



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0005969  
 (43) 공개일자 2014년01월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C30B 29/60* (2006.01) *C30B 7/14* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7021495
- (22) 출원일자(국제) 2012년01월12일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년08월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/021028
- (87) 국제공개번호 WO 2012/112239  
 국제공개일자 2012년08월23일
- (30) 우선권주장  
 13/347,986 2012년01월11일 미국(US)  
 61/442,874 2011년02월15일 미국(US)

- (71) 출원인  
 케어스트림 헬스 인코포레이티드  
 미국 뉴욕주 14608 로체스터 베로나 스트리트 150
- (72) 발명자  
 램스덴 윌라임 디  
 미국 뉴욕주 14608 로체스터 베로나 스트리트 150  
 패턴트 리갈 스태프 내  
 올맨 리차드 알  
 미국 뉴욕주 14608 로체스터 베로나 스트리트 150  
 패턴트 리갈 스태프 내  
 런치 도린 씨  
 미국 뉴욕주 14608 로체스터 베로나 스트리트 150  
 패턴트 리갈 스태프 내
- (74) 대리인  
 제일특허법인

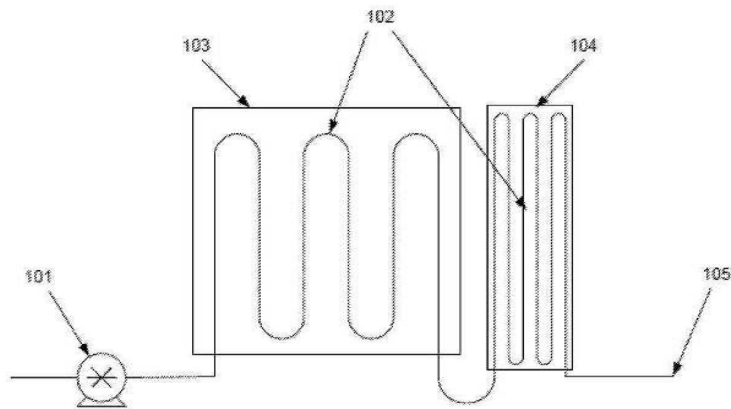
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **나노와이어 제조 방법, 조성물 및 물품**

**(57) 요약**

본원은 관형 연속 흐름 반응기를 사용하는 금속 나노와이어의 제조 방법 및 이의 제품을 기재하고 청구한다. 이러한 방법은 응집 없이 더 우수한 나노와이어 균일성을 제공할 수 있다. 이러한 나노와이어는 전자 용도에 유용하다.

**대표도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

적어도 1종의 환원성 금속 이온을 포함하는 적어도 1종의 제1 조성물을, 적어도 1개의 관형 반응기를 포함하는 적어도 1개의 연속 흐름 반응기의 내용물에 공급하는 단계;

상기 적어도 1종의 환원성 금속 이온을 적어도 1종의 금속 나노와이어로 환원시키는 단계; 및

상기 적어도 1종의 금속 나노와이어를 포함하는 적어도 1종의 제2 조성물을 상기 적어도 1개의 연속 흐름 반응기의 내용물로부터 회수하는 단계

를 포함하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 제2 조성물의 회수 단계의 적어도 몇몇은 상기 적어도 1종의 제1 조성물의 공급 단계의 적어도 몇몇 이전에 일어나는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 제2 조성물의 회수 단계의 적어도 몇몇은 상기 적어도 1종의 제1 조성물의 공급 단계의 적어도 몇몇과 동시에 일어나는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 적어도 1개의 연속 흐름 반응기는 본질적으로 적어도 1개의 관형 반응기로 이루어진 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 조성물은 적어도 1종의 폴리올, 및 보호제, 극성 중합체 또는 극성 공중합체 중 적어도 1종을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온은 적어도 1종의 주화 금속 이온, IUPAC 11족으로부터의 적어도 1종의 이온 또는 적어도 1종의 은 이온을 포함하는 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 환원은 IUPAC 8족으로부터의 적어도 1종의 이온 또는 원자, IUPAC 14족으로부터의 적어도 1종의 이온 또는 원자, 적어도 1종의 철 이온 또는 원자, 또는 적어도 1종의 주석 이온 또는 원자를 포함하는 적어도 1종의 제2 이온 또는 원자의 존재 하에 수행되는 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 환원은 적어도 1종의 할라이드 이온의 존재 하에 수행되는 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 금속 나노와이어는 약 10 $\mu$ m 이상의 길이를 포함하는 방법.

### 청구항 10

제1항의 방법에 따라 제조된 금속 나노와이어.

## 명세서

## 기술분야

[0001] 본 발명은 나노와이어의 제조 방법, 이를 위한 조성물 및 이로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 본원은 발명의 명칭이 "나노와이어 제조 방법, 조성물 및 물품"인 2011년 2월 15일자 출원된 미국 가출원 제 61/442,874호를 우선권으로 주장하며, 그의 전문을 본원에 참고로 인용한다.

**배경 기술**

[0004] 은 나노와이어(AgNW)는 짧은 2개소 치수(두께 치수)가 300nm 미만이고, 제3 치수(길이 치수)가 1 마이크로 초과, 바람직하게는 10 마이크로 초과이고, 종횡비(2개소 두께 치수 중 더 긴 두께 치수에 대한 길이 치수의 비)가 5 초과인 금속의 독특하고 유용한 와이어와 같은 형태이다. 이는 다른 가능한 용도 중에서 전자 장치에서의 전도체로서 또는 광학 장치에서의 요소로서 조사되고 있다.

[0005] AgNW의 제조를 위한 여러 절차가 제시되었다. 예를 들면, 샤(Y. Xia) 등의 문헌[*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60](전문이 본원에 참조로 포함됨)을 참조한다. 이는 은 염이 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 존재 하에 폴리올(통상적으로 에틸렌 글라이콜(EG)) 중에 가열되어, EG 중의 AgNW 현탁액을 생성시키고, 이로부터 와이어가 원하는 바대로 분리되고/되거나 정제될 수 있는 "폴리올" 공정을 포함한다.

[0006] 메이어 등의 문헌[Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, *Nano Letters*, 2003, 3(7), 955-960](전문이 본원에 참조로 포함됨)은 AgNW가 은 금속의 다결 쌍 입자(MTP; multiply-twinned particle)의 성장의 결과라는 것을 제안하였다. 실버트(P.-Y. Silvert) 등의 문헌[*J. Mater. Chem.*, 1996, 6(4), 573-577]; 및 [*J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 293-299](둘 다 전문이 본원에 참조로 포함됨)은 PVP의 존재 하의 EG 중의 콜로이드 은 분산액의 형성을 기재하였다. 첸(Chen) 등의 문헌[*Nanotechnology*, 2006, 17, 466-74](전문이 본원에 참조로 포함됨)은 형태학에 미치는 시드 농도의 변화의 효과를 기재하였다.

[0007] 미국 특허 공개 제2010/0242679호 및 일본 특허 공개 제2010-255037호는 연속 흐름 교반식 탱크 반응기를 사용하는 AgNW 합성을 기재하고 있다.

[0008] 본 출원인은 좁은 나노와이어 길이 분포를 갖는 고종횡비 AgNW를 제조하기 위해 연속 흐름 관형 반응기를 사용할 수 있다는 것을 발견하였다. 이러한 관형 반응기는 과도한 교반을 이용하지 않고도 온도 및 반응 시간의 정확한 제어가 가능하게 하여, 생성물 균일성을 개선할 수 있다.

**발명의 내용**

[0009] 본 발명의 적어도 제1 실시형태는 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온을 포함하는 적어도 1종의 제1 조성물을, 적어도 1개의 관형 반응기를 포함하는 적어도 1개의 연속 흐름 반응기의 내용물에 공급하는 단계; 상기 적어도 1종의 환원성 금속 이온을 적어도 1종의 금속 나노와이어로 환원시키는 단계; 및 상기 적어도 1종의 금속 나노와이어를 포함하는 적어도 1종의 제2 조성물을 상기 적어도 1개의 연속 흐름 반응기의 내용물로부터 회수하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 적어도 몇몇 실시형태에서, 상기 적어도 1종의 제2 조성물의 회수 단계의 적어도 몇몇은 상기 적어도 1종의 제1 조성물의 공급 단계의 적어도 몇몇이 전에 일어나거나, 상기 적어도 1종의 제1 조성물의 공급 단계의 적어도 몇몇과 동시에 일어나거나, 또는 둘 다 일어난다. 몇몇 경우에, 상기 관형 반응기의 내용물은 회전 교반기에 의해 혼합되지 않는다. 상기 적어도 1개의 연속 흐름 반응기는 임의로 본질적으로 적어도 1개의 관형 반응기로 이루어질 수 있다.

[0010] 적어도 몇몇 실시형태에서, 상기 적어도 1종의 제1 조성물은 적어도 1종의 폴리올 및 보호제, 극성 중합체 또는 극성 공중합체 중 적어도 1종을 추가로 포함한다. 몇몇 경우에, 1개 이상의 연속 반응기로 공급되는 모든 성분은 예를 들면 합해져 단일 공급물 조성물을 형성할 수 있다.

[0011] 몇몇 경우에, 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온은 적어도 1종의 주화 금속 이온, IUPAC 11족으로부터의 적어도 1종의 이온 또는 적어도 1종의 은 이온을 포함할 수 있다. 적어도 몇몇 실시형태에서, IUPAC 8족으로부터의 적어도 1종의 이온 또는 원자, IUPAC 14족으로부터의 적어도 1종의 이온 또는 원자, 적어도 1종의 철 이온 또는 원자, 또는 적어도 1종의 주석 이온 또는 원자를 포함하는 적어도 1종의 제2 이온 또는 원자의 존재 하에 환원을 수행할 수 있다. 몇몇 경우에, 예를 들면, 브로마이드 이온, 클로라이드 이온 또는 아이오다이드 이온과 같은 할라이드 이온의 존재 하에 환원을 수행할 수 있거나, 몇몇 경우에, 클로라이드 이온의 존재 하에 환원을 수행할 수 있다.

- [0012] 적어도 몇몇 실시형태는 이러한 방법에 따라 제조된 금속 나노와이어를 제공한다. 이러한 방법에 따라 제조된 금속 나노와이어는 예를 들면 약 10 $\mu$ m 이상 또는 약 10 $\mu$ m 내지 약 50 $\mu$ m, 또는 약 20 $\mu$ m의 길이를 포함할 수 있다.
- [0013] 적어도 몇몇 다른 실시형태는 이러한 적어도 1종의 나노와이어를 포함하는 하나 이상의 물품을 제공한다. 이러한 물품은 예를 들면 전자 장치, 투명 전도성 필름 등을 포함할 수 있다.
- [0014] 적어도 제2 실시형태는 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온을 포함하는 적어도 1종의 제1 조성물을 제공하는 단계 및 적어도 1종의 제1 보호제 및 적어도 1종의 제1 용매의 존재 하에 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온을 적어도 1종의 제1 금속으로 환원시키는 단계로서, 적어도 1개의 관형 반응기를 포함하는 1개 이상의 제1 연속 흐름 반응기에서 환원을 수행하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 적어도 몇몇 실시형태에서, 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온은 적어도 1종의 주화 금속 이온 또는 IUPAC 11족으로부터의 적어도 1종의 이온 또는 적어도 1종의 은 이온을 포함한다. 몇몇 경우에, 상기 적어도 1종의 제1 화합물은 질산염을 포함한다. 적어도 몇몇 실시형태에서, 예를 들면 철 또는 철 이온과 같은 IUPAC 8족으로부터의 적어도 1종의 원소의 존재 하에 또는 예를 들면 주석 또는 주석 이온과 같은 IUPAC 14족으로부터의 적어도 1종의 원소의 존재 하에 또는 예를 들면 적어도 1종의 금속 염화물과 같은 적어도 1종의 금속염의 존재 하에 환원을 수행할 수 있다. 적어도 몇몇 실시형태에서, 상기 적어도 1종의 제1 보호제는 1종 이상의 계면활성제, 1종 이상의 산 또는 1종 이상의 극성 용매 중 적어도 1종을 포함하거나, 예를 들면 폴리비닐피롤리디논을 포함할 수 있다. 적어도 몇몇 경우에, 상기 적어도 1종의 제1 용매는 적어도 1종의 폴리올, 예를 들면 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 글라이세롤 중 1종 이상, 1종 이상의 당 또는 1종 이상의 탄수화물을 포함한다. 적어도 몇몇 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온의 몰에 대한 상기 적어도 1종의 제2 금속 또는 금속 이온의 전체 몰의 비가 약 0.0001 내지 약 0.1이다. 예를 들면 약 80 $^{\circ}$ C 내지 약 190 $^{\circ}$ C와 같은 하나 이상의 온도에서 환원을 수행할 수 있다. 적어도 몇몇 실시형태에서, 상기 제2 조성물은 적어도 1종의 주화 금속 또는 주화 금속 이온, 또는 예를 들면 은 또는 은 이온과 같은 IUPAC 11족으로부터의 적어도 1종의 원소를 포함한다.
- [0015] 적어도 몇몇 실시형태는 시드 입자(seed particle)를 포함하는 적어도 1종의 제2 조성물의 존재 하에 환원을 수행하는 방법을 제공한다. 상기 적어도 1종의 제2 조성물은 적어도 1종의 주화 금속 또는 주화 금속 이온, 또는 예를 들면 은 또는 은 이온과 같은 IUPAC 11족으로부터의 적어도 1종의 원소를 포함할 수 있다. 적어도 몇몇 실시형태에서, 시드 입자는 적어도 1종의 제3 금속 이온을 제공하는 단계 및 상기 적어도 1종의 제3 금속 이온을 적어도 1종의 제2 보호제 및 적어도 1종의 제2 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된다. 예를 들면 적어도 1개의 관형 반응기를 포함할 수 있는 1개 이상의 제2 연속 흐름 반응기에서 이러한 방법을 예를 들면 수행할 수 있다.
- [0016] 다른 실시형태는 이러한 방법 중 어느 하나에 의해 형성된 제1 금속 제품을 제공한다. 이러한 제품은 예를 들면 나노와이어, 나노큐브(nanocube), 나노봉(nanorod), 나노각뿔(nonopyramid) 또는 나노관 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이러한 나노와이어는 약 30 내지 약 150 nm, 또는 약 30 내지 약 110 nm, 또는 약 80 내지 약 100 nm의 평균 직경을 가질 수 있다. 몇몇 실시형태는 이러한 적어도 1종의 나노와이어를 포함하는 하나 이상의 물품을 제공한다. 이러한 물품은 예를 들면 전자 장치, 투명 전도성 필름 등을 포함할 수 있다.
- [0017] 하기 도면의 간단한 설명, 도면, 상세한 설명, 예시적인 실시형태, 실시예 및 특허청구범위로부터 이 실시형태 및 다른 변형 및 변경을 더 잘 이해할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 연속 흐름 관형 반응기를 갖는 반응 시스템의 실시형태를 보여준다.
- 도 2는 2개의 연속 흐름 관형 반응기 단 및 단간 공급 지점을 갖는 반응 시스템의 실시형태를 보여준다.
- 도 3은 실시예 1의 생성물 현탁액의 현미경사진을 보여준다.
- 도 4는 실시예 2의 생성물 현탁액의 현미경사진을 보여준다.
- 도 5는 반응 온도에서의 1시간 후 비교예 3의 생성물 현탁액의 현미경사진을 보여준다.
- 도 6은 반응 온도에서의 2시간 후 비교예 3의 생성물 현탁액의 현미경사진을 보여준다.
- 도 7은 반응 온도에서의 3시간 후 비교예 3의 생성물 현탁액의 현미경사진을 보여준다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 본 문헌에 언급된 모든 공개, 특허 및 특허 문헌은 개별적으로 참조로 포함되었다라도 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0020] 도 1은 연속 흐름 관형 반응기를 갖는 반응 시스템의 실시형태를 보여준다. 공급 펌프[101]는 연속 흐름 관형 반응기[102]에 원료, 촉매 및 용매를 공급하고, 이 관형 반응기의 일부는 온도조절장치 오븐[103]에 포함된다. 관형 반응기의 하류 부분은 급냉 욕[104]에 액침되고, 생성물은 반응기의 출구[105]를 빠져나간다.
- [0021] 도 2는 2개의 연속 흐름 관형 반응기 단 및 단간 공급 지점을 갖는 반응 시스템의 실시형태를 보여주고, 여기서 공급 펌프는 명료성을 위해 도면에서 생략되었다. 제1 관형 반응기 단[201]은 예를 들면 시드 분산액을 제조하기 위해 사용될 수 있고, 이 분산액은 제2 반응기 단[202]에 공급된다. 다른 원료, 촉매 및 용매는 또한 단간 공급 지점[203]에서 제2 반응기 단에 공급될 수 있다.
- [0022] **환원성 금속 이온 및 금속 생성물**
- [0023] 몇몇 실시형태는 적어도 1종의 환원성 금속 이온을 적어도 1종의 금속 나노와이어로 환원시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다. 환원성 금속 이온은 몇몇 일련의 반응 조건 하에 금속으로 환원될 수 있는 양이온이다. 이러한 방법에서, 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온은 예를 들면 적어도 1종의 주화 금속 이온을 포함할 수 있다. 주화 금속 이온은 구리, 은 및 금을 포함하는 주화 금속 중 1종의 이온이다. 또는, 이러한 환원성 금속 이온은 예를 들면 IUPAC 11족 원소의 적어도 1종의 이온을 포함할 수 있다. 예시적인 환원성 금속 이온은 은 양이온이다. 몇몇 경우에, 이러한 환원성 금속 이온은 염으로서 제공될 수 있다. 예를 들면, 은 양이온은 예를 들면 질산은으로서 제공될 수 있다.
- [0024] **제조 방법**
- [0025] 예를 들면 나노와이어와 같은 나노구조물을 제조하는 일반적 방법은 "폴리올" 공정이다. 이러한 공정은 예를 들면 문헌[*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 60, Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak](전문이 본원에 참조로 포함됨)에 기재되어 있다. 이러한 공정은 통상적으로 예를 들면 은 양이온과 같은 금속 양이온을 예를 들면 은 나노와이어와 같은 원하는 금속 나노구조 생성물로 환원시킨다. 예를 들면 에틸렌 글라이콜(EG), 프로필렌 글라이콜, 부탄다이올, 글라이세롤, 당, 탄수화물 등과 같은 1종 이상의 폴리올; 예를 들면 폴리비닐피롤리돈(폴리비닐피롤리돈 또는 PVP로도 공지됨), 다른 극성 중합체 또는 공중합체, 계면활성제, 산 등과 같은 1종 이상의 보호제; 및 1종 이상의 금속 이온을 예를 들면 포함할 수 있는 반응 혼합물 중에서 이러한 환원을 수행할 수 있다. 당해 분야에 공지된 바대로, 이러한 반응 혼합물에서 이러한 성분 및 다른 성분을 사용할 수 있다. 약 80°C 내지 약 190°C의 하나 이상의 온도에서 예를 들면 환원을 수행할 수 있다.
- [0026] **금속, 금속 이온, 할라이드 및 금속 할로겐화물**
- [0027] 몇몇 실시형태에서, (상기 적어도 1종의 환원성 금속 이온과는 상이한) 1종 이상의 금속 또는 금속 이온의 존재 하에 또는 1종 이상의 할라이드 이온의 존재 하에 또는 둘 다의 존재 하에 환원을 수행할 수 있다. 와이어 형성을 촉진하기 위해 사용되는 금속 이온은 금속 할로겐화염으로서, 보통 예를 들면 FeCl<sub>2</sub> 또는 CuCl<sub>2</sub>와 같은 금속 염화물로서 제공되는 것으로 일반적으로 주로 보고된다. 예를 들면, NaCl, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> 및 ZnCl<sub>2</sub>에 관한 문헌[J. Jiu, K. Murai, D. Kim, K. Kim, K. Sugauma, *Mat. Chem. & Phys.*, **2009**, 114, 333]; SnCl<sub>4</sub>를 기재하고 있는 일본 특허 출원 공개 JP2009155674; NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> 및 FeCl<sub>3</sub>에 관한 문헌[S. Nandikonda, "Microwave Assisted Synthesis of Silver Nanorods," M.S. Thesis, Auburn University, 2010년 8월 9일]; NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S 및 NaI를 개시하고 있는 문헌[S. Nandikonda and E. W. Davis, "Effects of Salt Selection on the Rapid Synthesis of Silver Nanowires," Abstract INOR-299, 240th ACS National Meeting, Boston, MA, August 22-27, 2010]; Mn<sup>2+</sup>를 개시하고 있는 중국 특허 출원 공개 CN101934377; Pd<sup>2+</sup>를 개시하고 있는 문헌[Y. C. Lu, K. S. Chou, *Nanotech.*, **2010**, 21, 215707]; 및 NaCl, MnCl<sub>2</sub> 및 Na<sub>2</sub>S를 개시하고 있는 중국 특허 출원 공개 CN102029400을 참조한다. KBr의 용도는 예를 들면 문헌[D. Chen et al., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2011**, 22(1), 6-13; L. Hu et al., *ACS Nano*, **2010**, 4(5), 2955-2963; C. Chen et al., *Nanotechnology*, **2006**, 17, 3933]에 개시되어 있다. NaBr의 용도는 예를 들면 문헌[L. Zhou et al., *Appl. Phys. Letters*, **2009**, 94, 153102]에 개시되어 있다. 일본 특허 출원

공개 2009-155674는 SnCl<sub>4</sub>의 용도를 개시하고 있다. 미국 특허 출원 공개 2010/0148132는 NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> 및 ZnCl<sub>2</sub>의 용도를 개시하고 있다. 미국 특허 출원 공개 2008/0210052 및 2011/0048170은 4급 염화암모늄의 용도를 개시하고 있다. 또한 문헌[Z. C. Li et al., *Micro & Nano Letters*, **2011**, 6(2), 90-93; B. J. Wiley et al., *Langmuir*, **2005**, 21, 8077]을 참조한다. 당업자는 이들 화합물 및 다른 화합물을 이해할 것이다.

**[0028] 연속 흐름 반응기 및 관형 반응기**

**[0029]** 적어도 몇몇 실시형태에서, 연속 흐름 반응기 내에서 1종 이상의 금속 이온은 1종 이상의 금속으로 환원된다. 이러한 연속 흐름 반응기에서, 1종 이상의 금속 이온을 포함하는 1종 이상의 공급물 조성물 또는 조성물들("공급물")은 반응기에 공급되고, 1종 이상의 금속을 포함하는 1종 이상의 생성물 조성물 또는 조성물들("생성물")은 반응기로부터 회수된다. 공급물은 예를 들면 고정된 유속으로, 시간에 따라 변하는 유속으로, 간헐적으로 등으로 공급될 수 있다. 생성물은 예를 들면 고정된 유속으로, 시간에 따라 변하는 유속으로, 간헐적으로 등으로 회수될 수 있다.

**[0030]** 이러한 연속 흐름 반응기에서, 적어도 몇몇의 생성물이 반응기로부터 회수된 후 적어도 몇몇의 공급물이 반응기로 공급된다. 이는 회분식 반응기와 대비될 수 있고, 여기서 1종 이상의 금속 이온을 포함하는 실질적으로 모든 공급물 조성물은 환원 시작 전에 또는 시작시 반응기에 공급되고, 공급물 조성물이 공급된 후 실질적으로 모든 생성물 조성물이 회수된다. 그리고, 이는 회분식 반응기와 대비될 수 있고, 여기서 몇몇 공급물 조성물은 환원 시작 전에 또는 시작시 공급되고 몇몇 공급물 조성물은 환원 시작 후에 공급되고, 공급물 조성물이 공급된 후 실질적으로 모든 생성물 조성물이 회수된다.

**[0031]** 연속 흐름 반응기의 내용물의 온도는 균일할 수 있거나 위치 또는 시간에 따라 달라질 수 있다. 연속 흐름 반응기의 내용물의 압력은 균일할 수 있거나 위치 또는 시간에 따라 달라질 수 있다. 연속 흐름 반응기에 존재하는 상의 수는 균일할 수 있거나 위치 또는 시간에 따라 달라질 수 있다.

**[0032]** 적어도 몇몇 실시형태에서, 적어도 1개의 관형 반응기를 포함하는 적어도 1개의 연속 흐름 반응기 내에서 환원을 수행할 수 있다. 이러한 관형 반응기에서, 1종 이상의 금속 이온을 포함하는 1종 이상의 공급물 조성물 또는 조성물들("공급물")은 반응기의 1개 이상의 입구로 공급되고, 1종 이상의 금속을 포함하는 1종 이상의 생성물 조성물 또는 조성물들("생성물")은 반응기의 1개 이상의 출구로부터 회수된다. 공급물은 예를 들면 고정된 유속으로, 시간에 따라 변하는 유속으로, 간헐적으로 등으로 공급될 수 있다. 생성물은 예를 들면 고정된 유속으로, 시간에 따라 변하는 유속으로, 간헐적으로 등으로 공급될 수 있다.

**[0033]** 이러한 관형 반응기는 반응기의 내용물을 혼합하기 위한 1개 이상의 회전 교반기를 포함하는 교반식 반응기와 대비될 수 있다. 관형 반응기는 이러한 회전 교반기와 접촉하지 않는 1개 이상의 입구와 1개 이상의 출구 사이의 1개 이상의 경로를 갖는다. 몇몇 경우에, 반응기의 입구와 출구 사이의 모든 경로는 이러한 회전 교반기와 접촉하지 않는다.

**[0034]** 적어도 몇몇 실시형태에서, 이러한 관형 반응기는 적어도 몇몇의 이의 입구와 출구 사이에 1개 이상의 정적 혼합 요소(element)를 임의로 포함할 수 있다. 몇몇 경우에, 이러한 정적 혼합 요소는 생성물 균질성을 개선하고 반응기 내용물과 반응기 벽 사이의 열 전달을 증가시킬 수 있다.

**[0035]** 적어도 몇몇 실시형태에서, 이러한 연속 흐름 반응기는 반응기의 병렬 또는 직렬 단으로서 배치될 수 있다. 상기 단은 예를 들면 교반식 반응기, 관형 반응기 또는 둘 다일 수 있다. 이러한 경우에, 공급물은 적어도 몇몇의 단 사이에 제공될 수 있거나, 생성물은 적어도 몇몇의 단 사이에서 회수될 수 있거나 또는 둘 다일 수 있다. 단을 흐르는 재료의 단간 가열 또는 냉각을 위한 장치와 같은 다른 장치가 단 사이에 임의로 제공될 수 있다.

**[0036]** 적어도 몇몇 실시형태에서, 공급물 조성물은 상기 적어도 1종의 환원성 금속 이온, 적어도 1종의 폴리올, 및 보호제, 극성 중합체 또는 극성 공중합체 중 적어도 1종을 포함한다. 몇몇 경우에, 1개 이상의 연속 반응기에 공급되는 모든 성분은 예를 들면 합해져 단일 공급물 혼합물을 형성할 수 있다. 이러한 배치는 예를 들면 반회분식 반응기에 대한 공급물의 시기, 분량 및 공급 속도의 변화로 인한 변동성을 감소시키거나 제거함으로써 반회분식 반응기에 비해 개선된 생성물 균일성을 제공할 수 있다.

**[0037]** 적어도 몇몇 실시형태에서, 연속 흐름 반응기의 적어도 1종의 생성물 스트림의 적어도 일부는 1종 이상의 재순환 스트림을 사용하여 동일한 또는 상이한 연속 흐름 반응기의 입구들 중 적어도 하나에 제공될 수 있다. 이러한 재순환 스트림은 반응기 또는 반응기들에 없는 재고를 관리하도록 돕는 1개 이상의 서지(surge) 탱크 또는

구획(compartment)을 임의로 포함할 수 있다. 당업자는 이러한 변형 및 다른 변형을 이해할 것이다.

[0038] **나노구조, 나노구조물 및 나노와이어**

[0039] 몇몇 실시형태에서, 이러한 방법에 의해 형성된 금속 생성물은 예를 들면 1차원 나노구조와 같은 나노구조물이다. 나노구조물은 300nm 미만의 1개소 이상의 "나노스케일" 치수 및 예를 들면 약 10배 이상 또는 약 100배 이상 또는 약 200배 이상 또는 약 1000배 이상과 같은 나노스케일 치수보다 훨씬 더 큰 1개소 이상의 다른 치수를 갖는 구조물이다. 이러한 나노구조물의 예로는 나노봉, 나노와이어, 나노관, 나노각뿔, 나노각기둥(nanoprism), 나노플레이트 등을 들 수 있다. "1차원" 나노구조물은 예를 들면 약 10배 이상 또는 약 100배 이상 또는 약 200배 이상 또는 약 1000배 이상과 같은 다른 2개소 치수보다 훨씬 더 큰 1개소 치수를 갖는다.

[0040] 몇몇 경우에, 이러한 1차원 나노구조물은 나노와이어를 포함할 수 있다. 나노와이어는 짧은 2개소 치수(두께 치수)가 300nm 미만, 바람직하게는 100nm 미만이고, 제3 치수(길이 치수)가 1 마이크로미터 초과, 바람직하게는 10 마이크로미터 초과이고, 종횡비(2개소 두께 치수 중 더 긴 두께 치수에 대한 길이 치수의 비)가 5 초과인 1차원 나노구조물이다. 나노와이어는 다른 가능한 용도 중에서 전자 장치에서의 전도체로서 또는 광학 장치에서의 요소로서 사용되고 있다. 은 나노와이어는 이러한 몇몇 용도에서 바람직하다.

[0041] 나노와이어 이외의 예를 들면 나노큐브, 나노봉, 나노각뿔, 나노관 등과 같은 나노구조물을 제조하는 데 이러한 방법을 이용할 수 있다. 나노와이어 및 다른 나노구조 제품은 예를 들면 전자 디스플레이, 터치 스크린, 휴대용 전화기, 휴대폰, 컴퓨터 디스플레이, 휴대용 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, POP 공중전화 박스(point-of-purchase kiosk), 음악 재생기, 텔레비전, 전자 게임, 전자책 리더, 투명 전극, 태양 전지, 발광 다이오드, 다른 전자 장치, 의학 영상 장치, 의학 영상 매체 등과 같은 물품에 일체화될 수 있다.

[0042] **예시적인 실시형태**

[0043] 발명의 명칭이 "나노와이어 제조 방법, 조성물 및 물품"인 2011년 2월 15일에 출원된 미국 가출원 제61/442,874호(전문이 본원에 참조로 포함됨)는 하기 26가지 비제한적인 예시적인 실시형태를 개시하고 있다:

[0044] A. 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온을 포함하는 적어도 1종의 제1 조성물을 제공하는 단계; 및

[0045] 적어도 1종의 제1 보호제 및 적어도 1종의 제1 용매의 존재 하에 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온을 적어도 1종의 제1 금속으로 환원시키는 단계를 포함하는 방법으로서, 적어도 1개의 관형 반응기를 포함하는 1개 이상의 제1 연속 흐름 반응기 내에서 환원을 수행하는 것인 방법.

[0046] B. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온은 적어도 1종의 주화 금속 이온을 포함하는 것인 방법.

[0047] C. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온은 IUPAC 11족으로부터의 적어도 1종의 이온을 포함하는 것인 방법.

[0048] D. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온은 적어도 1종의 은 이온을 포함하는 것인 방법.

[0049] E. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 화합물은 질산은을 포함하는 것인 방법.

[0050] F. 실시형태 A에 있어서, 환원을 IUPAC 8족 또는 IUPAC 14족으로부터의 적어도 1종의 원소의 존재 하에 수행하는 것인 방법.

[0051] G. 실시형태 A에 있어서, 환원을 철 또는 철 이온의 존재 하에 수행하는 것인 방법.

[0052] H. 실시형태 A에 있어서, 환원을 주석 또는 주석 이온의 존재 하에 수행하는 것인 방법.

[0053] J. 실시형태 A에 있어서, 환원을 적어도 1종의 금속 염화물의 존재 하에 수행하는 것인 방법.

[0054] K. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 보호제는 1종 이상의 계면활성제, 1종 이상의 산 또는 1종 이상의 극성 용매 중 1종 이상을 포함하는 것인 방법.

[0055] L. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 보호제는 폴리비닐피롤리디논을 포함하는 것인 방법.

[0056] M. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 용매는 적어도 1종의 폴리올을 포함하는 것인 방법.

[0057] N. 실시형태 A에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 용매는 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 글라이세롤, 1종

이상의 당 또는 1종 이상의 탄수화물 중 1종 이상을 포함하는 것인 방법.

- [0058] P. 실시형태 A에 있어서, 상기 조성물은 상기 적어도 1종의 제1 환원성 금속 이온의 물에 대한 상기 적어도 1종의 제2 금속 또는 금속 이온의 전체 물의 비가 약 0.0001 내지 약 0.1인 방법.
- [0059] Q. 실시형태 A에 있어서, 환원을 약 120°C 내지 약 190°C의 하나 이상의 온도에서 수행하는 것인 방법.
- [0060] R. 실시형태 A에 있어서, 환원을 시드 입자를 포함하는 적어도 1종의 제2 조성물의 존재 하에 수행하는 것인 방법.
- [0061] S. 실시형태 R에 있어서, 제2 조성물은 적어도 1종의 주화 금속 또는 주화 금속 이온을 포함하는 것인 방법.
- [0062] T. 실시형태 R에 있어서, 상기 적어도 1종의 제2 조성물은 IUPAC 11족으로부터의 적어도 1종의 원소를 포함하는 것인 방법.
- [0063] U. 실시형태 R에 있어서, 상기 적어도 1종의 제2 조성물은 은 또는 은 이온을 포함하는 것인 방법.
- [0064] V. 실시형태 R에 있어서, 시드 입자는
- [0065] 적어도 1종의 제3 금속 이온을 제공하는 단계; 및
- [0066] 상기 적어도 1종의 제3 금속 이온을 적어도 1종의 제2 보호제 및 적어도 1종의 제2 용매와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성되는 것인 방법.
- [0067] W. 실시형태 V에 있어서, 시드 입자는 1개 이상의 제2 연속 흐름 반응기 내에서 형성되는 것인 방법.
- [0068] X. 실시형태 W에 있어서, 상기 1개 이상의 제2 연속 흐름 반응기는 적어도 1개의 관형 반응기를 포함하는 것인 방법.
- [0069] Y. 실시형태 A의 방법에 의해 형성된 적어도 1종의 제1 금속 제품.
- [0070] Z. 실시형태 Y에 있어서, 나노와이어, 나노큐브, 나노봉, 나노각뿔 또는 나노관 중 하나 이상을 포함하는 제품.
- [0071] AA. 실시형태 Y에 있어서, 적어도 1종의 나노와이어를 포함하는 제품.
- [0072] AB. 실시형태 AA의 적어도 1종의 나노와이어를 포함하는 하나 이상의 물품.

[0073] **실시예**

[0074] **실시예 1**

[0075] 3ℓ 에틸렌 글라이콜(EG) 중의 284.0g 폴리비닐피롤리돈(PVP, 55,000 분자량)의 용액 40ml, 3ℓ EG 중의 144.7g AgNO<sub>3</sub>의 용액 40ml, EG 560ml 및 EG 중의 6 mM FeCl<sub>2</sub>의 용액 2.6ml를 블렌딩하고 주사기 본체에 적하하도록 구비된 첨가 깔때기에 충전하였고, 이 주사기 본체가 연동 펌프의 입구(내경 0.188/외경 0.375의 가요성 배관이 구비되고, 6 내지 600 RPM MASTERFLEX(등록상표) 7521-40 콘솔 드라이브(Console Drive)에 의해 구동되는 MASTERFLEX(등록상표) 7518-10 펌프 헤드)에 들어간다. 펌프 출구는 길이 약 200ft, 외경 0.25의 스테인레스 강 배관(벽 두께 0.049)의 입구에 들어간다. 배관의 약 95%는 BLUE M(등록상표) 오븐에 위치하고, 배관의 나머지 5%는 오븐 밖에 있는 빙수 중에 액침된다. 배관 출구는 생성물 수용기에 들어간다.

[0076] 오븐을 144.5°C로 가열하고, 이후 11.9ml/분을 전달하도록 펌프 속도 제어를 설정하고 펌프의 일정한 헤드 업스트림을 유지시키도록 첨가 깔때기 적하율을 조정하였다. 64분 후, 185ml/분을 전달하도록 펌프 속도 제어를 증가시키면서 첨가 깔때기 적하율의 조정을 보상하였다. 스테인레스 강 배관의 출구에 갈색을 띠는 회색 현탁액이 보일 때, 11.9ml/분을 전달하도록 펌프 속도를 감소시키면서 첨가 깔때기 적하율의 조정을 보상하였다.

[0077] 도 3은 은 나노와이어 및 많은 입자를 보여주는 생성물 현탁액의 현미경사진이다.

[0078] **실시예 2**

[0079] 3ℓ 에틸렌 글라이콜(EG) 중의 284.0g 폴리비닐피롤리돈(PVP, 55,000 분자량)의 용액 40ml, 3ℓ EG 중의 144.7g AgNO<sub>3</sub>의 용액 40ml, EG 560ml 및 EG 중의 13.6 mM SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O의 용액 2.6ml를 블렌딩하고 실험 1의 기구의 첨가 깔때기에 충전하였다. 오븐을 165°C로 가열하고, 이후 11.9ml/분을 전달하도록 펌프 속도 제어를 설정하고 펌프의 일정한 헤드 업스트림을 유지시키도록 첨가 깔때기 적하율을 조정하였다. 95분 후, 오븐 온도를 145°C로 감소시켰다. 스테인레스 강 배관의 출구로부터 회색의 생성물 현탁액을 수집하였다.

[0080] 도 4는 많은 약 20nm 길이의 은 나노와이어, 몇몇의 더 짧은 은 나노와이어 및 약간의 입자를 보여주는 생성물 현탁액의 현미경사진이다.

[0081] 실시예 3(비교예)

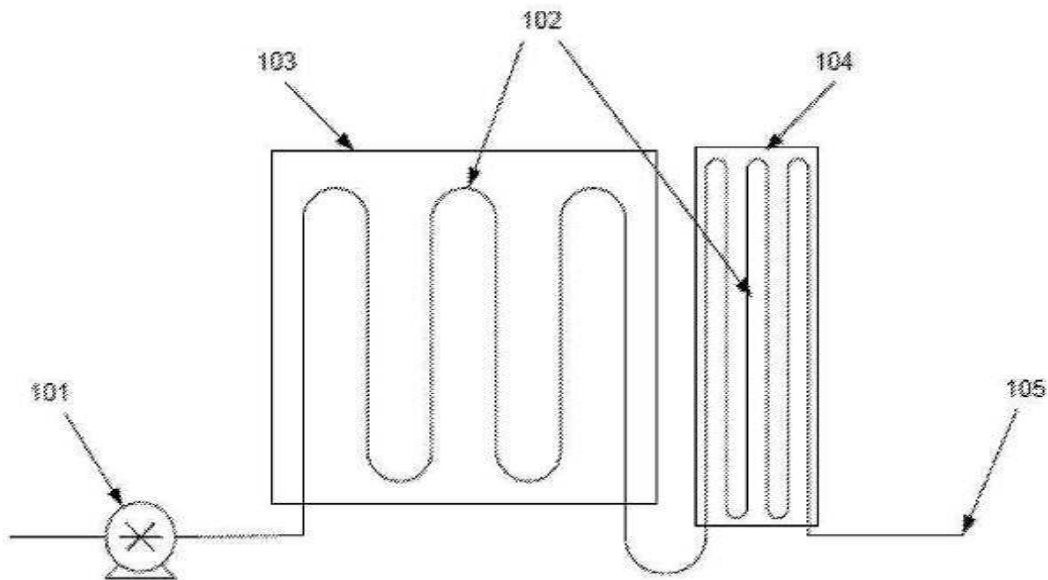
[0082] 3 l 에틸렌 글라이콜(EG) 중의 284.0g 폴리비닐피롤리돈(PVP, 55,000 분자량)의 용액 40ml, 3 l EG 중의 144.7g AgNO<sub>3</sub>의 용액 40ml, EG 560ml 및 2.6ml EG 중의 SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 8mg을 블렌딩하고 1 l 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 이 혼합물을 100 rpm에서 기계적으로 교반하고 59분 동안 165℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 163℃ 내지 166℃에서 유지시키고 이 온도에서 1시간, 2시간 및 3시간 후 매시간 샘플링하였다. 이 1g 샘플 각각을 500 배율로 현미경으로 조사하였다. 각각의 경우에, 오직 약간의 짧은 와이어가 육안으로 관찰되었고 쉽게 사진 촬영되지 않았다.

[0083] 이 생성물을 사진 촬영하기 위해, 각각의 3 방울을 1ml 아세톤으로 희석하고, 500G에서 30분 동안 원심분리하고, 투명한 상청액을 경사 여과하고, 잔류물을 아이소프로판올 중에 진탕시키면서 분산시켰다. 이 분산액을 유리 슬라이드에 도포하고 액체를 증발시켰다. 도 5, 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이 이렇게 처리된 유리 슬라이드의 각각의 현미경사진을 찍었고, 이는 중형비가 낮은 마이크로입자 및 매우 적은 나노와이어를 보여준다.

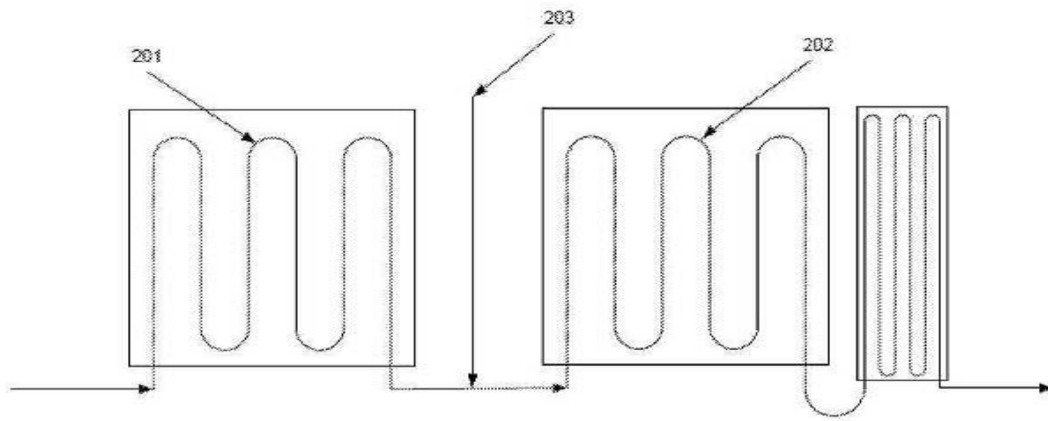
[0084] 실시예 2의 동일한 공급물 조성물이 제공된 회분식 반응기가 실시예 2의 연속 흐름 반응기의 것과 동일한 은 나노와이어 생성물을 제조하지 않았다는 것이 놀랍다.

**도면**

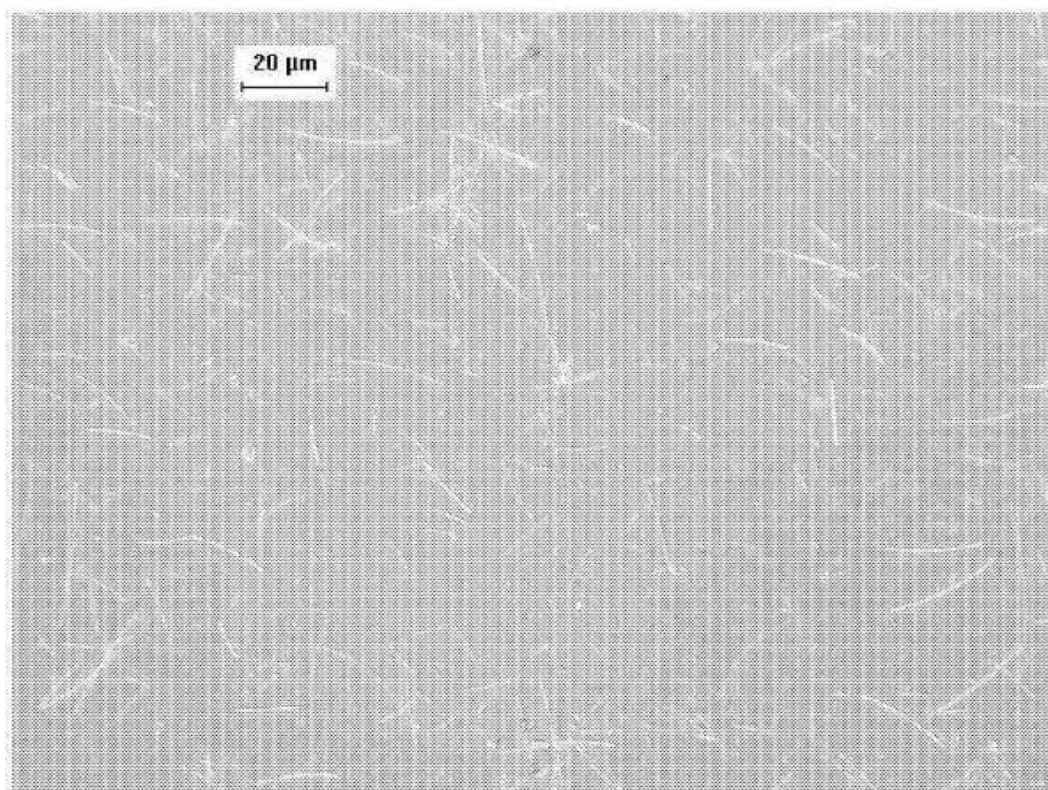
**도면1**



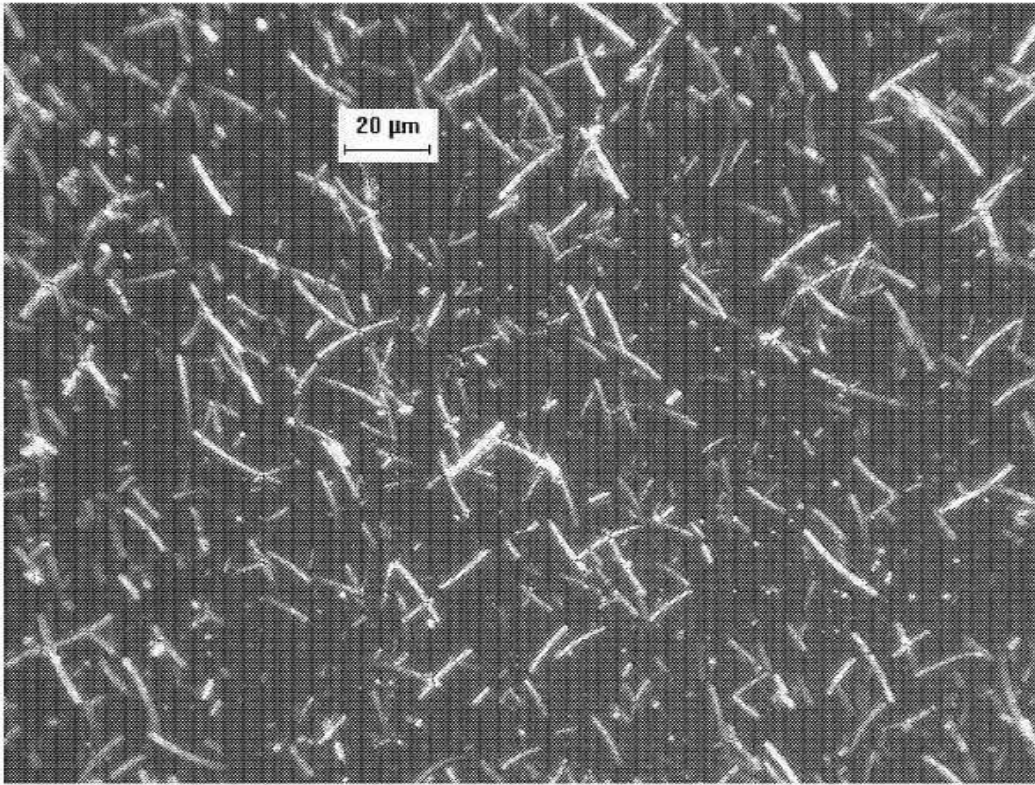
도면2



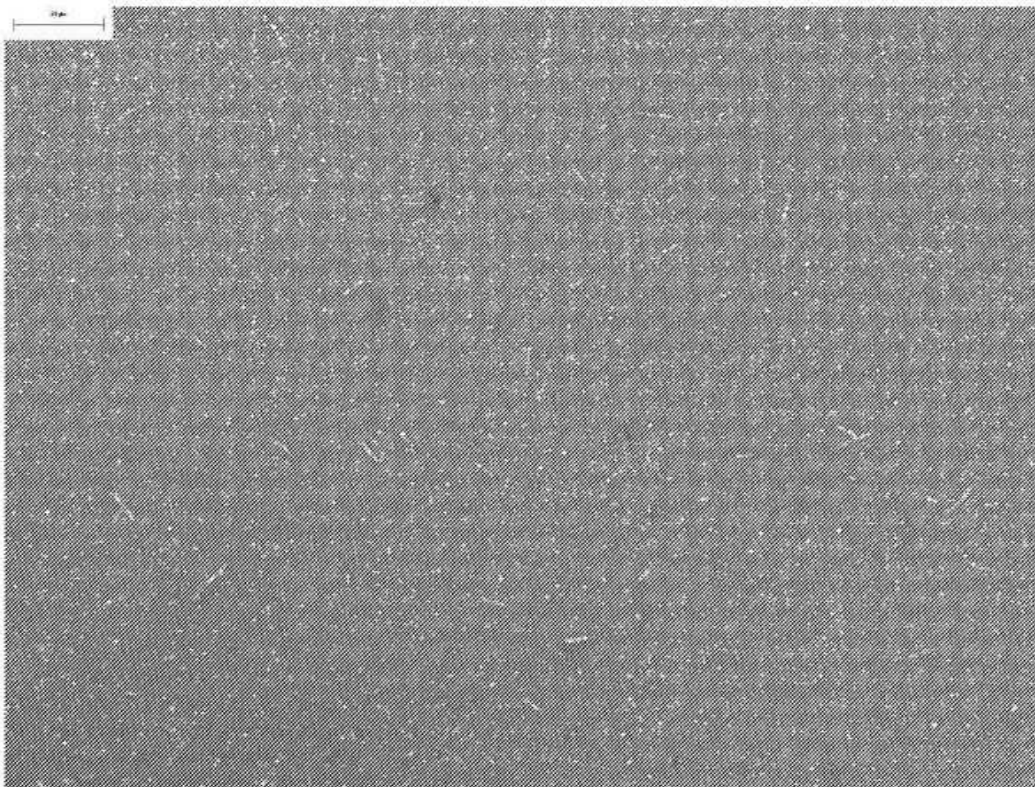
도면3



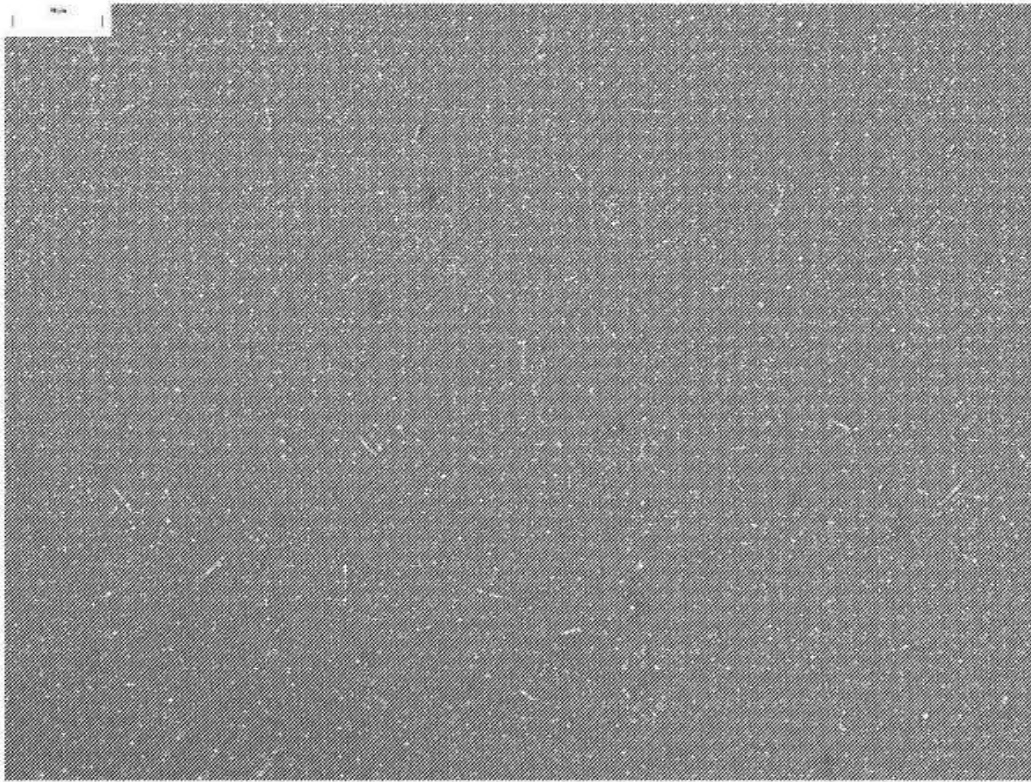
도면4



도면5



도면6



도면7

