、および周期表の第3族～第14族の金属の臭化物等の金属臭化物が挙げられる。

アルカリ金属臭化物の例としては、臭化リチウム、臭化ナトリウムおよび臭化カリウム、臭化ルビジウムが挙げられる。

[0039] アルカリ土類金属臭化物の例としては、臭化マグネシウムおよび臭化カルシウムが挙げられる。

周期表の第3族～第14族の金属の臭化物としては、貴金属（パラジウム、銀、白金および金）以外の金属の臭化物が好ましく、その例としては、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化マンガン、臭化鉄、臭化コバルト、臭化ニッケルが挙げられる。

[0040] 金属ハロゲン化物の例として、さらに、これらの金属臭化物に含まれる臭素を塩素またはヨウ素に置き換えた化合物が挙げられる。

ハロゲン化物としては、これらの中でも、使用する溶媒への溶解度の観点から、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトライソプロピルアンモニウムブロミド、およびテトラブチルアンモニウムブロミドが好ましい。

[0041] 本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤの製造方法においては、原料溶液（B）に原料溶液（A）を添加することにより、好ましくは、得られた、塩化物イオンを実質的に含有しない混合液中に、双五角錐および／または双五角錐柱の形状のハロゲン化銀結晶を生成させ、次いで銀ナノワイヤを形成させる。

[0042] ハロゲン化物は、原料溶液（B）に原料溶液（A）を添加して得られる混

合溶液中に双五角錐および／または双五角錐柱の形状のハロゲン化銀結晶が形成され易く、かつ形成される銀ナノワイヤを細径化できることから、通常、塩化物を実質的に含まず、実質的に臭化物のみを含む。本発明においてハロゲン化物が塩化物を実質的に含まないとは、ハロゲン化物が塩化物を全く含まないか、ハロゲン化物中の塩化物の割合が好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは0.5モル%以下であることを意味する。また、本発明においてハロゲン化物が実質的に臭化物のみを含むとは、ハロゲン化物が全て臭化物であるか、ハロゲン化物中の臭化物の割合が好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは99.5モル%以上であることを意味する。

[0043] 同様の理由により、原料溶液(B)中のハロゲン化物イオンは、通常、塩化物イオンを実質的に含まず、実質的に臭化物イオンのみを含む。本発明においてハロゲン化物イオンが塩化物イオンを実質的に含まないとは、ハロゲン化物イオンが塩化物イオンを全く含まないか、ハロゲン化物イオン中の塩化物イオンの割合が好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは3.0モル%以下であることを意味する。また、本発明においてハロゲン化物イオンが実質的に臭化物イオンのみを含むとは、ハロゲン化物イオンが全て臭化物イオンであるか、ハロゲン化物イオン中の臭化物イオンの割合が好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは97.0モル%以上であることを意味する。

[0044] ハロゲン化物イオンが実質的に塩化物イオンを含まず臭化物イオンである場合、生成される共有結合性が大きいAgBrの表面では、AgClの表面に比べて、0価の小さなAgの核からなる銀クラスターが発生し易く、小さな核を起点として銀ナノワイヤが成長するために、細い銀ナノワイヤが生成されると推定される。

[0045] 《溶媒(b)》

溶媒(b)としては、銀イオンに対する還元剤として機能する溶媒が用いられ、その具体例、好ましい態様等は、上述した溶媒(a)と同様である。

溶媒（b）としてはポリオールが好ましい。溶媒（b）としてのポリオールは、溶媒（a）としてのポリオールと同一であっても異なってもよい。

[0046] 《表面修飾剤》

原料溶液（B）は、表面修飾剤を含んでいてもよい。表面修飾剤の詳細は上述のとおりである。表面修飾剤は、好ましくは、原料溶液（A）および／または原料溶液（B）に含まれる。

[0047] <原料溶液（B）への原料溶液（A）の添加>

本発明の一実施形態に係る製造方法は、原料溶液（B）に原料溶液（A）を添加する工程を含んでおり、好ましくはこの工程の初期段階で、得られた混合溶液中に双五角錐および／または双五角錐柱の形状のハロゲン化銀結晶を生成させ、次いで、銀ナノワイヤを形成させる。

[0048] 当該形状のハロゲン化銀結晶の生成は、当該工程の初期段階、たとえば原料溶液（B）に、原料溶液（B）中のハロゲン化物イオンに対して1.1当量の銀イオン（1モルのハロゲン化物イオン当たり1.1モルの銀イオン）に相当する量の原料溶液（A）を添加した段階で、得られた混合溶液から測定用試料を採取し、測定用試料に含まれる結晶の組成および形状を測定することにより確認できる。

[0049] 測定用試料に含まれる結晶の組成および形状の測定方法の例としては、以下の方法が挙げられる。

（結晶の組成および形状の測定方法）

測定用試料を、反応温度で30分間保持した後、メタノールで10倍に希釈する。得られた希釈液を遠心分離し、上澄みを除去した後、得られた沈殿物を当該メタノールと同量のメタノールに再分散させる。得られた再分散液を、シリコンウェハー基板上に滴下して真空乾燥し、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）観測用試料を作製する。

[0050] FE-SEM（たとえば、日立ハイテクノロジーズ社製、SU8000）を用い、加速電圧15kV、WD15mm、倍率5,000～2万倍の条件で、観測用試料に含まれる結晶の形状を観測する。

[0051] この観測は、F E - S E M観測用試料の、無作為に選択した10箇所について行い、10箇所のいずれかに双五角錐および／または双五角錐柱の結晶が存在すれば、当該工程で双五角錐および／または双五角錐柱の結晶が生成したものと判断する。

[0052] なお双五角錐とは、2つの五角錐が底面を重ね合わせて結合した形状であり、双五角錐柱とは、2つの五角錐が底面を重ね合わせて五角柱を介して結合した形状である。

さらに、F E - S E M付属のエネルギー分散型X線分析装置を用いて当該結晶について点分析を行ない、結晶の組成および銀の電荷を確認する。ハロゲン／A gが原子比で1.0であり、かつ銀が1価であれば、当該結晶がハロゲン化銀結晶であると判断する。

[0053] 《銀イオン濃度》

原料溶液(B)のへ原料溶液(A)を添加する工程の初期段階では、得られる混合溶液中の銀イオン濃度は、通常、上昇した後、減少する。銀イオン濃度が減少する理由は、原料溶液(A)によって供給される銀イオンが、銀ナノワイヤの形成のために消費されることによると考えられる。

[0054] 当該工程の初期段階、たとえば原料溶液(A)の添加開始から120分間以内の混合溶液中の銀イオン濃度は、好ましくは2.5mmol/kg以下、より好ましくは2.0mmol/kg以下、さらに好ましくは1.5mmol/kg以下である。

[0055] 銀イオン濃度の下限値は、特に限定されないが、銀ナノワイヤの形成が過度に遅くなることを防ぐ観点からは、たとえば0.1mmol/kgであってもよい。

銀イオン濃度は、混合溶液から15～30分間に1回、測定用試料を採取し(測定用試料の1回当たりの採取量は、採取時の混合溶液の量の1/400以下の量とする。)、銀電極を用いた電位差測定法により、測定することができる。

[0056] 銀イオン濃度は、たとえば原料溶液(A)の滴下速度を下げる、後述する

反応温度を上げるなどの手段により小さくすることができる。

《Ag／ハロゲン増加率、原料溶液（A）の滴下速度》

さらに、原料溶液（B）への原料溶液（A）の添加は、徐々に行われ、具体的には、（銀イオンの添加速度 [mol/min] に換算した原料溶液（A）の添加速度）／（原料溶液（B）中のハロゲン化物イオンの量 [mol]）×100の値（以下「Ag／ハロゲン増加率」とも記載する。）が6.0 [min<sup>-1</sup>] 以下、好ましくは4.0 [min<sup>-1</sup>] 以下となるように添加される。「原料溶液（A）（あるいは）銀イオンの添加速度」とは、添加される原料溶液（A）（あるいは銀イオン）の量を、添加開始から全量の添加終了までの時間で割ったものである。

[0057] 原料溶液（A）の添加は、連続的に行っても断続的に行ってもよいが、混合溶液中の各成分の濃度の急激な変動を抑える観点からは、好ましくは連続的に行われる。

滴下期間において原料溶液（A）の滴下速度（添加速度）は3段階で変更してもよい。具体的には、滴下開始時から所定の時間においては3段階の中で最も速い第1速度で滴下し、続いて第1速度より遅い第2速度で所定の時間滴下し、さらに続いて第1速度より遅く、第2速度より速い第3速度で所定の時間滴下する。滴下初期に最も速い第1速度で滴下することにより、細線化が図られる。これは滴下初期において速度を速めることによって、ハロゲン化銀または銀の小さい核が生成されることによるものと考えられる。また、第1速度よりも遅い第2速度で滴下することにより、収率の向上が図られる。さらに、反応終盤において第2速度よりも速い第3速度で滴下することにより、細線化や収率に影響を与えずに反応時間を短縮することができる。

[0058] また、第1速度で滴下する時間は第2速度で滴下する時間よりも短いことが細線化の観点から好ましい。第1速度で滴下する時間は第2速度で滴下する時間の1/5よりも短いことがより好ましく、1/10よりも短いことがさらに好ましい。

滴下期間中の第1速度、第2速度、第3速度のいずれかにおいて、 $A g /$ ハロゲン増加率が $6.0 [m i n^{-1}]$ 以下であるのが好ましく、 $4.0 [m i n^{-1}]$ 以下であるのがさらに好ましい。第1速度、第2速度、第3速度の全てにおいて、 $A g /$ ハロゲン増加率が $6.0 [m i n^{-1}]$ 以下であってもよく、もしくは $4.0 [m i n^{-1}]$ 以下であってもよい。

[0059] 《塩化物イオン》

混合溶液中に双五角錐および／または双五角錐柱の形状のハロゲン化銀結晶を生成させ易く、形成される銀ナノワイヤを細径化させ易いことから、混合溶液は塩化物イオンを実質的に含有しない。本発明において混合溶液が塩化物イオンを実質的に含有しないとは、混合溶液が塩化物イオンを全く含まないか、混合溶液中での塩化物イオンの量が臭化物イオンの量の好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下であることを意味する。なお、塩化物イオンおよび臭化物イオンの量は、後述する実施例で採用された方法で定量することができる。

[0060] 《諸条件》

原料溶液(A)の温度は、取り扱いの容易性および銀イオンの還元を抑制する観点から、好ましくは室温程度(たとえば $20 \sim 30^{\circ}C$ )である。

[0061] 一方、原料溶液(B)、および原料溶液(B)への原料溶液(A)の添加によって得られる混合溶液の温度(以下「反応温度」とも記載する。)は、好ましくは $110^{\circ}C$ 以上、混合溶液の溶媒の沸点未満であり、より好ましくは $145 \sim 175^{\circ}C$ であり、さらに好ましくは $150 \sim 160^{\circ}C$ である。

[0062] 混合溶液の温度は、原料溶液(A)の添加の終了後にも上記範囲に保持してもよい。保持時間は、たとえば $0 \sim 12$ 時間、好ましくは $30$ 分間 $\sim 2$ 時間である。本発明の一実施形態に係る製造方法によれば、この保持時間が変動しても細い銀ナノワイヤを高い収率で製造することができ、保持時間を厳密に制御する必要がない。

[0063] 均一なサイズの銀ナノワイヤを得るためには、混合溶液全体での均一な銀イオンの還元、核発生、核成長、ワイヤ成長を進行させることが好ましい。

そのためには、混合溶液全体が均一な温度に保たれるように混合溶液を加熱することが好ましい。混合溶液全体を均一な温度とする手段としては、マイクロ波照射による均一加熱が挙げられる。

[0064] 原料溶液（B）への原料溶液（A）の添加に要する時間は、混合溶液中の銀イオン濃度が好ましくは所定の範囲に維持され、かつA g／ハロゲン増加率が所定の範囲となるように、各溶液の量および濃度に応じて適宜設定される。

[0065] 原料溶液（B）への原料溶液（A）の添加は、好ましくは不活性ガス（たとえば窒素ガス）雰囲気下で行われる。

混合溶液は、原料溶液（B）へ原料溶液（A）のみを添加して調製してもよく、原料溶液（B）へ原料溶液（A）を添加するとともに他の成分を添加して調製してもよい。

[0066] 他の成分の例としては、たとえば表面修飾剤またはその溶液が挙げられる。また、他の成分は、塩化物イオンを実質的に含有しない。本発明において他の成分が塩化物イオンを実質的に含有しないとは、他の成分が塩化物イオンを全く含まないか、他の成分における塩化物イオンの量が好ましくは10質量ppm以下、より好ましくは3質量ppm以下であることを意味する。

[0067] （ハロゲン化銀結晶）

ハロゲン化物イオンを含む原料溶液（B）に銀イオンを含む原料溶液（A）の滴下する初期の段階では、少量の銀イオンがハロゲン化物イオンと直ちに結びつき（イオン結合し）ハロゲン化銀結晶が生成する。さらに多量の銀イオンが系中に供給されると、銀イオンが還元され、ハロゲン化銀結晶とは別に銀クラスターが発生する。

[0068] 銀ナノワイヤの生成メカニズムとして、銀イオンの還元により正四面体Ag<sup>0</sup>（各面は（111）面である。）のナノ結晶が生成し、そのナノ結晶が接続されてナノワイヤの核（以下「Ag<sup>0</sup>核」とも記載する。）となる五角十面体多重双晶が形成され、その成長を経てロッド、ワイヤへの伸長が進むと一般に言われているが、反応系内のどこに五角十面体多重双晶が形成されるか

は、必ずしも明らかにはなっていない。

[0069] 上述のように、ハロゲン化物イオンを含む溶液へ銀イオンを含む溶液を添加して銀ナノワイヤを形成する工程を有する銀ナノワイヤの製造方法において、極めて少量ずつ銀イオンを供給すると、細い銀ナノワイヤを製造できる。この理由は、以下のように推定することができる。

[0070] 上述の混合液中での  $Ag^0$ 核の発生の際には、 $Ag^0$ 核が液相で析出するよりも、ハロゲン化銀結晶の表面に析出する方が、エネルギー的に安定と考えられる。そのため、ハロゲン化銀結晶の表面に  $Ag^0$ 核が生成し、そこを起点として銀のワイヤが成長すると予想される。

[0071] ハロゲン化銀結晶の形状がキュービックである場合、この形状は微細に観察する切頂立方体であり、すなわち立方体の6つの面は(100)面であり、さらに立方体の8つの頂点は削られ易く(すなわち、この結晶は切頂立方体)、そこに(111)面が現れている。この(111)面は狭いため、そこに上述した銀クラスターが集積してしまい、太い銀ナノワイヤが成長すると考えられる。

[0072] 一方、ハロゲン化物イオンを含む溶液へ銀イオンを含む溶液を添加して銀ナノワイヤを形成する工程を有する銀ナノワイヤの製造方法において、極めて少量ずつ銀イオンを供給すると、好ましくは、反応溶液中に双五角錐および/または双五角錐柱形状のハロゲン化銀結晶を生成させることができる。双五角錐および/または双五角錐柱形状のハロゲン化銀結晶の場合、五角錐の面は(111)面である。双五角錐および/または双五角錐柱形状のハロゲン化銀結晶は広い(111)面を有することから目的とする正四面体  $Ag^0$ 核が生成し易いために、細い銀ナノワイヤを成長させることができる、と推察される。

[0073] 本発明の一実施形態に係る製造方法で、さらに合成条件を最適化することにより、球状粒子等の副生物の生成を抑えつつ銀ナノワイヤを製造することができる。これは、本発明の一実施形態に係る製造方法により得られた銀ナノワイヤについて、紫外可視吸収スペクトルを測定することにより、評価す

ることができる。

[0074] 具体的には、銀ナノワイヤは波長370nm付近に吸収極大( $\lambda_{\max}$ )を有しており、その吸光度をAbs( $\lambda_{\max}$ )とし、また、球状粒子である銀ナノ粒子のプラズモン吸収帯は、粒子径の増加に応じて400nmから500nmへシフトすることから、球状粒子由来の強度を波長450nmの吸光度Abs(450nm)とし、下式で表される吸収評価値を用いて異物である球状粒子の量を評価することができる。

[0075] 吸収評価値 = Abs(450nm) / Abs( $\lambda_{\max}$ )

この吸収評価値が小さいことは、銀ナノワイヤの存在比率が高く、球状銀ナノ粒子異物の存在量が少ないことを意味する。

[0076] 本発明の一実施形態に係る製造方法で得られる銀ナノワイヤについて、後述する実施例で採用した条件により測定試料を調製し、測定される吸収評価値は、たとえば0.9以下、好ましくは0.6以下であり、その下限値は、たとえば0.3であってもよい。

[0077] 本発明の一実施形態に係る製造方法により、銀ナノワイヤを、銀ナノワイヤの分散液として得ることができる。分散液中の銀ナノワイヤは、従来公知の方法で、洗浄、再分散、単離等に供してもよい。

[0078] 〔銀ナノワイヤ〕

本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤは、上述した本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤの製造方法によって製造される銀ナノワイヤである。

[0079] 本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤの、後述する実施例で採用された方法により測定される平均径は、好ましくは10~17nm、より好ましくは13~16nmである。平均径が当該下限値以上であることは、透明導電膜の製造過程などにおける銀ナノワイヤの断線防止または化学的安定性の観点から好ましい。また、平均径が当該上限値以下であることは、銀ナノワイヤを用いて製造される透明導電膜のヘイズを低減できるなどの観点から好ましい。

[0080] また、本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤの、後述する実施例で採用

された方法により測定される平均長は、好ましくは3～50  $\mu\text{m}$ である。

また、本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤを後述する実施例で採用された方法により元素分析すると、塩素が検出されない。

[0081] 〔銀ナノワイヤの用途〕

本発明の一実施形態に係る製造方法により製造される銀ナノワイヤは、たとえば銀ナノワイヤを含む分散液として用いることができる。この分散液は、たとえば次に説明する薄膜を形成するための塗工液として利用することができる。

[0082] また、本発明の一実施形態に係る製造方法により製造される銀ナノワイヤは、薄膜に加工することができる。

本発明の一実施形態に係る薄膜は、本発明の一実施形態に係る銀ナノワイヤを含んでおり、そのJIS K7136に準拠して測定されるヘイズは0.3%以下である。

[0083] このような薄膜は、たとえば透明導電膜として利用できる。この透明導電膜は、タッチパネル、タッチセンサー、太陽電池等に利用することができる。

これらはいずれも、銀ナノワイヤとして、上述した本発明の一実施形態に係る製造方法により製造される銀ナノワイヤが用いられる点を除けば、従来公知の方法で製造することができる。

[0084] 銀は、光を反射しやすい物質である。銀に照射された自然光は、そのまま反射され可視光の全色（白色）として目に映り込む。このため、銀ナノワイヤ薄膜を使用すると、バックライトOFF、すなわち画面が黒い時に白っぽさが顕著に視認されるという問題がある。バルクの銀は、可視光全域の700～400nmの光をほぼ100%反射するため、可視光の色が全部混ざった白色に見える。

[0085] また、光は、電磁波の一種であるから、テレビやラジオの電波と同じように電界と磁界が振動しながら伝播する。金属中に光が入ると金属中に振動電界ができる。金属に外部から光の電界が進入しようとする、逆向きの電気

分極を生じ、電界を遮蔽してしまうことで、光は金属中に入れなくなる。換言すると、光は金属に全部反射されてしまう。

[0086] 光の波長より結晶サイズが小さい場合、レイリー散乱の影響が強く現れる。散乱強度は直径 $d$ の6乗に比例するため、ワイヤ径を小さくすると散乱強度すなわち白さが劇的に改善される。

[0087] 銀ナノワイヤを支持体に塗布して形成された透明導電膜の導電性は、単位体積辺りの銀量に依存する。一方、形成された透明導電膜の透明性は銀ナノワイヤ層の厚さ、すなわち銀のワイヤ径に反比例する。銀ナノワイヤ層を薄くすること、すなわち銀のワイヤ径を細くすることにより、反射率の低い銀ナノワイヤ薄膜（フィルム）を得ることができる。

[0088] 本発明の一実施形態の製造方法によって製造される銀ナノワイヤは、上述した用途の他にも、プラズモンアンテナ、分子センサー、ナノコンポジット等において好適に用いることができる。

## 実施例

[0089] 以下、本発明の実施形態を実施例に基づいて詳しく説明するが、これらの実施例は例示的なものであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<測定方法ないし評価方法>

（混合溶液等）

実施例等において混合溶液等の測定ないし評価は、以下の手順に従い実施した。

[0090] [混合溶液の銀イオン濃度]

実施例等において、混合溶液の銀イオン濃度は以下の方法で測定し、硝酸銀溶液の添加開始から120分間以内の銀イオン濃度の最大値を確認した。

[0091] 1gの混合溶液をサンプリングし、蒸留水で50gに希釈して測定試料を調製し、東亜ディーケーケー株式会社製自動滴定装置AUT-301を用い、銀電極を用いた電位差測定法により、銀イオン濃度を測定した。サンプリングは15～30分間に1回の頻度で行った。

[0092] [反応初期の結晶]

後述する各実施例および比較例と同様の操作を開始し、硝酸銀溶液の滴下を、反応液中で銀原子：ハロゲン原子（モル比）＝1.1：1になった時点で終了し、滴下終了後、反応温度で30分間保持した後の溶液から3 mLを取り出した。この溶液をメタノールで10倍に希釈し、テフロン（登録商標）製遠沈容器に充填し、遠心分離機（TOMY社製、CAX-371）にて、回転数13,000 rpm（2,030 G相当）、60分の回転条件で遠心分離した後、上澄みを除去した。その後、得られた沈殿物を3 mLのメタノールで再分散させた。この精製メタノール分散液を、シリコンウェハー基板上に滴下し、40℃にて真空乾燥した。シリコンウェハー基板上の無作為に選択した10箇所について、以下の条件にて分析を行った。

[0093] 測定装置：電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM：日立ハイテクノロジーズ社製、SU8000）

測定条件：加速電圧15 kV、WD 15 mm、倍率5,000～2万倍  
具体的には、FE-SEM画像により、試料中の結晶の形状を観察し、さらにFE-SEM付属のエネルギー分散型X線分析装置を用いて、結晶について点分析を行ない、組成および銀の電荷を確認した。ハロゲン/Agが原子比で約1.0であり、銀が1価であれば、ハロゲン化銀結晶が形成されたものと判断した。

[0094] さらに、精製メタノール希釈液について、下記条件によるTEM分析により、銀ナノワイヤの直径（以下「銀ナノワイヤの発生初期の平均径」と記載する。）を計測した。

測定装置：透過型電子顕微鏡（TEM：日立ハイテクノロジーズ社製、H800EDX）

測定条件：加速電圧200 kV、倍率20万倍  
（銀ナノワイヤ）

実施例等で製造された銀ナノワイヤの測定ないし評価は、以下の手順に従い実施した。

## [0095] [ワイヤ平均径]

合成液（銀ナノワイヤ分散液）10 mLに貧溶媒であるアセトン100 mLを加えることで、銀ナノワイヤを沈降させた。上澄みを除去した沈殿物にメタノール50 mLを加えて希釈分散した後、その分散液をテフロン（登録商標）製遠沈容器に充填し、遠心分離機（TOMY社製、CAX-371）にて、回転数3,000 rpm（1,000 G相当）、60分の回転条件で遠心分離した後、上澄みを除去した。その後、得られたスラリーを同量のメタノールで再分散させ遠心分離する操作を、さらに4回繰り返すことによって洗浄操作を行い、過剰に存在している溶媒（プロピレングリコール）及び表面修飾剤（ポリビニルピロリドン）を除去した。得られた精製メタノール希釈液をエラスチックカーボン支持膜Cuグリッド（応研商事社製、ELS-C10）に滴下し、40℃真空乾燥させた。得られた試料を以下の条件にて分析し、無作為に選んだ200本のワイヤの径を計測し、これらの平均値および標準偏差を算出した。

[0096] 測定装置：透過型電子顕微鏡（TEM：（株）日立ハイテクノロジーズ製、H800EDX）

測定条件：加速電圧200 kV、倍率20万倍

## [ワイヤ平均長]

上述の精製メタノール希釈液をシリコンウェハー基板上に滴下し、40℃にて真空乾燥した。得られた試料を以下の条件にて分析し、無作為に選んだ200本のワイヤの長さを計測し、これらの平均値および標準偏差を算出した。

[0097] 測定装置：走査電子顕微鏡（SEM：日本電子（株）製、JSM-IT300）

測定条件：加速電圧10 kV、WD10 mm、倍率1,500倍

## [ハロゲン量]

上述したワイヤ径計測のための銀ナノワイヤの精製メタノール希釈液を調製する過程と同様の操作を行い、精製メタノール分散液を調製した。得られ

たメタノール分散液 30 mL をテフロン（登録商標）製容器にとり、70℃ 防爆乾燥機にて4時間乾燥させてフィルム状の銀ナノワイヤ固体サンプルを得た。以下の条件にて銀ナノワイヤに含まれるハロゲン量の分析を行った。なお、このハロゲンは、銀ナノワイヤの側面にPVPと共に吸着していると考えられる。

[0098] 測定装置：有機元素分析システム（三菱化学アナリティック社製）

測定方式：横型試料燃焼装置、イオンクロマトグラフィー型

[異物（球状粒子）の量]

《可視吸収スペクトルの測定》

実施例等で得られた銀ナノワイヤ分散液をイソプロピルアルコールで希釈し、得られた銀ナノワイヤ希釈分散液を、以下の測定装置、装置条件で分析した。なお、吸光度が1.0を超えないように希釈を行なった。目安は、銀ナノワイヤ濃度が0.0025質量%である。

[0099] 測定装置：UV-2400PC形分光光度計（（株）島津製作所製）

装置条件

開始：900.00 nm

終了：300.00 nm

スキャンスピード：60 nm/分

サンプリング間隔：1.00 nm

スリット：0.2 nm

セル長：10.0 mm

《異物の量》

製造直後の銀ナノワイヤに含まれる異物（球状粒子）の量を、上記の方法で測定された可視吸収スペクトルに基づき、以下の手法にて評価した。

[0100] 生成された銀ナノワイヤは波長370 nm付近に吸収極大（ $\lambda_{\max}$ ）を有することから、その吸光度をAbs（ $\lambda_{\max}$ ）とした。また、球状粒子である銀ナノ粒子のプラズモン吸収帯は、粒子径の増加に応じて400 nmから500 nmへシフトすることから、球状粒子由来の強度を波長450 nmの吸光度A

abs (450nm) とし、下式で表される吸収評価値を用いて異物粒子量を評価した。

$$[0101] \quad \text{吸収評価値} = \text{Abs}(450\text{nm}) / \text{Abs}(\lambda_{\text{max}})$$

この評価値が大きいと銀ナノワイヤの液中の存在比率が少なく、球状銀ナノ粒子異物の存在量が多いことを意味する。

[0102] [実施例1]

(銀ナノワイヤ分散液の調製)

室温下、3.0gの硝酸銀(和光純薬工業(株)製)を89.0gのプロピレングリコール中(キシダ化学(株)製)に激しく攪拌しながら加えて溶解させ、硝酸銀溶液を調製した。

[0103] ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製シール栓付き攪拌機(東京理化器械(株)製、マゼラZ2310)、窒素導入管、熱電対挿入口、滴下口を有する容積1,000mLのガラス容器(ガラス製丸底フラスコ)と、攪拌翼であるPTFE製三日月型羽根とを備えた反応装置を用いて銀ナノワイヤを合成した。なお、上記反応装置をマルチモード型マイクロ波照射装置(四国計測工業(株)社製、 $\mu$ -Reactor Ex;最大出力1,000W,発信周波数2.45GHz)内に組み込み、マイクロ波照射により溶液全体を加熱した。温度制御は、溶液内の温度を熱電対にて計測し、その計測温度が設定された温度となるようにマイクロ波の出力をプログラム制御することによって行った。

[0104] 具体的には、上記1,000mLガラス容器内に550gのプロピレングリコール溶媒を加え、14.45gのポリビニルピロリドン(重量平均分子量80~100万、和光純薬工業(株)製)粉末を少量ずつ加えながら室温にて攪拌することで全て溶解させ、PVP溶液を調製した。その後、PVP溶液に0.5質量%のテトラブチルアンモニウムブロミド(キシダ化学(株)製、特級)を含むプロピレングリコール溶液を76.8g(テトラブチルアンモニウムブロミド量1.2mmol)加えてよく混合した後、容器内を窒素ガスにて置換した。ガラス容器内を、100ml/分の窒素ガスを流

すことにより絶えず不活性雰囲気下に保持した。まず、ガラス容器内の臭化物溶液をマイクロ波照射により室温から反応温度（160℃）まで昇温速度8℃/分にて昇温し、溶液の温度を保持した。原料に含まれ得る塩化物イオンの量から計算すると、臭化物溶液中のハロゲン化物イオン中の塩化物イオンの割合は、2.3モル%以下であった。

[0105] 上記臭化物溶液に、上記のとおり調製した25℃の硝酸銀溶液を、定量ポンプ（KNF社製，SIMDOS02）を用いて516分かけて等速滴下した。滴下によって得られる混合溶液の銀イオン濃度（なお、銀イオン濃度として、硝酸銀溶液の添加開始から120分間以内の銀イオン濃度の最大値を記載する。以下も同様である。）、Ag/Br増加率、塩化物イオン濃度（原料に含まれ得る塩化物イオンの量から計算される。）等を表1に示す。硝酸銀溶液滴下の初期の段階では、双五角錘または双五角錘柱の形状の臭化銀結晶が形成された。

[0106] 滴下終了後、得られた溶液の温度をさらに1時間（溶液の一部については、後述する吸収スペクトルの測定のために3時間）、反応温度（160℃）に保持した。得られた灰緑色溶液を室温まで冷却し、目的とする銀ナノワイヤの分散液を得た。得られた銀ナノワイヤのサイズは、平均径13.7nm（標準偏差 $\sigma=1.5$ nm）、平均長10.5 $\mu$ m（ $\sigma=4.0$  $\mu$ m）であった。吸収評価値は0.558であった。さらに、銀ナノワイヤ中の塩素量は検出限界以下、臭素量は2.61質量%であった。

[0107] また、混合溶液の吸収スペクトル（硝酸銀溶液の滴下開始から120分後、240分後、360分後、および516分後、ならびに滴下終了後の保持開始から1時間後および3時間後に測定したもの）を図4（a）に示す。

[0108] [実施例2-1～2-4]

実施例2-1では、反応温度を150℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0109] 実施例2-2では、反応温度を155℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

実施例 2-3 では、反応温度を 165℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様に、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0110] 実施例 2-4 では、反応温度を 170℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様に、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

実施例 2-1 ~ 2-4 における混合溶液の銀イオン濃度等、および得られた銀ナノワイヤの評価結果を表 1 に示す。

[0111] さらに実施例 2-1、1、2-3 および 2-4 で得られた銀ナノワイヤ分散液をイソプロピルアルコールで 100 倍 (w/w) に希釈した分散液の吸収スペクトルを図 1 に示す。

銀ナノ結晶は可視吸収スペクトル領域にプラズモン吸収と呼ばれる特徴的な分光特性を有し、その吸収帯の位置は形状異方性に大きく影響を受けることが知られている。銀ナノワイヤもしくは銀ナノロッドは波長 370 nm 付近に吸収極大 ( $\lambda_{\max}$ ) を有し、一方、反応異物である球状の銀ナノ粒子のプラズモン吸収帯は、400 nm から 500 nm 付近に吸収帯を有することから、反応液の吸収スペクトルにて銀ナノワイヤの収率の良し悪しを判断することができる。

[0112] 反応温度 150℃の場合 (実施例 2-1、図 1 (a)) は 370 nm の吸収ピークが 400 ~ 500 nm 吸収ピークと比べ相対的に弱いのに、反応温度を上げると (反応温度 165℃ (実施例 2-3)、反応温度 170℃ (実施例 2-4)、図 1 (b))、400 ~ 500 nm の吸収ピークが減少し、370 nm のピーク強度が強くなることから、反応温度が高いと銀ナノワイヤの生成収率が増加する傾向にあることが確認された。

[0113] 一方、表 1 に示すように、反応温度が低いとワイヤ径が小さくなる傾向にあることが確認された。

[0114]

[表1]

	製造条件					銀ナノワイヤ		
	反応温度	A g / B r 増加率 [min <sup>-1</sup> ]	混合溶液の 銀イオン濃度 [mmol/kg]	混合溶液の 塩化物イオン 濃度 [質量ppm]	双五角錘/ 双五角錘柱の 臭化銀結晶	ワイヤ平均径 (標準偏差)	ワイヤ平均長 (標準偏差)	吸収評価値
実施例 2-1	150℃	2.87	1.44	1.5以下	形成	13.8nm (σ=1.6nm)	16.1μm (σ=9.0μm)	0.809
実施例 2-2	155℃	2.87	1.44	1.5以下	形成	13.0nm (σ=1.5nm)	11.5μm (σ=5.2μm)	0.581
実施例 1	160℃	2.87	1.44	1.5以下	形成	13.7nm (σ=1.5nm)	10.5μm (σ=4.0μm)	0.558
実施例 2-3	165℃	2.87	1.28	1.5以下	形成	15.1nm (σ=2.0nm)	11.7μm (σ=4.8μm)	0.414
実施例 2-4	170℃	2.87	0.58	1.5以下	形成	16.1nm (σ=3.1nm)	11.1μm (σ=4.4μm)	0.337

## [0115] [実施例3-1~3-4]

実施例3-1では、反応温度を150℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。(すなわち、実施例3-1として、上記実施例2-1を引用する。)

実施例3-2では、滴下時間を740分に変更し、かつ反応温度を150℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

## [0116] 実施例3-3として、上記実施例1を引用する。

実施例3-4では、滴下時間を740分に変更したこと以外は実施例1と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

## [0117] 実施例3-1~3-4における混合溶液の銀イオン濃度等、および銀ナノワイヤの評価結果を表2に示す。

これらの評価結果から、硝酸銀溶液の滴下速度、すなわち銀イオンの投入速度を制御することで、混合溶液の銀イオン濃度を制御し、以てワイヤ径の小さい銀ナノワイヤを製造でき、かつ銀ナノワイヤの収率を制御できることがわかる。

## [0118]

[表2]

	製造条件						銀ナノワイヤ		
	反応温度	硝酸銀溶液の添加時間 [min]	Ag / Br 増加率 [ $\text{min}^{-1}$ ]	混合溶液の銀イオン濃度 [mmol/kg]	混合溶液の塩化物イオン濃度 [質量ppm]	双五角錐／双五角錐柱の臭化銀結晶	ワイヤ平均径 (標準偏差)	ワイヤ平均長 (標準偏差)	吸収評価値
実施例 3-1	150℃	516	2.87	1.44	1.5以下	形成	13.8 nm ( $\sigma=1.6$ nm)	16.1 $\mu\text{m}$ ( $\sigma=9.0$ $\mu\text{m}$ )	0.809
実施例 3-2	150℃	740	2.01	1.89	1.5以下	形成	14.8 nm ( $\sigma=1.9$ nm)	11.5 $\mu\text{m}$ ( $\sigma=5.2$ $\mu\text{m}$ )	0.863
実施例 3-3	160℃	516	2.87	1.44	1.5以下	形成	13.7 nm ( $\sigma=1.5$ nm)	10.5 $\mu\text{m}$ ( $\sigma=4.0$ $\mu\text{m}$ )	0.558
実施例 3-4	160℃	740	2.01	0.88	1.5以下	形成	15.1 nm ( $\sigma=1.9$ nm)	10.8 $\mu\text{m}$ ( $\sigma=4.8$ $\mu\text{m}$ )	0.381

## [0119] [実施例 4-1～4-5]

実施例 4-1 では、テトラブチルアンモニウムブロミドを臭化カリウム (1.2 mmol) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0120] 実施例 4-2 では、テトラブチルアンモニウムブロミドを臭化リチウム (1.2 mmol) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

実施例 4-3 では、テトラブチルアンモニウムブロミドを臭化ナトリウム (1.2 mmol) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0121] 実施例 4-4 では、テトラブチルアンモニウムブロミドをテトラエチルアンモニウムブロミド (1.2 mmol) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0122] 実施例 4-5 では、テトラブチルアンモニウムブロミドをテトラメチルアンモニウムブロミド (1.2 mmol) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0123] 実施例 4-1～4-5 における混合溶液の銀イオン濃度等、および銀ナノワイヤの評価結果を表 3 に示す。実施例 4-1～4-5 のいずれにおいても、原料に含まれ得る塩化物イオンの量から計算すると、臭化物溶液中のハロゲン化物イオン中の塩化物イオンの割合は、2.3 モル%以下であった。

[0124]

[表3]

	製造条件						銀ナノワイヤ		
	臭化物	反応温度	A g / B r 増加率 [min <sup>-1</sup> ]	混合溶液の 銀イオン濃度 [nmol/kg]	混合溶液の 臭化物イオン 濃度 [質量ppm]	双六角錐/ 双六角錐柱の 臭化銀結晶	ワイヤ平均径 (標準偏差)	ワイヤ平均長 (標準偏差)	吸収評価値
実施例 4-1	臭化カリウム	160℃	2.87	1.43	1.5以下	形成	14.3nm (σ=2.0nm)	10.8μm (σ=4.2μm)	0.570
実施例 4-2	臭化リチウム	160℃	2.87	1.41	1.5以下	形成	13.4nm (σ=1.6nm)	9.8μm (σ=3.3μm)	0.578
実施例 4-3	臭化ナトリウム	160℃	2.87	1.43	1.5以下	形成	13.5nm (σ=1.9nm)	11.2μm (σ=4.5μm)	0.556
実施例 4-4	テトラエチル アンモニウム ブロミド	160℃	2.87	1.42	1.5以下	形成	13.7nm (σ=1.2nm)	10.6μm (σ=4.2μm)	0.548
実施例 4-5	テトラメチル アンモニウム ブロミド	160℃	2.87	1.42	1.5以下	形成	13.9nm (σ=1.7nm)	8.2μm (σ=3.6μm)	0.560

[0125] 表3に示されるように、本発明においては反応液中で解離する各種ハロゲン化合物を使用することができる。

[比較例4-1~4-5]

比較例4-1では、テトラブチルアンモニウムブロミドを1.2mmolのテトラエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0126] 比較例4-2では、反応温度を150℃に変更したこと以外は比較例4-1と同様にして、銀ナノワイヤ分散液を製造した。

比較例4-3では、1.2mmolのテトラブチルアンモニウムブロミドを、合計1.2mmolのテトラエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）とテトラエチルアンモニウムブロミド（東京化成工業（株）製）との混合物（テトラエチルアンモニウムクロリド：テトラエチルアンモニウムブロミド=8：2（モル比））に変更し、反応温度を150℃に変更し、硝酸銀溶液の滴下速度をA g / ハロゲン増加率が表3に記載の値となるように変更したこと以外は実施例1と同様にして銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0127] 比較例4-4では、1.2mmolのテトラブチルアンモニウムブロミドを、合計1.2mmolのテトラエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）とテトラエチルアンモニウムブロミド（東京化成工業（株）製）との混合物（テトラエチルアンモニウムクロリド：テトラエチルアンモニウム

ウムブロミド＝8：2（モル比））に変更し、さらに反応温度を150℃に変更し、硝酸銀溶液の滴下速度をA g／ハロゲン増加率が表3に記載の値となるように変更したこと以外は実施例1と同様にして銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0128] 比較例4－5では、1.2 mmolのテトラブチルアンモニウムブロミドを、合計1.2 mmolのテトラエチルアンモニウムクロリド（東京化成工業（株）製）とテトラエチルアンモニウムブロミド（東京化成工業（株）製）との混合物（テトラエチルアンモニウムクロリド：テトラエチルアンモニウムブロミド＝8：2（モル比））に変更し、さらに反応温度を150℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして銀ナノワイヤ分散液を製造した。

[0129] 比較例4－1～4－5における混合溶液の銀イオン濃度等、混合溶液中に形成されるハロゲン化銀結晶の形状および銀ナノワイヤの評価結果を表4に示す。

比較例4－1～4－5のいずれにおいても、混合液中に双五角錐および／または双五角錐柱の形状のハロゲン化銀結晶は形成されず、また細い銀ナノワイヤを得ることができなかった。

[0130] なお、比較例4で製造された銀ナノワイヤ中の塩素量は0.22質量%、臭素量は0.99質量%であった。

[0131] [表4]

	製造条件					銀ナノワイヤ		
	ハロゲン化合物 (モル比)	反応温度	A g／ハロゲン 増加率 [min <sup>-1</sup> ]	混合溶液の 銀イオン濃度 [mmol/kg]	反応初期の 結晶	ワイヤ平均径 (標準偏差)	ワイヤ平均長 (標準偏差)	吸収評価値
比較例 4－1	テトラエチル アンモニウム クロリド	160℃	2.87	1.77	丸みをおびた 結晶	31.0 nm (σ = 2.9 nm)	11.0 μm (σ = 5.1 μm)	0.330
比較例 4－2	テトラエチル アンモニウム クロリド	150℃	2.87	1.76	丸みをおびた 結晶	29.6 nm (σ = 2.2 nm)	11.6 μm (σ = 4.6 μm)	0.324
比較例 4－3	テトラエチル アンモニウム クロリド/テトラエチル アンモニウムブロミド 8/2	150℃	11.36	3.16	キュービック の多結晶	19.8 nm (σ = 1.2 nm)	12.6 μm (σ = 5.4 μm)	0.153
比較例 4－4	テトラエチル アンモニウム クロリド/テトラエチル アンモニウムブロミド 8/2	150℃	5.68	2.78	キュービック の多結晶	20.1 nm (σ = 1.1 nm)	12.1 μm (σ = 4.3 μm)	0.170
比較例 4－5	テトラエチル アンモニウム クロリド/テトラエチル アンモニウムブロミド 8/2	150℃	2.87	1.77	キュービック の多結晶	21.9 nm (σ = 2.5 nm)	12.7 μm (σ = 6.1 μm)	0.202

[0132] [試験例1]

1. 2 mm o l のテトラブチルアンモニウムブロミドを、合計 1. 2 mm o l のテトラエチルアンモニウムクロリドとテトラエチルアンモニウムブロミドの混合物（モル比（テトラエチルアンモニウムクロリド：テトラエチルアンモニウムブロミド＝8：2））に変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を開始し、硝酸銀溶液の滴下を、反応液中で銀原子：ハロゲン原子（モル比）＝1. 1：1 になった時点で終了し、滴下終了後 30 分保持した後の溶液から 10 ml を取り出した。この溶液中の結晶を実施例 1 等と同様に分析した。結果を、実施例 1、比較例 4-1 の分析結果と共に表 5 に示す。

[0133] また、図 2 (a)、(b) および (c) に、それぞれ実施例 1、比較例 4-1 または試験例 1 で反応初期に得られた結晶の FE-SEM 画像を示す。

[0134] [表5]

表 5

	ハロゲン化合物 (モル比)	ハロゲン化銀結晶の 形状	銀ナノワイヤの 発生初期の平均径
実施例 1	テトラブチルアンモニウムブロミド	双五角錐および ／または双五角錐柱	12. 5 nm
比較例 4-1	テトラエチルアンモニウムクロリド	丸みをおびた多面体	27. 5 nm
試験例 1	テトラエチルアンモニウムクロリド ／テトラエチルアンモニウムブロミド 混合 (8:2)	キュービック	16. 8 nm

[0135] 表 5 に記載の結晶の組成については、上述方法での測定により、銀とハロゲン（塩素、臭素）の原子の存在が確認され、結晶が銀とハロゲン原子とで構成されていることが確認された。従って、銀ナノワイヤ製造の初期にはハロゲン化銀の形態で結晶が形成され、その結晶を起点として銀ナノワイヤが形成されると推測される。

[0136] 図 3 に、実施例 1 ((a) 160°C) および実施例 2-1 ((b) 150°C) における反応初期の結晶の FE-SEM 画像を示す。

試験例 1 の結果と実施例 1 などの結果から、銀ナノワイヤの細径化は、銀ナノワイヤ製造の初期に生成するハロゲン化銀の反応初期の結晶の形状に大きな影響を受けるのではないかと推測される。

[0137] [実施例 5]

(薄膜の作製)

上述したワイヤ径計測のための銀ナノワイヤの精製メタノール希釈液を調製する過程で、メタノールを純水に変更することにより、銀ナノワイヤ水分散液を調製した。銀ナノワイヤ水分散液約10gに、その固形物質量(約50mg)に相当する量の成膜用バインダー樹脂(ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業(株)製、メトローズ65SH-50)を加えよく混合し、薄膜形成用分散液を得た。COPフィルム(日本ゼオン(株)製、ZEONOR(登録商標)、10cm×25cm)の上端から1cm付近に薄膜形成用分散液約0.5mLを採取し、10番のバーコーターを用いてCOPフィルムに塗布した。塗布後、熱風循環式オーブン中100℃で2分間乾燥し、銀ナノワイヤ薄膜付きCOPフィルムを得た。銀ナノワイヤとしては、実施例2-1で製造された銀ナノワイヤ、実施例2-4で製造された銀ナノワイヤ、および従来公知の方法で製造されたワイヤ径が20~27nm程度の3種の銀ナノワイヤがそれぞれ用いられた。

[0138] (薄膜の評価)

薄膜の評価は以下のように行った。

《電気抵抗率の測定》

上記の方法で作製された銀ナノワイヤ薄膜付きCOPフィルムについて、銀ナノワイヤ薄膜の表面抵抗率( $\Omega/\square$ )を、ロレスターGP MCP-RT610型低抵抗率計(三菱化学(株)株式会社製)を用い、JIS K7194「導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験」に準拠して測定した。表面抵抗率(シート抵抗)は、いずれの銀ナノワイヤ薄膜も50 $\Omega/\square$ であった。

[0139] 《ヘイズの測定》

上記の方法で作製された銀ナノワイヤ薄膜付きCOPフィルムを、日本電色工業社製NDH4000型ヘイズメーターのサンプルホルダーに取り付け、JIS K7136に準拠してヘイズを計測した。ワイヤ平均径とヘイズ(Haze)との相関を図5に示す。ワイヤ平均径が小さくなるにつれヘイ

ズが減少することが確認された。

## 請求の範囲

- [請求項1] ハロゲン化物イオンおよび溶媒 (b) を含有し、前記ハロゲン化物イオンが塩化物イオンを実質的に含有せず、前記ハロゲン化物イオンの97.0モル%以上が臭化物イオンである原料溶液 (B) に、銀イオンおよび溶媒 (a) を含有する原料溶液 (A) を、(銀イオンの添加速度 [mol/min] に換算した原料溶液 (A) の添加速度) / (原料溶液 (B) 中のハロゲン化物イオンの量 [mol]) × 100 の値が6.0 [min<sup>-1</sup>] 以下となる期間を含むように添加することにより、得られた、塩化物イオンを実質的に含有しない混合溶液中に、銀ナノワイヤを形成させる工程を含む銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項2] 前記原料溶液 (A) の添加開始から120分間以内の前記混合溶液中の銀イオン濃度が2.5 mmol/kg以下である、請求項1に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項3] 前記溶媒 (a) および前記溶媒 (b) がいずれもポリオールであり、前記ポリオールがエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコールおよびグリセリンから選ばれる少なくとも一種である、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] 前記原料溶液 (A) および/または前記原料溶液 (B) がN-ビニルピロリドンに由来する構造単位を含む重合体を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項5] 前記銀イオンが前記溶媒 (a) 中で銀化合物から解離したものである請求項1～4のいずれか一項に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項6] 前記銀化合物が硝酸銀、ヘキサフルオロホスフェート銀、硼弗化銀、炭酸銀、硫酸銀、酢酸銀およびトリフルオロ酢酸銀からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項5に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項7] 前記ハロゲン化物イオンが前記溶媒 (b) 中でハロゲン化物から解離したものである請求項1～6のいずれか一項に記載の銀ナノワイヤ

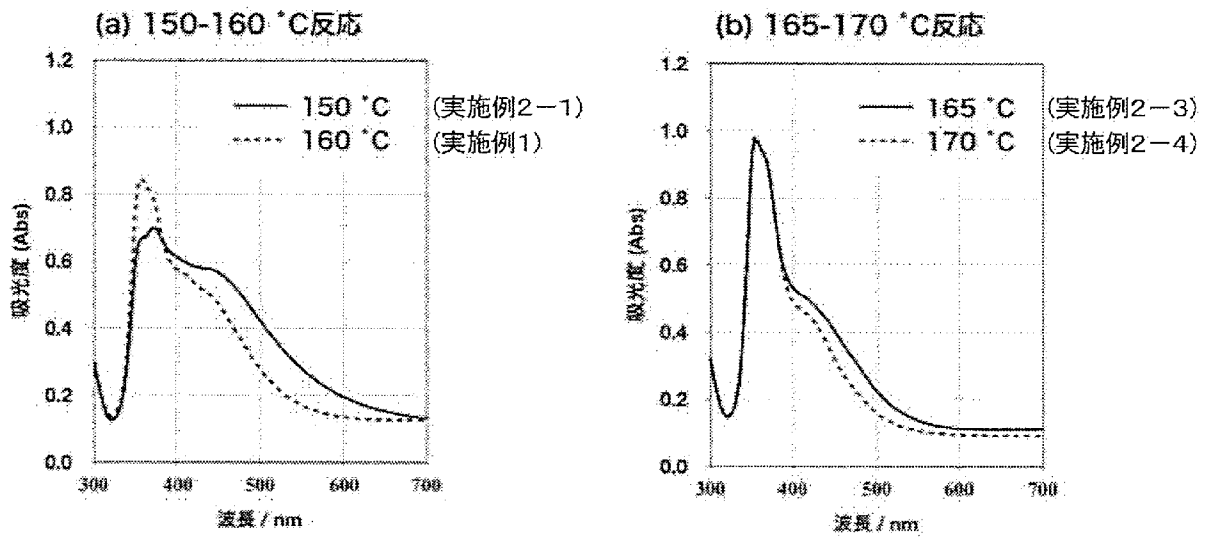
の製造方法。

[請求項8] 前記ハロゲン化物が第四級アンモニウムハロゲン化物および金属ハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項7に記載の銀ナノワイヤの製造方法。

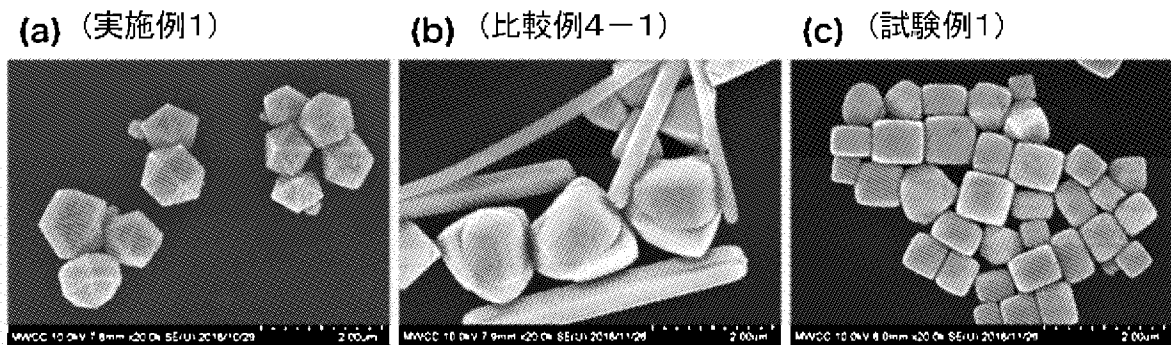
[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の方法により製造される銀ナノワイヤ。

[請求項10] 請求項9に記載の銀ナノワイヤを含み、JIS K7136に準拠して測定されるヘイズが0.3%以下である薄膜。

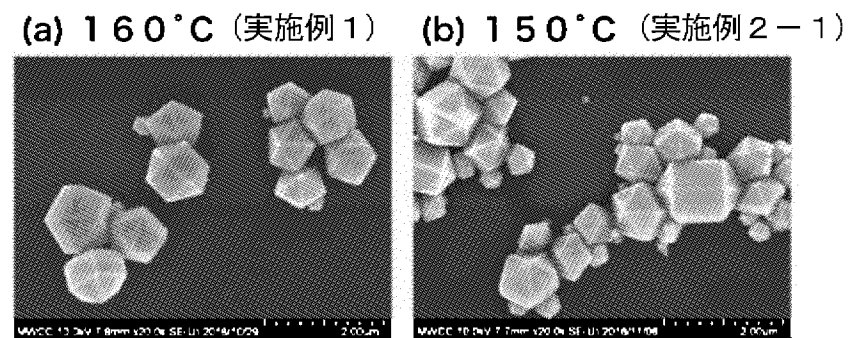
[図1]



[図2]

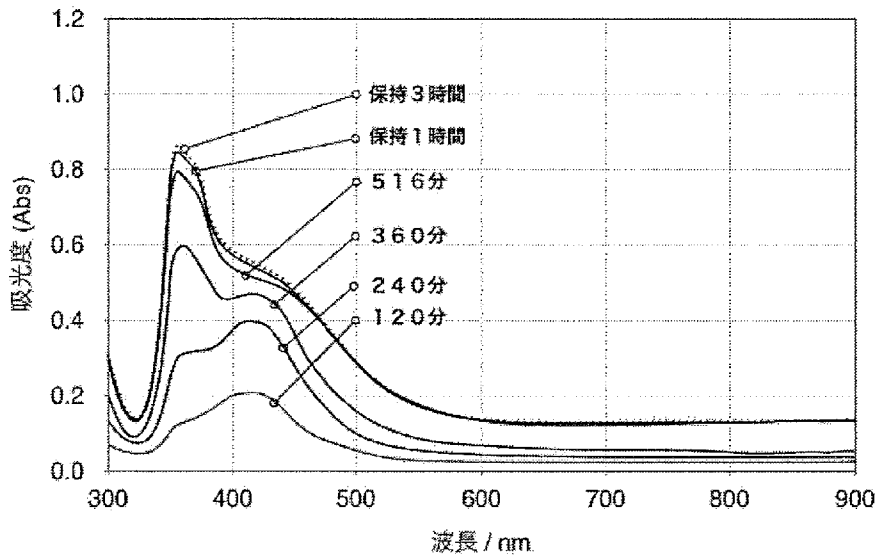


[図3]

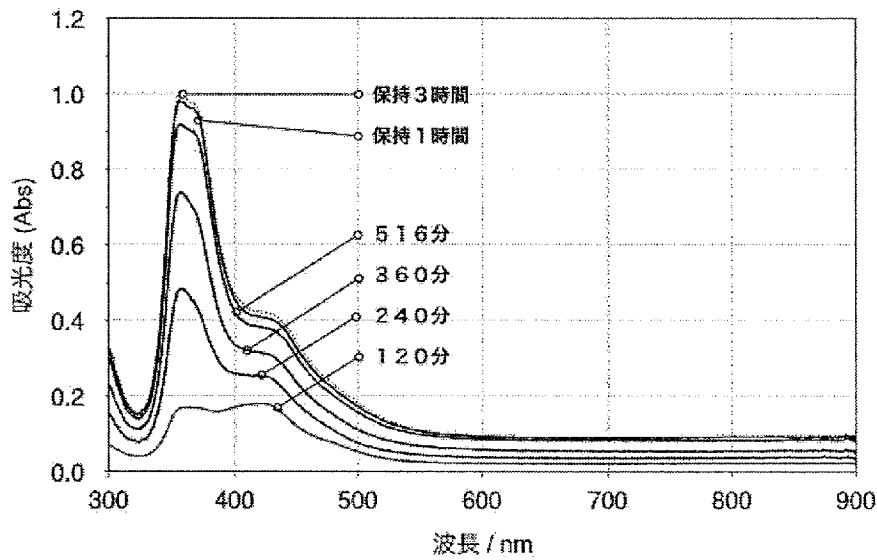


[図4]

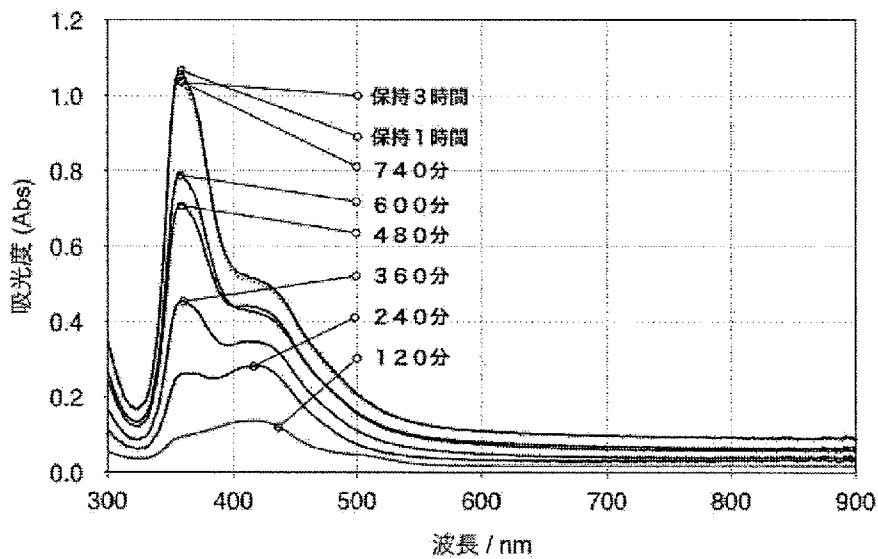
(a) 実施例 1



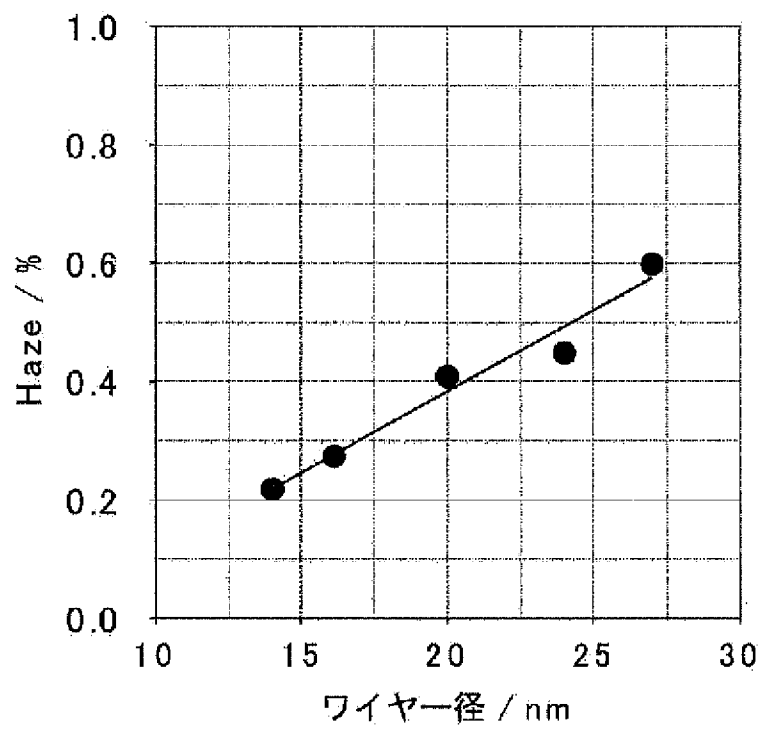
(b) 実施例 2 - 4



(c) 実施例 3 - 4



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/024656

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. B22F9/24(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, B82Y99/00(2011.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i  
 FI: B22F9/24E, B22F1/00K, H01B5/14A, H01B13/00501Z, H01B5/00H, B82Y30/00, B82Y99/00, B82Y40/00

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. B22F1/00, B22F9/24, B82Y30/00, B82Y40/00, B82Y99/00, 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	US 2016/0082418 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 24 March 2016 (2016-03-24)	1-10
A	US 2016/0114395 A1 (KOOKMIN UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION) 28 April 2016 (2016-04-28)	1-10



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

“I” 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 August 2021

Date of mailing of the international search report  
 14 September 2021

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**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/024656

US 2016/0082418 A1 24 March 2016

US 2018/0050324 A1

US 2016/0114395 A1 28 April 2016

(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B22F 9/24(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B82Y 99/00(2011.01)i;                  H01B 5/00(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i                  FI: B22F9/24 E; B22F1/00 K; H01B5/14 A; H01B13/00 501Z; H01B5/00 H; B82Y30/00; B82Y99/00; B82Y40/00</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B22F1/00; B22F9/24; B82Y30/00; B82Y40/00; B82Y99/00; H01B5/00; H01B5/14; H01B13/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 2016/0082418 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 24.03.2016 (2016 - 03 - 24)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016/0114395 A1 (KOOKMIN UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION) 28.04.2016 (2016 - 04 - 28)</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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	US 2016/0082418 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 24.03.2016 (2016 - 03 - 24)	1-10	A	US 2016/0114395 A1 (KOOKMIN UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION) 28.04.2016 (2016 - 04 - 28)	1-10			
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	US 2016/0082418 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 24.03.2016 (2016 - 03 - 24)	1-10												
A	US 2016/0114395 A1 (KOOKMIN UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION) 28.04.2016 (2016 - 04 - 28)	1-10												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>30.08.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.09.2021</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)                  〒100-8915                  日本国                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>瀧口 博史 4E 3032</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>													

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/024656

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2016/0082418 A1	24.03.2016	US 2018/0050324 A1	
US 2016/0114395 A1	28.04.2016	(ファミリーなし)	