

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 1월 26일 (26.01.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/011774 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 3/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/005426
- (22) 국제출원일: 2011년 7월 22일 (22.07.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0070886 2010년 7월 22일 (22.07.2010) KR
10-2010-0070889 2010년 7월 22일 (22.07.2010) KR
10-2011-0072762 2011년 7월 22일 (22.07.2011) KR
10-2011-0072756 2011년 7월 22일 (22.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 공
주대학교산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEM-
IC COOPERATION IN KONGJU NATIONAL UNI-
VERSITY) [KR/KR]; 충청남도 공주시 신관동 182 번
지, 314-701 Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김상호 (KIM, Sang-
Ho) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파
트 309-1301, 305-761 Daejeon (KR). 문석식 (MOON,
Suk-Sik) [KR/KR]; 충청남도 공주시 신관동 곰나루아
파트 101-1505, 314-110 Chungcheongnam-do (KR). 배

창완 (BAE, Chang-Wan) [KR/KR]; 인천광역시 연수
구 연수 2 동 611-3 301 호, 406-112 Incheon (KR). 서동
민 (SEO, Dong Min) [KR/KR]; 경기도 평택시 서정동
678-56, 459-812 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 대전광역시 서
구 둔산동 921 주은리더스텔 4 층, 302-120 Daejeon
(KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

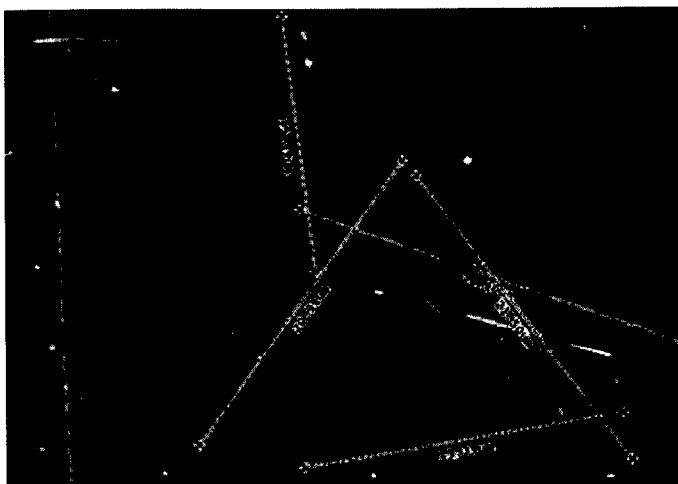
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SILVER NANOWIRES

(54) 발명의 명칭 : 은 나노와이어의 제조방법

[Fig. 7]



(57) Abstract: The present invention re-
lates to a method for manufacturing Ag
nanowires by heating a precursor solution
comprising: silver salts; water-soluble
polymers; a surfactant or a metal catalyst
which is a halide of a metal ion having a
standard reduction potential of -0.1 to
-0.9V; and a reductive solvent. The
method of the present invention enables
the time required for synthesizing
nanowires to be significantly shortened,
and the amount of silver precursor which
does not react and is thus disposed to be
effectively reduced, thereby enabling the
highly efficient manufacture of silver
nanowires and the mass production of
silver nanowires through simple scale-up.

(57) 요약서: 본 발명의 제조방법은 은
염; 수용성 고분자; 계면활성제 또는 표
준환원전위가 -0.1 내지 -0.9V 인 금속
이온의 할로겐화물인 금속촉매; 및 환
원성 용매;를 함유하는 전구체용액을
가열하여 Ag 나노와이어를 제조하는
특징이 있으며, 나노와이어의 합성 시
간이 극히 단축되는 효과가 있으며, 미

반응되어 버려지는 은전구체의 양을 효과적으로 억제하여 높은 효율로 은 나노와이어가 제조되고, 단순 스케일업에
의해 은 나노와이어를 대량 생산할 수 있다.



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

공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 은 나노와이어의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 은 나노와이어의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 액상화학법을 이용하여 극히 단시간 내에 은 나노와이어를 대량 생산하는 방법에 관한 것이며, 크기가 균일하며 길이가 $10\mu\text{m}$ 이상인 고 품질의 은 나노와이어를 대량 생산하는 방법에 관한 것이며, 투입된 대부분의 은 전구체가 은 나노와이어로 제조되는 매우 높은 효율을 갖는 은 나노와이어이 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 귀금속 단결정 나노와이어는 그 화학적 안정성이 높고, 열전도도 및 전기전도도가 커 전기, 자기, 광학 소자 및 센서에의 활용가치가 높다.
- [3] 특히 은(Ag)은 모든 금속 중에서 가장 좋은 전기 및 열 전도율을 가지고 있으며, 가시광 영역에서 가장 높은 표면 증강 라만 효율을 갖는 등 광학적 특성 또한 매우 우수하다.
- [4] 이러한 은(Ag)을 나노와이어 형태로 제조 할 경우 마이크로 전자 소자부터 투명 전극까지 많은 응용에 발전을 기대할 수 있으며, 광학, 화학 또는 바이오 센서로의 활용 또한 기대되고 있다.
- [5] 그러나, 은 나노와이어가 다양한 분야에 활용되기 위해서는, 균일한 굵기, 깨끗한 표면, 고 종횡비 및 잘 정의된 크기를 가지며 크기 편차가 작은 나노와이어를 완화된 조건으로 대량생산하는 기술이 가장 중요하다.
- [6] 상술한 바와 같이 은 나노와이어의 전기, 자기, 광학 소자, 센서로의 활용가치가 매우 높으나, 미국 공개특허 제2007-0034052호와 같이 통상적으로 사용되는 액상 화학법을 이용한 은 나노와이어 합성법은 나노와이어의 크기 및 형상 조절이 어려우며, 제조되는 나노와이어의 크기 편차가 매우 심하고, 반응 시간이 길고 대량 생산이 극히 힘든 단점이 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 상압 저온의 액상 화학법을 이용하여, 극히 단시간 내에 매우 높은 효율로 은 나노와이어를 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 직경이 매우 균일하며, 제조되는 나노와이어의 직경 편차가 작고, $5\mu\text{m}$ 이상의 길이를 가지며, 높은 장단축비를 갖는 은 나노와이어를 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 미 반응되어 버려지는 은 전구체의 양을 효과적으로 억제하여 높은 효율로 은 나노와이어가 제조되고, 단순 스케일 업에 의해 은 나노와이어가 대량 생산되는 은 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이며, 은 나노입자, 은 나노플레이트 및 은 나노로드와 같이 원치 않는 형상의 은 생성물이 방지되며 높은 효율로 은

나노와이어가 제조되고 은 나노와이어의 대량 생산 가능한 은 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.

[9]

과제 해결 수단

[10]

이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[11]

본 발명에 따른 은 나노와이어의 제조방법은 은염; 수용성 고분자; 계면활성제 또는 표준환원전위가 -0.1 내지 -0.9 V인 금속 이온의 할로젠화물인 금속촉매; 및 환원성 용매;를 함유하는 전구체용액을 가열하여 은(Ag) 나노와이어를 제조하는 특징이 있다.

[12]

은염, 수용성 고분자, 금속촉매 및 환원성 용매를 함유하는 전구체용액을 가열하여 은(Ag) 나노와이어를 제조하는 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 환원성 용매는 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 극성 용매이다.

[13]

상세하게, 상기 환원성 용매는 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene Glycol), 1,2-프로필렌 글리콜(1,2-propylene glycol), 1,3-프로필렌 글리콜(1,3-propylene glycol), 글리세롤(glycerol) 및 글루코스(glucose)에서 하나 이상 선택된 것이 바람직하다. 이는 환원력 제어를 통한 나노와이어 직경조절, 길이조절, 반응속도조절을 위함이다.

[14]

본 발명의 제조방법은 상기 계면활성제를 이용하여, 스케일 업(scale-up)시에도 극히 단시간 내에 은 나노와이어를 대량 생산할 수 있으며, 투입되는 은염의 은 90몰%이상이 은 나노와이어로 변환되며, 고농도의 은 전구체 용액으로부터 균일한 크기를 갖는 은 나노와이어를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[15]

본 발명의 제조방법은 상기 금속촉매를 이용하여, 합성되는 은 생성물의 총 중량에서 은 나노와이어가 차지하는 중량%가 95 중량% 이상, 보다 특징적으로 99중량% 이상인 특징이 있다.

[16]

상기 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제에서 하나 이상 선택된 특징이 있다.

[17]

보다 특징적으로, 상기 음이온성 계면활성제는 친수성부분이 카르복실산염, 황산염(sulfate salt), 술폰산염(sulfonate salt), 또는 이들의 혼합물이며, 바람직하게, 상기 음이온성 계면활성제는 하기의 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시된다.

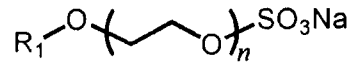
[18]

(화학식 1)

[19] $R_1\text{-COONa}$

[20] (화학식 2)

[21]



[22] (화학식 3)

[23] $R_2\text{-SO}_3\text{Na}$

[24] (상기 R_1 은 서로 독립적으로, 탄소수 10~20의 알킬기 또는 탄소수 10~20의 알케닐기이며, 상기 n 은 1~5의 정수이며, 상기 R_2 는 탄소수 12~20의 알킬기, 탄소수 12~20의 알케닐기 또는 탄소수 12~20의 알킬아릴기이다.)

[25] 상기 양이온성 계면활성제는 친수성부분이 1~3급 아민을 함유하는 아민염, 4급 암모늄염, 오늄화합물 또는 이들의 혼합물이며, 상기 4급 암모늄염은 함 질소화합물로서 사슬형 알킬과 결합한 것 뿐 만 아니라 고리형 질소화합물의 함 질소 헤테로 고리화합물을 포함한다. 상기 오늄화합물은 포스포늄, 술포늄염 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 상기 함 질소 헤테로 고리화합물은 피리딘염, 퀴놀륨, 이미다졸륨 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[26] 바람직하게, 상기 양이온성 계면활성제는 에스테르를 포함하는 4급 암모늄염(EQ; ester-containing quaternary ammonium salt),아미드 및 에스테르를 포함하는 4급 암모늄염(amide group and ester group in Quaternary Ammonium salts), 피리디늄 유도체(pyridinium derivatives), 베타인 유도체, 이미다졸륨 유도체, 퀴놀리늄 유도체(quinolinium derivatives), 피페라지늄 유도체(piperazinium derivatives) 및 모폴리늄 유도체(morpholinium derivatives)에서 하나 이상 선택된 것이다.

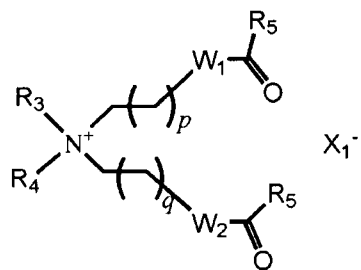
[27] 상기 계면활성제는 상용화된 물질을 사용할 수 있으며, 일 예로, 에이케이캠텍사의 LDBAC(ASCO®), IMQ(ASCO®), EQ(ASCO®), EAQ(ASCO®), CTAC(ASCO®), 24-3/28(ASCO®), 1416(ASCO®), BT(ASCO®) 또는 ZW(ASCO®)와 같은 시판 계면활성제를 사용할 수 있다.

[28] 보다 구체적으로, 상기 음이온성 계면활성제는 소듐 라우레스 설페이트(Sodium Laureth Sulfate), 소듐 (C14-C16)올레핀 술포네이트(Sodium (C14-C16) olefin sulfonate) 및 도데실 벤젠 술포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate)에서 하나 이상 선택된 것이다.

[29] 상기 양이온성 계면활성제는 보다 구체적으로, 하기의 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7, 화학식 8, 화학식 9 및 화학식 10에서 하나 이상 선택된 것이다.

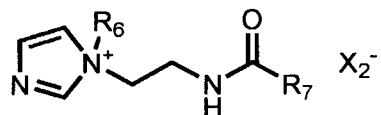
[30] (화학식 4)

[31]



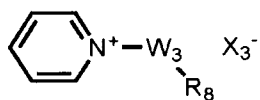
[32] (화학식 5)

[33]



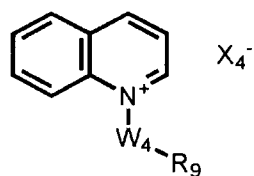
[34] (화학식 6)

[35]



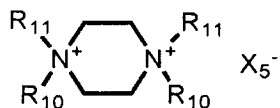
[36] (화학식 7)

[37]



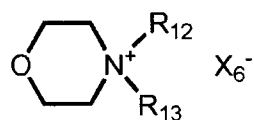
[38] (화학식 8)

[39]



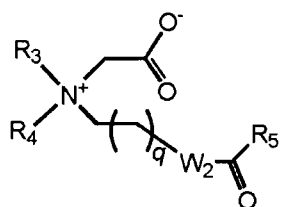
[40] (화학식 9)

[41]



[42] (화학식 10)

[43]



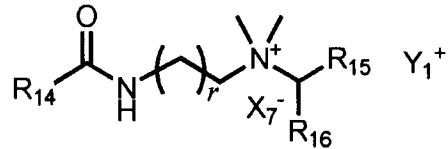
[44] (상기 R₃, R₄, R₆ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기이며, 상기 R₅, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 탄소수 10~20의 알킬기 또는 탄소수 10~20의 알케닐기이며, 상기 R₁₁은 탄소수 12~20의 알킬기 또는 탄소수 12~20의

알케닐기이며, 상기 R_{12} 는 탄소수 1~3의 알킬기이며, 상기 p 및 q 는 서로 독립적으로 1~4의 정수이며, 상기 W_1, W_2, W_3 및 W_4 는 서로 독립적으로 O, S 또는 NH이며, 상기 $X_1^-, X_2^-, X_3^-, X_4^-, X_5^-$ 및 X_6^- 은 서로 독립적으로 Cl^- 또는 $CH_3OSO_3^-$ 이다.)

[45] 상기 양쪽성 계면활성제는 하기의 화학식 11 및 화학식 12에서 하나 이상 선택된 것이다.

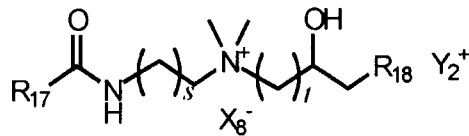
[46] (화학식 11)

[47]



[48] (화학식 12)

[49]



[50] (상기 R_{14} 및 R_{17} 은 서로 독립적으로 탄소수 12~20의 알킬기 또는 탄소수 12~20의 알케닐기이며, 상기 R_{15} 는 COO^- , PO_3H^- 또는 SO_3^- 이며, 상기 R_{16} 은 수소 또는 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 1~10의 알케닐기이며, 상기 R_{18} 은 $OCOO^-$, OPO_3H^- , OSO_3^- 또는 SO_3^- 이며, 상기 r, s 및 t 는 서로 독립적으로 1~5의 정수이며, 상기 X_7^- 및 X_8^- 은 서로 독립적으로 Cl^- 또는 $CH_3OSO_3^-$ 이며, 상기 Y_1^+ 및 Y_2^+ 는 서로 독립적으로 Na^+ , K^+ 또는 Li^+ 이다.)

[51] 발명에 따른 제조방법에서, 상기 계면활성제는 은 나노와이어의 합성시, 가장 크게 반응 시간에 영향을 미치며, 나아가, 반응에 의해 제조되는 은 생성물의 형상, 은 나노와이어의 크기(직경, 길이) 편차, 스케일 업에 의한 대량 생산 가능성, 나노와이어 합성시의 반응효율에 영향을 미친다.

[52] 보다 상세하게, 본 발명에 따른 계면활성제를 채택함으로써, 대량 생산시에도 극히 단시간 내(30분 이내)에 나노와이어 형상의 은을 제조할 수 있으며, 은 나노와이어 합성수율(yield)을 증가시키며, 단일한 합성에 의해 동시에 제조되는 다수개의 은 나노와이어들의 크기를 고르게 제어할 수 있는 특징이 있다.

[53] 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 은 나노와이어의 합성시 고도의 기술적 변경 없는 단순 스케일 업(scale up)으로, 제조되는 은 나노와이어의 생산량을 획기적으로 증가시킬 수 있는 특징이 있으며, 반응시 투입되는 은염의 은 나노와이어로의 반응효율 또한 크게 증가되는 특징이 있다.

[54] 보다 상세하게, 본 발명에 따른 계면활성제를 채택함으로써, 상기 은염의 형태로 투입된 은(Ag)의 90%(몰%) 이상이 상기 은 나노와이어로 제조되는 매우 높은 반응효율(conversion efficiency)을 갖는 특징이 있으며, 본 발명에 따른 계면활성제를 채택함으로써 은 나노와이어 제조에 필요한 합성시간이 놀랍도록

단축되는 효과가 있으며, 스케일 업에 의한 대량생산시에도 30분 이내의 매우 짧은 시간 내에 대량의 은 나노와이어가 제조되는 특징이 있다.

- [55] 상기 은염 : 계면활성제의 중량비는 100 : 0.01 내지 15인 것이 바람직하며, 100 : 1 내지 15인 것이 보다 더 바람직하다. 은염 100 중량을 기준으로 한 계면활성제의 양이 0.001 중량부 미만인 경우, 상술한 계면활성제의 첨가에 의한 효과를 얻기 힘들며, 1 중량부를 초과하는 경우 은 나노와이어가 합성되지 않을 위험이 있으며, 오염 등의 악영향을 미칠 수 있다.

[56]

- [57] 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 전구체 용액이 표준환원전위가 -0.1 내지 -0.9 V인 금속 이온의 할로겐화물을 함유함에 따라, 나노와이어 이외의 다른 은 생성물의 합성을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 장단축비(aspect ratio)가 100 이상인 은 나노와이어가 제조되는 특징이 있다.

- [58] 상기 금속할로겐화물인 금속촉매의 상기 금속 이온의 표준환원전위가 -0.1 V를 초과하거나, -0.9 V 미만인 경우 은 나노와이어로의 합성율이 크게 감소할 위험이 있다.

- [59] 상세하게, 상기 금속 이온은 Ni^{2+} (표준환원전위 -0.25 V), Co^{2+} (표준환원전위 -0.29 V), Cr^{3+} (표준환원전위 -0.408 V) 및 Zn^{2+} (표준환원전위 -0.763 V)에서 하나 이상 선택된 이온이며, 상기 금속촉매는 Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 및 Zn^{2+} 에서 하나 이상 선택된 이온의 할로겐화물인 특징이 있으며, 상기 할로겐화물은 염화물, 브롬화물, 플루오르화물, 요오드화물 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 이때, 단 시간 내에 상기 은 나노와이어로의 합성률을 보다 증진시키기 위해, 상기 할로겐화물은 염화물인 것이 바람직하다.

- [60] 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 은염 : 금속촉매의 중량비는 100 : 0.01 내지 1이며, 바람직하게 상기 은염 : 금속촉매의 중량비는 100 : 0.01 내지 0.2이다.

- [61] 상기 은염 : 금속촉매의 중량비는 은 나노와이어의 합성시 반응의 스케일과 무관하게 반응에 의해 생성되는 은 생성물에 은 나노입자, 은 나노플레이트 및 은 나노로드의 생성을 방지하며 은 나노와이어를 선택적으로 제조할 수 있는 비율이다.

- [62] 본 발명에 있어, 상술한 계면활성제 또는 금속 촉매와 함께, 상기 수용성 고분자의 분자량을 제어하여 은 나노와이어의 길이를 증가시키는 특징이 있다.

- [63] 상세하게, 상기 수용성 고분자는 은 나노와이어의 제조시, 측면에 붙어 와이어를 성장시키는 역할을 수행하며, 본 발명에 따른 금속 촉매와 함께 상기 수용성 고분자의 분자량(Mw)을 증가시켜 직경의 증가를 방지하며 보다 긴 길이의 은 나노와이어를 제조할 수 있는 특징이 있다. 보다 상세하게, 수용성 고분자의 분자량(Mw)을 50,000 내지 1,500,000으로 제어함으로써, 평균길이가 30 μm 내지 70 μm 인 은 나노와이어를 제조할 수 있는 특징이 있다.

- [64] 상기 수용성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 및 이들의 공중합체에서 하나 이상 선택된 물질인 것이

바람직하며, 보다 바람직하게 폴리비닐피롤리돈이다.

[65]

[66] 10 μm 이상의 길이를 가지며, 매우 큰 장단축비를 갖는 은 나노와이어를 제조하기 위해서는 반응 초기 과도한 은 핵의 핵생성을 조절하면서도 생성된 은 핵이 용해된 은 이온과 결합하여 빠르게 일정 방향으로 성장하여야 한다.

[67] 본 발명의 제조방법은 상술한 계면활성제 또는 금속촉매와 함께, 상기 전구체 용액의 가열시 교반 조건 및 전구체 용액의 점도를 제어하여, 제조되는 은 나노와이어의 길이 및 장단축비가 제어되는 특징이 있다.

[68] 보다 상세하게, 본 발명의 제조방법은 상술한 계면활성제 또는 금속촉매와 함께, 전구체 용액의 가열 시 교반 조건을 제어하여, 은 나노와이어의 장축 길이(이하 길이)를 증진시키는 특징이 있으며, 전구체 용액의 점도를 제어하여 은 나노와이어의 단축 길이(이하 직경)를 감소시키는 특징이 있다.

[69] 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 전구체 용액의 가열에 의한 은 나노와이어의 제조시, 상기 전구체 용액은 무교반 상태 또는 하기의 관계식 1을 만족하는 특징이 있다.

[70] (관계식 1)

[71] $0 < V \leq 50 \text{ cm/sec}$

[72] (상기 V는 전구체 용액의 평균 유속이다.)

[73] 상기 무교반 상태는 인위적인 교반이 수행되지 않음을 의미하며, 외부 장치에 의한 유속의 변화 또는 난류의 발생이 이루어지지 않음을 의미하나, 용액 내 자연 대류는 포함한다.

[74] 본 발명에 따른 제조방법은 무교반 또는 관계식 1을 만족하도록 상기 전구체 용액의 교반 상태를 제어하여 제조되는 은 나노와이어의 장축 길이를 제어하는 특징이 있으며, 10 μm 이상, 보다 특징적으로 20 μm 이상의 길이를 갖는 균일한 크기의 은 나노와이어를 제조하는 특징이 있다.

[75] 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 전구체 용액은 증점제를 더 함유하는 특징이 있으며, 상기 증점제에 의해 직경이 제어된 은 나노와이어가 제조되는 특징이 있다.

[76] 상세하게, 상기 전구체용액의 증점제 함량은 상기 증점제와 상기 환원성 용매의 혼합액이 상기 환원성 용매의 점도를 기준으로 1.1 내지 10배의 점도를 갖도록 하는 양인 특징이 있으며, 상기 증점제에 매우 작은 은 핵이 생성되고 길이 방향에 수직인 측면 성장(lateral growth)이 억제되어 단축 길이가 50 nm 이하, 실질적으로 20 내지 50 nm인 은 나노와이어가 제조되는 특징이 있다.

[77] 은 핵의 핵생성을 억제하면서도 생성된 은 핵의 측면 성장을 억제하기 위해, 상기 증점제는 폴리에틸렌글리콜인 것이 바람직하며, 상기 폴리에틸렌글리콜은 200 내지 20000의 분자량을 가질 수 있다.

[78] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 상기 계면활성제에 의해 극히 단시간 내에 높은 전환효율로 고른 크기의 은 나노와이어를 제조할 수

있으며, 상기 전구체 용액의 교반 상태에 의해 은 나노와이어의 장축 길이를 제어할 수 있으며, 상기 증점제에 의해 은 나노와이어의 직경을 제어할 수 있다.

[79] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 상기 계면활성제에 의해 극히 단시간 내에 높은 전환효율로 고른 크기의 은 나노와이어를 제조할 수 있으며, 상기 금속촉매에 의해 은 나노와이어 이외의 은 나노로드, 은 나노입자 및 은 나노플레이트와 같은 원치 않는 생성물의 형성을 방지하며 종횡비가 100 이상인 은 나노와이어를 제조할 수 있으며, 상기 전구체 용액의 교반 상태에 의해 은 나노와이어의 장축 길이를 제어할 수 있으며, 상기 증점제에 의해 은 나노와이어의 직경을 제어할 수 있다.

[80] 일 예로, 상기 계면활성제에 의해 평균 직경이 60 내지 90 nm, 평균 길이가 5 내지 9 μm 의 나노와이어를 제조할 수 있으며, 상기 계면활성제와 전구체 용액의 교반상태를 제어하여, 평균 직경이 40 내지 70 nm, 평균 길이가 10 μm 이상, 보다 특징적으로 20 내지 100 μm 인 은 나노와이어를 제조할 수 있으며, 상기 계면활성제, 전구체 용액의 교반상태 및 증점제를 이용하여 평균 직경이 20 내지 50 nm, 평균 길이가 10 μm 이상, 보다 특징적 20 내지 50 μm 인 은 나노와이어를 제조할 수 있다.

[81] 일 예로, 상기 금속 촉매에 의해 평균 직경이 60 내지 80nm이며 평균 길이가 5 μm 이상, 보다 특징적으로 8 내지 20 μm 인 은 나노와이어의 제조가 가능하며, 상기 금속촉매와 상기 전구체 용액의 교반 상태를 제어하여 평균 길이가 20 μm 이상, 보다 특징적으로 20 μm 내지 50 μm 이며, 평균 직경이 70 내지 100nm인 은 나노와이어의 제조가 가능하며, 상기 금속촉매, 전구체 용액의 교반상태 및 증점제에 의해 평균 직경이 60 nm 이하, 보다 특징적으로, 20 내지 50 nm이며, 평균 길이가 20 μm 이상, 보다 특징적으로 20 μm 내지 60 μm 인 은 나노와이어의 제조가 가능하며, 상기 금속촉매, 전구체 용액의 교반상태 및 수용성 고분자의 분자량을 제어하여 평균 길이가 30 μm 이상, 보다 특징적으로, 30 μm 내지 70 μm 이며, 평균 직경이 80 내지 110nm인 은 나노와이어의 제조가 가능한 특징이 있다.

[82]

[83] 보다 상세하게, 본 발명에 따른 은 나노와이어의 제조방법은 a) 은염(Ag salt) 및 제1 환원성 용매를 함유하는 제1용액과 계면활성제나 금속촉매, 수용성 고분자, 증점제 및 제2 환원성 용매를 함유하는 제2용액을 제조하는 단계; b) 상기 제2용액을 가열하는 단계; 및 c) 상기 제2용액에 제1용액을 투입하여 은(Ag) 나노와이어를 제조하는 단계;를 포함하여 수행되는 특징이 있다. 이때, 상기 c) 단계 이후, d) 고액 분리를 이용하여 제조된 은 나노와이어를 회수하는 단계가 더 수행될 수 있다.

[84] 즉, 본 발명에 따른 제조방법은 상술한 계면활성제 또는 금속촉매를 채택함과 동시에, 은 나노와이어를 제조하기 위한 은 전구체로 은염을 사용하며, 은 전구체와 계면활성제 또는 은 전구체와 금속촉매를 분리하여 용액화한 후,

계면활성제나 금속촉매가 용해된 용액을 선택적으로 가열하고, 계면활성제나 금속촉매가 용해된 용액과 은 전구체 용액을 혼합 반응시켜 은 나노와이어를 제조하는 특징이 있다.

[85] 보다 특징적으로, 상기 b) 단계에서 수행되는 제2용액의 가열 온도는 하기의 관계식 2를 만족하는 특징이 있다.

[86] (관계식 2)

[87] $0.6T_b < T_h < 0.9T_b$

[88] (상기 T_h 는 제2용액의 가열온도(°C)이며, 상기 T_b 는 저가 알코올(제2용액의 저가 알코올)의 상압 끓는점(°C)이다)

[89] 상기 관계식 2의 가열온도는 은 나노와이어의 핵 생성 및 성장 구동력을 제어하며, 상기 관계식 2를 만족하도록 제2용액의 온도를 제어하고 본 발명에 따른 계면활성제를 사용함으로써, 스케일 업에 의한 대량생산시에도 30분 이내의 극히 짧은 반응시간(상기 제1용액과 제2용액의 혼합 후 반응이 완료될 때까지 소요되는 시간) 내에 매우 균일한 크기를 갖는 은 나노와이어를 고효율로 대량생산할 수 있는 특징이 있다.

[90] 이때, 상기 증점제는 상기 제2용액에 함유된 것이 바람직하며, 상기 제2용액에 함유된 증점제는 상기 제2용액의 제2환원성 용매의 점도를 기준으로 1.1 내지 10배의 점도를 갖도록 하는 양인 것이 바람직하다.

[91] 상기 제2용액과 제1용액중 계면활성제 및 증점제를 함유하는 제2용액의 선택적 가열 구성과 함께, 상기 제2용액과 상기 제1용액의 혼합시 상기 제2용액의 온도 변화는 제조되는 은 나노와이어의 품질 및 형상에 영향을 미친다.

[92] 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 c) 단계시, 상기 b) 단계의 가열에 의한 제2용액의 온도가 유지되는 특징이 있다. 즉, 상기 제2용액의 가열 상태를 유지하며 상기 제2용액에 제1용액을 투입하여 은(Ag) 나노와이어를 제조하는 것이 바람직하다.

[93] 바람직하게, 상기 c) 단계에서 상기 제1용액의 투입 중 상기 제2용액의 온도 변화는 하기의 관계식 3을 만족하며, 보다 바람직하게 관계식 3-1을 만족한다.

[94] (관계식 3)

[95] $0 \leq \Delta T_2 \leq 0.1T_2$

[96] (상기 T_2 는 b) 단계의 가열에 의한 제2용액의 온도이며, 상기 ΔT_2 는 상기 제1용액이 상기 제2용액에 투입되는 동안 상기 제2용액의 온도변화이다.)

[97] (관계식 3-1)

[98] $0 \leq \Delta T_2 \leq 0.05T_2$

[99] (상기 T_2 는 b) 단계의 가열에 의한 제2용액의 온도이며, 상기 ΔT_2 는 상기 제1용액이 상기 제2용액에 투입되는 동안 상기 제2용액의 온도변화이다.)

[100] 상세하게, ΔT_2 는 상기 제2용액이 투입되는 동안의 특정 시간에서의 제2용액의 온도(T_1)에서 상기 b)단계의 가열에 의한 온도(T_2)를 뺀 값의 절대값을 의미한다.

- [101] 본 발명의 특징에 의해, 상기 제1용액의 투입이 완료된 후, 30분 이내의 반응이 완료되며, 상기 제1용액의 투입 후에도 반응시간동안 상기 b) 단계의 가열에 의한 온도가 관계식 2를 만족하도록 유지됨은 물론이다.
- [102] 이를 위해, 가열된 제2용액에 은 전구체를 함유하는 제1용액을 첨가하는 상기 c) 단계에서 상기 제1용액은 상기 제2용액에 불연속적으로 투입되는 것이 바람직하며, 상세하게, 상기 c) 단계에서 상기 제1용액은 상기 제1용액의 부피(V1)를 기준으로 0.01 내지 5 부피%/sec로 상기 제2용액에 점적 투입되는 것이 바람직하다.
- [103] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 c) 단계에서의 교반 상태 또한 제조되는 나노와이어의 형상에 영향을 미침에 따라, 상기 교반 상태와 독립적으로 상기 관계식 3, 보다 바람직하게는 관계식 3-1이 만족되는 것이 바람직하다.
- [104] 본 발명에 있어, 상기 c) 단계에서 상기 제1용액의 투입 및 반응시간동안 상기 제2용액은 무교반 상태 또는 관계식 1-1을 만족하는 특징이 있다.
- [105] (관계식 1-1)
- [106] $0 < V_2 \leq 50 \text{ cm/sec}$
- [107] (상기 V_2 는 제2 용액의 평균 유속이다.)
- [108] 상세하게, 본 발명에 있어, 상기 제1용액의 투입 중 및 투입 후 반응시간동안 상기 제2용액의 교반 상태를 제어하여 제조되는 은 나노와이어의 장축 길이를 제어할 수 있으며, 균일한 크기를 갖는 나노와이어를 제조하는 특징이 있다.
- [109] 상기 c) 단계가 제2용액의 무교반 상태 또는 관계식 1-1을 만족하는 상태로 수행됨으로써, 상기 c) 단계에서 평균 직경이 40 내지 70 nm, 평균 길이가 10 μm 이상, 보다 특징적으로 20 내지 100 μm 인 은 나노와이어를 제조할 수 있다.
- [110] 관계식 1-1에서, 상기 유속은 c) 단계에서의 제2용액인 유체의 평균 유속을 의미하며, 상기 무교반 상태는 인위적인 교반이 수행되지 않음을 의미하며, 외부 장치에 의한 유속의 변화 또는 난류의 발생이 이루어지지 않음을 의미하나, 용액 내 자연 대류는 포함한다.
- [111] 바람직하게, 은염, 수용성 고분자, 계면활성제, 증점제 및 환원성 용매를 함유하는 전구체 용액을 가열하여 은(Ag) 나노와이어를 제조하는 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 환원성 용매는 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 극성 용매이다.
- [112] 상세하게, 상기 환원성 용매는 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 1,2-프로필렌 글리콜(1,2-propylene glycol), 1,3-프로필렌 글리콜(1,3-propylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene Glycol(DEG))(2-Hydroxyethyl Ether), 글리세롤(glycerol) 및 글루코스(glucose)에서 하나 이상 선택된 것이 바람직하다. 이는 환원력 제어를 통한 나노와이어 직경 조절, 길이 조절, 반응속도 조절을 위함이다.
- [113] 보다 상세하게, 은염을 용해하는 제1 환원성 용매는 에틸렌 글리콜(Ethylene

Glycol), 1,2-프로필렌 글리콜(1,2-propylene glycol), 1,3-프로필렌 글리콜(1,3-propylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene Glycol(DEG)(2-Hydroxyethyl Ether), 글리세롤(glycerol) 및 글루코스(glucose)에서 하나 이상 선택된 것이며, 계면활성제 및 수용성 고분자, 바람직하게 계면활성제, 수용성 고분자 및 증점제를 용해하는 제2 환원성 용매는 상기 제1 환원성 용매와 독립적으로 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 1,2-프로필렌 글리콜(1,2-propylene glycol), 1,3-프로필렌 글리콜(1,3-propylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene Glycol(DEG)(2-Hydroxyethyl Ether), 글리세롤(glycerol) 및 글루코스(glucose)에서 하나 이상 선택된 것이다.

- [114] 이때, 혼화성 측면에서, 상기 제1 환원성 용매와 제2 환원성 용매는 동일 물질인 것이 바람직하며, 일 예로, 상기 제1 환원성 용매 및 제2 환원성 용매는 에틸렌 글리콜이다.
- [115] 상기 은염은 환원성 용매에 용해되는 은염이면 사용 가능하며, 일 예로, 질산은(silver nitrate), 초산은(silver acetate), 과염소산은(silver perchlorate) 및 염화은(silver chloride)에서 하나 이상 선택된 것이다.
- [116] 상기 수용성 고분자는 은 나노와이어의 제조시, 측면에 붙어 와이어를 성장시키는 역할을 위해 채택된 것으로, 상술한 바와 같이, 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol) 폴리아크릴아미드(polyarylamide), 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 이들의 공중합체에서 하나 이상 선택된 물질인 것이 바람직하며, 상기 수용성 고분자의 분자량(Mw)은 50,000에서 1,500,000인 것이 바람직하다.
- [117] 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 계면활성제를 함유하는 경우, 은 전구체가 용해된 용액인 제1용액은 15 내지 40 중량%의 은염을 함유하는 특징이 있으며, 본 발명에 따라, 고 함량의 전구물질(은 전구체)를 함유하는 제1용액을 이용하여 매우 빠른 시간에 높은 효율로 은 나노와이어를 제조할 수 있게 된다. 이때, 상기 제2용액은 1 내지 15 중량%의 수용성 고분자를 함유하는 특징이 있으며, 0.005 내지 1중량%의 계면활성제를 함유하는 특징이 있다.
- [118] 상술한 바와 같이, 상기 제1용액 및 상기 제2용액은 은염 : 계면활성제의 중량비가 100 : 0.01 내지 15가 되도록 혼합되는 것이 바람직하며, 상기 제2용액에 함유된 상기 증점제는 제1용액에 함유된 부피의 상기 제1환원성 용매 및 제2용액에 함유된 부피의 상기 제2환원성 용매가 혼합된 혼합 용매의 점도(25°C기준)를 기준으로, 상기 혼합용매가 1.1 내지 10배의 점도(25°C기준)를 갖도록 하는 양이다.
- [119] 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 계면활성제를 함유하는 경우, 바람직하게, 은 전구체가 용해된 용액인 제1용액의 은염 함량은 1 내지 12 중량%이며, 이때, 상기 제2용액의 수용성 고분자 함량은 0.5 내지 12 중량%, 금속촉매의 함량은 0.0001 내지 0.02중량%인 특징이 있다.
- [120] 상술한 바와 같이, 상기 제1용액 및 상기 제2용액은 은염 : 금속촉매의

중량비가 100 : 0.01 내지 1 되도록 혼합되는 것이 바람직하며, 상기 제2용액에 함유된 상기 증점제는 제1용액에 함유된 부피의 상기 제1환원성 용매 및 제2용액에 함유된 부피의 상기 제2환원성 용매가 혼합된 혼합 용매의 점도(25°C기준)를 기준으로, 상기 혼합용매가 1.1 내지 10배의 점도(25°C기준)를 갖도록 하는 양이다.

- [121] 상술한 계면활성제, 증점제 및 교반 조건과 함께, 상기 제1용액의 은염 함량, 상기 제2용액의 수용성 고분자의 함량, 상기 계면활성제의 함량 및 금속촉매의 함량은 단순 스케일 업(scale-up)에 의해 안정적으로 은 나노와이어를 대량 생산할 수 있게 한다.
- [122] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 은 나노와이어를 함유하는 투명 전극을 제공한다. 상기 투명전극은 태양전지의 전면전극을 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 은 나노와이어는 종횡비가 크고, 두께가 조절되며, 균일한 크기를 가짐에 따라, 본 발명의 투명전극은 은 나노와이어들의 혼합 및 도포에 의해 극히 우수하고 균일한 전기전도도를 가지며, 소량의 은 나노와이어를 함유하여도 우수한 전기전도도를 유지하며, 광 투과성이 우수한 투명전극인 특징이 있다.

[123]

발명의 효과

- [124] 본 발명에 따른 제조방법은 은 나노와이어의 합성시 고도의 기술적 변경 없이 단순 스케일 업(scale-up)에 의해 제조되는 은 나노와이어의 양을 획기적으로 증가시킬 수 있는 특징이 있으며, 합성시간이 놀랍도록 단축되어, 스케일 업에 의한 대량생산시에도 30분 이내의 매우 짧은 시간 내에 대량의 은 나노와이어가 제조되는 특징이 있으며, 평균 길이의 30%이내의 표준편차를 갖는 균일한 길이의 나노와이어를 제조할 수 있는 특징이 있으며, 은 나노와이어의 길이 및 직경의 독립적 제어가 가능한 특징이 있으며, 반응시 투입되는 은염의 90몰% 이상이 은 나노와이어로 제조되는 특징이 있으며, 나노와이어 이외의 은 나노로드, 은 나노입자 및 은 나노플레이트와 같은 원치 않는 생성물의 형성을 방지할 수 있으며, 균일한 크기를 가지며 평균 종횡비가 100 이상인 은 나노와이어의 제조가 가능한 특징이 있다.

[125]

도면의 간단한 설명

- [126] 도 1은 실시예 1에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [127] 도 2는 실시예 2에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [128] 도 3은 실시예 1에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진 및 EDS 결과이며,
 [129] 도 4는 실시예 3에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [130] 도 5는 실시예 4에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [131] 도 6은 실시예 5에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,

- [132] 도 7은 실시예 6에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [133] 도 8은 실시예 6에서 제조된 은 나노와이어의 고배율 주사전자현미경 사진이며,
 [134] 도 9는 실시예 7에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [135] 도 10은 실시예 8에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [136] 도 11은 실시예 9에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [137] 도 12는 실시예 10에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [138] 도 13은 실시예 11에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며,
 [139] 도 14는 실시예 11에서 제조된 은 나노와이어의 고배율 주사전자현미경 사진이며,
 [140] 도 15는 비교예에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이다.
 [141]

발명의 실시를 위한 형태

- [142] (실시예 1)
 [143] 양이온 계면활성제를 이용한 은 나노와이어의 합성
 [144] AgNO_3 (Kojima 99.9%) 0.375 g을 상온에서 15분간 에틸렌 글리콜(EG, 25°C 점도=16.1 cp) 1 mL에 녹여 제1용액을 제조하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw 55,000) 0.375 g와 베타인(Cocoamidopropyl Betaine, 에이케이캠텍, CAS registry No. 61789-40-0/83138-08-3) 0.023 g을 75°C에서 10분간 4 mL의 에틸렌 글리콜(EG)에 녹여 제2용액을 제조하였다.
 [145] 이후, 50 ml 둥근바닥 플라스크에 제2용액을 투입하고, 오일 배쓰(oil bath)를 이용하여 제2용액을 160°C로 가열하고, 제2용액을 250 rpm으로 교반하며 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.02 mL/sec의 속도로 제1용액을 점적 투입하였다. 이때 제1용액의 점적시 제2용액의 온도 변화가 $\pm 3^\circ\text{C}$ 이내로 유지됨을 확인하였다.
 [146] 제1용액의 첨가가 완료되고 5분 후, 혼합된 용액의 색이 밀키화이트(milkywhite)로 변하는 것을 확인하고 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다.
 [147] 이후, 반응이 종료된 용액에 과량(40 mL)의 아세톤을 첨가하여 침전을 형성시킨 후 원심 분리하여 은 나노와이어를 침강시키고 나서 용매층을 버린 다음에 다시 아세톤을 넣고 은 나노와이어를 재분산 시킨 후에 원심 분리하고 용매를 버리는 과정을 2회 반복 수행하여 제조된 은 나노와이어를 회수하였다.
 [148]
 [149] (실시예 2)
 [150] 양이온 계면활성제 및 스케일 업에 의한 대량 생산
 [151] AgNO_3 (Kojima 99.9%) 56.25 g을 상온에서 20분간 에틸렌 글리콜(EG) 150 mL에 녹여 제1용액을 제조하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw 55,000) 56.25 g과

베타인(Cocamidopropyl Bentaine, 에이케이캠텍, CAS registry No. 61789-40-0/83138-08-3) 3.45 g을 75°C에서 30분간 600 mL의 에틸렌 글리콜(EG)에 녹여 제2용액을 제조하였다.

[152] 이후, 직경 20 cm인 2 L 반응기에 제2용액을 투입하고, 오일 배쓰(oil bath)를 이용하여 제2용액을 160°C로 가열하고, 제2용액을 250 rpm으로 교반하며 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.08 mL/sec의 속도로 제1용액을 점적 투입하였다. 이때 제1용액의 점적시 제2용액의 온도 변화가 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내로 유지됨을 확인하였다.

[153] 제1용액의 첨가가 완료되고 10분 후, 혼합된 용액의 색이 밀키화이트(milkywhite)로 변하는 것을 확인하고 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다.

[154] 이후, 은 나노와이어를 회수하는 과정은 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[155]

[156] (실시예 3)

[157] 음이온 계면활성제를 이용한 은 나노와이어의 합성

[158] AgNO_3 (Kojima 99.9%) 0.375 g을 상온에서 15분간 에틸렌 글리콜(EG) 1 mL에 녹여 제1용액을 제조하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw 55,000) 0.375 g와 SLES(Sodium Laureth Sulfate, 에이케이캠텍, ASCO® 24-3/28, 68585-34-2) 0.023 g을 75°C에서 10분간 4 mL의 에틸렌 글리콜(EG)에 녹여 제2용액을 제조하였다.

[159] 이후, 50 mL의 둥근 바닥 플라스크에 제2용액을 투입하고, 오일 배쓰(oil bath)를 이용하여 제2용액을 160°C로 가열하고, 제2용액을 250 rpm으로 교반하며 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.02 mL/sec의 속도로 제1용액을 점적 투입하였다. 이때 제1용액의 점적시 제2용액의 온도 변화가 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 이내로 유지됨을 확인하였다.

[160] 제1용액의 첨가가 완료되고 5분 후, 혼합된 용액의 색이 밀키화이트(milkywhite)로 변하는 것을 확인하고 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다.

[161] 이후, 은 나노와이어를 회수하는 과정은 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[162]

[163] (실시예 4)

[164] 음이온 계면활성제 및 스케일 업에 의한 대량 생산

[165] AgNO_3 (Kojima 99.9%) 56.25 g을 상온에서 20분간 에틸렌 글리콜(EG) 150 mL에 녹여 제1용액을 제조하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw 55,000) 56.25 g와 SLES(Sodium Laureth Sulfate, 에이케이캠텍, ASCO® 24-3/28, 68585-34-2) 3.45 g을 75°C에서 30분간 600 mL의 에틸렌 글리콜(EG)에 녹여 제2용액을 제조하였다.

[166] 이후, 직경 20 cm인 2 L 반응기에 제2용액을 투입하고, 오일 배쓰(oil bath)를 이용하여 제2용액을 150°C로 가열하고, 제2용액을 250 rpm으로 교반하며 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.08 mL/sec의 속도로 제1용액을 점적

투입하였다. 이때 제1용액의 점적시 제2용액의 온도 변화가 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내로 유지됨을 확인하였다.

- [167] 제1용액의 첨가가 완료되고 10분 후, 혼합된 용액의 색이 밀키화이트(milkywhite)로 변하는 것을 확인하고 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다.
- [168] 이후, 은 나노와이어를 회수하는 과정은 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [169]
- [170] (실시예 5)
- [171] 계면활성제 및 무교반을 이용한 은 나노와이어의 합성
- [172] 실시예 1의 제2용액을 160°C 로 가열하고, 제2용액에 교반을 수행하지 않으며 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.02 mL/sec 의 속도로 제1용액을 점적 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 은 나노와이어를 제조하였다.
- [173]
- [174] (실시예 6)
- [175] 계면활성제 및 증점제를 이용한 은 나노와이어의 합성
- [176] 실시예 1의 제2용액의 제조시, 4 mL 의 에틸렌글리콜 대신, 3.5 mL 의 에틸렌글리콜 및 0.5 mL 의 폴리에틸렌글리콜(PEG, Mw 55,000)을 사용하며, 제조된 제2용액을 160°C 로 가열하고, 제2용액에 교반을 수행하지 않으며, 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.02 mL/sec 의 속도로 제1용액을 점적 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 은 나노와이어를 제조하였다. 이때, 4.5 mL 의 에틸렌글리콜과 0.5 mL 의 폴리에틸렌글리콜이 혼합된 용매의 25°C 에서의 점도는 20 cp 이었다.
- [177]
- [178] (실시예 7)
- [179] 계면활성제 및 저속교반을 이용한 은 나노와이어의 합성
- [180] 실시예 2의 제2용액의 제조시, 600 mL 의 에틸렌글리콜 대신, 525 mL 의 에틸렌글리콜 및 75 mL 의 폴리에틸렌글리콜(PEG, Mw 55,000)을 사용하며, 제조된 제2용액을 160°C 로 가열하고, 제2용액을 30 rpm 으로 교반하며 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.08 mL/sec 의 속도로 제1용액을 점적 투입한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 은 나노와이어를 제조하였다. 이때, 675 mL 의 에틸렌글리콜과 75 mL 의 폴리에틸렌글리콜이 혼합된 용매의 25°C 에서의 점도는 20 cp 이었다.
- [181]
- [182] (실시예 8)
- [183] 금속촉매를 이용한 은 나노와이어의 합성
- [184] AgNO_3 (Kojima 99.9 %) 0.17 g 을 상온에서 15분간 에틸렌 글리콜(EG, 25°C 점도= 16.1 cp) 10 mL 에 녹여 제1용액을 제조하고, 상온에서 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw 55,000) 0.17 g 와 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg 을 10 mL 의

에틸렌 글리콜(EG)에 녹여 제2용액을 제조하였다.

- [185] 이후, 직경 0.5 cm인 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 제2용액을 투입하고, 오일 배쓰(oil bath)를 이용하여 제2용액을 160°C로 가열하고, 제2용액을 800 rpm 으로 교반, 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.05 mL/sec의 속도로 제1용액을 점적 투입하였다. 이때 제1용액의 점적시 제2용액의 온도 변화가 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 이내로 유지됨을 확인하였다.
- [186] 교반 상태를 유지하며, 제1용액의 첨가가 완료되고 15분 후, 혼합된 용액의 색이 밀키화이트(milkywhite)로 변하는 것을 확인하고 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다.
- [187] 이후, 반응이 종료된 용액에 과량(40 mL)의 아세톤을 첨가하여 침전을 형성시킨 후 원심 분리하여 은 나노와이어를 침강시키고 나서 용매층을 버린 다음에 다시 아세톤을 넣고 은 나노와이어를 재분산 시킨 후에 원심 분리하고 용매를 버리는 과정을 2회 반복 수행하여 제조된 은 나노와이어를 회수하였다.
- [188] 이때, 원심분리에 의해 회수된 생성물에서 99중량%이상이 은 나노와이어 생성물임을 확인하였다.
- [189]
- [190] (실시예 9)
- [191] 금속촉매 및 무교반을 이용한 은 나노와이어의 합성
- [192] 실시예 8에서 제2용액을 교반하지 않고 제1용액을 첨가하고, 무교반 상태로 제1용액의 첨가 및 반응을 완료한 것을 제외하고, 실시예 8과 동일하게 은 나노와이어를 제조하였다.
- [193]
- [194] (실시예 10)
- [195] 금속촉매, 무교반 및 수용성 고분자 분자량을 이용한 은 나노와이어의 합성
- [196] PVP(Mw 55,000) 대신 PVP(Mw 1,000,000)을 사용한 것을 제외하고 실시예 9와 동일하게 은 나노와이어를 제조하였다.
- [197]
- [198] (실시예 11)
- [199] 금속촉매, 저속교반 및 증점제를 이용한 은 나노와이어의 합성
- [200] AgNO_3 (Kojima 99.9 %) 0.17 g을 상온에서 15분간 에틸렌 글리콜(EG) 10 ml에 녹여 제1용액을 제조하고, 상온에서 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw 360,000) 0.17 g, ZnCl_2 0.1 mg 및 폴리에틸렌 글리콜(PEG, Mw 400) 5 ml을 10 ml의 에틸렌 글리콜(EG)에 녹여 제2용액을 제조하고, 30rpm으로 제2용액을 교반하며 제1용액을 첨가하고 반응시간동안 30rpm을 유지한 것을 제외하고, 실시예9와 동일하게 은 나노와이어를 제조하였다.
- [201] 이때, 10 mL의 에틸렌글리콜과 5 mL의 폴리에틸렌글리콜이 혼합된 용매의 25°C 점도는 40 cp 였으며, 20 mL의 에틸렌글리콜과 5 mL의 폴리에틸렌글리콜이 혼합된 용매의 25°C 점도는 30 cp이었다.

[202]

[203] (비교예)

[204] 0.769 V의 표준환원전위를 갖는 금속촉매를 이용한 은 나노와이어의 합성

[205] AgNO₃(Kojima 99.9%) 0.17 g을 상온에서 15분간 에틸렌 글리콜(EG) 10 mL에 녹여 제1용액을 제조하고, 상온에서 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw 55,000) 0.17 g와 FeCl₃ 0.1 mg을 10 mL의 에틸렌 글리콜(EG)에 녹여 제2용액을 제조하였다.

[206] 이후, 오일 배쓰(oil bath)를 이용하여 제2용액을 160°C로 가열하고, 제2용액을 800 rpm 으로 교반, 가열된 제2용액에 마이크로피펫을 이용하여 0.05 mL/sec의 속도로 제1용액을 점적 투입하였다. 이때 제1용액의 점적시 제2용액의 온도 변화가 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 이내로 유지됨을 확인하였다.

[207] 교반 상태를 유지하며, 제1용액의 첨가가 완료되고 15분 후, 혼합된 용액의 색이 밀키화이트(milkywhite)로 변하는 것을 확인하고 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다.

[208] 이후, 반응이 종료된 용액에 과량(40 mL)의 아세톤을 첨가하여 침전을 형성시킨 후 원심 분리하였으며, 이를 2회 반복 수행하여 제조된 은 나노와이어를 회수하였다.

[209]

[210] 도 1은 실시예 1에서 제조된 은 나노와이어를 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 1에서 알 수 있듯이 매우 균일한 크기를 갖는 대량의 은 나노와이어가 제조됨을 알 수 있다. 주사전자현미경을 통해 관찰한 결과, 70 nm의 평균 직경 및 7 μm 의 평균 길이를 가지며, 은 나노와이어의 길이 편차가 8.77로, 평균 길이의 70.76% 이내의 편차를 갖는 균일한 크기의 은 나노와이어가 제조됨을 확인하였다. 또한, 반응시 투입되는 은염의 94%가 은 나노와이어로 전환됨을 확인하였다.

[211] 도 2는 실시예 2에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진으로, 스케일 업에 의해서도 실시예 1과 유사하게 균일한 크기를 갖는 은 나노와이어가 제조됨을 알 수 있으며, 30분 이내의 짧은 시간, 실시예를 기반하면 10분 이내의 매우 짧은 시간 내에 수 μm 의 길이를 갖는 은 나노와이어가 대량 생산 됨을 알 수 있다.

[212] 도 3(a)는 실시예 1에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진이며, 도 3(b)는 상기 도 3(a)의 1 내지 4 영역에서 측정된 EDS(energy dispersive spectroscopy) 결과이다. 제조된 모든 나노와이어의 모든 영역에서 유사한 EDS 결과를 얻었으며, 코팅 물질과 같이 분석을 위해 부차적으로 첨가된 물질(Cu)을 제외하고 은(Ag) 만이 검출되었다.

[213] 도 4는 실시예 3에서 제조된 은 나노와이어를 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 도 5는 실시예 4에서 제조된 은 나노와이어를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 음이온 계면활성제를 사용한 경우에도 양이온 계면활성제와 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 단순 스케일 업에 의해서 단시간 내에 고 효율로 은

나노와이어가 대량생산됨을 알 수 있다.

- [214] 도 6은 실시예 5에서 제조된 은 나노와이어를 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 무교반 상태에서 나노와이어를 제조함으로써, 평균 직경이 50 nm이며, 평균 길이가 80 μm 인 은 나노와이어가 제조됨을 확인하였다.
- [215] 도 7 및 도 8은 실시예 6에서 제조된 은 나노와이어를 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 7 에서 알 수 있듯이 매우 균일한 크기를 갖는 대량의 은 나노와이어가 제조됨을 알 수 있다. 주사전자현미경을 통해 관찰한 결과, 40 nm의 평균 직경 및 30 μm 의 평균 길이를 가지며, 균일한 크기의 은 나노와이어가 제조됨을 알 수 있다.
- [216] 도 9는 실시예 7에서 제조된 은 나노와이어를 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 9에서 알 수 있듯이, 저속 교반 상태에서 나노와이어를 제조함으로써, 평균 직경이 40 nm이며, 평균 길이가 20 μm 인 은 나노와이어가 제조됨을 확인하였다.
- [217] 도 10은 실시예 8에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진으로, 평균 70nm 단축직경을 가지며, 평균 길이 10 μm 를 갖는 균일한 크기의 은 나노와이어가 제조됨을 확인하였다.
- [218] 도 11은 실시예 9에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진으로, 평균 90 nm 단축직경을 가지며, 평균 길이 35 μm 를 갖는 균일한 크기의 은 나노와이어가 제조됨을 확인하였다.
- [219] 도 12는 실시예 10에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진으로, 평균 100 nm 단축직경을 가지며, 평균 길이 50 μm 를 갖는 균일한 크기의 은 나노와이어가 제조됨을 확인하였다.
- [220] 도 13 및 도 14는 실시예 11에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진으로, 평균 50nm 단축직경을 가지며, 평균 30 μm 의 길이를 갖는 균일한 크기의 은 나노와이어가 제조됨을 확인하였다.
- [221] 도 15는 비교예에서 제조된 은 나노와이어의 주사전자현미경 사진으로, 평균 150 nm 직경을 가지며, 평균 8 μm 의 길이를 갖는 장단축비가 53인 은 나노와이어가 제조됨을 알 수 있으며, 원심분리에 의해 회수된 생성물 중, 은 나노와이어가 차지하는 중량%가 50 중량%이하임을 확인하였다.
- [222] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [223] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 은염(Ag salt); 수용성 고분자; 계면활성제 또는 표준환원전위가 -0.1 내지 -0.9 V인 금속 이온의 할로젠화물인 금속촉매; 및 환원성 용매;를 함유하는 전구체용액을 가열하여 은(Ag) 나노와이어를 제조하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 전구체 용액의 가열에 의한 은 나노와이어의 제조는 무교반 상태로 수행되거나, 하기의 관계식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
(관계식 1)
$$0 \text{ cm/sec} < V \leq 50 \text{ cm/sec}$$

(상기 V는 전구체 용액의 평균 유속이다.)
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 전구체용액은 증점제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 전구체용액의 증점제 함량은 상기 증점제와 상기 환원성 용매의 혼합액이 상기 환원성 용매의 점도를 기준으로 1.1 내지 10배의 점도를 갖도록 하는 양인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 음이온성 계면활성제는 소듐 라우레스 설페이트(Sodium Laureth Sulfate), 소듐 (C14-C16)올레핀 술포네이트(sodium (C14-C16)olefin sulfonate) 및 소듐 도데실 벤젠 술포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate)에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 7] 제 5항에 있어서,
상기 양이온성 계면활성제는 에스테르를 포함하는 4급 암모늄염(EQ; ester-containing quaternary ammonium salt),아미드 및 에스테르를 포함하는 4급 암모늄염(amide group and ester group in Quaternary Ammonium salts), 피리디늄 유도체(pyridinium derivatives), 베타인 유도체, 이미다졸륨 유도체, 퀴놀리늄 유도체(quinolinium derivatives), 피페라지늄 유도체(piperazinium

- derivatives) 및 모폴리늄 유도체(morpholinium derivatives)에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 은염 : 계면활성제의 중량비는 100 : 0.01 내지 15인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 금속촉매의 금속 이온은 Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 및 Zn^{2+} 에서 하나 이상 선택된 이온인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 금속촉매는 염화물인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 은염 : 금속촉매의 중량비는 100 : 0.01 내지 1 인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
상기 수용성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 및 이들의 공중합체에서 하나 이상 선택된 물질에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 수용성 고분자의 분자량(M_w)은 50,000에서 1,500,000인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 14] 제 1항 내지 제 13항에서 선택된 어느 한 항에 있어서,
a) 은염(Ag salt) 및 제1 환원성 용매를 함유하는 제1용액과 수용성 고분자, 계면활성제나 금속촉매, 증점제 및 제2 환원성 용매를 함유하는 제2용액을 제조하는 단계;
b) 상기 제2용액을 가열하는 단계; 및
c) 상기 제2용액에 제1용액을 투입하여 은(Ag) 나노와이어를 제조하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,
상기 b) 및 c) 단계에서의 제2용액의 온도는 하기의 관계식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.
(관계식 2)
$$0.6T_b < T_h < 0.9T_b$$

(상기 T_b 는 제2용액의 가열 온도($^{\circ}\text{C}$)이며, 상기 T_h 는 상기 제2환원성 용매의 상압 끓는점($^{\circ}\text{C}$)이다)
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,

상기 c) 단계에서 상기 제1용액의 투입 중 상기 제2용액의 온도 변화는 하기의 관계식 3을 만족하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

(관계식 3)

$$0 \leq \Delta T_2 \leq 0.1 \times T_2$$

(상기 T_2 는 b) 단계의 가열에 의한 제2용액의 온도(°C)이며, 상기 ΔT_2 는 상기 제1용액이 상기 제2용액에 투입되는 동안 상기 제2용액의 온도변화이다.)

[청구항 17]

제 14항에 있어서,

상기 제2용액은 계면활성제를 함유하며, 상기 a) 단계에서 제1용액의 은염은 15 내지 40 중량%인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

[청구항 18]

제 17항에 있어서,

상기 a) 단계에서 상기 제2용액의 수용성 고분자는 1 내지 15 중량%이며, 계면활성제는 0.005 내지 1중량%인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

[청구항 19]

제 14항에 있어서,

상기 제2용액은 금속촉매를 함유하며, 상기 a) 단계에서 제1용액의 은염은 1 내지 12 중량%인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

[청구항 20]

제 19항에 있어서,

상기 a) 단계에서 상기 제2용액의 수용성 고분자는 0.5 내지 12 중량%이며, 금속촉매는 0.0001 내지 0.02중량%인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

[청구항 21]

제 1항에 있어서,

상기 은염은 질산은(silver nitrate), 초산은(silver acetate), 과염소산은(silver perchlorate) 및 염화은(silver chloride)에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

[청구항 22]

제 1항에 있어서,

상기 환원성 용매는 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 극성 용매인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

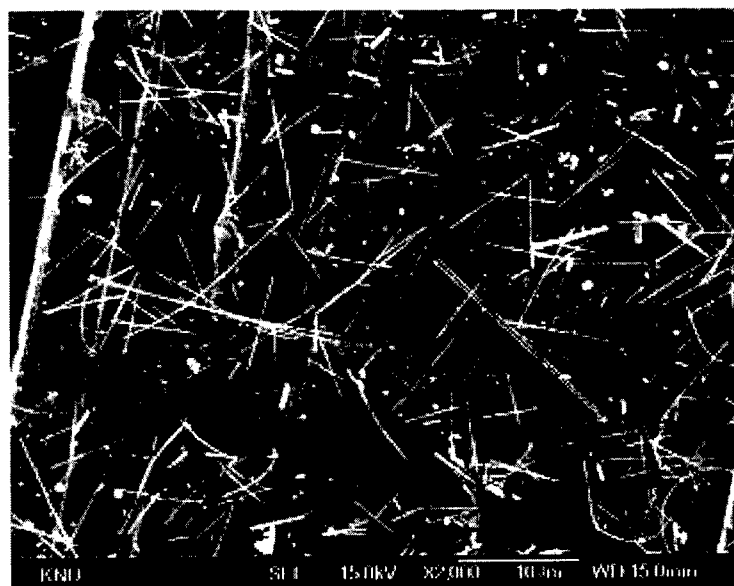
[청구항 23]

제 14항에 있어서,

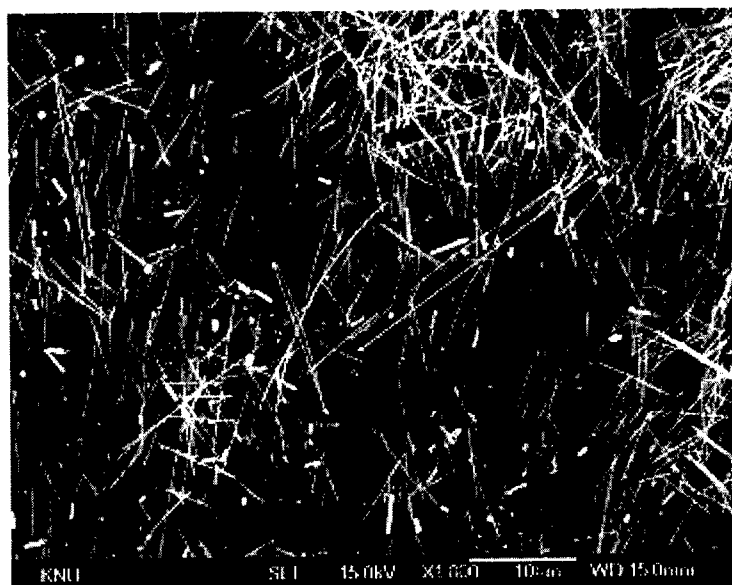
상기 제1 환원성 용매 및 제2 환원성 용매는 서로 독립적으로 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 1,2-프로필렌 글리콜(1,2-propylene glycol), 1,3-프로필렌 글리콜(1,3-propylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene Glycol(DEG))(2-Hydroxyethyl Ether), 글리세롤(glycerol) 및 글루코스(glucose)에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 은 나노와이어의 제조방법.

- [청구항 24] 제 3항에 있어서,
상기 증점제는 폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는 은
나노와이어의 제조방법.
- [청구항 25] 제 1항 내지 제 13항에서 선택된 어느 한 항의 제조방법으로
제조된 은 나노와이어를 함유하는 투명 전극.

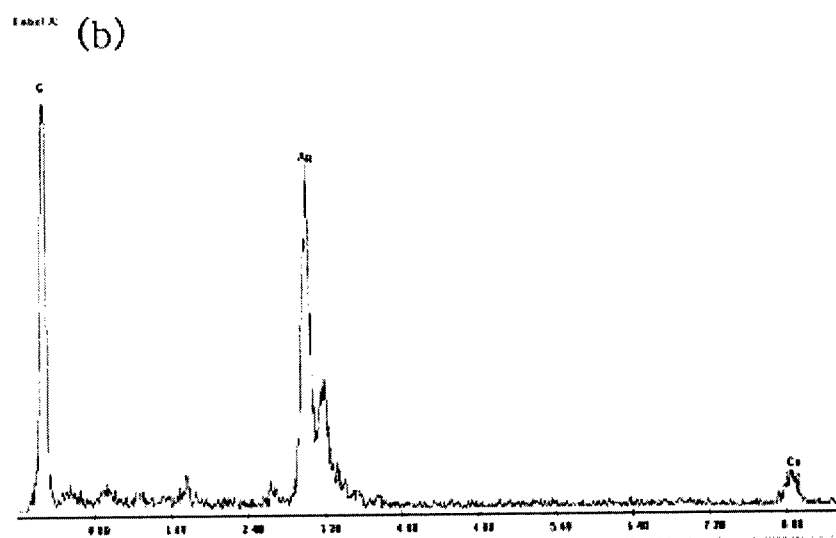
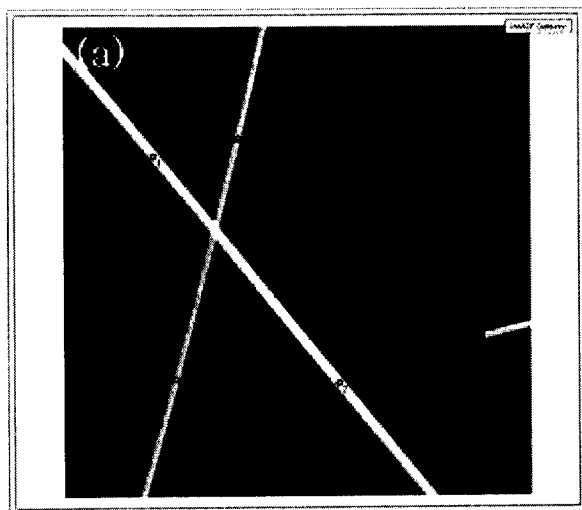
[Fig. 1]



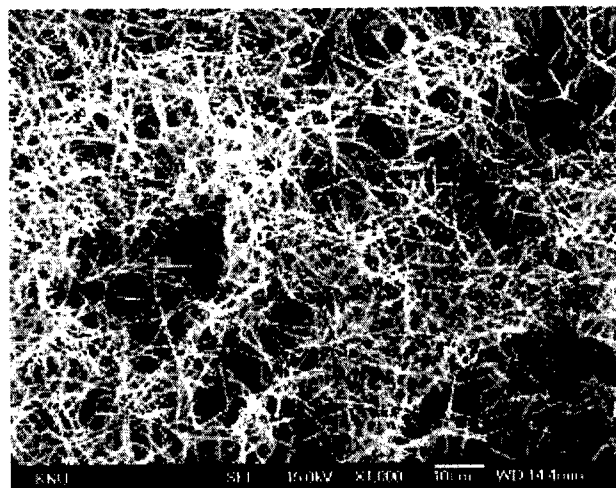
[Fig. 2]



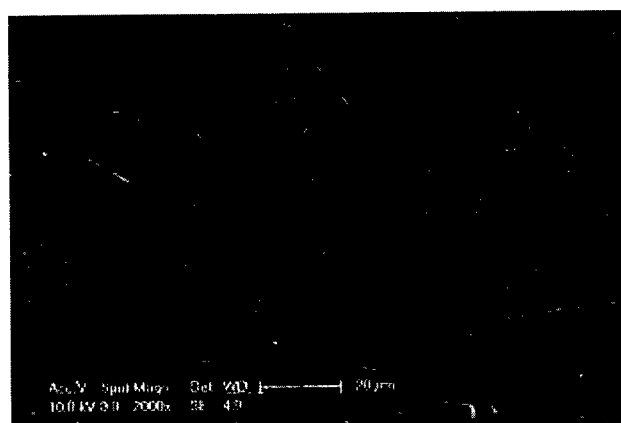
[Fig. 3]



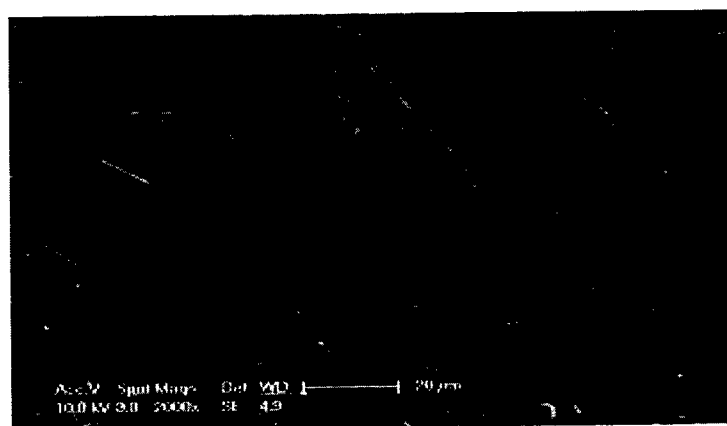
[Fig. 4]



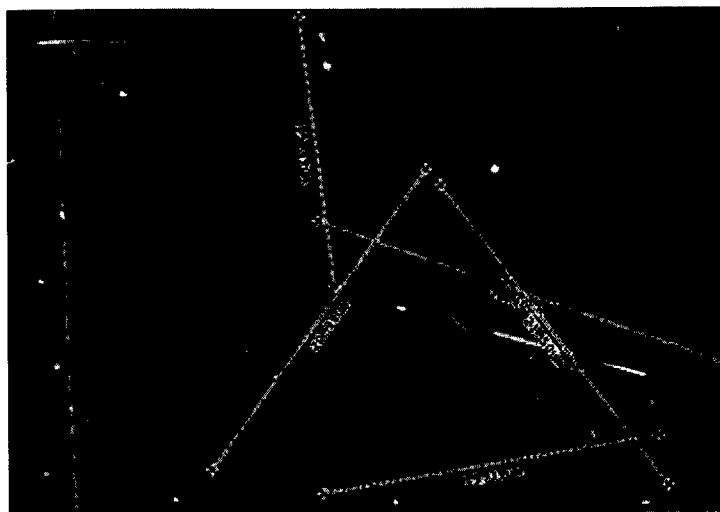
[Fig. 5]



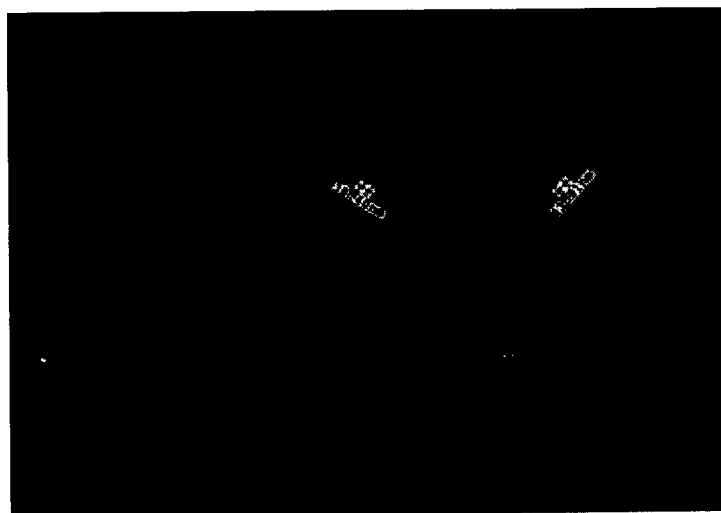
[Fig. 6]



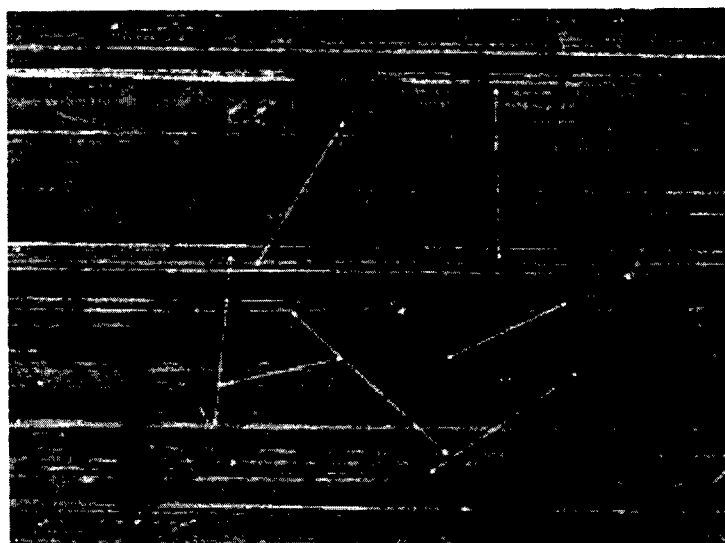
[Fig. 7]



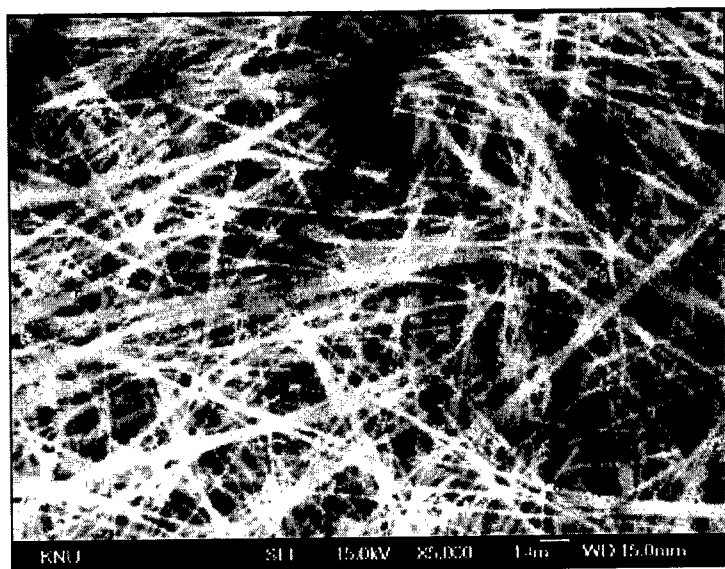
[Fig. 8]



[Fig. 9]



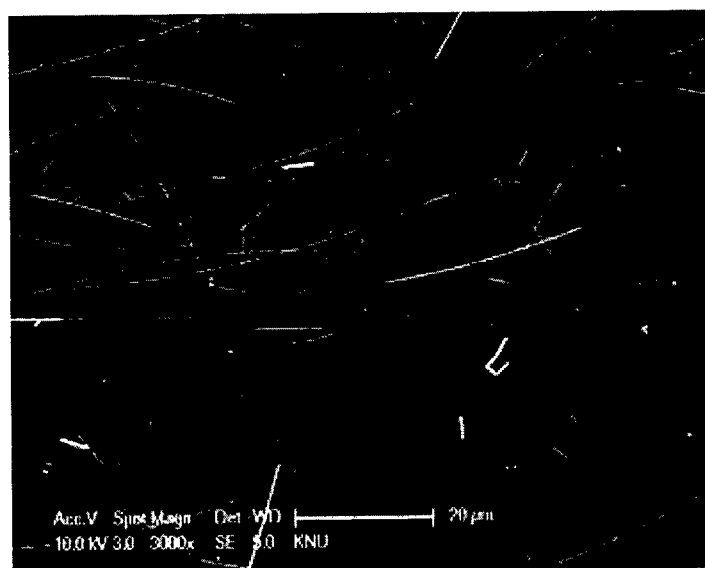
[Fig. 10]



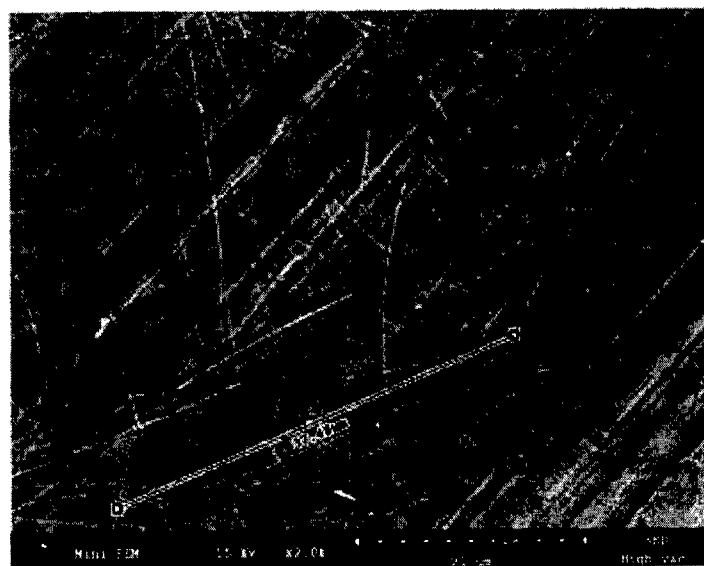
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]

