



등록특허 10-2323259



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월08일

(11) 등록번호 10-2323259

(24) 등록일자 2021년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)

C08F 226/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)

B22F 1/0025 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7015289

(22) 출원일자(국제) 2014년12월15일

심사청구일자 2019년11월15일

(85) 번역문제출일자 2016년06월09일

(65) 공개번호 10-2016-0104621

(43) 공개일자 2016년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/070312

(87) 국제공개번호 WO 2015/102863

국제공개일자 2015년07월09일

(30) 우선권주장

61/922,240 2013년12월31일 미국(US)

62/000,148 2014년05월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130140818 A*

US20080034921 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

로디아 오피레이션스

프랑스 93300 오베르빌리에 뤼 드 라 에 코刁 52

(72) 발명자

알사예드, 아흐메드

미국 08034 뉴저지주 체리 힐 뉴웰 애비뉴 35

아흐메드, 아드함

미국 08003 뉴저지주 체리 힐 번트 밀 로드 21

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 39 항

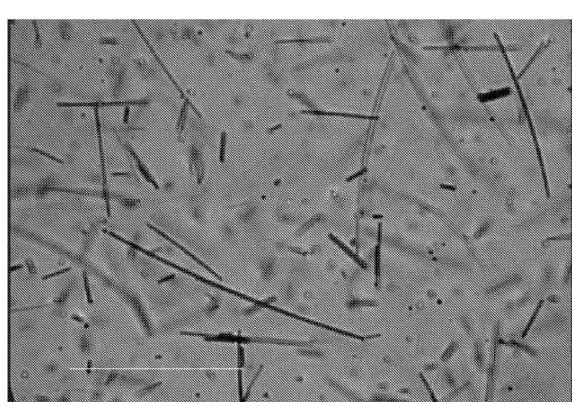
심사관 : 고해일

(54) 발명의 명칭 은 나노구조 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 염화 또는 브롬화 이온의 공급원, 적어도 하나의 공중합체, 및 적어도 하나의 산 포집제의 존재 하에서, 환원시 은 금속을 생성할 수 있는 적어도 하나의 은 화합물과 적어도 하나의 폴리올을 반응시키는 단계를 포함하는, 은 나노구조를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 은 나노구조에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 226/10 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)

(72) 발명자
바드르, 샹탈

미국 08510 뉴저지주 밀스톤 로빈스 로드 에스 38

호우, 로웬스, 앤

미국 19123 펜실베이니아주 필라델피아 엔. 세컨드
스트리트 1521

뷔렐, 셸린느, 안나, 시몬
프랑스 22440 플루프라강 엥빠스 드 라 포르트빌

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 염화 또는 브롬화 이온의 공급원;
- (b) (i) 각각 독립적으로 구성 반복 단위 당, 적어도 하나의 펜던트 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의, 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 구성 반복 단위, 및

(ii) 각각 독립적으로 하나 이상의 제1 구성 반복 단위와 다른 하나 이상의 제2 구성 반복 단위를 포함하고, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위는 적어도 하나의 펜던트 양이온성 모이어티를 포함하고,

몰 당 500 그램 이상의 분자량을 갖는 적어도 하나의 공중합체; 및

- (c) 적어도 하나의 산 포집제의 존재 하에서,

환원시 은 금속을 생성할 수 있는 적어도 하나의 은 화합물과 적어도 하나의 폴리올을 반응시키는 단계를 포함하며

상기 산 포집제가 완충제 및 염기를 포함하거나, 또는 상기 산 포집제가 완충제를 포함하지만 염기를 포함하지 않거나, 또는 상기 산 포집제가 (i) 알칼리 토금속 수산화물, (ii) 알칼리 금속 황화물, (iii) 알칼리 토금속 황화물 및 (iv) Ca(OH)_2 및 Na_2S 에서 선택되는 염기를 포함하지만 완충제를 포함하지 않는 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체의 상기 제1 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 피롤리도닐 모이어티 또는 피롤리딘디오닐 모이어티를 포함하고, 상기 공중합체의 상기 제2 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 양이온성 모이어티를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 공중합체는 비닐 피롤리돈, 비닐 카프로락탐, 또는 비닐 피롤리돈 및 비닐 카프로락탐과 하나 이상의 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 랜덤 공중합체인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 하나 이상의 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체는 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 디(t-부틸)아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 비닐아민, 비닐 이미다졸, 비닐피리딘, 비닐피롤리딘, 비닐피롤린, 비닐피라졸리딘, 비닐피라졸린, 비닐피페리딘, 비닐피페라진, 비닐피라진, 비닐피리마딘, 비닐피리다진, 트리메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 디메틸 암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 디메틸벤질암모늄 (메트)아크릴레이트 염, 벤조일벤질 디메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 트리메틸 암모늄 에틸 (메틸)아크릴아미도 염, 트리메틸 암모늄 프로필 (메트)아크릴아미도 염, 비닐벤질 트리메틸 암모늄 염, 및 디알릴디메틸 암모늄 염으로부터 선택되는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 공중합체는 80 이상 100 중량부 미만의 비닐 피롤리돈과 0 초과 20 이하 중량부의 디알릴 디메틸암모늄 염을 포함하는 단량체 혼합물의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 랜덤 공중합체인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 은 화합물은 질산은을 포함하고, 상기 적어도 하나의 폴리올은 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤을 포함하고, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 Na_2S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 바이신(bicine), 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 반응 혼합물에 첨가된 질산은의 총량은 반응 혼합물의 리터 당 1.5×10^{-3} 몰 내지 1 몰의 질산은이고, 상기 반응 혼합물의 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 50 wt%의 상기 공중합체의 존재 하에서 반응이 수행되는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산 포집제는 염기, 완충제, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 산 포집제는 염기를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 수산화물은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 에서 선택되는 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 황화물은 Li_2S , Na_2S , K_2S , Rb_2S , 또는 Cs_2S 에서 선택되는 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 황화물은 MgS , CaS , SrS , 또는 BaS 에서 선택되는 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 산 포집제는 완충제를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 완충제는 MES, 비스-트리스, ADA, ACES, PIPES, MOPS, 비스-트리스 프로판, BES, MOPS, TES, HEPES, DIPSO, MOBS, TAPSO, 트리즈마, HEPPSO, POPSO, TEA, EPPS, 트리신, Gly-Gly, 바이신, HEPBS, TAPS, AMPD, TABS, AMPSO, CHES, CAPSO, AMP, CAPS, CABS, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올과 상기 적어도 하나의 은 화합물을 반응시키기 전에 상기 적어도 하나의 폴리올을 중류하는 단계를 더 포함하는 은 나노구조 제조 방법.

청구항 15

제6항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 글리세롤을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 16

제6항에 있어서, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 바이신을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 17

제6항에 있어서, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 18

제6항에 있어서, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 19

작제

청구항 20

- (1) (a) 적어도 하나의 폴리올,
 (b) 염화 또는 브롬화 이온의 공급원,

(c) (i) 각각 독립적으로 구성 반복 단위 당, 적어도 하나의 펜던트 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의, 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 구성 반복 단위, 및

(ii) 각각 독립적으로 하나 이상의 제1 구성 반복 단위와 다른 하나 이상의 제2 구성 반복 단위를 포함하고, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위는 적어도 하나의 페넌트 양이온성 모이어티를 포함하고.

물 당 500 그램 이상의 분자량을 갖는 적어도 하나의 공중합체 및

(d) 완충제 및 염기를 포함하거나, 또는 완충제를 포함하지만 염기를 포함하지 않거나, 또는 (i) 알칼리 토금속 수산화물, (ii) 알칼리 금속 황화물, (iii) 알칼리 토금속 황화물 및 (iv) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 Na_2S 에서 선택되는 여기를 포함하지만 완충제를 포함하지 않는 전구도 하나의 사포진액

를 포함하는 호환물을 제1 온도로 가열하는 단계:

- (2) 환원시 은 금속을 생성할 수 있는 적어도 하나의 은 화합물을 단계 (1)의 상기 혼합물에 첨가하는 단계; 및
(3) 단계 (2)에서 얻은 상기 혼합물을 제2 온도로 가열하여 은 나노구조를 제조하는 단계를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 제1 온도는 130°C 내지 155°C 인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 제2 온도는 160°C 내지 185°C 인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 공중합체의 상기 제1 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 피롤리도닐 모이어티 또는 피롤리딘디오닐 모이어티를 포함하고, 상기 공중합체의 상기 제2 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 양이온성 모이어티를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 24

제20항에 있어서, 상기 공중합체는 비닐 피롤리돈, 비닐 카프로락탐, 또는 비닐 피롤리돈 및 비닐 카프로락탐과 하나 이상의 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 랜덤 공중합체인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 25

제20항에 있어서, 상기 하나 이상의 제2 구성 반복 단위는 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 디(t-부틸)아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 비닐아민, 비닐 이미다졸, 비닐피리дин, 비닐피롤리딘, 비닐피롤린, 비닐파라졸리딘, 비닐파라졸린, 비닐페리딘, 비닐페페라진, 비닐파라진, 비닐피리마딘, 비닐피리다진, 트리메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 디메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 디메틸벤질암모늄 (메트)아크릴레이트 염, 벤조일벤질 디메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 트리메틸 암모늄 에틸 (메틸)아크릴아미도 염, 트리메틸 암모늄 프로필 (메트)아크릴아미도 염, 비닐

벤질 트리메틸 암모늄 염, 및 디알릴디메틸 암모늄 염으로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 26

제20항에 있어서, 상기 공중합체는 80 이상 100 중량부 미만의 비닐 피롤리돈과 0 초과 20 이하 중량부의 디알릴디메틸암모늄 염을 포함하는 단량체 혼합물의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 랜덤 공중합체인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 27

제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 은 화합물을 질산은을 포함하고, 상기 적어도 하나의 폴리올은 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤을 포함하고, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 Na_2S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 바이신, 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 반응 혼합물에 첨가된 질산은의 총량은 반응 혼합물의 리터 당 1.5×10^{-3} 몰 내지 1 몰의 질산은이고, 상기 반응 혼합물의 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 50 wt%의 상기 공중합체의 존재 하에서 반응이 수행되는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 28

제20항에 있어서, 상기 산 포집제는 염기, 완충제, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 29

제20항에 있어서, 상기 산 포집제는 염기를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 30

제20항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 수산화물은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 에서 선택되는 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 31

제20항에 있어서, 상기 알칼리 금속 황화물은 Li_2S , Na_2S , K_2S , Rb_2S , 또는 Cs_2S 에서 선택되는 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 32

제20항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 황화물은 MgS , CaS , SrS , 또는 BaS 에서 선택되는 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 33

제20항에 있어서, 상기 산 포집제는 완충제를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 완충제는 MES, 비스-트리스, ADA, ACES, PIPES, MOPSO, 비스-트리스 프로판, BES, MOPS, TES, HEPES, DIPSO, MOBS, TAPSO, 트리즈마, HEPPSO, POPSO, TEA, EPPS, 트리신, Gly-Gly, 바이신, HEPBS, TAPS, AMPD, TABS, AMPSO, CHES, CAPSO, AMP, CAPS, CABS, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 35

제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 중류된 것인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 36

제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 글리세롤을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 37

제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 바이신을 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 38

제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 39

제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 산 포집제는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함하는, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 40

삭제

청구항 41

제1항 또는 제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 재생 폴리올인, 은 나노구조 제조 방법.

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

발명의 설명

기술 분야

관련 출원 상호 참조

[0002] 본 출원은 그 전체가 참조로 통합된 2014년 5월 19일 출원된 미국 가출원 제62/000,148호 및 2013년 12월 31일 출원된 제61/922,240호의 우선권을 주장한다.

기술분야

[0004] 본 발명은 개선된 은 나노구조 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전도체는 금속의 전기 전도도와 유리의 광 투명도를 결합시켜, 디스플레이 장치와 같은 전자 장치의 부품으로서 유용하다. 가요성은 차세대 디스플레이, 조명, 또는 광전 변환 장치에 적합할 것 같지 않은 ITO에 대한 광범위한 도전이 될 가능성성이 있다. 이러한 우려는 종래의 재료 및 나노재료를 사용한 대체 재료에 대한 탐구에 동기를 부여해 왔다. ITO 대체 재료 개발을 위한 다양한 기술적 접근이 있으며, 대안이 경쟁하는 네 가지 영역, 가격, 전기 전도도, 광 투명도, 및 물리적 탄성이 존재한다.

[0006] ITO에 대한 가능한 대안으로서 전기 전도성 중합체, 예컨대 폴리티오펜 중합체, 특히 폴리(3,4-에틸렌디옥시티 오펜)과 폴리(슬픈산 스티렌)의 중합체 혼합물("PEDOT-PSS")이 검토되어 왔다. 전기 전도성 중합체의 전기 전도도는 일반적으로 ITO의 전기 전도도보다 낮지만 전도성 충전제와 도편트의 사용을 통해 향상될 수 있다.

[0007] 전기 전도성 금속 나노구조의 제조 방법은 공지되어 있다. Ducamp-Sanguesa, et. al., *Synthesis and Characterization of Fine and Monodisperse Silver Particles of Uniform Shape*, Journal of Solid State Chemistry 100, 272-280 (1992) 및 2009년 9월 8일 Younan Xia, et. al.에게 부여된 미국 특허 제7,585,349호 각각은 폴리비닐피롤리돈의 존재 하에서 글리콜에서의 은 화합물을 환원에 의한 은 나노와이어의 합성을 설명한다.

[0008] 전기 전도성 중합체에 캡슐화된 은 나노와이어 네트워크를 포함하는 구조가 설명되었다. 미국 특허 출원 공개 제2008/0259262호는 기판에 금속 나노와이어 네트워크를 침착시킨 후, 예를 들어 금속 나노와이어 네트워크를 전극으로 사용한 전기화학 중합에 의해, 바로(*in situ*) 전도성 고분자 필름을 형성하여 이러한 구조를 형성하는 것을 기술한다. 미국 특허 출원 공개 제2009/0129004호는 은 나노와이어 분산액을 여과하여 은 나노와이어 네트워크를 형성하고, 네트워크를 열처리하고, 열처리된 네트워크를 전사 인쇄하고, 전사 인쇄된 네트워크를 중합체로 캡슐화하여 이러한 구조를 형성하는 것을 기술한다.

[0009] 이러한 전기 전도성 중합체 또는 은 나노와이어 복합 필름의 성능은, 일부 경우에, ITO의 성능에 필적하지만 그러한 수준의 성능을 나타내는 복합 필름을 얻는 데 필요한 처리가 상당히 요구된다. 예를 들어, 상기 필름은, 복합 필름의 전기 전도성 나노와이어 사이에서 충분한 전기적 연결이 이루어져 높은 전도도와 투명도를 갖는 필름을 제공할 수 있도록 하기 위해, 열처리 및 압축과 같은 처리 단계를 필요로 한다.

발명의 내용

[0010] 제1 양태에 있어서, 본 발명은,

[0011] (a) 염화 또는 브롬화 이온의 공급원;

- [0012] (b) (i) 각각 독립적으로 구성 반복 단위 당, 적어도 하나의 펜던트 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의, 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 구성 반복 단위, 및
- [0013] (ii) 각각 독립적으로 하나 이상의 제1 비이온성 구성 반복 단위와 다른 하나 이상의 제2 구성 반복 단위를 포함하고,
- [0014] 몰 당 약 500 그램 이상의 분자량을 갖는 적어도 하나의 공중합체; 및
- [0015] (c) 적어도 하나의 산 포집체의 존재 하에서,
- [0016] 환원시 은 금속을 생성할 수 있는 적어도 하나의 은 화합물과 적어도 하나의 폴리올을 반응시키는 단계를 포함하는, 은 나노구조를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0017] 제2 양태에 있어서, 본 발명은 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 은 나노구조에 관한 것이다.
- [0018] 제3 양태에 있어서, 본 발명은,
- [0019] (A) 본원에 기재된 방법에 따라 제조된 은 나노구조; 및
- [0020] (B) 액체 매질을 포함하되,
- [0021] 액체 매질은 물, (C_1-C_6)알카놀, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액에 관한 것이다.
- [0022] 제4 양태에 있어서, 본 발명은,
- [0023] (A) 분산액 층을 기판에 침착시키는 단계; 및
- [0024] (B) 침착된 층으로부터 액체 매질을 제거하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조된 전기 전도성 코팅에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 실시예 1에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지이다.

도 2는 실시예 2에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지이다.

도 3a 및 도 3b는 실시예 3에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 4는 실시예 4에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지이다.

도 5는 실시예 5에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지이다.

도 6은 실시예 6에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지이다.

도 7a 및 도 7b는 실시예 7에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 8은 실시예 8에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 9a 및 도 9b는 실시예 9에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 10은 실시예 10에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 11은 실시예 11에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 12는 실시예 12에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 13은 실시예 13에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 14는 실시예 14에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 15는 실시예 15에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 16은 실시예 16에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 17은 실시예 17에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 18은 실시예 18에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 19는 교반을 포함하는 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 20은 실시예 19에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 21은 실시예 20에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 22는 실시예 21에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 23은 실시예 22에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 24는 실시예 23에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 25는 실시예 24에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 26은, 기판을 포함한, 실시예 21 내지 24에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어를 포함하는 코팅의 투과율 대 면적항의 그래프이다.

도 27은, 기판을 포함한, 실시예 21 내지 24에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어를 포함하는 코팅의 헤이즈 대 면적항의 그래프이다.

도 28은 기판을 배제한, 실시예 21 내지 24에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어를 포함하는 코팅의 투과율 대 면적항의 그래프이다.

도 29는 기판을 배제한, 실시예 21 내지 24에 예시된 본 발명의 방법에 의해 형성된 은 나노와이어를 포함하는 코팅의 헤이즈 대 면적항의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026]

본원에 사용된 다음의 용어는 다음과 같은 의미를 가진다.

[0027]

전기 전도성 중합체와 관련하여 본원에 사용된 "도핑된"은 전기 전도성 중합체가 전기 전도성 중합체에 대한 고분자 반대 이온과 결합된 것을 의미하며, 본원에서 고분자 반대 이온은 "도편트"로 지칭되며, 일반적으로는 본원에서 "고분자산 도편트"로 지칭되는 고분자산이다.

[0028]

"도핑된 전기 전도성 중합체"는 전기 전도성 중합체 및 전기 전도성 중합체에 대한 고분자 반대 이온을 포함하는 중합체 혼합물을 의미한다.

[0029]

"전기 전도성 중합체"는 내재적으로 또는 본질적으로, 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자와 같은 전기 전도성 충전체의 첨가 없이 전기 전도도를 나타낼 수 있는 임의의 중합체 또는 중합체 혼합물을, 더 일반적으로는 센티미터 당 10^{-7} 지멘스("S/cm") 이상의 벌크 비전도도를 나타내는 임의의 중합체 또는 올리고머를 의미하며, 달리 명시하지 않는 한, 본원에서 "전기 전도성 중합체"에 대한 언급은 임의의 선택적인 고분자산 도편트를 포함한다.

[0030]

"전기 전도성"은 전도성 및 반도체성을 포함한다.

[0031]

"전자 장치"는 하나 이상의 반도체 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하며, 하나 이상의 층을 통해 전자의 제어된 움직임을 이용하는 장치를 의미한다.

[0032]

전자 장치와 관련하여 본원에 사용된 "층"은 장치의 원하는 영역을 덮는 코팅을 의미하며, 영역은 크기에 의해 제한되지 않는다. 즉, 층으로 덮인 영역은, 예를 들어, 전체 장치만큼 크거나, 실제 영상 표시 장치와 같은 장치의 특정 기능 영역만큼 크거나, 또는 하나의 서브 픽셀만큼 작을 수 있다.

[0033]

본원에 사용된 다음의 용어는 다음과 같은 의미를 가진다.

[0034]

"알킬"은 1가의 직쇄, 분지 또는 환형 포화 탄화수소 라디칼을, 더 일반적으로는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 헥실, 옥틸, 헥사데실, 옥타데실, 에이코실, 베헤닐, 트리콘틸, 및 테트라콘틸과 같은, 1가의 직쇄 또는 분지형 포화 (C_1-C_{40}) 탄화수소 라디칼을 의미한다.

[0035]

"사이클로알킬"은 포화 탄화수소 라디칼을, 더 일반적으로는, 예를 들어 사이클로펜틸, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸과 같은, 고리의 하나 이상의 탄소 원자에서 탄소 원자 당 하나 또는 두 개의 (C_1-C_6) 알킬기로 선택적으로 치환될 수 있는, 하나 이상의 환형 알킬 고리를 포함하는 포화 (C_5-C_{22}) 탄화수소 라디칼을 의미한다.

[0036]

"헤테로알킬"은 알킬기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 질소, 산소, 또는 황과 같은 헤테로 원자로 치환된 알킬

기를 의미한다.

- [0037] "헤테로환형"은 하나 이상의 고리 탄소 원자가 질소, 산소, 또는 황과 같은 헤테로 원자로 치환된 환형 탄화수소기를 의미한다.
- [0038] "알킬렌"은, 예를 들어 메틸렌 및 폴리(메틸렌)을 포함하는 2가의 알킬기를 의미한다.
- [0039] "알케닐"은 불포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼을, 더 일반적으로는, 예를 들어 에테닐, n-프로페닐, 및 이소-프로페닐을 포함하는, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 불포화 직쇄, 분지형 (C_2-C_{22}) 탄화수소 라디칼을 의미한다.
- [0040] "아릴"은 하나 이상의 고리 탄소가 하나 이상의 하이드록시, 알킬, 알코시, 할로, 또는 알킬할로 치환 기로 치환될 수 있는, 예를 들어 폐닐, 메틸페닐, 트리메틸페닐, 노닐페닐, 클로로페닐, 트리클로로메틸페닐, 나프틸, 및 안트릴과 같은, 세 개의 공액 탄소-탄소 이중 결합에 의해 불포화가 표현될 수 있는 하나 이상의 6-원 탄소 고리를 포함하는 불포화 탄화수소 라디칼을 의미한다.
- [0041] "아랄킬"은 하나 이상의 아릴기로 치환된 알킬기를, 더 일반적으로는, 예를 들어 폐닐메틸, 폐닐에틸, 및 트리페닐메틸과 같은, 하나 이상의 (C_6-C_{14}) 아릴 치환기로 치환된 (C_1-C_{18}) 알킬을 의미한다.
- [0042] 유기기와 관련하여, x 및 y가 각각 정수인 " (C_x-C_y) "는 기가 기 당 x개의 탄소 원자 내지 y개의 탄소 원자를 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0043] "아크릴레이트", "아크릴", "아크릴아미드", "아크릴아미도", 또는 "알릴"과 같은 기 이름에 접두사 "(메트)"를 추가하여 "(메트)아크릴레이트", "(메트)아크릴", "(메트)아크릴아미드", "(메트)아크릴아미도", 및 "(메트)알릴"과 같은 용어를 형성하는 것은, 본원에서 이러한 기의 메틸-치환 및/또는 비-메틸-치환 동족체를 나타내기 위해 사용된다. 예를 들어, 본원에 사용된 용어 "에틸 (메트)아크릴레이트"는 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 의미한다.
- [0044] 유기 또는 무기 모이어티와 관련하여 본원에 사용된 다음의 용어는 다음과 같은 의미를 가진다.
- [0045] "양이온성"은 모이어티가 전체적으로 양인 전하를 운반한다는 것을 의미한다.
- [0046] "음이온성"은 모이어티가 전체적으로 음인 전하를 운반한다는 것을 의미한다.
- [0047] "양쪽성" 및 "쌍성이온성"은 모이어티가 전체적으로는 전하를 띠지 않지만 전하를 운반하거나, 또는 특정 pH 조건 하에서, 국부적 음전하 및 국부적 양전하를 모두 운반할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0048] "비이온성"은 모이어티가 전체적으로 전하를 운반하지 않으며 국부적 음전하 및 국부적 양전하를 운반하지 않는다는 것을 의미한다.
- [0049] 중합체 또는 공중합체 분자와 관련하여 본원에 사용된 다음의 용어는 다음과 같은 의미를 가진다.
- [0050] "구성 반복 단위"는 구성 단위의 반복이 중합체 또는 공중합체 분자의 사슬 또는 블록을 구성하는 가장 작은 구성 단위를 의미한다.
- [0051] "구성 단위"는, 존재할 경우, 중합체 또는 공중합체 분자의 필수 구조의 일부, 또는 중합체 또는 공중합체 분자의 블록 또는 사슬의 일부를 포함하는 펜던트 원자 또는 기를 포함하는 원자 또는 원자군을 의미한다.
- [0052] "사슬"은, 각각이 중합체 또는 공중합체 분자의 말단기, 분기점, 또는 달리 지정된 특징적 구성일 수 있는 두 개의 경계 구성 단위 사이에 직쇄 또는 분지형의 연속된 하나 이상의 구성 단위를 포함하는, 중합체 또는 공중합체 분자 전체 또는 그 일부를 의미한다.
- [0053] "블록"은 공중합체와 관련하여, 공중합체의 인접부에는 존재하지 않는 적어도 하나의 특징을 갖는 둘 이상의 구성 단위를 포함하는, 공중합체의 일부를 의미한다.
- [0054] 벌크 나노구조 재료와 관련하여 본원에 언급된 치수는 벌크 재료에 포함된 개별 나노구조를 샘플링하여 얻은 평균 치수이며, 길이는 광학 현미경을 이용하여 얻은 것이고, 직경은, 예를 들어 투파 전자 현미경(TEM) 및 주사 전자 현미경(SEM)과 같은 전자 현미경을 이용하여 결정된 것이다. 이 방법을 이용하여, 약 150개의 나노구조의 샘플을 측정하여 길이를 결정하고, 약 100개의 나노구조의 샘플을 측정하여 직경을 결정한다. 이후 다음과 같이 조사된 나노구조에 대해 평균 직경, 평균 길이, 및 평균 종횡비가 결정된다. 달리 명시하지 않는 한, 나노구조

치수는 측정된 나노와이어 집단의 산술 평균으로서 주어진다. 나노와이어와 같은 이방성 나노구조의 경우, 길이는 우선 각 나노와이어의 길이를 측정하고 측정된 모든 나노와이어의 길이의 합으로 나누어, 모든 나노와이어의 총 길이에 대한 하나의 나노와이어의 백분율 기여량 W_1 을 도출하고 나서, 측정된 나노와이어 각각에 대해, 나노와이어의 길이에 각각의 W_1 값을 곱하여 각종 길이를 도출하고, 마지막으로, 측정된 나노와이어의 각종 길이의 산술 평균을 취하여 나노와이어 집단의 길이 각종 평균 길이를 도출함으로써 결정되는 길이 각종 평균 길이로서 주어질 수도 있다. 이방성 나노구조의 종횡비는 나노와이어 집단의 길이 각종 평균 길이를 이방성 나노구조 집단의 평균 직경으로 나누어 결정된다. 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 나노구조의 길이 및 직경 분포는 광학 현미경으로 찍은 사진에 이미지 분석 소프트웨어 "ImageJ"를 사용하여 결정될 수 있다.

[0055] 본원에 사용된 용어 "나노구조"는 일반적으로 적어도 하나의 치수가 2000 nm 이하, 더 일반적으로는 500 nm 이하, 훨씬 더 일반적으로는 250 nm 이하, 또는 100 nm 이하, 또는 50 nm 이하, 또는 25 nm 이하인 나노 크기의 구조를 의미한다. 이방성 전기 전도성 나노구조는 임의의 이방성 모양 또는 형상을 가질 수 있다. 구조와 관련하여 본원에 사용된 용어 "종횡비"는 구조의 가장 긴 특성 치수가 구조의 다음으로 긴 특성 치수의 비를 의미한다. 일 구현예에서, 이방성 전기 전도성 나노구조는 가장 긴 특성 치수, 즉, 길이 및 다음으로 긴 특성 치수, 즉, 폭 또는 직경을 갖는, 종횡비가 1보다 큰 긴 형상을 가진다.

[0056] 적어도 하나의 폴리올은 반응을 수행하기 위한 액체 매질로서의 역할 및 은 화합물을 은 금속으로 환원시키는 환원제로서의 역할을 한다. 적합한 폴리올은, N 및 O로부터 선택되는 하나 이상의 혜테로원자를 선택적으로 더 포함할 수 있는 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는 코어 모이어티를 가진 유기 화합물이며, 코어 모이어티는 분자 당 적어도 2개의 수산기로 치환되고, 각각의 수산기는 코어 모이어티의 다른 탄소 원자에 부착된다. 적합한 폴리올은 공지되어 있고, 예를 들어, 알킬렌 글리콜, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 및 부탄디올, 알킬렌 옥사이드 올리고머, 예컨대, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 및 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜과 같은 폴리알킬렌 글리콜(반응 온도에서 이러한 폴리알킬렌 글리콜이 액체인 경우), 예를 들어 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리에탄올아민, 및 트리하이드록시메틸아미노메탄과 같은 트리올, 및 분자 당 3개보다 많은 수산기를 갖는 화합물뿐만 아니라 둘 이상의 임의의 이러한 화합물의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 폴리올은 에틸렌 글리콜을 포함한다. 다른 구현예에서, 폴리올은 글리세롤을 포함한다.

[0057] 일반적으로, 적어도 하나의 폴리올은 적어도 하나의 폴리올과 적어도 하나의 은 화합물을 반응시키기 전에 중류된다. 적어도 하나의 폴리올을 중류시키기 위해 본 기술분야에 알려진 임의의 중류 방법이 사용될 수 있다. 적합한 중류 방법의 예는 단순 중류, 분별 중류, 및 진공 중류를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 일 구현예에서, 적어도 하나의 폴리올은 단순 중류에 의해 중류된다.

[0058] 적어도 하나의 폴리올은 재생될 수도 있다. 즉, 미반응 폴리올은 반응으로부터 회수되어, 형성된 은 나노구조의 품질 저하 없이, 반응의 또 다른 반복에 재사용될 수 있다. 폴리올의 재사용을 오염시키고 방해할 많은 가용성 유기 부산물이 반응에서 형성되는 것으로 여겨진다. 그러나, 놀랍게도, 폴리올은 반응의 또 다른 반복에 사용하기 전에, 형성된 은 나노구조의 품질을 저하시키지 않고, 손쉬운 방식으로, 예를 들어 중류에 의해 정제될 수 있는 것으로 확인되었다.

[0059] 환원시 은 금속을 생성할 수 있는 적합한 은 화합물은 공지되어 있고, 산화은, 수산화은, 유기은 염, 및 무기은 염, 예컨대 질산은, 아질산은, 황산은, 염화은과 같은 할로겐화은, 탄산은, 인산은, 테트라플루오로붕소산은, 술폰산은, 카르복실산은, 예컨대, 포름산은, 아세트산은, 프로피온산은, 부탄산은, 트리플루오로아세트산은, 아세토아세트산은, 젖산은, 구연산은, 글리콜산은, 토실산은, 트리스(디메틸파라졸)붕산은, 뿐만 아니라 둘 이상의 이러한 화합물의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 환원시 은 금속을 생성할 수 있는 은 화합물은 질산은 (AgNO_3)을 포함한다.

[0060] 적합한 염화 및/또는 브롬화 이온의 공급원은 염산, 염화 염, 예컨대 염화암모늄, 염화칼슘, 염화제2철, 염화리튬, 염화칼륨, 염화나트륨, 염화트리에틸벤질암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화수소산, 및 브롬화 염, 예컨대 브롬화암모늄, 브롬화칼슘, 브롬화제2철, 브롬화리튬, 브롬화칼륨, 브롬화나트륨, 브롬화트리에틸벤질암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄, 또는 공중합체가 염화 또는 브롬화 반대 이온을 포함하는 경우, 공중합체의 염화 또는 브롬화 반대 이온을 포함한다. 일 구현예에서, 염화 이온의 공급원은 염화리튬을 포함한다.

[0061] 일 구현예에서, 브롬화 이온의 공급원은 브롬화칼륨을 포함한다.

- [0062] 일 구현예에서, 염화 또는 브롬화 이온의 공급원은 염화은 및/또는 브롬화은을 포함하며, 이는 콜로이드 입자 형태로 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 염화은 및/또는 브롬화은의 콜로이드 입자는 약 10 nm 내지 약 10 μm , 더 일반적으로는 약 50 nm 내지 약 10 μm 의 입도를 가질 수 있다.
- [0063] 적어도 하나의 폴리올의 pH는 상온(25°C)에서 임의의 pH일 수 있다. 적어도 하나의 폴리올의 pH는, 예를 들어 비색 적정, 전위차 적정, pH 미터를 이용한 직접적인 측정 등을 포함하여, 본 기술분야에서 알려진 종래의 분석 법에 의해 측정될 수 있다. 일반적으로, 적어도 하나의 폴리올의 pH는 약 1 내지 약 14이다. 더 일반적으로, 적어도 하나의 폴리올의 pH는 약 5 내지 약 12이다. 훨씬 더 일반적으로, 적어도 하나의 폴리올의 pH는 약 7 내지 약 10이다.
- [0064] 산 포집제는 H^+ (하이드로늄) 이온에 결합하거나 H^+ (하이드로늄) 이온을 격리시킬 수 있는 임의의 물질이다. 산 포집제는, 예를 들어 염기, 완충제, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0065] 일반적으로, 염기는, 예를 들어 수산화 이온(OH^-)의 공급원, 황화 이온(S^{2-})의 공급원, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 수산화 이온 공급원은, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 알칼리 금속 수산화물은 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, 및 CsOH를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 알칼리 토금속 수산화물은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 황화 이온 공급원은 알칼리 금속 황화물, 알칼리 토금속 황화물, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 알칼리 금속 황화물은 Li_2S , Na_2S , K_2S , Rb_2S , 및 Cs_2S 를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 알칼리 토금속 황화물은 MgS, CaS, SrS, 및 BaS를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 일 구현예에서, 산 포집제는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함한다. 일 구현예에서, 산 포집제는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 Na_2S 를 포함한다.
- [0066] 적합한 완충제는 2-(N-모르폴리노)에탄술폰산(MES), 2,2-비스(하이드록시메틸)-2,2',2''-니트릴로트리에탄올(비스-트리스), N-(2-아세트아미도)이미노디아세트산(ADA), N-(2-아세트아미도)-2-아미노에탄술폰산(ACES), 1,4-피페라진디에탄술폰산(PIPES), β -하이드록시-4-모르폴린프로판술폰산(MOPSO), 1,3-비스[트리스(하이드록시메틸)메틸아미노]프로판(비스-트리스 프로판), N,N-비스(2-하이드록시에틸)-2-아미노에탄술폰산(BES), 3-(N-모르폴리노)프로판술폰산(MOPS), 2-[(2-하이드록시-1,1-비스(하이드록시메틸)에틸)아미노]에탄술폰산(TES), 4-(2-하이드록시에틸)피페라진-1-에탄술폰산(HEPES), 3-(N,N-비스[2-하이드록시에틸]아미노)-2-하이드록시프로판술폰산(DIPSO), 4-(N-모르폴리노)부탄술폰산(MOBS), 2-하이드록시-3-[트리스(하이드록시메틸)메틸아미노]-1-프로판술폰산(TAPSO), 2-아미노-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올(트리즈마), 4-(2-하이드록시에틸)피페라진-1-(2-하이드록시프로판술폰산)(HEPPSO), 피페라진-1,4-비스(2-하이드록시프로판술폰산)(POPSO), 트리에틸아민(TEA), 4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진프로판술폰산(EPPS), N-[트리스(하이드록시메틸)메틸]글리신(트리신), 디글리신(Gly-Gly), N,N-비스(2-하이드록시에틸)글리신(바이신), N-(2-하이드록시에틸)피페라진-N'-(4-부탄술폰산)(HEPBS), N-[트리스(하이드록시메틸)메틸]-3-아미노프로판술폰산(TAPS), 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올(AMPD), N-트리스(하이드록시메틸)메틸-4-아미노부탄술폰산(TABS), N-(1,1-디메틸-2-하이드록시에틸)-3-아미노-2-하이드록시프로판술폰산(AMPSO), 2-(사이클로헥실아미노)에탄술폰산(CHES), 3-(사이클로헥실아미노)-2-하이드록시-1-프로판술폰산(CAPSO), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP), 3-(사이클로헥실아미노)-1-프로판술폰산(CAPS), 4-(사이클로헥실아미노)-1-부탄술폰산(CABS), 이들의 염, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 일 구현예에서, 산 포집제는 바이신이다.
- [0067] 일 구현예에서, 산 포집제는 완충제 없이 염기를 포함한다. 일 구현예에서, 산 포집제는 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 황화물, 알칼리 토금속 황화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 산 포집제는 염기 없이 완충제를 포함한다. 일 구현예에서, 산 포집제는 완충제 및 염기를 포함한다. 일 구현예에서, 산 포집제는 완충제 및 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 황화물, 알칼리 토금속 황화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 산 포집제는 LiOH 및 바이신을 포함한다. 일반적으로, 산 포집제 100 중량부를 기준으로, 염기의 양은 약 0 중량부 내지 약 100 중량부이고, 완충제의 양은 100 중량부 내지 약 0 중량부이다.
- [0068] 적어도 하나의 산 포집제의 양은, 반응에 사용된 적어도 하나의 폴리올의 총량 1 중량부 당 약 5.0×10^{-5} 내지 약 5.0×10^{-2} 중량부의 적어도 하나의 산 포집제이다. 일반적으로, 적어도 하나의 산 포집제의 양은, 반응에 사용된 적어도 하나의 폴리올의 총량 1 중량부 당 약 5.0×10^{-5} 내지 약 5.0×10^{-3} 중량부의 적어도 하나의 산 포

집제이다.

[0069] 일반적으로, 적어도 하나의 산 포집제의 양은, 반응에 사용된 적어도 하나의 폴리올의 총량 1 중량부 당 약 5.0×10^{-5} 내지 약 5.0×10^{-4} 중량부의 적어도 하나의 염기이다. 더 일반적으로, 적어도 하나의 염기의 양은, 반응에 사용된 적어도 하나의 폴리올의 총량 1 중량부 당 약 1.0×10^{-4} 내지 약 4.5×10^{-4} 중량부의 적어도 하나의 염기이다.

[0070] 반응의 전체 과정에 걸쳐 반응 혼합물에 첨가된 은 화합물의 총량은, 반응 혼합물 1 리터를 기준으로, 일반적으로 약 1.5×10^{-3} 몰 내지 약 1 몰의 은 화합물(은 화합물이 AgNO_3 이고 폴리올이 에틸렌 글리콜인 경우, 에틸렌 글리콜 내 약 0.026 wt% 내지 약 17 wt%의 AgNO_3 에 해당), 더 일반적으로는, 3×10^{-2} 몰 이상 내지 약 1 몰의 은 화합물(은 화합물이 AgNO_3 이고 폴리올이 에틸렌 글리콜인 경우, 에틸렌 글리콜 내 약 0.51 wt% 내지 약 17 wt%의 AgNO_3 에 해당)이다. 은 화합물은 고체 분말로 반응 혼합물에 도입될 수 있고, 그 총량을 한번에 도입하거나 충량의 일부를 연속으로 도입할 수 있다. 대안적으로, 은 화합물은 반응 혼합물의 온도 저하를 방지하도록 충분히 느린 속도로, 폴리올 1000 g 당 약 10 g 내지 약 100 g의 은 화합물을 포함하는 폴리올 내 은 화합물의 폴리올 희석 용액으로 반응 혼합물에 공급될 수 있다.

[0071] 일 구현예에서, 반응 혼합물에 첨가되는 은 화합물의 총량은, 반응 혼합물 1 리터를 기준으로, 일반적으로 약 0.02 몰 내지 약 0.22 몰(은 화합물이 AgNO_3 이고 폴리올이 에틸렌 글리콜인 경우, 에틸렌 글리콜 내 약 0.3 wt% 내지 약 3.75 wt%의 AgNO_3 에 해당), 더 일반적으로는 약 0.06 몰 내지 약 0.18 몰(은 화합물이 AgNO_3 이고 폴리올이 에틸렌 글리콜인 경우, 에틸렌 글리콜 내 약 1.25 wt% 내지 약 3 wt%의 AgNO_3 에 해당)이다. 일 구현예에서, 반응 혼합물에 첨가되는 은 화합물의 총량은, 반응 혼합물 1 리터를 기준으로 0.1 몰 초과 내지 약 0.22 몰(은 화합물이 AgNO_3 이고 폴리올이 에틸렌 글리콜인 경우, 에틸렌 글리콜 내 약 1.7 wt% 내지 약 3.75 wt%의 AgNO_3 에 해당)이다.

[0072] 일 구현예에서, 나노구조는 반응 혼합물 리터 당 약 5.4×10^{-5} 몰 내지 약 5.4×10^{-3} 몰의 염화은 입자 및/또는 브롬화은 입자의 존재 하에서 제조된다. 이론에 구속 받고자 하는 것은 아니지만, 염화은 입자 및/또는 브롬화은 입자는 은 나노구조의 성장을 촉진하지만, 은 나노구조 내에 포함되는 반응성 "시드"로서 참가하지는 않는 것으로 여겨진다.

[0073] 일 구현예에서, 적어도 하나의 폴리올 및 적어도 하나의 은 화합물은 약 100°C 내지 약 210°C, 더 일반적으로는 약 130 내지 약 185°C의 온도에서 반응된다.

[0074] 일 구현예에서, 적어도 일부의 폴리올은, 염화 또는 브롬화 이온 공급원 및/또는 은 화합물의 도입 전에 일반적으로는 약 1분을 초과하는 기간 동안, 더 일반적으로는 약 5분을 초과하는 기간 동안, 약 100°C 내지 약 210°C, 더 일반적으로는 약 130°C 내지 약 185°C의 온도로 예열된다.

[0075] 일 구현예에서, 적어도 일부의 폴리올은 약 105°C 내지 약 170°C의 온도로 예열된다.

[0076] 일 구현예에서, 염화 또는 브롬화 이온 공급원의 존재 하에서 일반적으로 염화 또는 브롬화 이온 몰 당 1 몰을 초과하는 과량의 은 화합물, 더 일반적으로는 약 1.01 내지 약 1.2 몰의 은 화합물과 폴리올이 반응되는 예비 단계에서, 염화은 또는 브롬화은 입자가 폴리올 내에 형성된다. 일 구현예에서, 반응 혼합물 리터 당 약 5.4×10^{-5} 내지 약 5.4×10^{-4} 몰의 은 화합물이 반응 혼합물 리터 당 약 5.4×10^{-5} 내지 약 5.4×10^{-4} 몰의 염화 및/또는 브롬화 이온 공급원의 존재 하에서 반응되어 반응 혼합물 내에 염화은 및/또는 브롬화은 시드 입자를 형성한다. 일 구현예에서, 염화은 또는 브롬화은의 입자는 약 100°C 내지 약 210°C, 더 일반적으로는 약 130°C 내지 약 185°C의 온도에서 형성된다. 염화은 또는 브롬화은 입자의 형성은 일반적으로 약 1분 이상, 더 일반적으로는 약 1분 내지 약 10분의 기간에 걸쳐 수행된다.

[0077] 일 구현예에서, 염화은 또는 브롬화은 입자의 형성은 약 105°C 내지 약 170°C의 온도에서 수행된다.

[0078] 일 구현예에서, 반응 혼합물 리터 당 약 1.5×10^{-3} 내지 약 1 몰의 은 화합물이 제2 반응 단계에서 첨가된다. 성

장 단계는 약 100°C 내지 약 210°C, 더 일반적으로는 약 130°C 내지 약 185°C의 온도에서 수행된다. 반응의 제2 반응 단계는 일반적으로 약 5분 이상, 더 일반적으로는 약 5분 내지 약 4시간, 훨씬 더 일반적으로는 약 10분 내지 약 1시간의 기간에 걸쳐 수행된다.

[0079] 일 구현예에서, 성장 단계(공급 단계)는 약 105°C 내지 약 170°C의 온도에서 수행된다.

[0080] 반응의 전체 기간에 걸쳐, 또는 반응의 일부 동안만 교반이 사용될 수 있다. 반응은 교반 없이 완전히 수행될 수도 있다. 교반이 사용될 경우, 교반 속도는 일반적으로 약 100 rpm 내지 약 300 rpm이다. 놀랍게도, 교반의 존재 또는 부재가 형성되는 은 나노구조의 형태를 변경하는 것으로 확인되었다. 일 구현예에서, 교반은 공급 단계 후에 중단된다.

[0081] 일 구현예에서, 염화 또는 브롬화 이온 공급원의 존재 하에서 일반적으로 매우 큰 몰 초과량의 은 화합물과 폴리올이 반응되는 단일 단계에서, 은 나노구조의 형성과 동시에 폴리올 내에 염화은 또는 브롬화은 입자가 형성된다. 단일 단계 형성 반응은 약 100°C 내지 약 210°C, 더 일반적으로는 약 130°C 내지 약 185°C의 온도에서 수행된다. 단일 단계 형성 반응은 일반적으로 약 5분 이상, 더 일반적으로는 약 5분 내지 약 4시간, 훨씬 더 일반적으로는 약 10분 내지 약 1시간의 기간에 걸쳐 수행된다.

[0082] 일 구현예에서, 폴리올 및 염화 또는 브롬화 이온 공급원을 포함하는 반응 혼합물을 제1 온도, 일반적으로는 약 130°C 내지 약 155°C로 가열되고, 약 10 내지 30분, 일반적으로는 15 내지 25분 동안 유지된다. 이어서, 반응 혼합물에 은 화합물이 첨가된다. 이후 반응 혼합물의 온도는 제2 온도, 승온 속도에 따라 일반적으로 약 160°C 내지 약 185°C로 변경된다. 승온 속도는 분당 온도 변화로 표현되며, 일반적으로 약 0.5°C/분 내지 약 10°C/분, 더 일반적으로는 2°C/분 내지 5°C/분이다.

[0083] 일 구현예에서, 방법은,

[0084] (1) (a) 적어도 하나의 폴리올,

[0085] (b) 염화 또는 브롬화 이온의 공급원, 및

[0086] (c) (i) 각각 독립적으로 구성 반복 단위 당, 적어도 하나의 펜던트 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의, 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 구성 반복 단위, 및

[0087] (ii) 각각 독립적으로 하나 이상의 제1 비이온성 구성 반복 단위와 다른 하나 이상의 제2 구성 반복 단위를 포함하고,

[0088] 물 당 약 500 그램 이상의 분자량을 갖는 적어도 하나의 공중합체를 포함하는 혼합물을 제1 온도로 가열하는 단계;

[0089] (2) 환원시 은 금속을 생성할 수 있는 적어도 하나의 은 화합물을 단계 (1)의 혼합물에 첨가하는 단계; 및

[0090] (3) 단계 (2)에서 얻은 혼합물을 제2 온도로 가열하여 은 나노구조를 제조하는 단계를 포함한다.

[0091] 일 구현예에서, 방법은,

[0092] (1) (a) 적어도 하나의 폴리올,

[0093] (b) 염화 또는 브롬화 이온의 공급원,

[0094] (c) (i) 각각 독립적으로 구성 반복 단위 당, 적어도 하나의 펜던트 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의, 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤�테로환 고리 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 구성 반복 단위, 및

[0095] (ii) 각각 독립적으로 하나 이상의 제1 비이온성 구성 반복 단위와 다른 하나 이상의 제2 구성 반복 단위를 포함하고,

[0096] 물 당 약 500 그램 이상의 분자량을 갖는 적어도 하나의 공중합체, 및

[0097] (d) 적어도 하나의 산 포집제를 포함하는 혼합물을 제1 온도로 가열하는 단계;

[0098] (2) 환원시 은 금속을 생성할 수 있는 적어도 하나의 은 화합물을 단계 (1)의 혼합물에 첨가하는 단계; 및

[0099] (3) 단계 (2)에서 얻은 혼합물을 제2 온도로 가열하여 은 나노구조를 제조하는 단계를 포함한다.

- [0100] 반응은 공기 분위기 또는 불활성 분위기, 예컨대 질소 또는 아르곤 분위기에서 수행될 수 있다. 일 구현예에서, 반응은 질소 분위기에서 수행된다.
- [0101] 공중합체는 유기 보호제로서 역할을 하는 것으로 여겨진다. 공중합체의 양은, 반응 혼합물에 첨가된 은 화합물의 총량을 기준으로, 은 화합물 1 중량부 당 일반적으로 약 0.1 내지 약 20 중량부("pbw"), 더 일반적으로는 약 1 내지 약 5 중량부의 공중합체이다.
- [0102] 일 구현예에서, 반응은 반응 혼합물의 중량을 기준으로, 약 0.01 wt% 내지 약 50 wt%, 더 일반적으로는 약 0.1 wt% 내지 약 20 wt%, 훨씬 더 일반적으로는 약 0.5 wt% 내지 8 wt%의 공중합체의 존재 하에서 수행된다.
- [0103] 일 구현예에서, 적어도 하나의 은 화합물은 질산은을 포함하고, 적어도 하나의 폴리올은 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤을 포함하고, 적어도 하나의 산 포집제는 LiOH, Na₂S, Ca(OH)₂, 바이신, 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 반응 혼합물에 첨가된 질산은의 총량은 반응 혼합물의 리터 당 1.5×10^{-3} 몰 내지 약 1 몰의 질산은이고, 반응은, 반응 혼합물의 중량을 기준으로, 약 0.01 wt% 내지 약 50 wt%, 더 일반적으로는 약 0.1 wt% 내지 약 20 wt%, 훨씬 더 일반적으로는 약 0.5 wt% 내지 8 wt%의 공중합체의 존재 하에서 수행된다.
- [0104] 공중합체의 제1 구성 반복 단위의 적어도 하나의 웬던트기로서 적합한 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티는, 예를 들어 피롤리도닐, 피롤리딘디오닐, 아자사이클로헥산오일, 아자사이클로헥사디오닐, 아자사이클로헵탄오닐, 및 아자사이클로헵타디오닐을 포함한다.
- [0105] 일 구현예에서, 공중합체의 제1 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 피롤리도닐 모이어티 또는 피롤리딘디오닐 모이어티를 포함한다. 일 구현예에서, 공중합체의 제1 구성 단위 각각은 피롤리도닐 모이어티를 포함한다.
- [0106] 일 구현예에서, 제1 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 구조식 (I)에 따른 웬던트기를 포함한다.
- [0107] [구조식 I]
- [0108] R¹-R²-
- [0109] 여기서, R¹은 포화 또는 불포화 5-, 6-, 또는 7-원의 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤�테로환 고리 모이어티, 더 일반적으로는 피롤리도닐, 2,5 피롤리딘디오닐, 아자사이클로헥산오일, 아자사이클로헥사디오닐, 아자사이클로헵탄오닐, 및 아자사이클로헵타디오닐이며, 더 일반적으로 피롤리도닐, 2,5 피롤리딘디오닐이며,
- [0110] R²는 2가 연결기, 더 일반적으로는 폴리(알킬렌옥시), -O-C(=O)-, -NH-C(=O)- 및 -(CH₂)_n-으로부터 선택되는 2가 연결기이고, 여기서 n은 1 내지 10, 더 일반적으로는 1 내지 3의 정수이거나 존재하지 않는다.
- [0111] 제1 구성 반복 단위는 공지된 합성 기술에 의해, 예컨대 하나 이상의 5-, 6-, 또는 7-원의 포화 또는 불포화 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티를 탄화수소 중합체 골격, 폴리에스테르 중합체 골격, 또는 다당류 중합체 골격과 같은 중합체 골격에 그래프팅하거나, 하기 비이온성 단량체를, 예를 들어 하기 이온성 단량체와 공중합하여 제조될 수 있다.
- [0112] 일 구현예에서, 본 발명의 공중합체의 제1 구성 반복 단위는 단량체의 분자 당 적어도 하나의 반응성 관능기 및 적어도 하나의 5-, 6-, 또는 7-원의 포화 또는 불포화 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤�테로환 고리 모이어티를 포함하는 제1 단량체로부터 유도된다.
- [0113] 적합한 반응성 관능기는, 예를 들어 수산기, 이소시아네이트기, 에폭사이드기, 아미노기, 카르복실산기, 및 α, β-불포화기, 예컨대 -CH₂=CH₂, 또는 -H(CH₃)C=CH₂를 포함한다.
- [0114] 일 구현예에서, 제1 단량체는 구조식 (II)에 따른 하나 이상의 화합물을 포함한다.
- [0115] [구조식 II]
- [0116] R¹-R²-R³
- [0117] 여기서, R¹ 및 R²는 전술한 바와 같으며,
- [0118] R³는 반응성 관능기, 더 일반적으로는 -CH₂=CH₂, 및 -H(CH₃)C=CH₂로부터 선택되는 반응성 기이다.

- [0119] 일 구현예에서, 본 발명의 공중합체의 제1 구성 반복 단위는 비닐 피롤리돈, 비닐 카프로락탐, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 제1 단량체로부터 유도된다. 더 일반적으로, 본 발명의 공중합체의 제1 구성 반복 단위 각각은 비닐피롤리돈으로부터 유도된다.
- [0120] 본 발명의 공중합체의 제2 구성 반복 단위에 적합한 구성 반복 단위는 제1 구성 반복 단위와 조성이 다른 임의의 구성 반복 단위일 수 있다.
- [0121] 일 구현예에서, 제2 구성 반복 단위 각각은 제2 구성 반복 단위 당, (i) 이온성 유기 모이어티 및 비이온성 유기 모이어티로부터 선택되고 (ii) 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티가 아닌, 적어도 하나의 펜던트 모이어티를 포함한다.
- [0122] 일 구현예에서, 제2 구성 반복 단위 각각은 제2 구성 반복 단위 당, 이온성 유기 모이어티로부터 선택되는 적어도 하나의 펜던트 모이어티를 포함한다. 적합한 이온성 유기 모이어티는 양이온성 모이어티, 음이온성 모이어티, 및 양쪽성/쌍성이온성 모이어티를 포함한다.
- [0123] 일 구현예에서, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위는 적어도 하나의 펜던트 양이온성 모이어티를 포함한다.
- [0124] 적합한 양이온성 모이어티는 1차, 2차, 또는 3차 아미노 질소 원자, 또는 4차 질소 원자를 포함하는 질소 함유 유기 모이어티를 포함한다. 4차 질소 원자를 포함하는 이들 구현예에서, 양이온성 모이어티는 일반적으로, 술폰산 음이온과 같은 유기 음이온, 및 할로겐 음이온 또는 질산 음이온과 같은 무기 음이온으로부터 선택될 수 있는 반대 음이온과 결합된 염의 형태이다. 일 구현예에서, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위 각각은 4차 암모늄 질소 원자 및 반대 음이온, 더 일반적으로는 염화, 브롬화, 또는 질산 반대 음이온, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 적어도 하나의 펜던트 양이온성 모이어티를 포함한다.
- [0125] 일 구현예에서, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 제2 구성 반복 단위 당,
- [0126] 기 당 적어도 하나의 1차, 2차, 또는 3차 아미노 질소 원자 또는 4차 질소 원자를 포함하는 비활식 기, 및
- [0127] 고리 원으로서 4차 질소 원자일 수 있는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5 또는 6-원의 헤테로환 고리-함유 기로부터 선택되는 것을 포함한다.
- [0128] 제2 구성 단위의 적어도 하나의 질소 함유 양이온성 기로서 적합한 5 또는 6-원의 헤테로환 고리-함유 기는, 예를 들어 피롤리디닐, 피롤리닐, 이미다졸리디닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피페리디닐, 피페라지닐, 피리디닐, 피라지닐, 피리마디닐, 또는 피리다지닐 기, 더 일반적으로는 4차 피롤리디닐, 4차 피롤리닐, 4차 이미다졸리디닐, 4차 피롤릴, 4차 이미다졸릴, 4차 피라졸리디닐, 4차 피라졸리닐, 4차 피페리디닐, 4차 피페라지닐, 4차 피리디닐, 4차 피라지닐, 4차 피리마디닐, 또는 4차 피리다지닐 기를 포함한다.
- [0129] 일 구현예에서, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위는 적어도 하나의 펜던트 음이온성 유기 모이어티를 포함한다. 적합한 음이온성 모이어티는, 예를 들어 카르복실산, 술폰산, 황산, 인산, 및 포스폰산 모이어티, 예컨대 카르복실산 알킬 모이어티, 술폰산 알킬 모이어티, 술폰산 알카릴 모이어티, 및 황산 알킬 모이어티, 및 이들의 염을 포함한다. 일부 구현예에서, 음이온성 모이어티는 무기 양이온 또는 유기 양이온, 예컨대 암모늄 양이온일 수 있는 반대 양이온과 결합된 염의 형태이며, 양이온은 1차, 2차, 또는 3차 아미노 질소를 포함하고, 양이온은 4차 질소 원자, 알칼리 금속 양이온, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0130] 일 구현예에서, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위는 적어도 하나의 펜던트 양쪽성/쌍성이온성 유기 모이어티를 포함한다. 적합한 양쪽성/쌍성이온성 유기 모이어티는, 예를 들어 4차 질소 원자와 같은 양이온성 기, 및 술폰산기 또는 카르복실산기와 같은 음이온성 기를 모두 포함하는 모이어티이며, 그 각각은 독립적으로, 예를 들어 술포베타인 모이어티 또는 카르복시베타인 모이어티와 같은 동일한 모이어티의 일부로서, 반대로 하전된 반대 이온과 결합된 염의 형태일 수 있다.
- [0131] 일 구현예에서, 하나 이상의 제2 구성 반복 단위 각각은 독립적으로 적어도 하나의 펜던트 비이온성 유기 모이어티를 포함한다. 적합한 비이온성 모이어티는 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알카릴, 및 아랄킬 모이어티와 같은 하이드로카빌 모이어티, 하이드록시알킬 모이어티, 및 폴리(알킬렌 옥사이드) 모이어티를 포함한다.
- [0132] 일 구현예에서, 이온성 구성 반복 단위 각각의 이온성 모이어티는 독립적으로 화학식 (III)에 따른 모이어티와 같은 적어도 하나의 4차 질소 원자를 포함하는 비활식 기를 포함한다.
- [0133] [화학식 III]

R²⁰-R²¹-

여기서, R²⁰은 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의, 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티가 아닌 이온성 유기 모이어티 또는 비이온성 유기 모이어티이며,

R^{21} 은 2가 연결기, 더 일반적으로는 폴리(알킬렌옥시), $-O-C(O)-$, $-NH-C(O)-$ 및 $-(CH_2)_m-$ 으로부터 선택되는 2가 연결기이고, 여기서 m 은 1 내지 10, 더 일반적으로는 1 내지 3의 정수이거나 존재하지 않는다.

제2 구성 반복 단위는 공지된 합성 기술에 의해, 예컨대 이온성 또는 비이온성 유기 모이어티를 탄화수소 중합체 골격, 폴리에스테르 중합체 골격, 또는 다당류 중합체 골격과 같은 중합체 골격에 그래프팅하거나, 하기 제2 단량체를, 예를 들어 상기 제1 단량체와 공중합하여 제조될 수 있다.

일 구현예에서,

기 당 적어도 하나의 1차, 2차, 또는 3차 아미노 질소 원자 또는 4차 질소 원자를 포함하는 비환식 기, 및

예를 들어, 피롤리디닐, 피롤리닐, 이미다졸리디닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피페리디닐, 피페라지닐, 피리디닐, 피라지닐, 피리마디닐, 또는 피리다지닐 모이어티와 같은, 고리 원으로서 4차 질소 원자일 수 있는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5 또는 6-원의 헤테로환 고리-함유 기로부터 선택되는 적어도 하나의 질소 함유 양이온성 기 및 적어도 하나의 반응성 관능기를 단량체의 분자 당 포함하고 제1 단량체와 공중합될 수 있는 제2 단량체로부터 본 발명의 공중합체의 제2 구성 반복 단위가 유도된다.

일 구현예에서, 기 당 적어도 하나의 1차, 2차, 또는 3차 아미노 질소 원자 또는 4차 질소 원자를 포함하는 비 환식 기는, 제1 단량체와의 공중합과 동시에 또는 그 후에 환형화되어 고리 원으로서 4차 질소 원자일 수 있는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5 또는 6-원의 헤테로환 고리를 형성할 수 있는 비환식 모이어티이다.

일 구현예에서, 본 발명의 공중합체의 제2 구성 반복 단위는, 단량체의 분자 당, (i) 이온성 유기 모이어티 및 비이온성 유기 모이어티로부터 선택되고 (ii) 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의 아실아미노- 또는 디아실 아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티가 아닌 적어도 하나의 기 및 적어도 하나의 반응성 관능기를 포함하는 제2 단량체로부터 유도된다.

적합한 반응성 관능기는 제1 단량체에 대해 전술한 것들이다.

일 구현예에서, 제1 단량체는 구조식 (IV)에 따른 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0146] [구조식 IV]

[0147] $R^{20}-R^{21}-R^{22}$

[0148] 여기서, R^{20} 및 R^{21} 은 각각 전술한 바와 같으며,

[0149] R^{22} 는 반응성 관능기, 더 일반적으로는 $-CH_2=CH_2$ 및 $-H(CH_3)C=CH_2$ 로부터 선택되는 반응성 기이다.

[0150] 적합한 양이온성 단량체는, 예를 들어 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 디(t-부틸)아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 비닐아민, 비닐 이미다졸, 비닐피리딘, 비닐파롤리딘, 비닐파라졸리딘, 비닐파라졸린, 비닐파페리딘, 비닐파페라진, 비닐파리딘, 비닐파라진, 비닐파리마딘, 비닐파리다진, 트리메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 디메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 디메틸벤질암모늄 (메트)아크릴레이트 염, 벤조일벤질 디메틸암모늄 에틸 (메트)아크릴레이트 염, 트리메틸암모늄 에틸 (메틸)아크릴아미도 염, 트리메틸 암모늄 프로필 (메트)아크릴아미도 염, 비닐벤질 트리메틸 암모늄 염, 디알릴디메틸 암모늄 염을 포함한다.

[0151] 일 구현예에서, 본 발명의 공중합체의 제2 구성 반복 단위는, 디알릴디메틸암모늄 질산염과 같은 디알릴디메틸암모늄 염, 4차 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 질산염과 같은 4차 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 염, 및 4차 비닐이미다졸 질산염과 같은 4차 비닐이미다졸 염으로부터 선택되는 양이온성 단량체로부터 유도된다.

[0152] 적합한 음이온성 단량체는, 예를 들어 아크릴산, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 술폰산, 비닐벤젠 술폰산, (메트)아크릴아미도메틸프로판 술폰산, 2-솔포에틸 메타크릴레이트, 및 술폰산 스티렌 뿐만 아니라 이들의 혼합물 및 염을 포함한다.

[0153] 적합한 양쪽성/쌍성이온성 단량체는, 예를 들어 술포베타인 (메트)아크릴레이트, 술포베타인 (메트)아크릴아미드, 술포베타인 (메트)알릴 화합물, 술포베타인 비닐 화합물, 카르복시베타인 (메트)아크릴레이트, 카르복시베타인 (메트)아크릴아미드, 카르복시베타인 (메트)알릴 화합물 및 카르복시베타인 비닐 화합물, 예컨대 N-(3-술포프로필)-N-(메타크릴옥시에틸)-N,N-디메틸 암모늄 베타인, N-(3-아크릴아미도프로필)-N,N-디메틸암모니오아세테이트, 또는 N-(3-아크릴로아미도프로필)-N,N-디메틸-N-(카르복시메틸)암모늄 브롬화물을 포함한다.

[0154] 적합한 비이온성 단량체는, 예를 들어, (메트)아크릴아미드, 모노 에틸렌계 불포화 모노카르복실산의 에스테르, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸-헥실 (메트)아크릴레이트, 또는 하이드록시알킬 에스테르, 예컨대 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트 (즉, 폴리에톡실화 및/또는 폴리프로 폭실화 (메트)아크릴산), 비닐 알코올, 비닐 아세테이트, 비닐 베세테이트, 비닐 니트릴, 아크릴로니트릴, 비닐 방향족 화합물, 예컨대 스티렌, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0155] 일 구현예에서, 공중합체는, 1000개의 구성 반복 단위를 기준으로,

[0156] 500 내지 999개, 더 일반적으로는 800 내지 999개, 훨씬 더 일반적으로는 900 내지 990개의 제1 구성 반복 단위, 및

[0157] 1 내지 500개, 더 일반적으로는 1 내지 200개, 훨씬 더 일반적으로는 10 내지 100개의 제2 구성 반복 단위를 포함한다.

[0158] 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 양이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 음이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 양쪽성/쌍성이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 비이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 양이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 각

각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 음이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 양이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 양쪽성/쌍성이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 비이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 비이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 음이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 양쪽성/쌍성이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 비이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제1 단량체 및 각각 독립적으로 단량체의 분자 당 적어도 하나의 비이온성 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다.

- [0159] 일 구현예에서, 공중합체는, 1000 몰의 단량체를 기준으로,
- [0160] (a) 각각 독립적으로 분자 당 적어도 하나의 반응성 관능기 및 분자 당 적어도 하나의 펜던트 포화 또는 불포화, 5-, 6-, 또는 7-원의 아실아미노- 또는 디아실아미노-함유 헤테로환 고리 모이어티를 포함하는, 800 내지 999 몰의 하나 이상의 제1 단량체, 및
- [0161] (b) 각각 독립적으로 분자 당 적어도 하나의 반응성 관능기 및 분자당 적어도 하나의 1차, 2차, 또는 3차 아미노 질소 원자 또는 4차 질소 원자를 포함하는 적어도 하나의 펜던트 유기 모이어티를 포함하는, 1 내지 200 몰의 하나 이상의 제2 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 제조된다.
- [0162] 본 발명의 공중합체는 일반적으로 몰 당 5,000 그램 (g/mol) 이상의 중량 평균 분자량, 더 일반적으로는 약 10,000 내지 약 10,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가진다.
- [0163] 본 발명의 공중합체는 일반적으로 몰 당 5,000 그램 (g/mol) 이상의 중량 평균 분자량, 더 일반적으로는 약 10,000 내지 약 2,000,000 g/mol, 더욱 일반적으로는 약 10,000 내지 약 500,000 g/mol, 훨씬 더 일반적으로는 약 10,000 내지 약 100,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가진다.
- [0164] 일 구현예에서, 공중합체는 불규칙하게 배치된 제1 구성 반복 단위 및 제2 구성 반복 단위의 사슬을 포함하는 랜덤 공중합체이다. 일 구현예에서, 공중합체는 둘 이상의 연속 제1 구성 반복 단위의 블록 및 둘 이상의 연속 제2 구성 단위의 블록을 포함하는 블록 공중합체이다.
- [0165] 적합한 공중합체를 제조하는 방법은 본 기술분야에 알려져 있다. 일 구현예에서, 본 발명에 따른 중합체는 공자의 자유 라디칼 중합 공정에 따라 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합에 의해 제조된다. 일 구현예에서, 공중합체는 제어된 자유 라디칼 중합 기술, 예컨대 원자 이동 라디칼 중합("ATRP"), 가역 첨가 분절 이동("RAFT" 중합), 또는 크산틴염의 교환을 통한 거대분자 설계("MADIX" 중합)의 공자의 제어된 자유 라디칼 중합 공정에 의해 제조된다.
- [0166] 제2 단량체가, 환형화되어 고리 원으로서 적어도 하나의 4차의 또는 4차화될 수 있는 질소 원자를 포함하는 5 또는 6-원의 헤테로환 고리를 형성할 수 있는 반응성 기를 포함할 경우, 헤�테로환 고리 구조를 형성하기 위한 환형화는, 예컨대 4차의 또는 4차화될 수 있는 질소 원자-함유 디알릴 단량체의 동시 중합 및 환형화에 의해 제1 단량체와의 공중합과 동시에 수행되거나, 이러한 중합 이후에 수행될 수 있다.
- [0167] 제2 단량체가 고리 원으로서 4차화될 수 있는 질소 원자를 포함할 경우, 질소는 중합 반응 이후에 4차화될 수 있다.
- [0168] 일 구현예에서, 공중합체는 비닐 피롤리돈, 비닐 카프로락탐, 또는 비닐 피롤리돈 및 비닐 카프로락탐과 하나 이상의 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 랜덤 공중합체이다.
- [0169] 일 구현예에서, 공중합체는 약 80 중량부 내지 100 중량부 미만, 더 일반적으로는 약 90 중량부 내지 약 99 중량부의 비닐 피롤리돈 및 0 초과 내지 약 20 중량부, 더 일반적으로는 약 1 내지 약 10 중량부의 디알릴디메틸 암모늄 염을 포함하는 단량체 혼합물의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 랜덤 공중합체이다.

- [0170] 일 구현예에서, 적어도 하나의 은 화합물은 질산은을 포함하고, 적어도 하나의 폴리올은 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤을 포함하고, 적어도 하나의 산 포집제는 LiOH, Na₂S, Ca(OH)₂, 바이신, 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 반응 혼합물에 첨가된 질산은의 총량은 반응 혼합물의 리터 당 1.5×10^{-3} 몰 내지 약 1 몰의 질산은이고, 반응은, 반응 혼합물의 중량을 기준으로, 약 80 중량부 내지 100 중량부 미만, 더 일반적으로는 약 90 중량부 내지 약 99 중량부의 비닐 피롤리돈 및 0 초과 내지 약 20 중량부, 더 일반적으로는 약 1 내지 약 10 중량부의 디알릴디메틸암모늄 염을 포함하는 단량체 혼합물의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된, 약 0.01 wt% 내지 약 50 wt%, 더 일반적으로는 약 0.1 wt% 내지 약 20 wt%, 훨씬 더 일반적으로는 약 0.5 wt% 내지 8 wt%의 랜덤 공중합체의 존재 하에서 수행된다.
- [0171] 본 발명의 방법은 제조된 은 나노구조의 품질 저하 없이 모든 규모에서 수행될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "소규모"는 적어도 하나의 폴리올의 총량이 1000 g 미만인 방법을 의미한다. 용어 "대규모"는 적어도 하나의 폴리올의 총량이 1000 g보다 많은 방법을 의미한다.
- [0172] 본 발명의 방법은 일반적으로 높은 수율의 은 나노와이어를 제조한다. 일 구현예에서, 은 공급량의 70 wt% 이상이 나노와이어로 변환되고, 은 공급량의 30 wt% 미만이 등방성 나노구조로 변환되며, 더 일반적으로는 은 공급량의 80 wt% 이상이 나노와이어로 변환되고, 은 공급량의 20 wt% 미만이 등방성 나노입자로 변환되며, 훨씬 더 일반적으로는 은 공급량의 90 wt% 초과가 나노와이어로 변환되고, 은 공급량의 10 wt% 미만이 등방성 나노구조로 변환된다. 일 구현예에서, 은 공급량의 99 wt% 이상이 나노와이어로 변환되고, 은 공급량의 1 wt% 미만이 등방성 나노구조로 변환된다.
- [0173] 일 구현예에서, 은 나노구조는 약 5 nm 내지 약 2 μm, 더 일반적으로는 약 10 nm 내지 약 150 nm, 훨씬 더 일반적으로는 약 10 nm 내지 약 60 nm의 직경, 및 약 5 μm 내지 약 300 μm, 더 일반적으로는 약 10 μm 내지 약 200 μm의 길이를 갖는 "은 나노와이어"로 알려진 긴 은 나노구조를 포함한다.
- [0174] 일 구현예에서, 은 나노구조는 약 10 nm 내지 약 2 μm, 더 일반적으로는 약 10 nm 내지 약 150 nm, 훨씬 더 일반적으로는 약 10 nm 내지 약 60 nm의 직경, 및 약 5 μm 내지 약 300 μm, 더 일반적으로는 약 10 nm 내지 약 200 μm의 길이를 갖는 "은 나노와이어"로 알려진 긴 은 나노구조를 포함한다.
- [0175] 일 구현예에서, 은 나노구조는 약 25 nm 내지 약 50 nm의 직경, 및 약 20 μm 내지 약 30 μm의 길이를 갖는 은 나노와이어를 포함한다. 일 구현예에서, 은 나노구조는 약 25 nm 내지 약 50 nm의 직경, 및 약 20 μm의 길이를 갖는 은 나노와이어를 포함한다.
- [0176] 일 구현예에서, 은 나노구조는 약 10 nm 내지 약 150 nm, 훨씬 더 일반적으로는 약 10 nm 내지 약 60 nm의 직경, 및 100 초과, 또는 150 초과, 또는 200 초과, 또는 300 초과의 종횡비, 즉 길이 대 직경 비를 갖는 은 나노와이어를 포함한다.
- [0177] 일 구현예에서, 은 나노구조는 약 10 nm 내지 약 150 nm, 훨씬 더 일반적으로는 약 10 nm 내지 약 60 nm의 직경, 및 3000 초과의 종횡비를 갖는 은 나노와이어를 포함한다.
- [0178] 일 구현예에서, 은 나노구조는 약 20 nm 내지 약 50 nm의 직경, 및 3000 초과의 종횡비를 갖는 은 나노와이어를 포함한다.
- [0179] 일 구현예에서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 나노와이어는 본 발명의 방법의 공중합체 성분이 폴리(비닐 피롤리돈)으로 대체된 유사 생성물에 의해 제조된 나노와이어의 종횡비보다 평균적으로 더 큰 종횡비를 나타낸다. 일 구현예에서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 나노와이어는 본 발명의 방법의 공중합체 성분이 폴리(비닐 피롤리돈)으로 대체된 유사 생성물에 의해 제조된 나노와이어의 종횡비보다 평균적으로 적어도 2배, 더 일반적으로 적어도 3배 더 큰 종횡비를 나타낸다.
- [0180] 생성 혼합물은 폴리올, 공중합체, 및 은 나노구조를 포함하며, 은 나노구조는 은 나노와이어를 포함하고, 은 나노와이어 이외의 은 나노구조, 예컨대 등방성 은 입자를 포함할 수 있다.
- [0181] 은 나노구조는, 예를 들어 비중 분리, 원심분리, 또는 여과에 의해 폴리올 및 생성 혼합물의 공중합체 성분들로부터 분리될 수 있다. 일 구현예에서, 분리된 나노와이어로부터 폴리올 및 공중합체의 잔여물을 제거하기 위해 은 나노구조는 이후 물, 알코올, 일반적으로는 (C₁-C₃)알카놀, 또는 물과 알카놀의 혼합물로 세척된다.
- [0182] 일 구현예에서, 은 나노구조를 세척하여, 분리된 나노와이어로부터 폴리올, 공중합체, 및 등방성 나노구조의 잔

여물을 제거한다.

- [0183] 본 발명의 방법에 의해 제조된 은 나노와이어는, 아세톤 또는 아세토니트릴과 같은 극성 비양자성 유기 액체에 은 나노구조를 분산시킨 후 비중 분리 또는 원심분리에 의해 액체로부터 나노와이어를 분리함으로써, 생성 혼합물에 존재할 수 있는 나노와이어가 아닌 기타 은 나노구조 성분들로부터 분리될 수 있다. 은 나노와이어는 극성 비양자성 액체로부터 응집 및 침전하려는 경향이 있는 반면, 등방성 은 나노구조는 극성 비양자성 유기 액체에 부유되어 남아 있는 경향이 있다.
- [0184] 일 구현예에서, 생성 혼합물을 비중 분리하고, 분리된 생성 혼합물의 은 나노와이어 부분을 아세톤에 재분산시켜 비중 분리하고 나서, 분리된 아세톤 분산액의 은 나노와이어 부분을 물, 알코올 또는 이들의 혼합물에 재분산시킨다.
- [0185] 일 구현예에서, 분리된 생성 혼합물의 은 나노와이어 부분을 아세톤에 응집시켜 비중 분리하고 나서, 분리된 아세톤 분산액의 은 나노와이어 부분을 물, 알코올 또는 이들의 혼합물에 재분산시킨다.
- [0186] 본 발명의 방법에 사용된 공중합체의 잔여물은, 일반적으로 은 나노구조 생성물로부터 제거하기 위해 물 또는 물과 알코올 세척을 여러 번 반복할 필요가 있는 종래 기술 방법의 폴리(비닐피롤리돈) 동종중합체보다 은 나노구조 생성물로부터 더 용이하게 설정된다. 예를 들어, 공중합체 잔여물은 일반적으로 하나의 물/알카놀 세척 단계에서 은 나노구조로부터 제거될 수 있는 반면, 은 나노구조로부터의 폴리(비닐 피롤리돈) 동종중합체 잔여물 제거는 일반적으로 유사한 물/알카놀 세척 단계의 5 내지 10 차례 반복을 필요로 한다. 은 나노와이어의 분산액으로부터 공중합체 또는 동종중합체를 제거하거나 그 양을 줄이면, 은 나노와이어를 사용하여 매우 높은 전도성을 갖는 전기 전도성 중합체 필름을 용이하게 제조하는 데 매우 유익하다. 본 발명의 분산액의 은 나노와이어는, 반복 세척 단계, 또는 나노와이어 표면으로부터 비닐피롤리돈 잔여물의 코팅을 제거하여 네트워크의 나노와이어들 사이에서 금속과 금속 간 결합을 가능하게 하기 위한 은 나노와이어 네트워크의 열처리 또는 가열 압축과 같은, 종래 기술 방법에 필요한 추가 단계 필요 없이 높은 전기 전도도를 갖는 중합체 필름을 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0187] 일 구현예에서, 은 나노와이어는 물, (C_1-C_6)알카놀, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 액체 매질에 분산된 은 나노와이어를 포함한 분산액의 형태로 제공된다. 분산액의 액체 매질에 알카놀 성분을 포함시키면 분산액의 은 나노구조 성분의 산화를 저감하는 데 유익하다.
- [0188] 나노와이어 분산액은 수성 매질에 분산된 은 나노와이어를 포함하며, 분산액은 은 나노와이어 1,000,000 중량부 당 일반적으로 10,000 중량부, 더 일반적으로는 1000 중량부 미만의 공중합체를 포함한다.
- [0189] 일 구현예에서, 나노와이어 분산액은 수성 매질에 분산된 은 나노와이어를 포함하며, 분산액은 은 나노와이어 1,000,000 중량부 당 100 중량부 미만, 또는 10 중량부 미만, 또는 5 중량부 미만 또는 1 중량부 미만의 공중합체를 포함한다. 일 구현예에서, 분산액은 검출할 수 있는 양의 공중합체를 포함하지 않는다.
- [0190] 본 발명의 방법에 따라 제조된 은 나노구조는 전기 전도성 코팅에 사용될 수 있다.
- [0191] 일 구현예에서, 전기 전도성 코팅은, 예를 들어 캐스팅, 분무 코팅, 스판 코팅, 그라비어 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 잉크젯 코팅, 그라비어 인쇄, 또는 스크린 인쇄에 의해, 은 나노와이어 분산액의 층을 기판에 침착시키고 층으로부터 액체 매질을 제거함으로써 제조된다. 일반적으로, 액체 매질은, 층의 액체 매질 성분을 증발되도록 하여 층으로부터 제거된다. 기판으로 지지된 층은, 액체 매질의 증발을 촉진하기 위해 고온에 노출될 수 있다.
- [0192] 층이 형성된 기판은 강성이거나 가요성이거나 있고, 예를 들어 금속, 중합체, 예컨대 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(에테르 케톤), 폴리(에테르 에테르 케톤), 폴리((메트)아크릴레이트), 폴리카보네이트, 폴리올레핀, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 중합체, 유리, 종이, 또는 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 기판은 유리이다.
- [0193] 전기 전도성 코팅의 면적은 당업자에게 알려진 기술을 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 4 프로브 테스터를 이용하여 다중 측정을 할 수 있고, 이로부터 산술 평균 면적을 계산될 수 있다. 본 발명의 전기 전도성 코팅의 투과율 및 헤이즈는 헤이즈미터를 이용하여 측정될 수 있다.
- [0194] 본 발명의 방법에 의해 제조된 은 나노와이어는, 가능한 한 전기 전도성 중합체와 결합하여, 전기 전도성 필름의 성분으로 유용하다. 적합한 전기 전도성 중합체는 전기 전도성 폴리티오펜 중합체, 전기 전도성 폴리(셀레노

펜) 중합체, 전기 전도성 폴리(텔룰로펜) 중합체, 전기 전도성 폴리파롤 중합체, 전기 전도성 폴리아닐린, 전기 전도성 융합 다환 헤테로방향족 중합체, 및 임의의 이러한 중합체들의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 전기 전도성 중합체는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 또는 "PEDOT", 및 폴리(스티렌 술폰산) 또는 "PSS"를 포함하는 수용성 고분자산 도편트를 포함하는 PEDOT:PSS로 알려진 도핑된 전기 전도성 중합체를 포함한다. 이러한 전기 전도성 중합체 필름은 일반적으로 높은 전도도 및 높은 광 투명도를 나타내고 전자 장치 내 층으로서 유용하다. 적합한 전자 장치는, 예를 들어 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 장치, 예컨대 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저, 또는 조명 패널, 전자 과정을 통해 신호를 감지하는 장치, 예컨대 광 검출기, 광전도 셀, 포토레지스터, 광 스위치, 포토트랜지스터, 광 튜브, 적외선("IR") 검출기, 또는 바이오센서, 방사선을 전기 에너지로 변환하는 장치, 예컨대 광전 변환 장치 또는 태양 전지, 및 하나 이상의 반도체 층과 함께 하나 이상의 전자 부품을 포함하는 장치, 예컨대 트랜지스터 또는 다이오드와 같은, 하나 이상의 반도체 재료 층을 포함하고 이러한 하나 이상의 층을 통해 전자의 제어된 움직임을 이용하는 임의의 장치를 포함한다.

[0195] 일 구현예에서, 본 발명의 방법은, 본 발명의 방법의 공중합체 성분 대신 폴리(비닐 피롤리돈) 동종중합체가 사용된 유사 방법보다, 더 높은 농도의 은 나노구조, 더 일반적으로는 은 나노와이어를 가진 생성 혼합물을 제조할 수 있는 반응 혼합물에서, 더 높은 농도의 은 화합물, 예를 들어 질산은을 사용할 수 있도록 한다.

[0196] 일 구현예에서, 본 발명의 방법은, 본 발명의 방법의 공중합체 성분 대신 폴리(비닐 피롤리돈) 동종중합체가 사용된 유사 방법에 의해 제조된 은 나노와이어보다 더 높은 종횡비를 갖는 은 나노와이어의 제조를 가능케 한다.

[0197] 일반적으로, 본 발명의 방법의 공중합체 성분의 잔여물이 폴리(비닐 피롤리돈) 동종중합체의 잔여물보다 은 나노와이어 구조로부터 더 용이하게 제거되기 때문에, 본 발명의 방법에 의해 제조된 은 나노구조는 본 발명의 방법의 공중합체 성분 대신 폴리(비닐 피롤리돈) 동종중합체가 사용된 유사 방법에 의해 제조된 은 나노구조보다 더 용이하게 세정된다.

실시예

[0199] 비닐피롤리돈 단량체를 디알릴디메틸암모늄 나이트레이트 단량체("DADMAN")와 공중합하여 실시예의 폴리(비닐피롤리돈-*co*-디알릴디메틸암모늄 나이트레이트) 랜덤 공중합체("폴리(VP-*co*-DADMAN)" 또는 "p(VP-DADMAN)") 각각을 제조하였다.

[0200] 일반적으로, 1%의 DADMAN 함량을 갖는 폴리(VP-*co*-DADMAN)(99:1)의 합성은 2 단계로 이루어졌다.

[0201] 제1 단계는 상용 DADMAC(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)로부터 DADMAN(디알릴디메틸암모늄 나이트레이트)을 형성하기 위한 반대 이온 교환이었다. 반대 이온을 교환하기 위해, 13.54 g의 AgNO₃를 6.44 g의 탈이온수에 용해시킨 용액을 21.00 g의 DADMAC 수용액(65 wt%)에 첨가하였다. 모든 AgNO₃를 제거하기 위해 DADMAC에 대한 AgNO₃의 몰비는 1 내지 1.05이다(그렇지 않으면 용액이 검은 색으로 될 것이다). 와류 교반 후, 2개의 상이 나타났다. 물 내의 DADMAN를 함유한 액체 상층액을 모은다. 백색의 은 고체 침전물인 AgCl을 5 mL의 물로 세척하고 나서, 재차 원심분리하여 침전물로부터 모든 DADMAN 단량체를 추출한다. 합쳐진 상층액을 0.20 μm 필터를 통해 여과하여 1452 g의 비닐피롤리돈(VP) 및 130 g의 몰레큘러시브에 첨가하였다. 1시간 동안 단량체를 뒤흔들고 난 후 시브를 제거하였다. 이후 용액을 5 L의 3구 등근 바닥 플라스크 반응기에 넣었다.

[0202] 2.20 g의 아조비스이오부티로니트릴(AIBN)을 20.8 g(약 20 mL)의 VP에 첨가하여 개시제 용액을 별도로 제조하였다.

[0203] 단량체 혼합물을 60°C까지 가열하고 교반하였다. 6.66 g의 티오카보닐티오 이동제 및 2.5 g의 개시제 용액을 5 L 플라스크에 첨가하였다. 이후, 매 30분마다 2.5 g의 개시제 용액을 첨가하였다. 반응 온도를 57 내지 62°C 사이에 유지하였다. 7.5시간 후, 반응물의 점도를 낮추기 위해 500 g의 메탄올을 플라스크에 첨가하였고, 최대 12시간 동안 반응물을 교반되도록 하였다. 황색 점성의 투명한 액체를 얻었다. 이 공중합체 혼탁액을 추가 정제 없이 그대로 사용하거나, 다음 절차에 따라 추가로 정제하여 사용하였다.

[0204] VP 및 DADMAN은 디에틸 에테르에 용해되고 폴리(VP-*co*-DADMAN)은 그렇지 않으므로, 이 용매에서의 선택적 침전에 의해 나머지 단량체로부터 공중합체를 분리하였다. 공중합체 1 부피에 대해 2 부피의 에테르를 사용하였다. 얻어진 백색 침전물로부터 에테르를 제거한 후, 후드에서 건조시키고 나서 진공 오븐에서 건조시켰다. 건조된 공중합체를 분쇄하여 다소 황색을 띤 백색의 미분을 얻었다.

실시예1

- [0206] 1.8 mg의 염화리튬(LiCl), 0.017 g의 바이신, 및 0.5 g의 p(VP-DADMAN)(99:1)을 33 g의 상용 에틸렌 글리콜(Sigma Aldrich)에 첨가하였다. 얻어진 반응 혼합물을 질소 분위기 및 적당한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 170°C로 가열하였다. 시드 형성 단계에서, 14 mg의 질산은(AgNO_3)을 0.45 mL의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 얻은 용액을 이어서 첨가하였다. 공급 단계에서, 0.37 g의 AgNO_3 를 12 g의 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 1.5 mL/분의 속도로 적가하였다. 적가 공급의 개시로부터 15분 후, 반응을 중단시켰다. 약 40 nm의 평균 직경을 가진 은 나노와이어를 약 60%의 수율로 얻었다.
- [0207] 실시예 1의 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지를 도 1에 나타내었다.
- [0208] 실시예 2
- [0209] 1.8 mg의 염화리튬(LiCl), 0.017 g의 바이신, 및 0.5 g의 p(VP-DADMAN)(99:1)을 33 g의 종류 에틸렌 글리콜에 첨가하였다. 얻어진 반응 혼합물을 질소 분위기 및 적당한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 170°C로 가열하였다. 시드 형성 단계에서, 14 mg의 질산은(AgNO_3)을 0.45 mL의 종류 에틸렌 글리콜에 용해시켜 얻은 용액을 이어서 첨가하였다. 공급 단계에서, 0.37 g의 AgNO_3 를 12 g의 종류 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 1.5 mL/분의 속도로 적가하였다. 적가 공급의 개시로부터 15분 후, 반응을 중단시켰다.
- [0210] 실시예 2의 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지를 도 2에 나타내었다. 실시예 2에서 사용 전 에틸렌 글리콜의 종류는 결과적으로 실시예 1의 은 나노와이어보다 길이에 대해 더 단분산된 은 나노와이어를 만들어 냈다.
- [0211] 실시예 3
- [0212] 23 g의 에틸렌 글리콜, 0.012 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1.4 mg의 LiCl 및 0.5 g의 p(VP-DADMAN)을 125 mL 3구 플라스크에 장입하고 나서, 162°C로 가열하였다. 질소 분위기 및 적당한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 온도를 안정화시켰다. 시드 단계에서, 6 mg의 AgNO_3 를 0.5 g의 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 공급 단계에서, 0.30 g의 AgNO_3 를 12 g의 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 1.5 mL/분의 속도로 적가하였다. 적가 공급의 개시로부터 15분 후, 열음에 급냉하여 반응을 중단시켰다. 얻어진 은 나노와이어의 평균 직경은 40 nm 미만이었다. 은 나노와이어의 평균 길이는 약 20 마이크로미터인 것으로 측정되었다.
- [0213] 실시예 3의 은 나노와이어의 SEM 이미지를 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.
- [0214] 실시예 4
- [0215] 1.8 mg의 LiCl, 0.017 g의 바이신, 및 0.0004 g의 수산화리튬(LiOH), 및 0.5 g의 PVP-DADMAN(99:1)을 33 g의 에틸렌 글리콜에 첨가하고, 질소 분위기 및 적당한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 170°C로 가열하였다. 시드 단계에서, 14 mg의 AgNO_3 를 0.45 mL의 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 공급 단계에서, 0.5 g의 AgNO_3 를 15 g의 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 1.5 mL/분의 속도로 적가하였다. 적가 공급의 개시로부터 15분 후, 열음에서 반응을 급냉하여 반응을 중단시켰다.
- [0216] 실시예 4의 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지를 도 4에 나타내었다.
- [0217] 실시예 5
- [0218] 1.8 mg의 LiCl, 에틸렌 글리콜 내의 10 w/w%의 Na_2S 0.10 mL, 0.0014 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 및 0.5 g의 p(VP-DADMAN)(99:1)을 40 g의 에틸렌 글리콜에 첨가하고 나서, 질소 분위기 및 적당한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 170°C로 가열하였다. 시드 단계에서, 14 mg의 AgNO_3 를 0.45 mL의 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 공급 단계에서, 0.33 g의 AgNO_3 를 15 g의 에틸렌 글리콜에 용해시킨 용액을 1.5 mL/분의 속도로 반응 혼합물에 적가하였다. 적가 공급의 개시로부터 15분 후, 열음에서 반응을 급냉하여 반응을 중단시켰다.
- [0219] 30 마이크로미터 초과의 평균 길이와 약 40 내지 45 nm의 평균 직경을 갖는 매우 긴 은 나노와이어를 얻었다.
- [0220] 실시예 5의 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지를 도 5에 나타내었다.
- [0221] 실시예 6
- [0222] 본 발명에 따른 은 나노와이어의 형성은 대규모로 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 은 나노와이어의 대규모 합

성을 실시예 6 및 실시예 7에 설명한다.

[0223] 1,320 g의 에틸렌 글리콜, 0.056 g의 염화리튬(LiCl), 20 g의 p(VP-DADMAN) 공중합체, 0.44 g의 바이신, 및 0.02 g의 LiOH를 5 L의 3구 반응기에 장입하고, 용액으로부터 모든 산소를 제거하기 위해 20분 동안 반응 혼합물에 질소를 버블링하면서 173°C로 가열하였다. 제1 단계(시드 형성 단계)는 0.85 g의 질산은을 첨가함으로써 이루어졌다. 반응 혼합물은 빠르게 갈색으로 변했다. 공정을 계속하기 전에 반응물을 8분 동안 방치하였다. 20 g의 질산은을 360 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 공급 용액을 제조하였다. 제2 단계(공급 단계)에서, 연동 펌프를 이용하여 40 mL/분의 속도로 공급 용액을 첨가하였다. 반응물은 이후 짙은 색으로 그리고 나서 회색으로 변했다. 나노와이어의 특성 유동은 보통 공급이 시작되고 8분 후 나타났다. 반응이 완료되는 데 약 15분이 소요되었다. 제조된 은 나노와이어는 약 45 nm의 평균 직경과 약 20 마이크로미터의 평균 길이를 가졌다.

[0224] 실시예 6에서 제조된 은 나노와이어의 광학 현미경 이미지를 도 6에 나타내었다.

실시예 7

[0226] 800 g의 중류 에틸렌 글리콜, 12 g의 p(VP-DADMAN), 520 μL의 LiCl 용액(에틸렌 글리콜 10 mL에 0.7 g의 LiCl 함유), 2 mL의 Na₂S 용액(에틸렌 글리콜에 10 w/w% 함유), 및 0.028 g의 Ca(OH)₂를 혼합하고 175°C로 가열하였다. 175°C에서 온도를 30분 간 유지한 후, 220 g의 에틸렌 글리콜과 8 mg의 AgNO₃를 함유한 혼합물의 일부 4 mL를 한 번에 첨가하였다. 약 10분 후, 나머지 에틸렌 글리콜/AgNO₃ 혼합물을 약 7분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 공급 단계의 개시로부터 약 15분 후 반응을 중단시켰다. 이 시점에서, 와이어 유동이 매우 분명했고 원하는 회색을 얻었다.

[0227] 얻어진 은 나노와이어의 평균 직경은 약 38 nm였다. 실시예 7에서 얻은 은 나노와이어의 SEM 이미지를 도 7a 및 도 7b에 나타내었다.

실시예 8

[0229] 1.8 mg의 LiCl, 0.01 g의 Ca(OH)₂, 및 0.5 g의 p(VP-DADMAN)(99:1)을 40 g의 글리세롤에 첨가하여 얻은 혼합물을 질소 분위기 및 적당한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 175°C로 가열하였다. 시드 단계에서, 14 mg의 AgNO₃를 0.45 mL의 글리세롤에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 공급 단계에서, 0.4 g의 AgNO₃를 12 g의 글리세롤에 용해시킨 용액을 1.5 mL/분의 속도로 적가하였다. 적가 공급의 개시로부터 15분 후, 얼음에서 반응을 금냉하여 반응을 중단시켰다.

[0230] 일반적으로 45 nm의 평균 직경 및 25 마이크로미터의 평균 길이를 가진 균일한 은 나노와이어를 얻었다.

[0231] 실시예 8에서 얻은 은 나노와이어의 SEM 이미지를 도 8에 나타내었다.

실시예 9

[0233] 본 발명에 따른 은 나노구조, 일반적으로는 나노와이어의 형성은 단일 단계에서, 그리고 적절한 온도 제어를 적용하여 이루어질 수 있다.

[0234] 30 g의 중류 에틸렌 글리콜, 20 μL의 LiCl 용액(에틸렌 글리콜 10 mL에 0.7 g의 LiCl 함유), 1.8 g의 p(VP-DADMAN) 용액(에틸렌 글리콜에 50 w/w%의 p(VP-DADMAN)을 함유), 0.02 g의 Ca(OH)₂, 및 20 μL의 Na₂S 용액(에틸렌 글리콜에 10 w/w% 함유)을 혼합하였다. 혼합물을 145°C로 가열하고 20분 동안 온도를 유지하였다. 가열된 혼합물에 0.33 g의 AgNO₃를 첨가하였다. 4분 동안 대기한 후, 약 8분의 시간에 걸쳐 170°C까지(약 3°C/분의 승온 속도에 해당) 온도를 높였다. 그리고 나서 원하는 회색이 얻어질 때까지(약 4분) 170°C에서 온도를 유지하였다. 얼음으로 냉각하여 반응을 중단시켰다. 얻어진 은 나노와이어의 평균 직경은 30 내지 35 nm였다.

[0235] 실시예 9에서 얻은 은 나노와이어의 SEM 이미지를 도 9a 및 도 9b에 나타내었다.

실시예 10 내지 15

[0237] 실시예 10 내지 15는 하기 일반적인 절차에 따라 수행되었다.

[0238] 30 g의 에틸렌 글리콜, 0.005 g의 Ca(OH)₂, 1.4 mg의 LiCl, 및 0.5 g의 p(VP-DADMAN)을 함유한 125 mL의 3구 플라스크를 특정 온도(온도 A)로 가열하였다. 질소 분위기 및 적절한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 온도를 안정화시켰다. 시드 단계에서, 6 mg의 AgNO₃를 0.5 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 얻은 용액을 반응 혼

합물에 첨가하였다. 공급 단계에서, 특정량의 AgNO_3 를 10 g의 에틸렌 글리콜에 용해시키고 나서 1.5 mL/분의 속도로 반응 혼합물에 적가하였다. 적가 후 반응 혼합물의 온도(온도 B)를 이후에 유지하거나 다른 온도로 조정하였다. 특정 시간(공급의 개시로부터 정해진 시간) 후, 열음에서 반응을 급냉하였다.

[0239] 실시예 10 내지 15에서의 반응 조건 및 형성된 나노와이어의 특성을 아래 표 1에 요약하였다.

표 1

[0240] 실시예 10 내지 15에서의 반응 조건 및 형성된 나노와이어의 특성

조건	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
온도 A(°C)	170	150	130	130	105	105
공급 단계 동안 첨가된 AgNO_3 (g)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.50
온도 B(°C)	170	150	130	105	105	105
반응 시간(공급의 개시부터 급냉까지)	15 분	30 분	3 시간	24 시간	24 시간	24 시간
평균 직경	50 nm	45 nm 미만	45 nm	30 nm	32 nm 미만	45 nm
평균 길이	20 μm					
SEM 사진	도 10	도 11	도 12	도 13	도 14	도 15

[0241] 실시예 16

[0242] 대규모 합성에서, 300 g의 에틸렌 글리콜, 0.05 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 14 mg의 LiCl, 및 5 g의 p(VP-DADMAN)을 함유한 1 L의 3구 플라스크를 130°C로 가열하였다. 질소 분위기 및 적절한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 온도를 안정화시켰다. 시드 단계에서, 60 mg의 AgNO_3 를 5 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 반응 혼합물에 첨가하였다. 이후, 공급 단계에서, 2.5 g의 AgNO_3 를 100 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 얻은 용액을 10 mL/분의 속도로 반응 혼합물에 적가하였다. 공급이 완료된 후, 반응기의 온도를 105°C로 내리고 반응의 종료까지 일정하게 유지하였다. 공급의 개시로부터 24시간 후 열음에서 용액을 급냉하여 반응을 중단시켰다.

[0243] 약 38 nm의 평균 직경을 가진 은 나노와이어를 얻었다. 도 16은 실시예 16에서 얻은 은 나노와이어의 SEM 이미지를 나타낸다.

[0244] 실시예 17 내지 18

[0245] 교반 속도가 변경되었을 경우 제조된 은 나노와이어의 형태 변화를 관찰하였다. 교반 속도의 감소에 따라, 형성된 은 나노와이어 직경의 감소가 관찰되었다.

[0246] 30 g의 에틸렌 글리콜, 0.005 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1.4 mg의 LiCl, 및 0.5 g의 p(VP-DADMAN)을 함유한 125 mL의 3구 플라스크를 130°C로 가열하였다. 질소 분위기 및 적절한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 온도를 안정화시켰다. 후속 시드 단계에서, 6 mg의 AgNO_3 를 0.5 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 얻은 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 공급 단계에서, 0.25 g의 AgNO_3 를 10 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 1.5 mL/분의 속도로 반응 혼합물에 적가하였다. 공급이 완료된 후, 교반을 중단하고 더 이상 교반을 사용하지 않았다. 온도는 130°C에서 유지(실시예 17), 또는 105°C로 조정(실시예 18) 하였다. 공급의 개시로부터 2시간 후 열음에서 용액을 급냉하여 반응을 중단시켰다. 실시예 17 및 18에서의 반응 조건 및 형성된 나노와이어의 특성을 아래 표 2에 요약하였다.

표 2

조건	실시예 17	실시예 18
공급 후 온도(°C)	130	105
공급 후 교반	없음	없음
평균 직경	38 nm	30 nm
평균 길이	20 μm	20 μm
SEM 사진	도 17	도 18

[0248] 실시예 17에서 약 38 nm의 평균 직경과 약 20 μm 의 길이를 가진 은 나노와이어를 얻었고 이를 도 17에 나타내었다. 실시예 18에서 약 30 nm의 평균 직경과 약 20 μm 의 길이를 가진 은 나노와이어를 얻었고 이를 도 18에 나타내었다. 교반 속도가 중단되지 않았을 경우 약 46 nm의 더 큰 평균 직경을 가진 은 나노와이어를 얻었다(도 19).

실시예 19

[0250] 10 g의 에틸렌 글리콜 및 0.005 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 함유한 125 mL의 3구 플라스크를 180°C로 가열하였다. 질소 분위기 및 적절한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 온도를 안정화시켰다. 후속 시드 단계에서, 0.25 g의 AgNO_3 를 10 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 얻은 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다(5초). 공급 단계에서, 0.5 g의 p(VP-DADMAN) 및 0.01 g의 KBr을 10 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 1.5 mL/분의 속도로 반응 혼합물에 적가하였다. 온도는 180°C에서 유지하였다. 공급의 개시로부터 30분 후 얼음에서 용액을 급냉하여 반응을 중단시켰다.

[0251] 도 20에서 보는 바와 같이, 약 30 nm의 평균 직경과 약 20 μm 의 평균 길이를 가진 은 나노와이어를 얻었다.

실시예 20

[0253] 대규모 합성에서, 300 g의 에틸렌 글리콜 및 0.05 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 함유한 1 L의 3구 플라스크를 180°C로 가열하였다. 질소 분위기 및 적절한 교반(100 내지 300 rpm) 하에서 30분 동안 온도를 안정화시켰다. 후속 시드 단계에서, 2.5 g의 AgNO_3 를 30 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 얻은 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다(5초). 공급 단계에서, 5 g의 p(VP-DADMAN) 및 0.01 g의 KBr을 100 g의 에틸렌 글리콜에 용해시켜 10 mL/분의 속도로 반응 혼합물에 적가하였다. 온도는 180°C에서 유지하였다. 공급의 개시로부터 30분 후 얼음에서 용액을 급냉하여 반응을 중단시켰다.

[0254] 도 21에서 보는 바와 같이, 약 35 nm의 평균 직경과 약 20 μm 의 평균 길이를 가진 은 나노와이어를 얻었다.

실시예 21 내지 24

[0256] 실시예 21 내지 24 각각에서, 특정량의 에틸렌 글리콜(EG), 바이신, 브롬화칼륨(KBr), 질산은(AgNO_3) 및 p(VP-DADMAN)이 장입된 적절한 3구 플라스크를 질소 분위기 및 적절한 교반(100 내지 200 rpm) 하에서 180°C로 가열하였다. 180°C의 온도에 도달하고 10분 후 반응을 중단시켰다. 실시예 21 내지 24의 결과를 아래 표 3에 요약하였다.

표 3

시약	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24
EG	300 g	650 g	300 g (재생)	3000 kg
바이신	0.05 g	0.1 g	0.05 g	0.5 g
KBr	0.05 g	0.1 g	0.05 g	0.5 g
AgNO_3	1.5 g	5 g	1.5 g	15 g
p(VP-DADMAN)	4 g	11 g	4 g	40 g
평균 직경	20 nm	25 nm	28 nm	26 nm
평균 길이	50 μm	40 μm	40 μm	40 μm
SEM 사진	도 22	도 23	도 24	도 25

실시예 25

[0259] 전기 전도성 코팅을 제조하여 분석하였다.

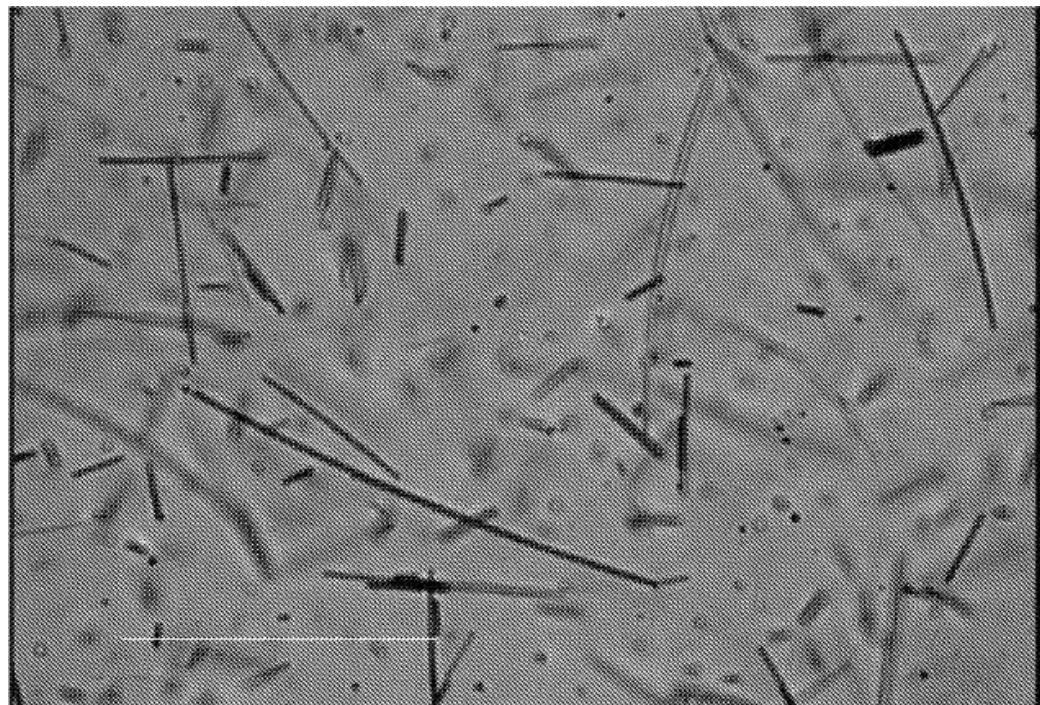
[0260] 코팅에 사용되는 유리 기판을 비누와 탈이온수를 이용하여 세정하였다. 각각 실시예 21 내지 24에 따라 제조된 은 나노와이어를 함유한 샘플을 탈이온수에 분산시켰으며, 예외적으로 실시예 22에 따라 제조된 은 나노와이어를 함유한 샘플은 1:1 탈이온수/이소프로판올에 분산시켰다. 그리고 나서, 모든 샘플을 이소프로판올로 더 희석하였다. 1500 내지 2000 rpm으로 20초 동안 스픬 코팅(Chemat Technology의 스픬 코터 KW-4B)에 의해 분산액을 깨끗한 유리 기판 상에 코팅하였다. 이후, 코팅된 기판을 오븐에서 짧은 시간(약 1분) 동안 건조하였다. 건조 후, 헤이즈미터(BYK Haze-gard plus)를 이용하여 헤이즈 및 투명도를 측정하였고, JANDEL 4 포인트 프로브 시스

템(모델 RM3-AR)으로 면저항을 측정하였다.

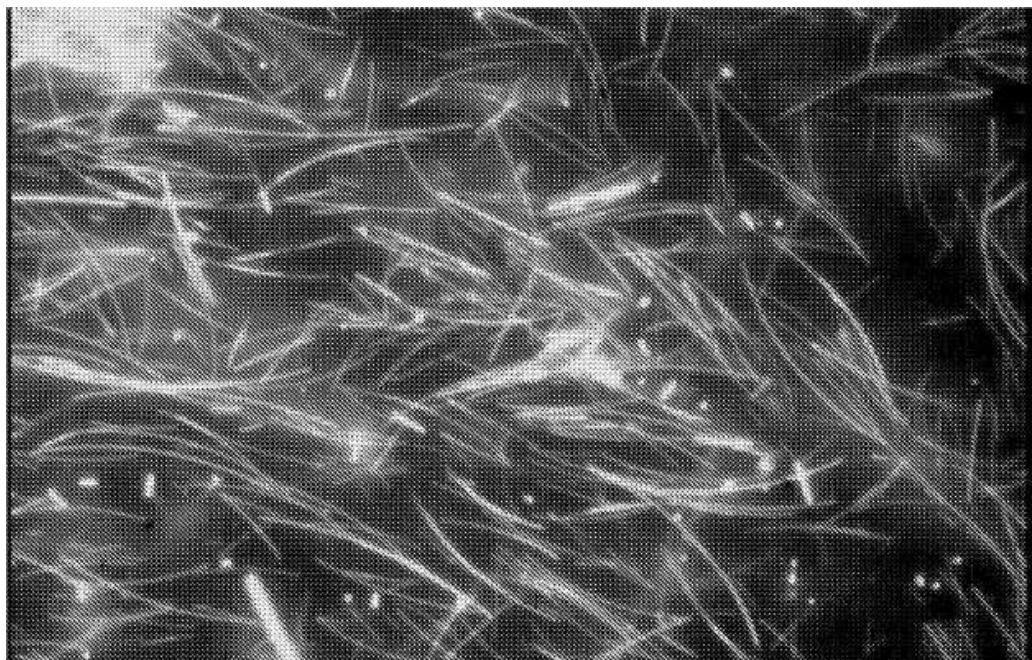
- [0261] 유리 기판을 포함한, 실시예 21 내지 24에서 제조된 은 나노와이어를 포함하는 전기 전도성 코팅의 투과율 대 면저항(Ω/\square) 및 헤이즈 대 면저항을 도 26 및 도 27에 나타내었다.
- [0262] 유리 기판의 투과율 및 헤이즈를 뺀 전기 전도성 코팅의 투과율 대 면저항 및 헤이즈 대 면저항을 도 28 및 도 29에 나타내었다.
- [0263] 일반적으로, 분산액에 은 나노와이어의 농도가 더 높을수록 더 낮은 면저항뿐만 아니라 더 낮은 투명도와 더 높은 헤이즈를 갖는 코팅을 만들어 냈다.

도면

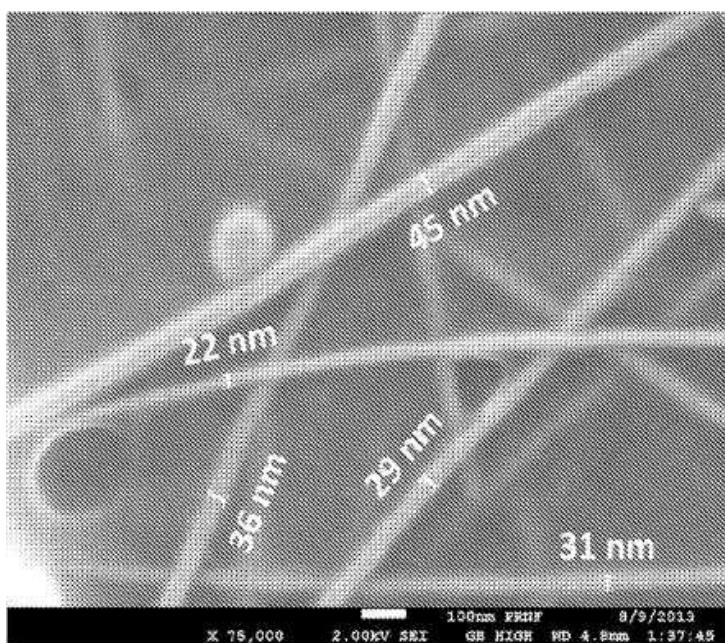
도면1



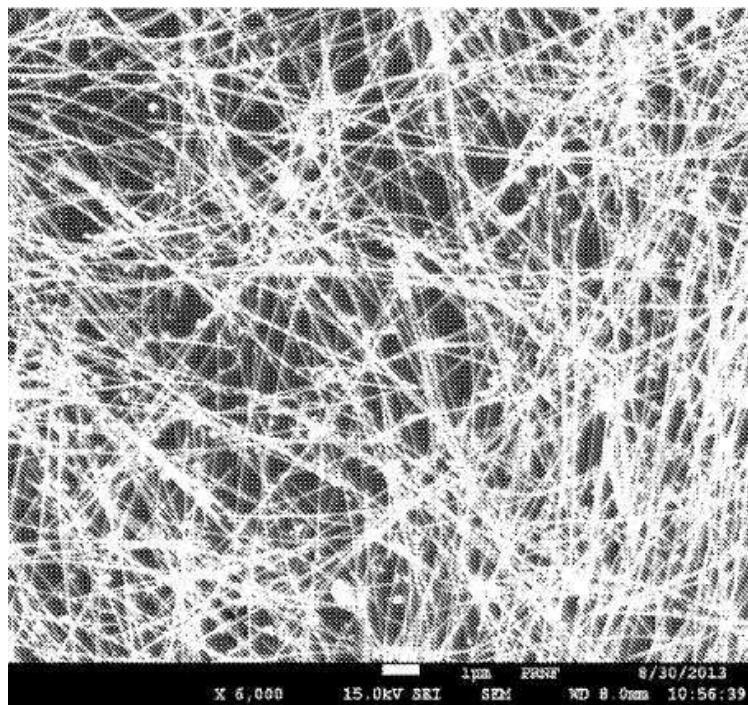
도면2



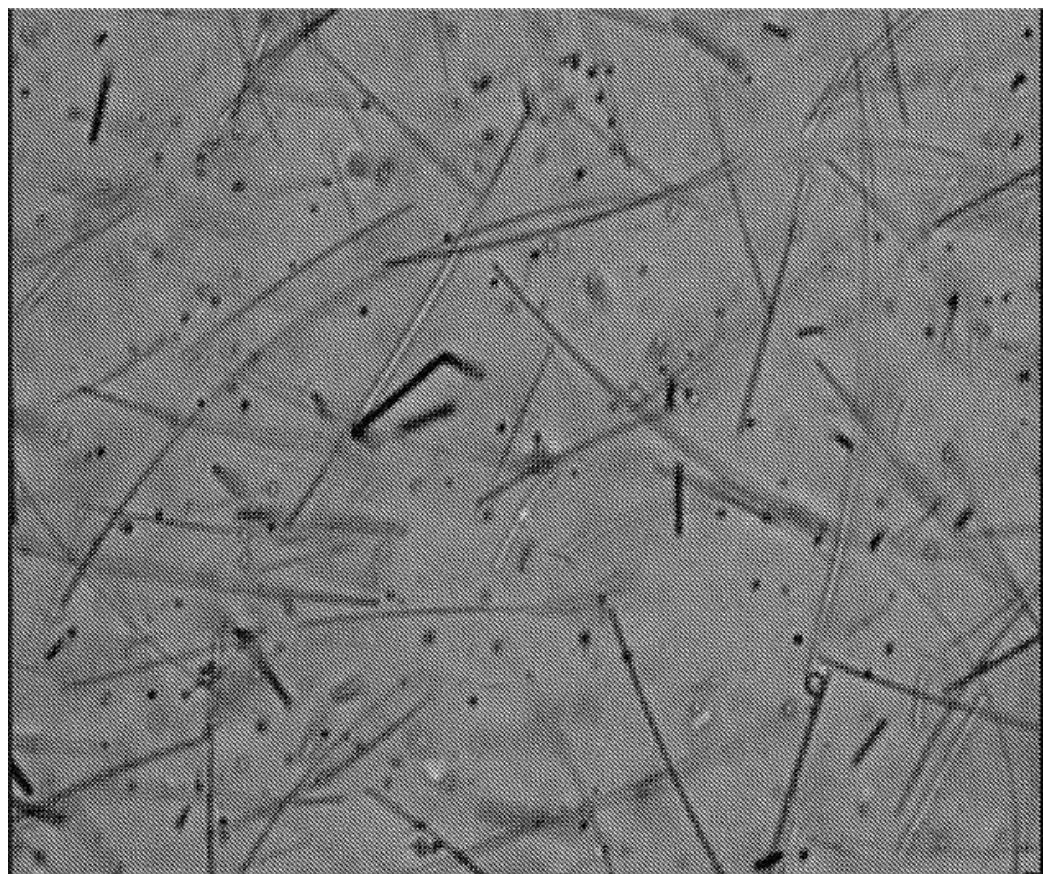
도면3a



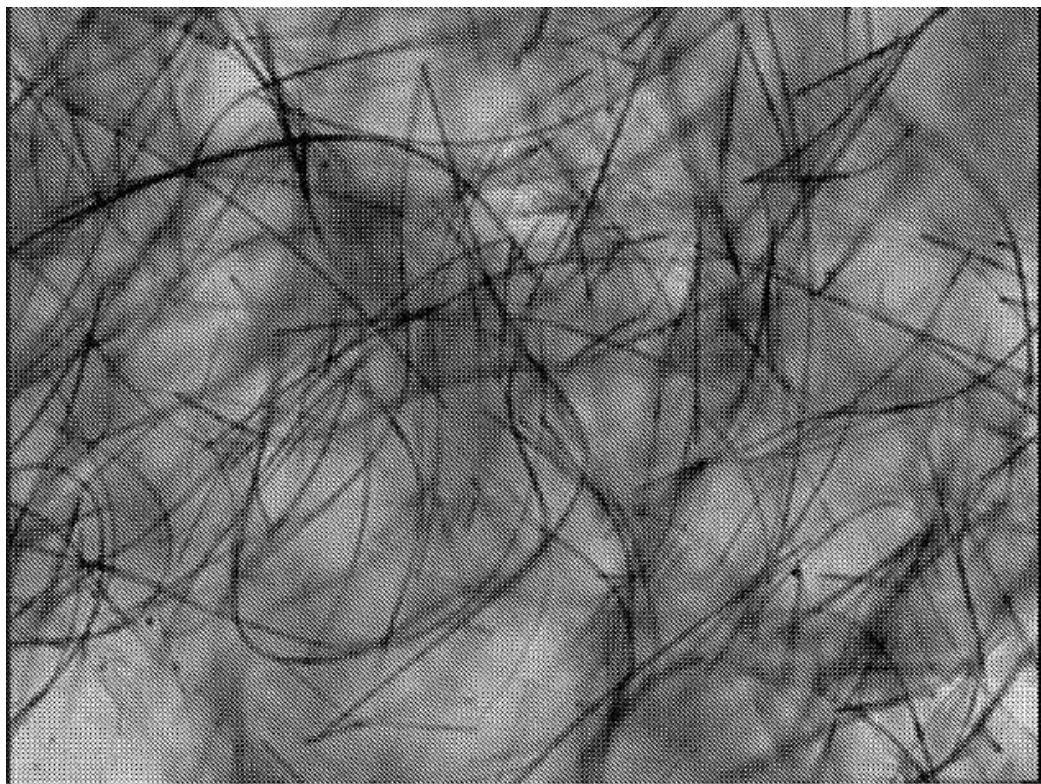
도면3b



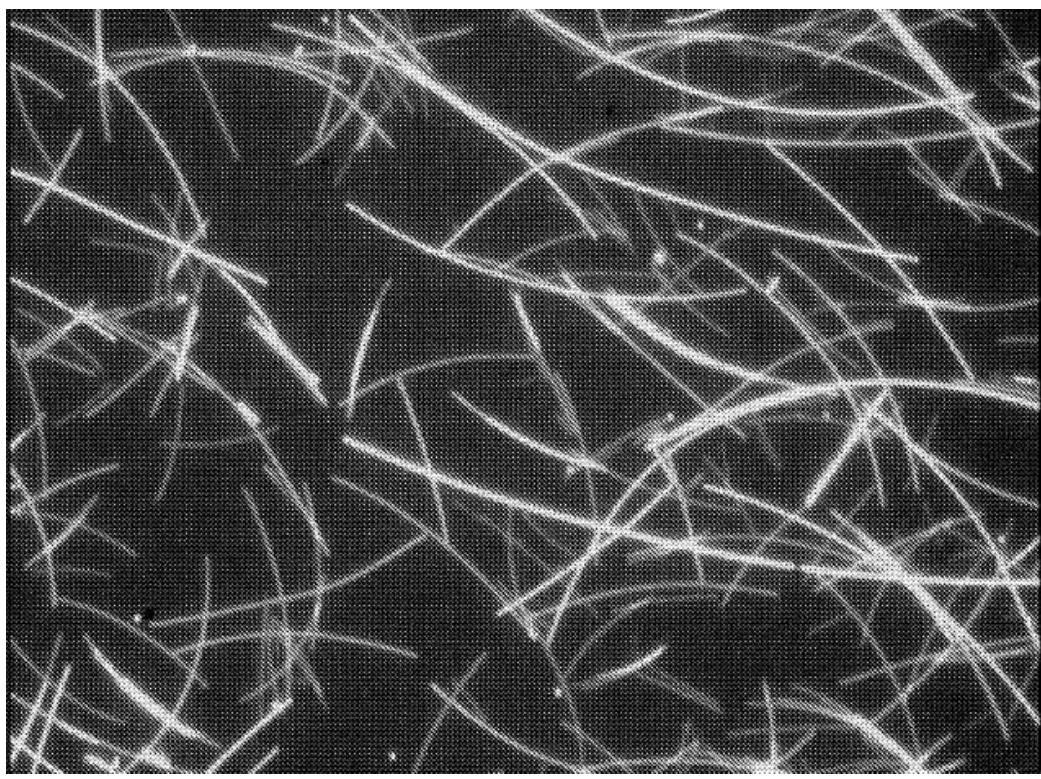
도면4



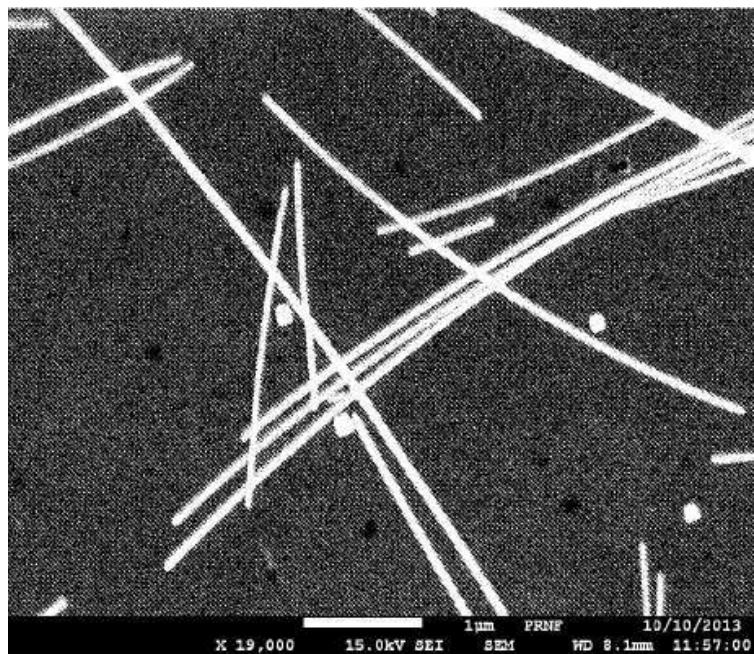
도면5



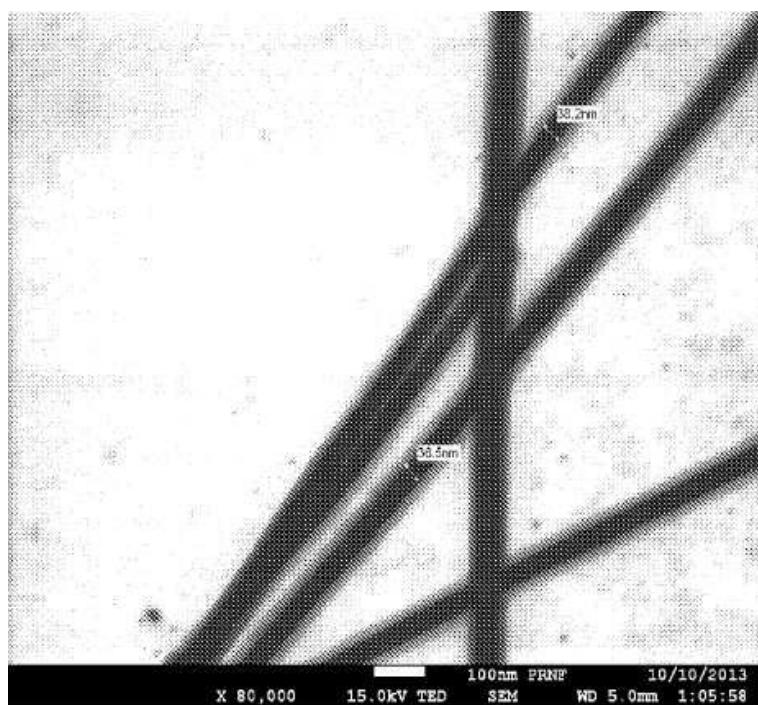
도면6



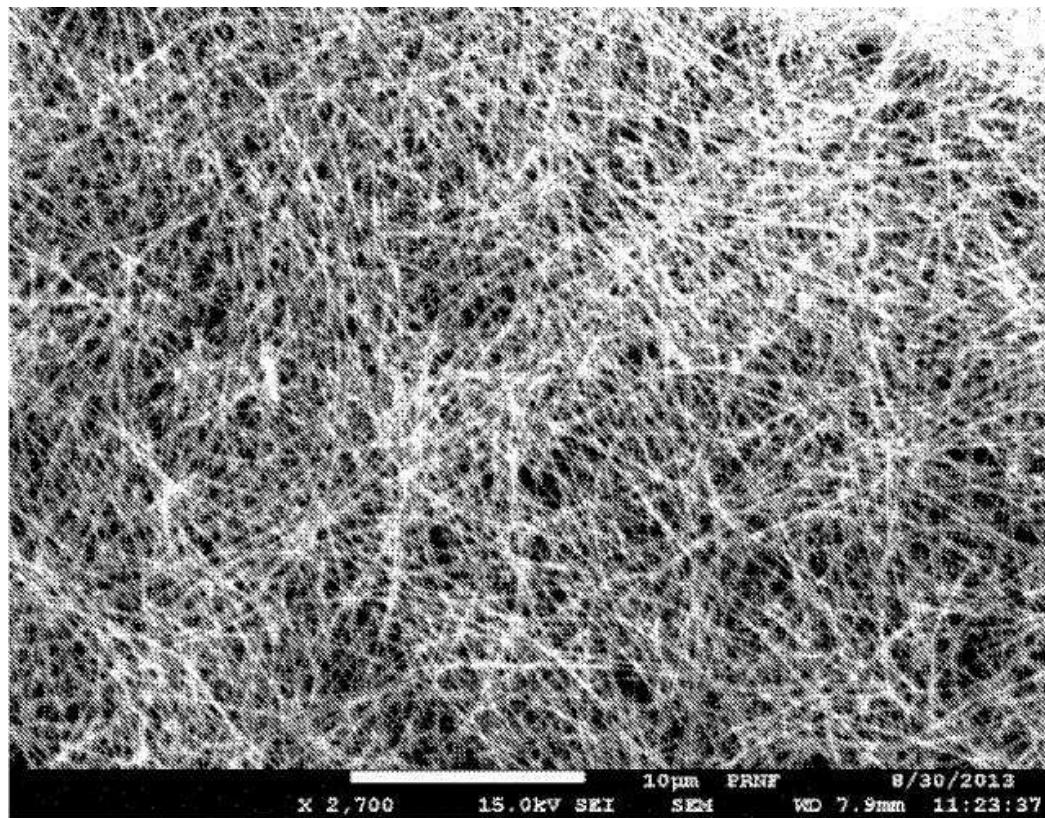
도면7a



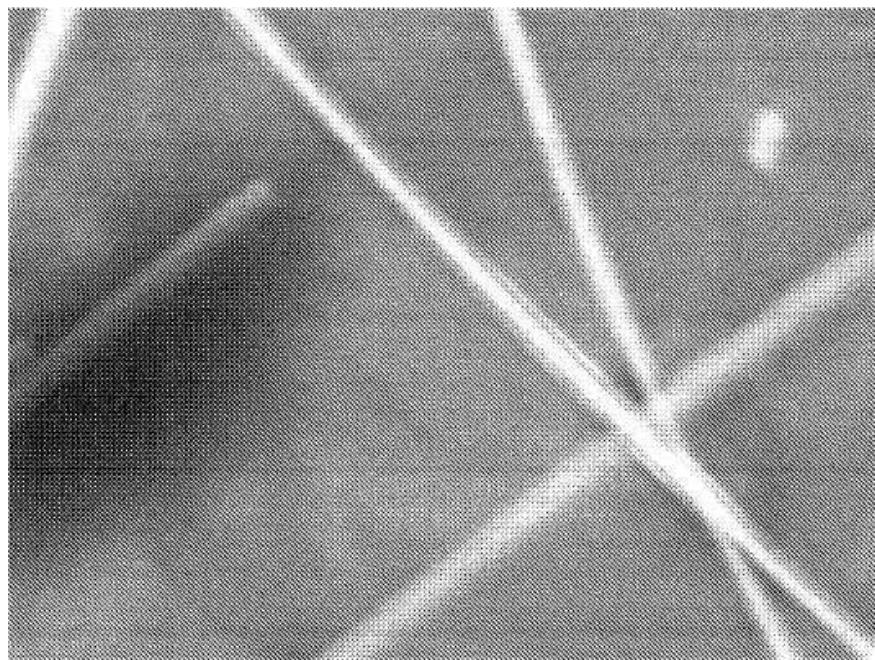
도면7b



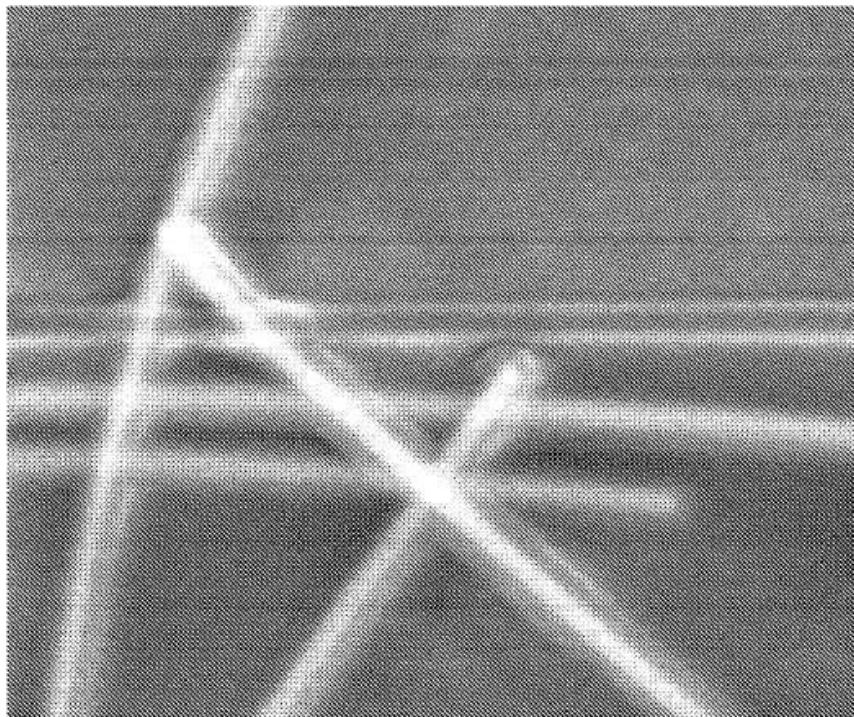
도면8



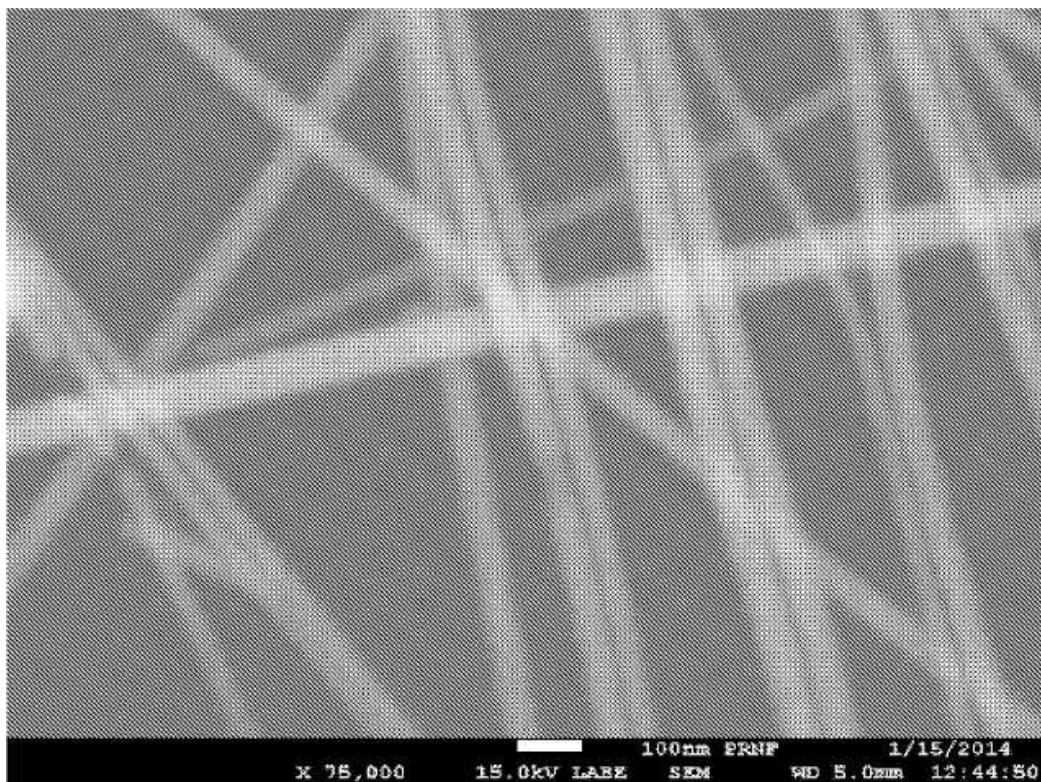
도면9a



도면9b

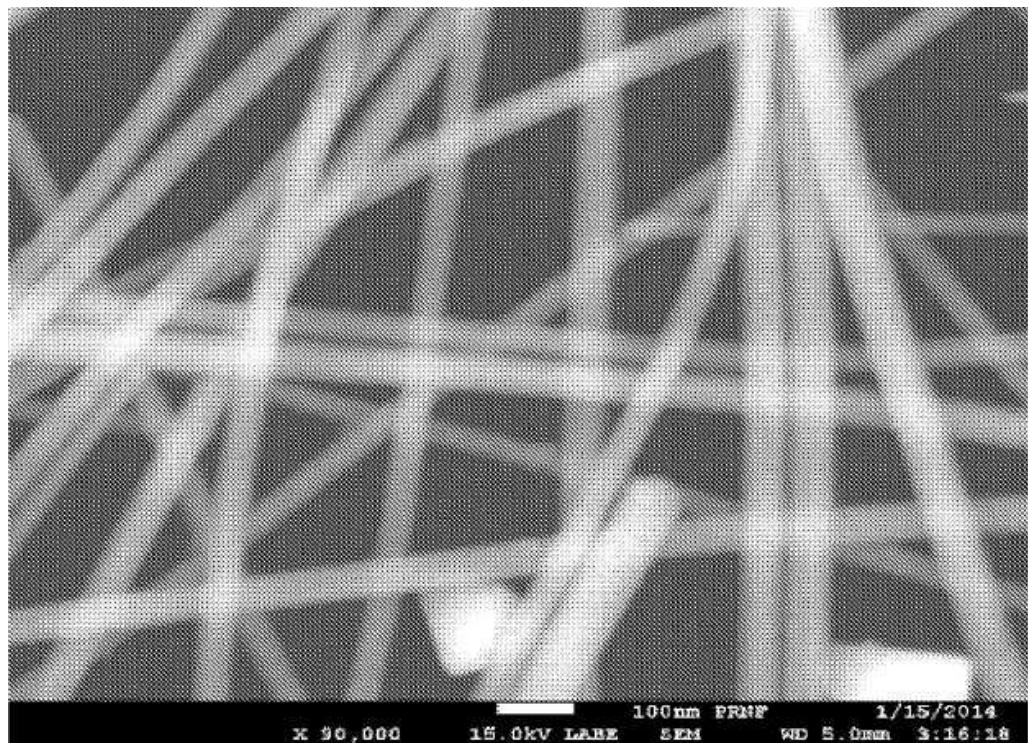


도면10

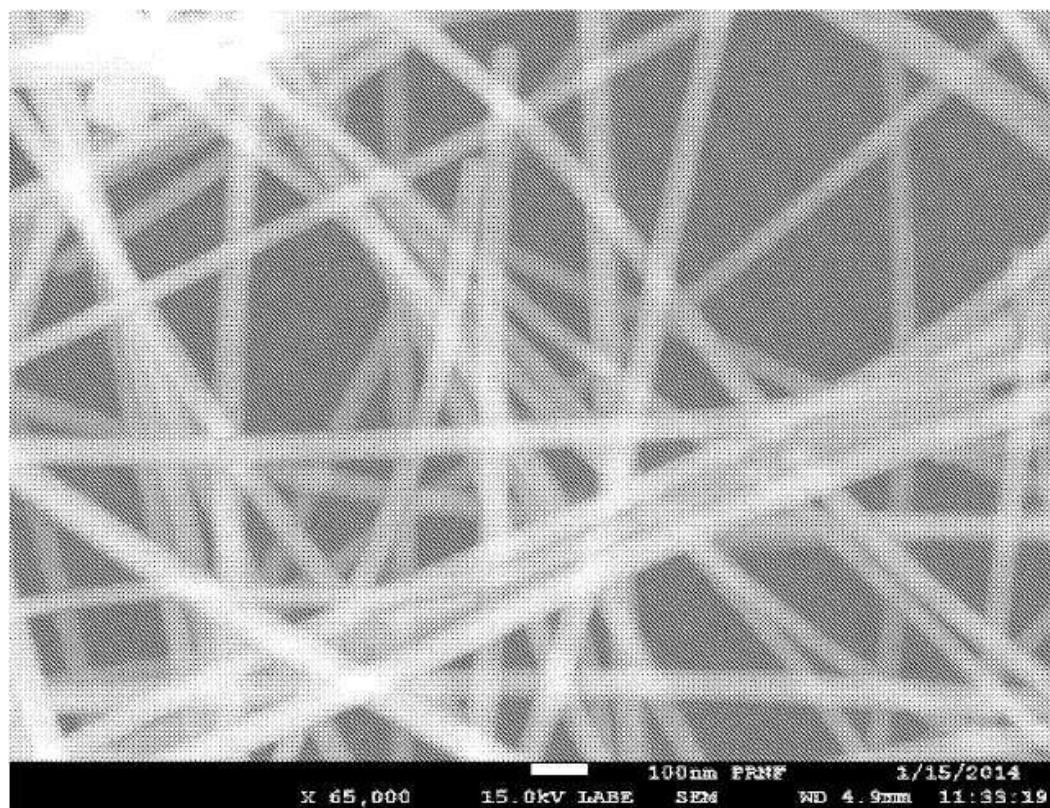


100nm ERNF 1/15/2014
x 75,000 15.0kV LAE SEM WD 5.0mm 12:44:50

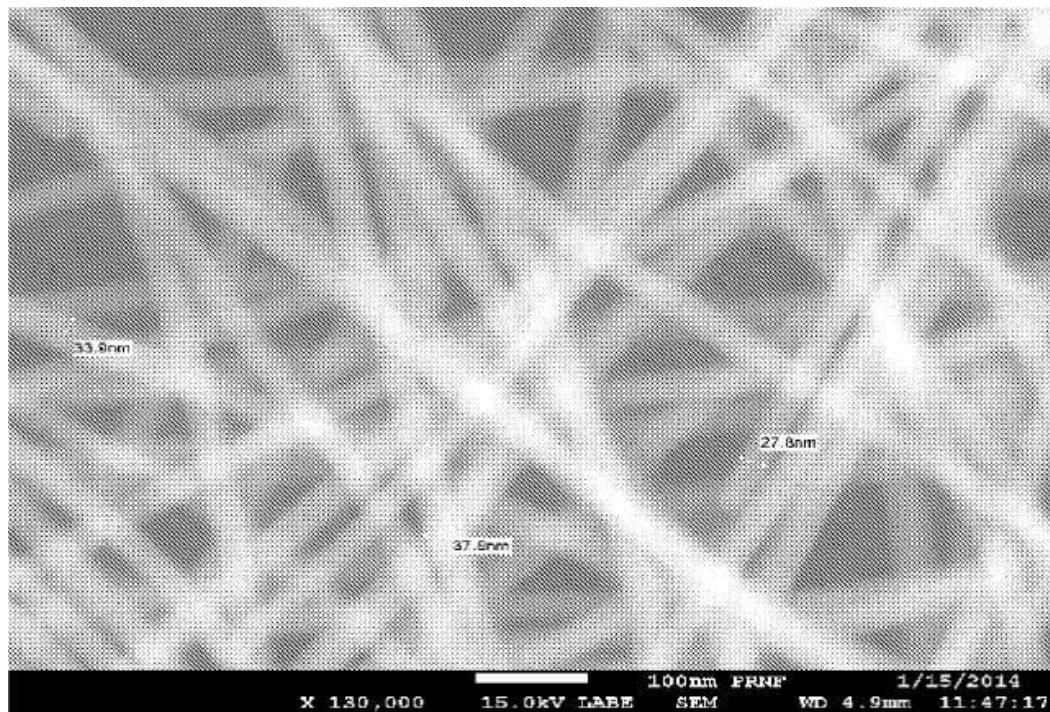
도면11



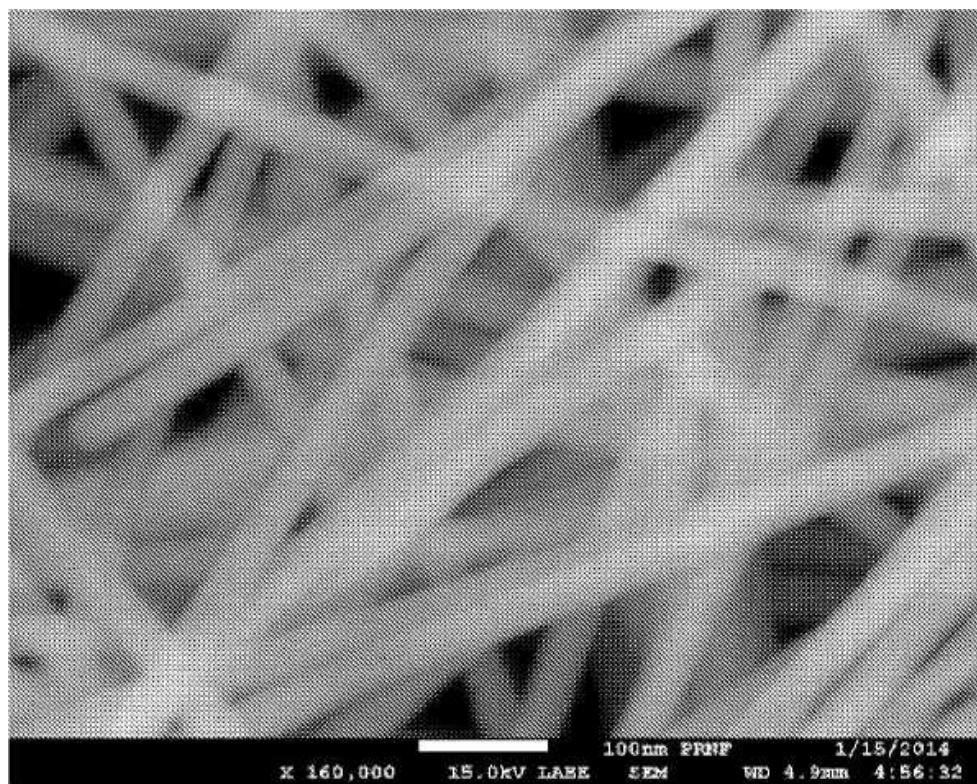
도면12



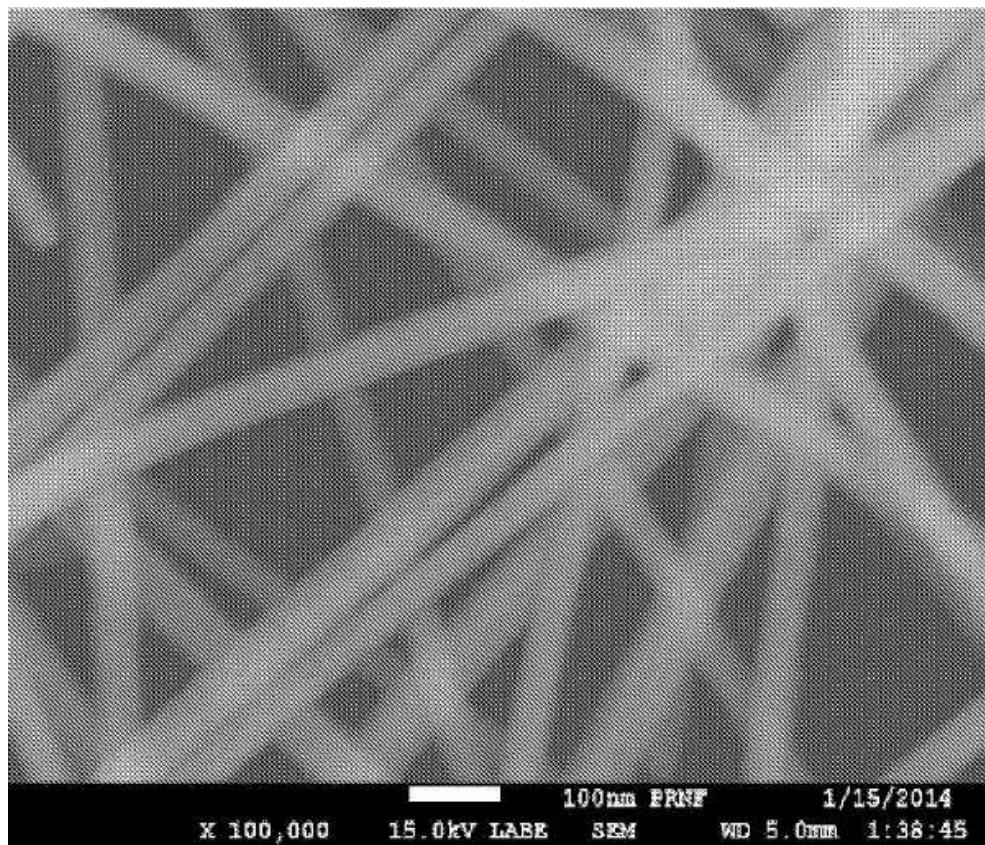
도면13



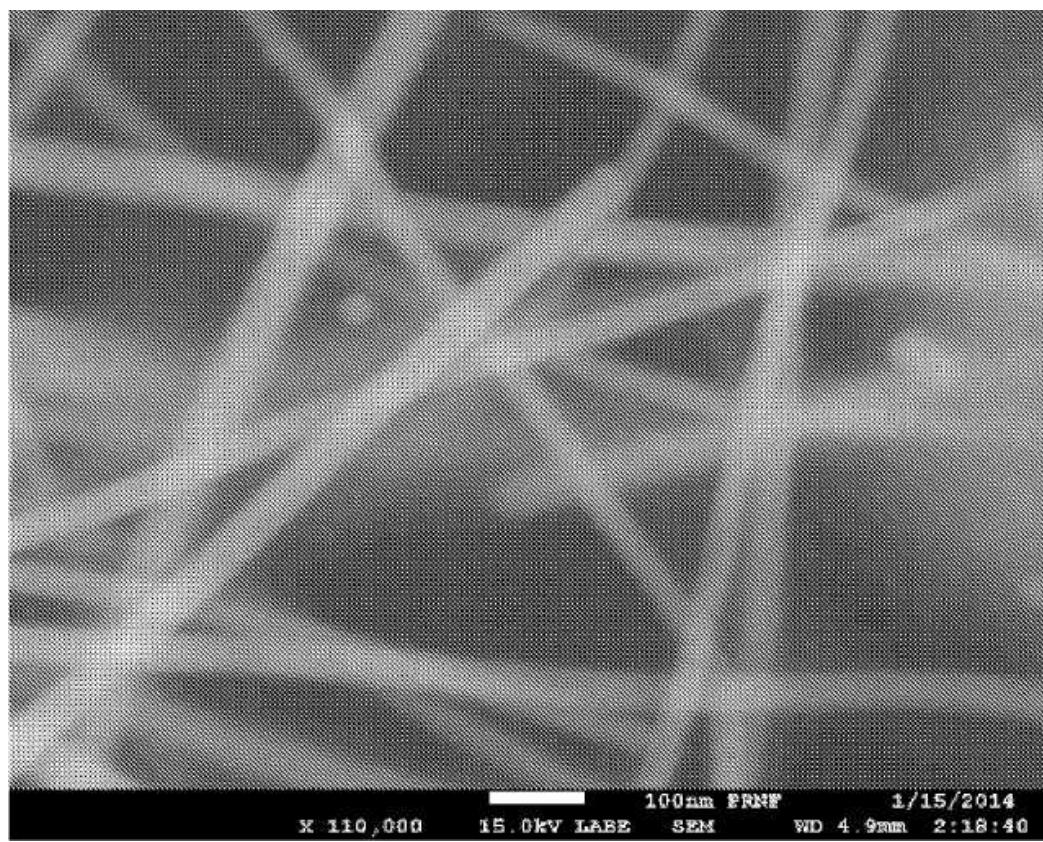
도면14



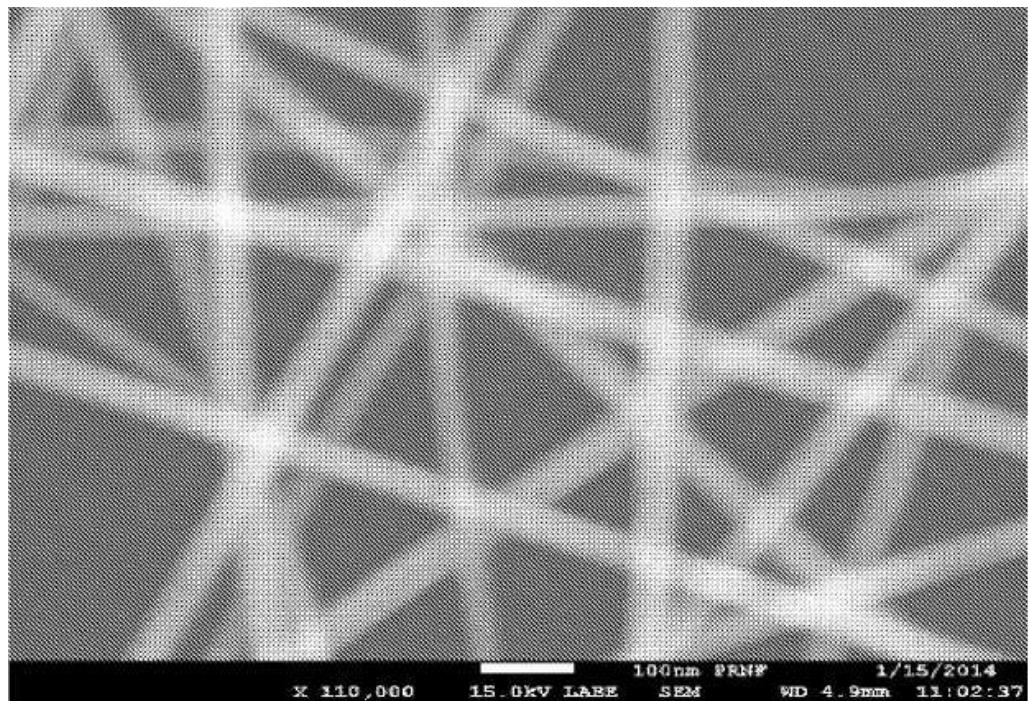
도면15



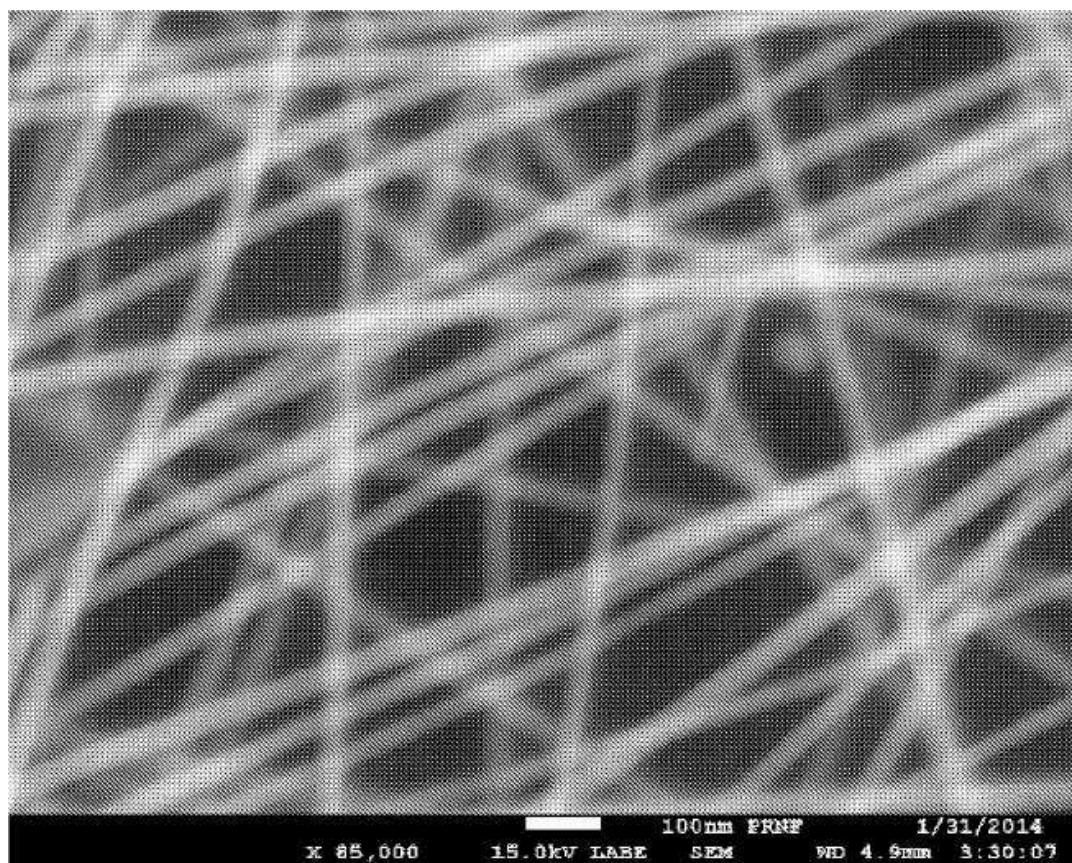
도면16



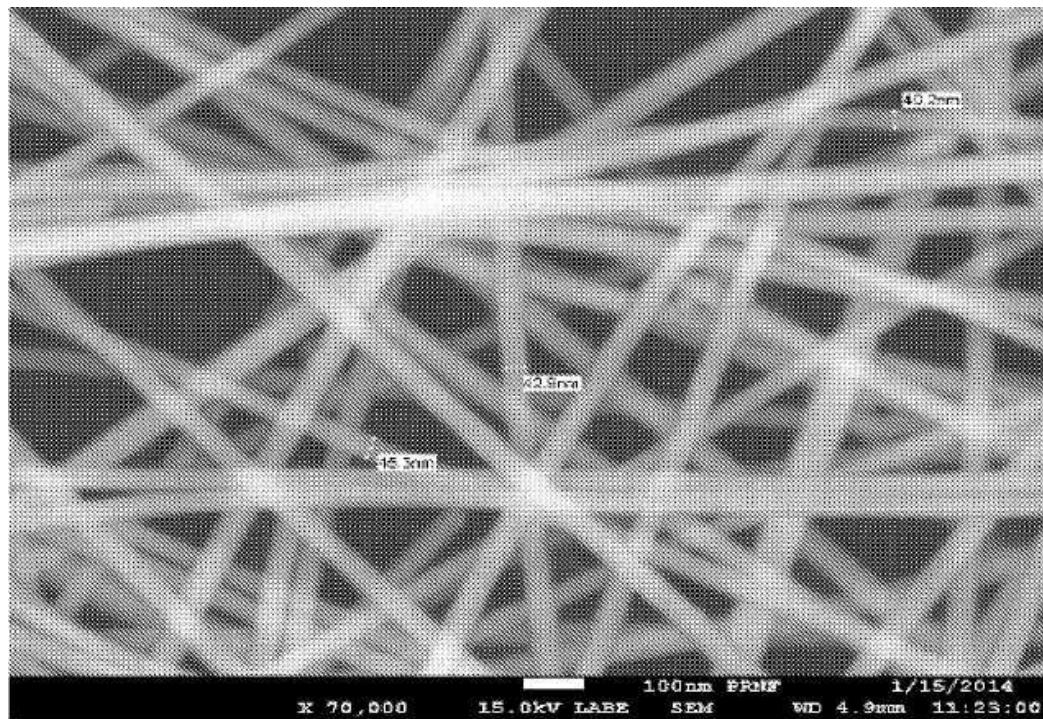
도면17



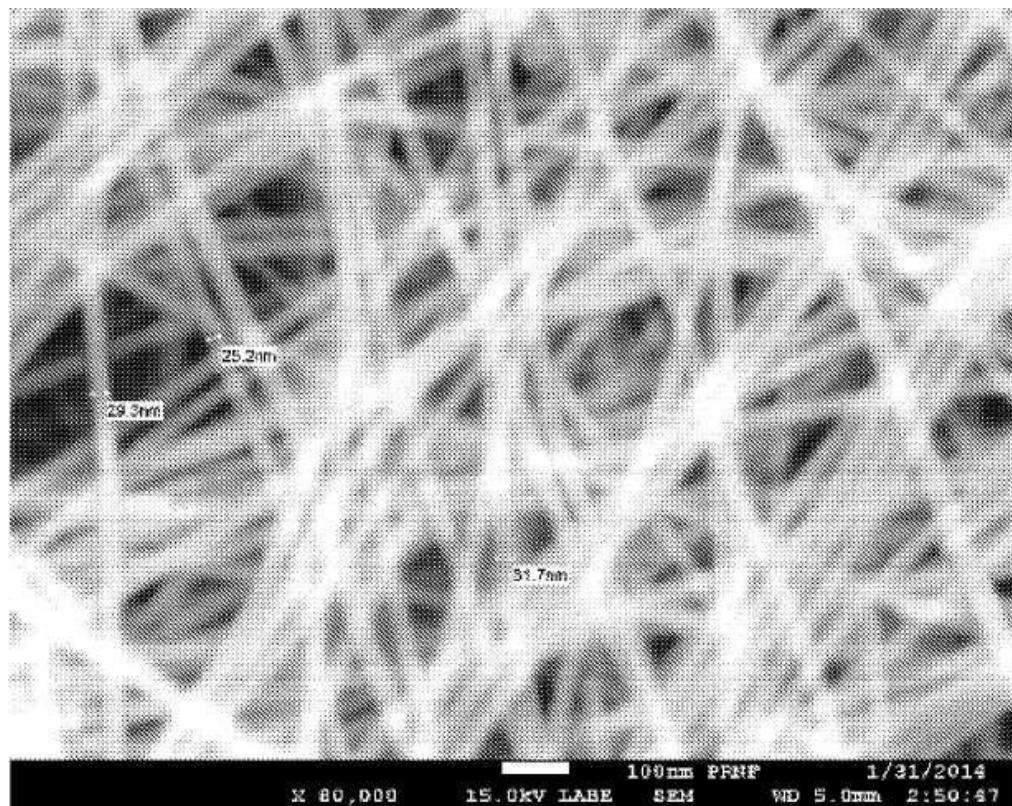
도면18



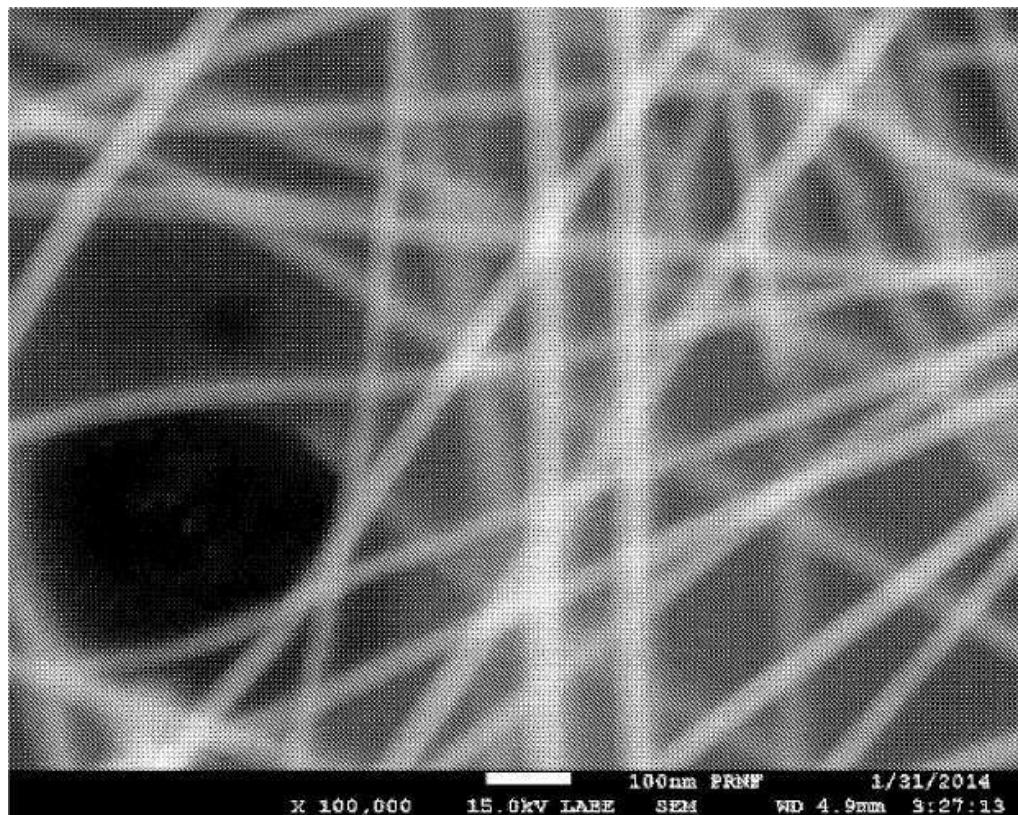
도면19



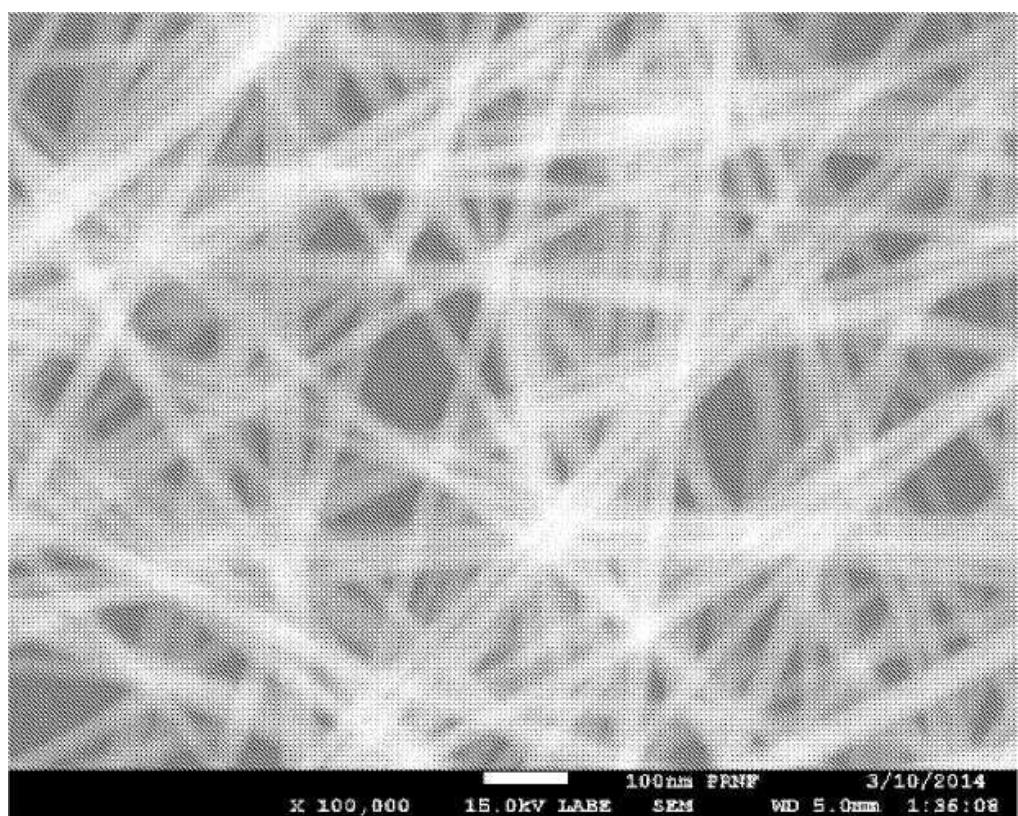
도면20



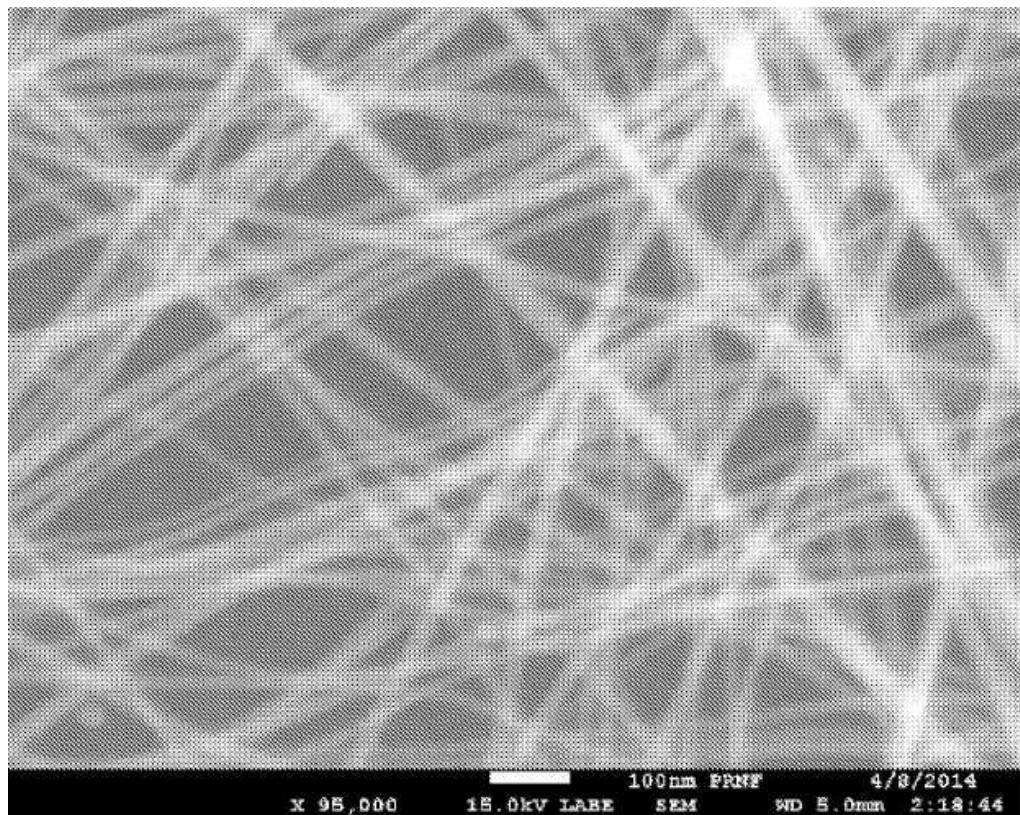
도면21



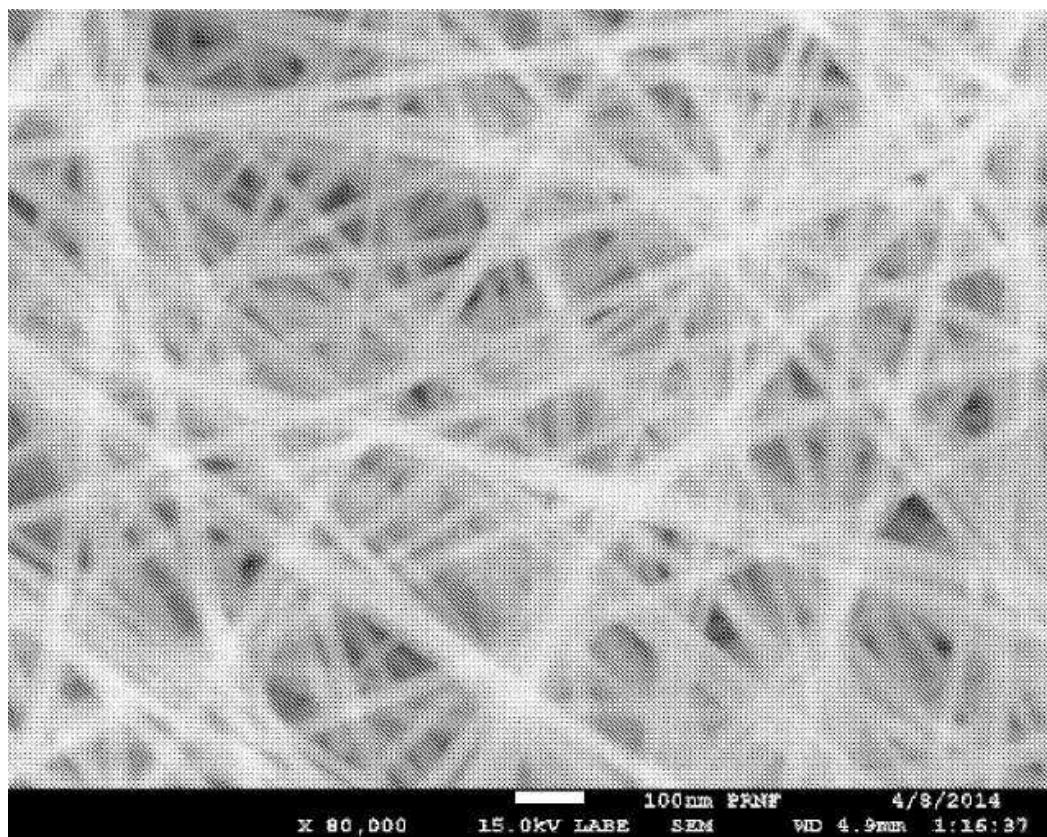
도면22



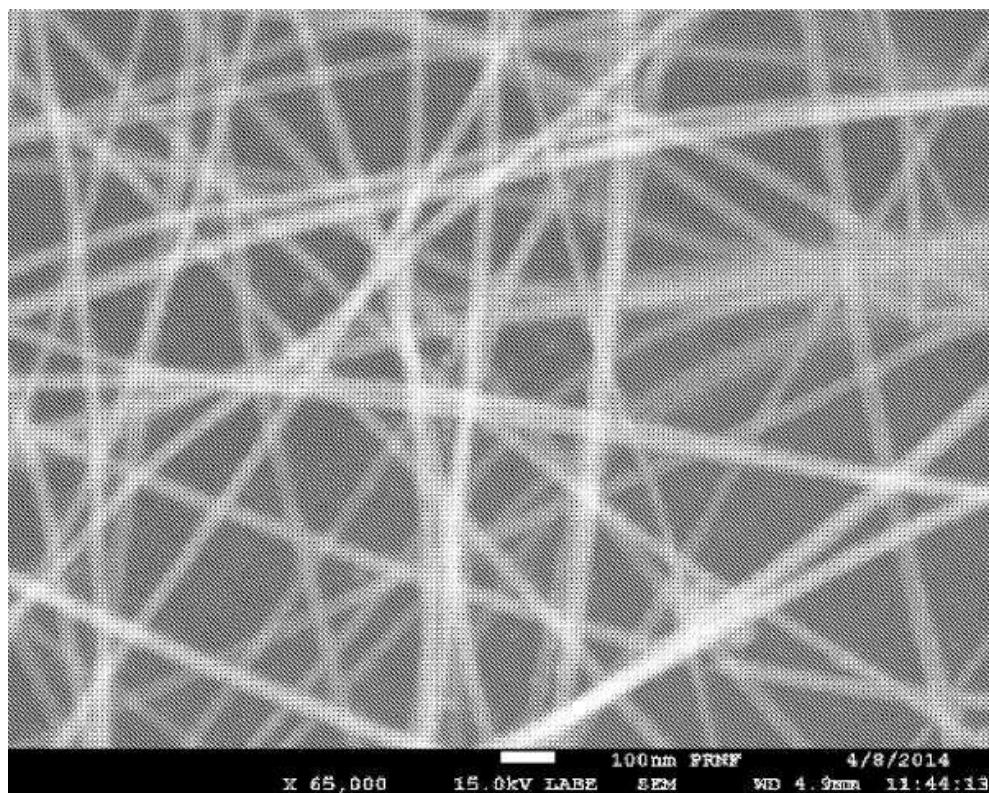
도면23



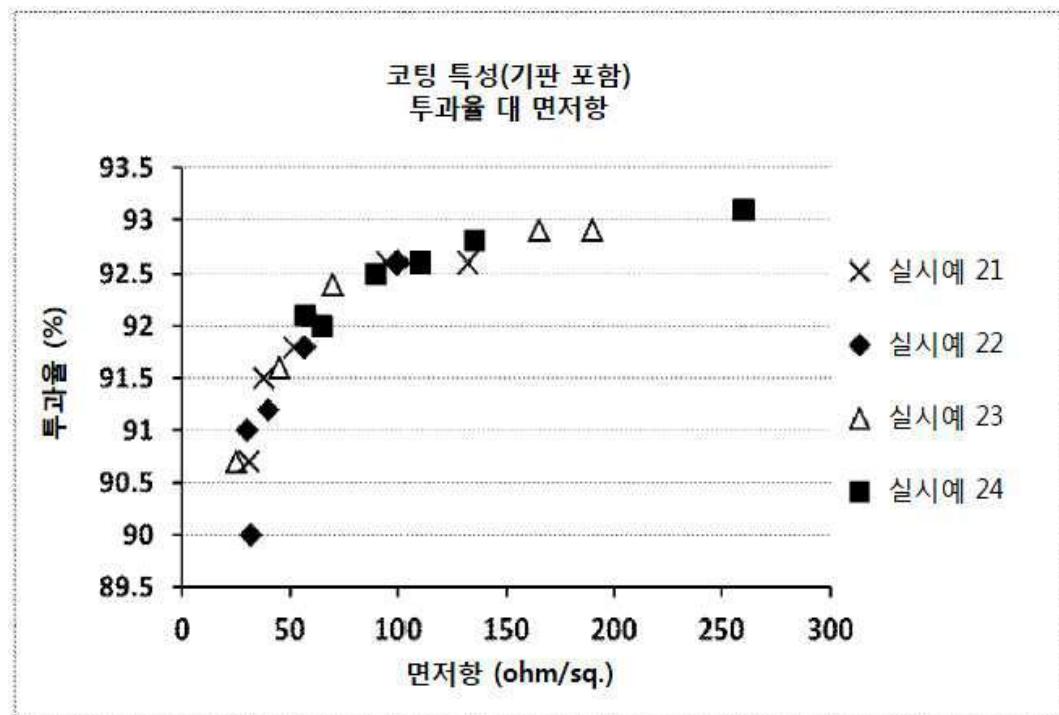
도면24



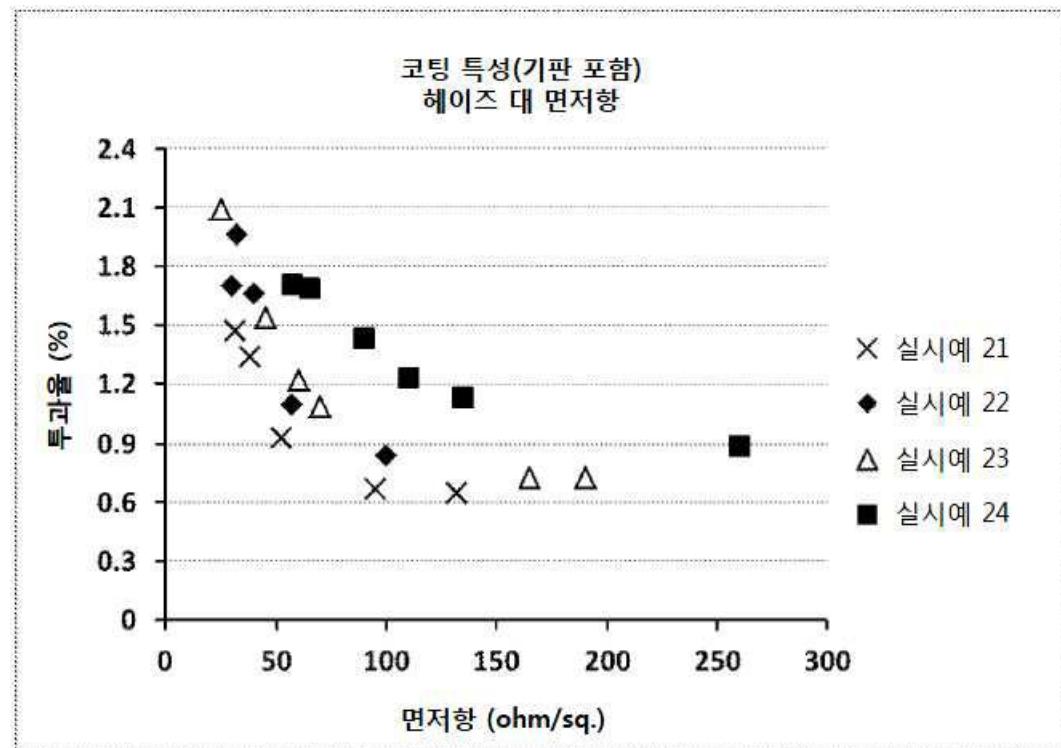
도면25



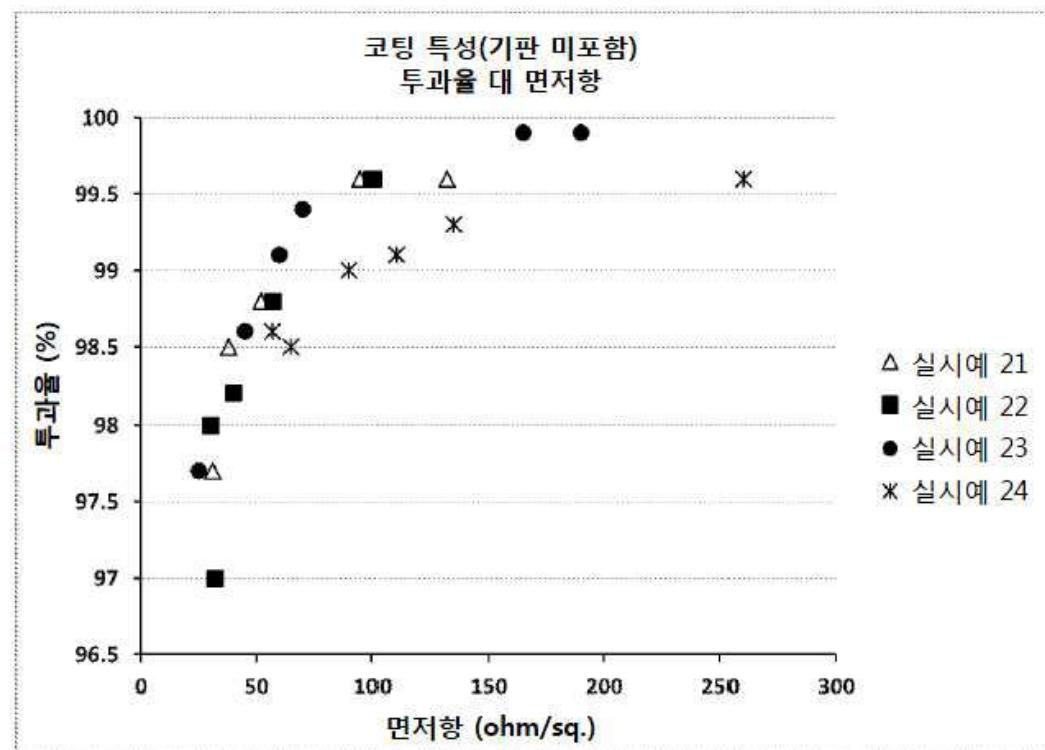
도면26



도면27



도면28



도면29

