

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5611220号  
(P5611220)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl. F I  
**B 2 2 F 9/24 (2006. 01)** B 2 2 F 9/24 E  
**B 8 2 Y 40/00 (2011. 01)** B 8 2 Y 40/00

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2011-536260 (P2011-536260)	(73) 特許権者	508137992
(86) (22) 出願日	平成21年11月17日 (2009. 11. 17)		スー・クワンスック
(65) 公表番号	特表2012-509396 (P2012-509396A)		大韓民国 463-810 キョンギード
(43) 公表日	平成24年4月19日 (2012. 4. 19)		ソンナムーシ ブンダンーグ クミード
(86) 国際出願番号	PCT/KR2009/006767		ン 118 シナンーシネハウス 402
(87) 国際公開番号	W02010/058941		-203
(87) 国際公開日	平成22年5月27日 (2010. 5. 27)	(74) 代理人	100103207
審査請求日	平成24年7月4日 (2012. 7. 4)		弁理士 尾崎 隆弘
(31) 優先権主張番号	10-2008-0114906	(72) 発明者	スー・クワンスック
(32) 優先日	平成20年11月18日 (2008. 11. 18)		大韓民国 463-810 キョンギード
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ソンナムーシ ブンダンーグ クミード
			ン 118 シナンーシネハウス 40
			2-203

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性液体を用いた金属ナノワイヤの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

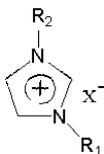
【請求項 1】

金属ナノワイヤの製造方法において、

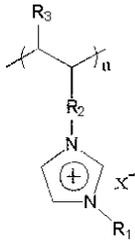
イオン性液体の存在下で金属塩および還元溶媒を混合し反応させることにより、ポリオール還元反応によって生成される金属元素がイオン性液体との相互作用によりナノワイヤの形状に製造され、

上記イオン性液体は、イミダゾリウム基を含む有機陽イオン及び有機陰イオンから構成された化合物であって、下記一般式(1)で表される単量体形態又は下記一般式(2)で表される高分子形態であり、

【化 1】



## 【化 2】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、同一でも異なっても良く、各々水素又は炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を示し、ヘテロ原子を含有することができる。また、 $X^-$  はイオン性液体の陰イオンを示す。)

10

上記単量体形態のイオン性液体の陽イオンとしては、1,3-ジメチルイミダゾリウム、1,3-ジエチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム、1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムを含み、

上記単量体形態の上記イオン性液体の陰イオンはメチル硫酸であり、

上記高分子形態のイオン性液体の陽イオンとしては、

ポリ(1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-アリル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-アルキルイミダゾリウム)を含み、

20

上記高分子形態のイオン性液体の陰イオンはメチル硫酸であり、

上記金属ナノワイヤの直径対長さの比が最小 50 以上であることを特徴とする金属ナノワイヤの製造方法。

## 【請求項 2】

上記金属塩は、金属陽イオンおよび有機又は無機陰イオンからなるものであって、 $AgNO_3$ 、 $Ag(CH_3COO)_2$ 、 $AgClO_4$ 、 $Au(ClO_4)_3$ 、 $PdCl_2$ 、 $PtCl_2$  を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノワイヤの製造方法。

## 【請求項 3】

還元溶媒は、分子内にヒドロキシ基を少なくとも 2 つ以上を有するジオール、ポリオール又はグリコールなどの溶媒であって、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、グリセリン、グリセロールを含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の金属ナノワイヤの製造方法。

30

## 【請求項 4】

メチル-β-シクロデキストリン(methyl-β-cyclodextrin)、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルピロリドン、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ポリスチレンスルホン酸(PSSA)、ポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム)(PSSNa)、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)を含む分散剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のうちいずれか 1 項に記載の金属ナノワイヤの製造方法。

## 【請求項 5】

金属塩、イオン性液体および還元溶媒の混合比率は、還元溶媒に対し金属塩 0.01 ~ 1 モル濃度およびイオン性液体(高分子形態のイオン性液体の場合には繰り返し単位基準に) 0.01 ~ 1 モル濃度であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のうちいずれか 1 項に記載の金属ナノワイヤの製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ナノサイズの金属ワイヤの製造方法に関し、特に、金属塩を前駆体とするポリオール還元反応において、イオン性液体を用いることにより、直径対長さの比が最小 50 以上の金属ナノワイヤを均一に製造する方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、平板ディスプレイ、タッチパネル、太陽光電池などの分野において透明電極に対する需要が増大している。現在、最も多く用いられている透明電極材料としてはインジウムスズ酸化物(Indium tin oxide、ITO)のような真空蒸着金属酸化物が広く使用されているが、このような金属酸化物は、高い電気伝導度を有するために高い温度での後処理工程を必要とするので、耐熱性の比較的低いプラスチック基板に適用し難いという欠点がある。また、低温蒸着工程によってプラスチック基板に金属酸化物膜を形成したとしても、反りやその他の物理的な変形により金属酸化物膜にクラックが発生し易いという問題が生じ、真空蒸着方式は製造コストが高いため、これを代替できる透明電極材料についての多くの研究が行われている。

10

## 【0003】

このための方法として、銀をはじめとする金属をナノ構造体に製造し溶液に分散してプラスチックフィルムに塗布することにより、高い電気伝導度および光学的透明度を有する透明導電膜を形成する方法が提案できる。このために必要な物性としては、金属ナノ構造体の量産のために、溶液を基盤にして容易に製造できる方法が必要であり、効果的な伝導ネットワークを形成するために、金属ナノ構造体の形態が直径対長さの比が高いワイヤの形態であるものが望ましい。最近、金属塩前駆体をポリビニルピロリドンの存在下でエチレングリコールをはじめとするポリオールを還元剤として使用することにより、金属ナノワイヤを製造する技術が報告されている(Chem. Mater. 14, 4736~4745)。上記の技術は、金属ナノ構造体を「ポリオールの還元方法」という反応によって溶液を基盤にして金属ナノ構造体を比較的容易に製造できるという利点がある。しかしながら、このような方法で製造される金属ナノ構造体は、ナノワイヤの形状を有するもの、ナノワイヤだけでなくナノ粒子の形状を有する構造体が混在されている場合が多く、反応条件に応じてナノ構造体の形態が再現性よく製造され難いという欠点がある。

20

## 【0004】

そのために、金属ナノ構造体の製造において、最終の生成物はナノワイヤの形状に均一且つ再現性よく製造できる方法が必要である。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0005】

本発明の目的は、金属塩を前駆体とするポリオール還元反応において、直径対長さの比が最小50以上の金属ナノワイヤを均一且つ再現性よく製造する方法を提供することにある。本発明が解決しようとする課題は、以上言及した課題に制限されず、言及していない別の課題は下記の記載から当業者が明確に理解できるであろう。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記の目的を達成するために、本発明では金属塩を前駆体とするポリオール還元反応においてイオン性液体を使用する方法を用いた。

## 【0007】

40

本発明は、イオン性液体の存在下で金属塩および還元溶媒を混合し反応させることにより、ポリオール還元反応によって生成される金属元素がイオン性液体との相互作用によりナノワイヤの形状に製造されることを特徴とする。

## 【0008】

上記金属塩は、金属陽イオンおよび有機又は無機陰イオンからなるものであって、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{AgClO}_4$ 、 $\text{Au}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{PtCl}_2$ 等がある。上記金属塩は、還元反応により銀、金、パラジウム、白金(platinum)等の金属元素に変換される。

## 【0009】

上記還元溶媒は、金属塩を溶解させることができる極性溶媒であって、分子内にヒドロ

50

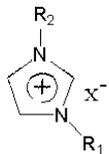
キシ基を少なくとも2つ以上有するジオール、ポリオール又はグリコールなどの溶媒を言う。具体的な例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、グリセリン、グリセロールなどがある。上記ポリオール還元溶媒は金属塩の還元反応を誘導して金属元素を生成するような役割をする。

## 【0010】

上記イオン性液体は、イミダゾリウム基を含む有機陽イオン及び有機又は無機陰イオンから構成された化合物であって、下記一般式(1)で表される単量体形態又は下記一般式(2)で表される高分子形態であることを特徴とする。

## 【0011】

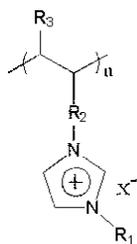
## 【化1】



10

## 【0012】

## 【化2】



20

式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、同一でも異なっても良く、各々水素又は炭素数1~16の炭化水素基を示し、ヘテロ原子を含有することができる。また、 $X^-$  はイオン性液体の陰イオンを示す。

## 【0013】

上記一般式(1)で表される単量体形態のイオン性液体陽イオンの具体的な例としては、1,3-ジメチルイミダゾリウム、1,3-ジエチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム、1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムなどがあり、上記一般式(2)で表される高分子形態のイオン性液体陽イオンの具体的な例としては、ポリ(1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-アリル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-アルキルイミダゾリウム)などがある。上記一般式(1)又は(2)のイオン性液体陰イオンとしては、イオン性液体であれば特に限定されないが、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ 、 $I^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_3F_7COO^-$ 、 $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ などが挙げられる。

30

40

## 【0014】

上記イオン性液体は、陽イオンおよび陰イオンの組合せに応じて様々な物理的、化学的特性を有するイオン性液体の構成が可能であるが、望ましくは、金属塩および還元溶媒との相溶性が高いものを選択することが、ワイヤ形状の金属ナノ構造体を製造するのに有利である。上記イオン性液体は、金属塩がポリオール還元反応によって金属元素に変換される時、金属イオン又は金属元素と化学的に相互作用をすることにより、金属元素の一次的な成長を助ける役割をし、最終的に均一な形状を有する金属ナノワイヤが製造されるようにする。

## 【0015】

50

本発明の金属ナノワイヤの具体的な製造方法は次の通りである。まず、上記の金属塩、還元溶媒およびイオン性液体を適宜比率で混合して常温で一定時間攪拌する。均一に混合されたら上記混合物の反応温度を150~200程度に上げて反応を持続させることにより、金属ナノワイヤが製造される。これにより、製造された金属ナノ構造体は、ナノ粒子の形状は殆どなく、平均直径が0.01~0.1ミクロン、平均長さが5~100ミクロンのナノワイヤ形状を有する。上記の過程でナノワイヤの形状を有するためには、各成分の混合比率を適切に調節することが必要であるが、これは、還元溶媒に対し金属塩0.01~1モル濃度およびイオン性液体(高分子形態のイオン性液体の場合には繰り返し単位基準に)0.01~1モル濃度を維持することが望ましい。

【0016】

10

本発明の金属ナノワイヤの製造方法において、金属塩、還元溶媒およびイオン性液体以外に、さらに4級アンモニウム塩のようなイオン性添加剤を混合して製造することも可能である。

【0017】

なお、製造されたナノワイヤが束形状にかたまり合うことを防止し、ナノワイヤの直径を小さくするための方法として分散剤をさらに添加することができる。上記分散剤としては制限がないが、Triton X-100、Triton X-200、BASF社製のP123、F127、F68、L64およびメチル-β-シクロデキストリン(methyl-β-cyclodextrin)、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルピロリドン、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ポリスチレンスルホン酸(PSSA)、ポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム)(PSSNa)、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)等を2つ以上混合もしくは単独で金属塩の重量に対し0.1~100%の重量比で添加することができる。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明により、金属塩を前駆体とするポリオール還元反応において、直径対長さの比が最小50以上の金属ナノワイヤを均一且つ再現性よく製造できるので、少ない含有量でも効果的な伝導ネットワークを形成でき、透明電極用材料として使用するのに適する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

30

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例は、本発明を説明するための例示であり、本発明を限定するものではない。

【実施例1】

【0020】

丸底フラスコに、AgNO<sub>3</sub>をエチレングリコールに0.1モル濃度で溶かした溶液50mlと、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメチル硫酸(1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate)をエチレングリコールに0.15モル濃度で溶かした溶液50mlとを混合した。上記混合溶液は、160で60分間攪拌しながら反応させ、その後、再度温度を常温に冷却した。上記溶液を1ミクロンの気孔を有したフィルタでろ過した後、電子走査顕微鏡で観察した結果、ナノワイヤが形成されたことを確認した。ナノワイヤの直径は約120nm、長さは約7ミクロンであった。

40

【実施例2】

【0021】

丸底フラスコに、AgNO<sub>3</sub>を1,3-プロピレングリコールに0.2モル濃度で溶かした溶液10mlと、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチル硫酸を1,3-プロピレングリコールに0.3モル濃度で溶かした溶液10mlとを混合した。上記混合溶液は、100の温度で約30分間攪拌して反応させ、その後、温度を常温に冷却した。上記溶液を1ミクロンの気孔を有したフィルタでろ過した後、電子走査顕微鏡で観察した結果、直径が約80nm、長さが約10ミクロンのナノワイヤが形成されたことを確認した。

50

**【実施例 3】****【0022】**

丸底フラスコに、 $\text{AgNO}_3$  を 1,2-プロピレングリコールに 0.2 モル濃度で溶かした溶液 10 ml と、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチル硫酸を 1,3-プロピレングリコールに 0.3 モル濃度で溶かした溶液 10 ml とを混合した後、添加した  $\text{AgNO}_3$  の重量に対しドデシル硫酸ナトリウムを 1 重量% 添加した。上記混合溶液は、100 の温度で約 30 分間攪拌して反応させ、その後、温度を常温に冷却した。上記溶液を 1 ミクロンの気孔を有したフィルタでろ過した後、電子走査顕微鏡で観察した結果、直径が約 40 nm、長さが約 10 ミクロンのナノワイヤが形成されたことを確認した。

**【産業上の利用可能性】**

10

**【0023】**

本発明により製造された金属ワイヤは、平板ディスプレイ、タッチパネル、太陽光電池などの分野において透明電極材料として用いることができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 キム・ジョンエウン

大韓民国 158-758 ソウル ヤンチュン-ク モク3-ドン ロッテキャッスルウィナー  
アパートメント 108-104

(72)発明者 キム・タエヨウン

大韓民国 138-905 ソウル ソンパ-ク ゲオエオ2-ドン ダンジ 5 ゲオエオ ア  
パートメント 501-201

(72)発明者 キム・ウォンジュン

大韓民国 143-130 ソウル ガンジン-ク ファヤン-ドン 34-35

審査官 米田 健志

(56)参考文献 特開2008-179836(JP,A)

Yong Wang et al., "Synthesis of CoPt Nanorods in Ionic Liquids", Journal of American C  
hemical Society, 米国, American Chemical Society, 2005年 3月24日, Vol.127 No.1  
5(2005), pp.5316-5317

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 9/00~9/30