

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 8월 8일 (08.08.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/162514 A1

- (51) 국제특허분류:
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/054* (2022.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/002436
- (22) 국제출원일: 2023년 2월 21일 (21.02.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2023-0012952 2023년 1월 31일 (31.01.2023) KR
- (71) 출원인: 동아대학교 산학협력단 (DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION) [KR/KR]; 49315 부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교, Busan (KR).
- (72) 발명자: 최재영 (CHOI, Jea Young); 46773 부산광역시 강서구 명지국제5로 141, 107동 602호, Busan (KR).

김상호 (KIM, Sang Ho); 48114 부산광역시 해운대구 좌동순환로405, 1301호, Busan (KR). 김유경 (KIM, Yu Kyung); 49302 부산광역시 사하구 하신변영로 400, 103동 2201호, Busan (KR). 유영진 (YU, Young Jin); 49425 부산광역시 사하구 낙동남로 1356, 206호, Busan (KR).

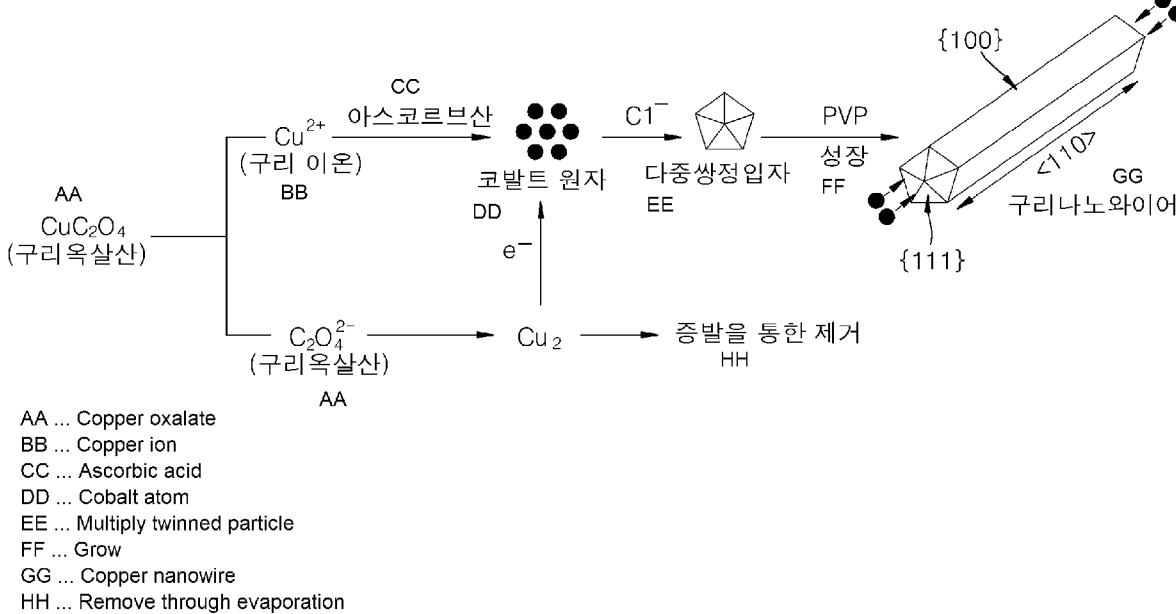
(74) 대리인: 김성현 (KIM, Sung Hyun); 47504 부산광역시 연제구 중앙대로 1255, 7층(거제동), Busan (KR).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING COPPER NANOWIRE HAVING HIGH ASPECT RATIO AND COPPER NANOWIRE PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조방법 및 이에 따른 구리 나노와이어

[도1]



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing a copper nanowire having a high aspect ratio of an aspect ratio of 1:180 or more, the method comprising: a first step of forming a first solution containing a capping agent; a second step of forming a second solution containing a halogen catalyst and a reducing agent; a third step of forming a third solution containing a copper precursor compound; and a fourth step of mixing and heating the first solution to the third solution to synthesize a copper nanowire. The present invention may enable the formation of a copper nanowire with a uniform thickness through low-cost and simple solution processes, wherein pure copper has a yield close to 60 %. In addition, the present invention is the first study to apply CuC_2O_4 as a copper precursor, and not only is it expected to reduce costs, but also has the potential for

[다음 쪽 계속]



SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

high-yield copper nanowire synthesis through additional process control in the future.

(57) 요약서: 본 발명은 캡핑제를 포함하는 제 1 용액을 형성하는 제 1 단계; 할로겐 촉매 및 환원제를 포함하는 제 2 용액을 형성하는 제 2 단계; 구리 전구체 화합물을 포함하는 제 3 용액을 형성하는 제 3 단계; 상기 제 1 내지 3 용액을 혼합하고 가열하여 구리 나노와이어를 합성하는 제 4 단계; 를 포함하는, 종횡비가 1:180 이상인 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 저비용 및 간단한 용액 공정을 통해 균일한 두께의 구리 나노와이어를 형성할 수 있으며, 순수 구리는 60% 에 가까운 수율을 갖는다. 또한, 본 발명은 CuC_2O_4 를 구리 전구체로서 적용한 최초의 연구로서, 비용 절감 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라 향후 추가적인 공정 제어를 통하여 고수율의 구리 나노와이어 합성을 위한 잠재력을 갖는다.

명세서

발명의 명칭: 고 종횡비의 구리 나노와이어 의 제조방법 및 이에 따른 구리 나노와이어

기술분야

- [1] 본 발명은 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조방법 및 이에 따른 구리 나노와이어에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 1:180 이상의 고 종횡비를 갖는 구리 나노와이어의 제조방법 및 이에 따른 구리 나노와이어에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 금속 나노와이어는 1 차원 나노 소재로 우수한 물리적 특성과 화학적 특성으로 인하여 촉매, 센서, 전자 소자를 비롯한 다양한 분야에 주목받고 있는 재료이다. 그 중에서 구리는 높은 전기 전도도 및 열전도도가 우수할 뿐만 아니라, 매장량이 풍부하여 가격 경쟁력에서 우위를 점할 수 있다. 금속 나노와이어가 다양한 분야에 활용되기 위해서는 형태의 균일성, 직경, 길이 및 종횡비와 같은 물성을 충족시킴과 동시에 우수한 경제성으로 대량 생산하는 기술이 중요하다. 일반적으로 금속 나노와이어는 금속 시드(Seed)에 캡핑제(Capping agent)와 할로젠 촉매와 같은 형상 제어 첨가제의 작용으로 인한 이방성 성장이 유도된다. 이러한 성장을 유도하기 위하여 다수의 공정 단계가 요구되며, 만족할만한 수율을 얻지 못하고 있다는 문제점이 있어왔다. 기존 구리 나노와이어 합성에 통상적으로 사용되는 구리 전구체는 황산구리(CuSO_4), 염화구리(CuCl_2), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)와 같은 구리 화합물이 사용되고 있다. 이러한 종래 기술의 문제점은 염화 이온(Cl^-), 황산 이온(SO_4^{2-}), 질산 이온(NO_3^-)과 같은 카운터이온(counterion)과 결합하고 있는 화합물이 첨가제와의 반응으로 인하여 다량의 반응 부산물을 형성함에 따라 반응 전후의 조성 유지가 어려우며, 복잡한 후처리 공정이 요구되어 환경 문제가 발생할 수 있다는 문제점이 있다.
- [3] 이러한 종래 기술의 문제점을 보완하기 위한 본 발명의 구리 나노와이어 제조 기술은, CuC_2O_4 를 구리 전구체로서 적용하여 반응 부산물 발생 감소 및 공정 비용 저감과 동시에 생산성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 경제적으로 이점이 발생하는 구리 나노와이어 제조 방법을 개발하고자 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [5] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법에 따른 고 종횡비의 구리 나노와이어를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
[7] 캡핑제를 포함하는 제 1용액을 형성하는 제 1단계;
[8] 할로젠 촉매 및 환원제를 포함하는 제 2용액을 형성하는 제 2단계;
[9] 구리 전구체 화합물을 포함하는 제 3용액을 형성하는 제 3단계;
[10] 상기 제 1 내지 3 용액을 혼합하고 가열하여 구리 나노와이어를 합성하는 제 4 단계;를 포함하는, 종횡비가 1:180 이상인 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조 방법을 제공한다.
- [11] 또한 상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상기 제조방법에 따른 고 종횡비의 구리 나노와이어를 제공한다.

발명의 효과

- [12] 본 발명은 저비용 및 간단한 용액 공정을 통해 균일한 두께의 구리 나노와이어를 형성할 수 있으며, 형성된 순수 구리는 60%에 가까운 수율을 갖는다. 또한, 본 발명은 CuC_2O_4 를 구리 전구체로서 적용한 최초의 연구로서, 비용 절감 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라 향후 추가적인 공정 제어를 통하여 고수율의 구리 나노와이어 합성을 위한 잠재력을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 나노와이어 생성을 나타낸 모식도를 도시한 것이다.
- [14] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 옥살산으로부터 제작된 구리 나노와이어 SEM 이미지를 도시한 것이다.
- [15] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 옥살산으로부터 제작된 구리 나노와이어 SEM 이미지를 도시한 것이다.
- [16] 도 4는 본 발명의 일 비교예에 따른 용매 변경 후, 제작된 구리 형상 이미지를 도시한 것이다.
- [17] 도 5는 본 발명의 일 비교예에 따른 NaCl을 첨가하지 않았을 경우, 제작된 구리 형상 이미지를 도시한 것이다.
- [18] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 옥살산으로부터 제작된 구리 나노와이어 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 이하, 본 발명에 관하여 더욱 구체적으로 설명한다.
- [20]
- [21] 본 발명의 일측면에 따르면, 캡핑제를 포함하는 제 1용액을 형성하는 제 1단계; 할로젠 촉매 및 환원제를 포함하는 제 2용액을 형성하는 제 2단계; 구리 전구체 화합물을 포함하는 제 3용액을 형성하는 제 3단계; 상기 제 1 내지 3 용액을 혼합하고 가열하여 구리 나노와이어를 합성하는 제 4단계;를 포함하는, 종횡비가 1:180 이상인 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

- [22] 먼저, 제 1단계에 대하여 설명한다. 제 1용액은 상온에서 극성 유기 용매에 캡핑제를 용해시켜 제조한다.
- [23] 본 발명의 캡핑제(capping agent)는 성장하는 구리 원자들의 조립을 이방성 상태로 변경하는 화합물이다. 특정 표면과 화학 반응을 통해 강하게 흡착하여 부동태화를 통한 성장을 억제하며, 횡단면 표면은 용액에 여전히 노출된 상태로 지속되는 결정화로 인하여 나노와이어의 성장이 발생한다. 구리 캡핑제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone: PVP), 폴리비닐알코올 (polyvinylalcohol: PVA), 헥사데실아민(hexadecylamine), 트라이에틸렌디아민(triethylenediamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 프로판-1,3-다이아민(propane-1,3-diamine), 부탄-1,4-다이아민(butane-1,4-diamine), 펜탄-1,5-다이아민(pentane-1,5-diamine), 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediamine tetraacetic acid), 1,2-사이클로헥산다이아민-N,N,N',N'-테트라아세트산(1,2-cyclohexane diamine-N,N,N,N'-tetraacetic acid), 글리신(glycine), 아스코르브산(ascorbic acid), 이미노다이아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트라이아세트산(nitrilotriacetic acid), 알라닌(alanine), 아르기닌(arginine), 아스파라긴(asparagine), 아스파르트산(aspartic acid), 시스테인(cysteine), 글루탐산(glutamic acid), 글루타민(glutamine), 히스티딘(histidine), 이소류신(isoleucine), 류신(leucine), 라이신(lysine), 메티오닌(methionine), 페닐알라닌(phenylalanine), 프롤린(proline), 세린(serine), 쓰레오닌(threonine), 트립토판(tryptophane), 티로신(tyrosine), 발린(valine), 갈산(galic acid), 붕산(boric acid), 아세트산(acetic acid), 아세톤 옥심(acetone oxime), 아크릴산(acrylic acid), 아디프산(adipic acid), 베타인(betaine), 다이메틸 글리옥심(dimethylgloxime), 포름산(formic acid), 푸마르산(fumaric acid), 글루콘산(gluconic acid), 글루타르산(glutaric acid), 글리세르산(glyceric acid), 글리콜산(glycollic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), 이타콘산(itaconic acid), 락트산(lactic acid), 말레산(maleic acid), 말레산 무수물(maleic anhydride), 말산(malic acid), 말론산(malonic acid), 만델산(mandelic acid), 2,4-펜탄다이온(2,4-pentandione), 페닐아세트산(phenylacetic acid), 프탈산(phthalic acid), 프롤린(proline), 프로피온산(propionic acid), 피로카테콜(pyrocatechol), 피로멜리트산(pyromellitic acid), 퀴산(quinic acid), 소르비톨(sorbitol), 숙신산(succinic acid), 타르타르산(tartaric acid), 테레프탈산(terephthalic acid), 트라이멜리트산(trimellitic acid), 트라이메스산(trimesic acid), 자일리톨(xylitol), 이들의 염 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하나 특별히 이에 한정되지 않는다. 본 발명에서 구리 캡핑제는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 폴리비닐알코올(PVA), 가장 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈을 사용한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에서 사용한 PVP는 사슬 형태의 고분자 물질로, FCC 구조의 구리 시드의 {100}면에 PVP의 Carbonyl group(C=O)이 강하게 흡착하여 {111}면의 횡단면이 형성되며, <110> 방향으로 성장한다. 분자량(Mw)은 10000 내지 60000, 바람직하게는 30000 내지 60000, 더욱 바람직하게는 40000 내지 60000이

다. PVP의 분자량이 증가할수록 Cu^{2+} 과 Carbonyl group($\text{C}=\text{O}$)의 강한 화학적 흡착이 이루어지고, 우수한 표면 코팅으로 구리 시드 표면에 안정적으로 흡착한다. 또한, 용액 내 점도를 향상시키기 때문에 안정적인 반응을 이끌어낼 수 있다. 즉, 분자량이 큰 PVP를 적용 시, 형성된 나노와이어의 종횡비의 증가를 기대할 수 있다.

- [25] 또한, 본 발명에서 첨가하는 캡핑제의 농도는 50 내지 154mM이며, 바람직하게는 80 내지 120 mM, 더 바람직하게는 100 내지 120mM이다. 캡핑제를 50mM 미만으로 첨가할 경우 캡핑제가 작용하지 않는 구리 입자의 농도 증가로 인해 나노와이어의 수율이 감소할 수 있으며, 154mM 초과하여 첨가할 경우 모든 facet의 부동태화를 유도하여 나노 입자 형태로 생성될 수 있다는 문제가 있다.
- [26] 본 발명의 용매는 구리 전구체, 캡핑제, 할로젠 촉매 및 환원제를 모두 용해시킬 수 있는 극성 유기 용매로, 첨가제의 작용을 도울 뿐만 아니라 금속 전구체의 환원을 돕는 역할을 하며, 글리콜, 폴리에올과 같은 다가 알코올일 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌글리콜 등일 수 있으며, 바람직하게는 구리의 환원 반응 촉진을 위해 에틸렌 글리콜이 사용될 수 있다.
- [27] 다음으로, 제 2단계에 대하여 설명한다. 제 2용액은 극성 유기 용매에 할로젠 촉매 및 환원제를 용해시켜 제조한다.
- [28] 본 발명의 할로젠 촉매는 할로젠 이온 (Cl , Br 등)을 포함하는 첨가제이며, 이 방성 성장을 유도한다. 극성 유기 용매에서 이온으로 분리가 발생하며, 음이온의 할로젠 이온과 양이온의 구리 이온은 결합을 통하여 중간물질을 형성한다. 이는 용액 내 자유 구리 이온과포화를 방지하여 입자의 무작위한 성장을 방지하는 역할을 한다. 이러한 이온 제공 속도 제어를 통하여 열역학적으로 안정한 구조인 십면체(Decahedron) 다중쌍정입자(Multiply-twinned particle)를 형성한다. 다중쌍정입자는 $\{111\}$ 및 $\{100\}$ facet이 혼합된 5개의 트윈 시드 (Twin seed)를 가진 십면체이며, 십면체 시드(Decahedral seed)가 생성되면 five-fold 축을 따라 단일 성장으로 인한 오각형 단면을 가지는 나노와이어가 생성된다.
- [29] 본 발명에서 할로젠 촉매의 농도는 5 내지 15mM인 것이 바람직하며, 할로젠 촉매를 5mM 미만으로 첨가할 경우 용액 내 구리 이온의 농도가 증가하여 구리 나노입자의 형성 속도가 촉진되며, 15mM 초과하여 첨가할 경우 용액 내 구리 이온 농도를 극단적으로 감소시켜 나노와이어의 성장을 제한하는 문제가 발생한다.
- [30] 본 발명의 환원제는 구리 전구체로부터 공급된 구리이온과 반응하여 구리 원자를 형성한다. 환원제는 프룩토오스(fructose), 포타슘 브로마이드(potassium bromide), 소듐 브로하이드라이드(sodium borohydride), 하이드라진(hydrazine), 소듐 클로라이드(sodium chloride), 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide), 암모늄 클로라이드(ammonium chloride), 소듐 포스피네이트 모노하이드레이트(sodium phosphinate monohydrate), 아스코르빅산(ascorbic acid), L(+)-아스코르빅산(L(+)-ascorbic acid), 아스코르빅산 유도체(ascorbic acid derivative), 옥살산

oxalic acid), 말산(malic acid), 포름산(formic acid), 포스파이트(phosphite), 글루코스(glucose), 설파이트(sulfite) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyltrimethyl ammonium bromide) 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 환원제는 아스코르빅산(ascorbic acid)을 사용할 수 있으며, 환원제의 농도는 30 내지 80 mM, 바람직하게는 40 내지 60mM 이다.

- [31] 제 2단계의 용매는 제 1단계에서 사용한 용매와 동일한 극성 유기 용매이며, 글리콜, 폴리올과 같은 다가 알코올일 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌글리콜 등일 수 있으며, 바람직하게는 구리의 환원 반응 촉진을 위해 에틸렌 글리콜이 사용될 수 있다.
- [32] 다음으로, 제 3단계에 대하여 설명한다. 제 3용액은 극성 유기 용매에 구리 전구체 화합물을 용해시켜 제조한다.
- [33] 본원발명의 구리 전구체 화합물은 구리 이온을 제공하여 구리 나노와이어를 형성한다. 구리 전구체는 황산구리, 염화구리, 질산구리, 아질산구리, 아세트산구리, 브롬화구리, 요오드화구리, 탄산구리 및 구리 옥살산 등일 수 있으며, 바람직하게는 반-강자성 특성을 가진 무기 소재인 구리 옥살산이 사용될 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에서는 구리옥살산이 구리 전구체로 사용되고, 에틸렌 글리콜 용매에 용해되어 구리 이온과 카운터 이온인 옥살산 이온($C_2O_4^{2-}$)으로 분해가 되며, 구리 이온은 구리로서 환원되며 옥살산 이온은 CO_2 로 산화되어 증발을 통해 제거된다.
- [35] 제 3단계의 용매는 제 1, 2단계에서 사용한 용매와 동일한 극성 유기 용매이며, 글리콜, 폴리올과 같은 다가 알코올일 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌글리콜 등일 수 있으며, 바람직하게는 구리의 환원 반응 촉진을 위해 에틸렌 글리콜이 사용될 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시예와 같이 구리 전구체로 구리옥살산을 사용할 경우, 250°C 이상의 온도에서 CuC_2O_4 는 분해되기 때문에, 분해 온도 이상의 끓는점을 가지는 용매여야 한다. 예를 들어, 글리세롤은 끓는점이 약 290°C인 고점도 용매로, CuC_2O_4 분해 온도보다 높아 환원에 유리하다는 장점이 있으나, 고점도의 용매는 불균일한 화학 반응을 일으켜 나노와이어 형성에 한계가 발생한다는 문제가 있다.
- [37] 반면, 에틸렌 글리콜(EG)은 끓는점이 약 190°C로 CuC_2O_4 의 높은 분해온도에 비해 낮은 편이다. 환원제인 Ascorbic acid를 첨가하여 CuC_2O_4 의 높은 환원 온도를 감소시켜 이를 해결하였으며, EG 적용 시 성공적으로 Cu nanowire가 합성된다.
- [38] 다음으로, 제 4단계에 대하여 설명한다. 상기 형성한 제 1 내지 3 용액을 혼합하고 가열하여 구리 나노와이어를 합성한다.
- [39] 우선, 상기 제 1 내지 3단계에서 형성한 각 용액들을 혼합하기 전, 각각의 용액들을 500 내지 700 rpm으로 교반하면서 60 내지 100°C까지 가열한다. 그런 다

음, 제 1용액에 제 2용액을 투입하고 600 내지 800rpm으로 교반 속도를 증가시키고, 제 3용액을 투입하여 700 내지 900rpm으로 교반 속도를 더 증가시켜 균일한 교반을 유도한다. 이때, 제 1 내지 3용액을 혼합시 혼합 용액에 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 계면활성제는 구리 나노선의 응집을 최소화하고 구리 나노선의 길이를 증가시키고 구리나노선의 폭을 감소시킨다. 본 발명에서 사용 가능한 계면활성제는 에톡실레이트(ethoxylate), 알콕실레이트(alkoxilate), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이거나, 설포네이트(sulfonate), 설페이트(sulfate), 디설포네이트 염(disulfonate salt), 설포숙시네이트(sulfosuccinate), 포스페이트 에스테르(phosphate ester) 및 플루오르 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[40] 이렇게 혼합된 용액의 최종 온도를 140 내지 180°C, 가장 바람직하게는 160°C까지 승온 후, 3 내지 5시간 동안 가열하고 상온으로 냉각시켜 반응을 종료한다. 상온에서 냉각을 진행하며 알코올 유기 용매(Methanol, Ethanol, Acetone 등)를 수세 공정에 적용하여 잔류 반응 부산물을 제거한다. 본 발명에서 바람직한 알코올 유기용매는 메탄올일 수 있다. 나노와이어 표면은 고분자 유기물인 캡핑제로 덮여 있어, 메탄올이 캡핑층을 제거해주는 역할을 한다. 단 2회의 수세 공정 적용만으로도 구리 나노와이어 표면의 반응 부산물을 완전히 제거할 수 있다.

[41] 본 발명의 다른 일측면에 따르면, 상기 제조방법에 따른 고 종횡비의 구리 나노와이어를 제공한다.

[42] 본 발명의 구리 나노와이어는 평균 직경 190 내지 200 nm, 평균 길이 65 내지 70 nm, 종횡비 1:180 이상, 바람직하게는 1: 350 이상, 최종 생산율 약 60%이다.

[43]

[44] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[45]

발명의 실시를 위한 형태

[46] <실시예>

[47] 실시예 1 - 구리나노와이어의 제조

[48] 100ml 반응기에 PVP($M_w=10000$) 103mM을 상온에서 EG(Ethylene Glycol) 40ml에 용해시켜 제 1용액을 제조하고, 50ml 반응기에서 EG 10ml에 NaCl 10mM, AA 52mM을 용해시켜 제 2용액을 제조하였다. 그런 다음, 50ml 반응기에서 EG 10ml에 12.4mM의 CuC_2O_4 를 용해시켜 제3용액을 제조하고, 각 용액을 80°C까지 600rpm으로 교반하면서 가열한 후, 제1용액에 제2용액을 투입하고 700rpm으로

교반 속도를 증가시켰다. 제 3용액 투입 후, 800rpm으로 교반 속도를 증가시켜 균 일한 교반을 유도하였다. 최종 용액 온도를 160°C까지 승온 후 4시간 동안 가열한 다음, 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다. 이후, 반응이 종료된 용액을 50ml 코니칼튜브에 10ml씩 나누었으며 각 코니칼튜브에 30ml 메탄올을 공급하여 원 심분리를 진행하였다. 용매를 버린 다음, 다시 메탄올을 공급하여 구리 나노와이 어를 재분산시킨 후 용매를 버림으로서 제조된 구리 나노와이어를 수득하였다.

[49]

[50] 실시에 2 - 구리나노와이어의 제조

[51] 100ml 반응기에 PVP($M_w=55000$) 103mM을 상온에서 EG(Ethylene Glycol) 40ml 에 용해시켜 제1용액을 제조하고, 50ml 반응기에서 EG 10ml에 NaCl 15mM, AA 52mM을 용해시켜 제2용액을 제조하였다. 그런 다음, 50ml 반응기에서 EG 10ml에 12.4mM의 CuC_2O_4 를 용해시켜 제3용액을 제조하고, 각 용액을 80°C까지 600rpm으로 교반하면서 가열한 후, 제1용액에 제2용액을 투입하고 700rpm으로 교반 속도를 증가시켰다. 제3용액 투입 후, 800rpm으로 교반 속도를 증가시켜 균 일한 교반을 유도하였다. 최종 용액 온도를 160°C까지 승온 후 4시간 동안 가열한 다음, 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다. 이후, 반응이 종료된 용액을 50ml 코니칼튜브에 10ml씩 나누었으며 각 코니칼튜브에 30ml 메탄올을 공급하여 원 심분리를 진행하였다. 용매를 버린 다음, 다시 메탄올을 공급하여 구리 나노와이 어를 재분산시킨 후 용매를 버림으로서 제조된 구리 나노와이어를 수득하였다.

[52]

[53] 비교예 1 - 용매를 달리한 구리나노와이어의 제조

[54] 100ml 반응기에 50ml Glycerol을 200°C까지 800rpm으로 교반하며 승온시켜 제1용액을 제조하였다. 이후 PVP 103mM와 NaCl 15mM을 상온에서 첨가하여 Glycerol 10ml에 100°C까지 600rpm으로 교반하며 용해시켜 제1용액을 제2용액에 첨가하고 250°C까지 승온시켰다. 그런 다음, 12.4mM의 CuC_2O_4 를 첨가하여 1시 간 동안 가열하고 100°C로 용액 온도를 하강시켜 1시간 동안 추가 가열을 진행하 였다. 이후, 상온으로 냉각시켜 반응을 종료하였다. 반응이 종료된 용액을 50ml 코니칼튜브에 10ml씩 나누었으며, 각 코니칼튜브에 30ml 메탄올을 공급하여 원 심분리를 진행하였다. 용매를 버린 다음, 다시 메탄올을 공급하여 구리 나노와이 어를 재분산 시킨 후 용매를 버림으로서 제조된 구리 나노와이어를 수득하였다.

[55]

[56] 비교예 2 - 할로젠 촉매 비사용 구리나노와이어의 제조

[57] NaCl을 첨가하지 않고, 실시에 1과 동일한 방법으로 구리 나노와이어를 형성하 였다.

[58]

[59] 실험예 1 - 형상 분석

[60] 상기 실시에 1 및 2에서 제조한 구리 나노와이어 형상을 SEM을 이용하여 관찰 하였다.

[61]

[62] 실험예 2 - XRD 분석

[63] 상기 실시예 2에서 제조한 구리 나노와이어에 대하여 XRD 분석을 수행하였다.

[64]

[65] <결과 및 평가>

[66] 형상 분석

[67] 도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 옥살산으로부터 제작된 구리 나노와이어 SEM 이미지를 도시한 것이다. 도 2 및 3을 참조하면, 실시예 1 및 2에서와 같이 Ethylene Glycol을 용매로서 제조된 구리 나노와이어 형상을 나타내었으며, PVP 분자량 및 할로젠 촉매의 농도를 조절함으로써 두께 및 길이를 조절할 수 있는 균일한 구리 나노 와이어를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[68] 실시예 1을 기반으로 최적화된 조건의 구리 나노와이어를 형성한 실시예 2에서는 평균 직경은 192nm, 평균 길이 68.10 μ m, 종횡비(aspect ration) 354.08, 최종 생산율 57%를 나타내었다.

[69] [표1]

구리 옥살산으로부터 제작된 구리 나노와이어의 직경, 길이, 최종 생산 수율

	평균 직경(nm)	평균 길이(μ m)	종횡비	최종 생산율(%)
실시예 1	298.37	56.28	188.61	52
실시예 2	192.33	68.10	354.08	57

[70] 도 4는 본 발명의 일 비교예에 따른 용매 변경 후, 제작된 구리 형상 이미지를 도시한 것이다. 도 4를 참조하면, 비교예 1과 같이 Glycerol을 용매로서 제조된 구리는 입자 형상을 나타내었다.

[71] 도 5는 본 발명의 일 비교예에 따른 NaCl을 첨가하지 않았을 경우, 제작된 구리 형상 이미지를 도시한 것이다. 도 5를 참조하면, 비교예 2와 같이 NaCl을 사용하지 않은 경우 구리 옥살산의 불완전한 환원 및 불균일한 형상의 구리가 형성되었다.

[72]

[73] XRD 분석

[74] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 옥살산으로부터 제작된 구리 나노와이어 XRD 분석 결과를 도시한 것이다. 도 6을 참조하면, 실시예 2에 따른 구리 나노와이어는 (111), (200), (220)에서 구리 피크가 보여지는 것으로 보아, (111), (200), (220) 면을 가지는 FCC 구조의 구리 나노와이어임을 확인하였다.

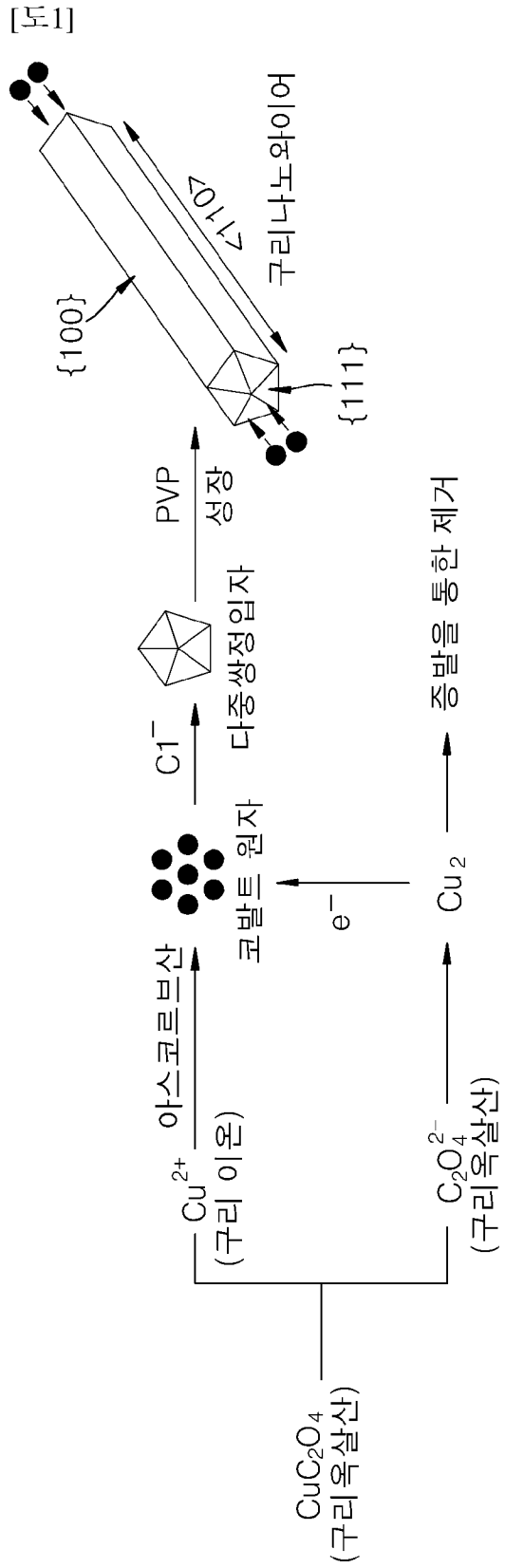
[75]

[76] 전술한 내용은 후술할 발명의 청구범위를 더욱 잘 이해할 수 있도록 본 발명의 특징과 기술적 장점을 다소 폭넓게 상술하였다. 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하

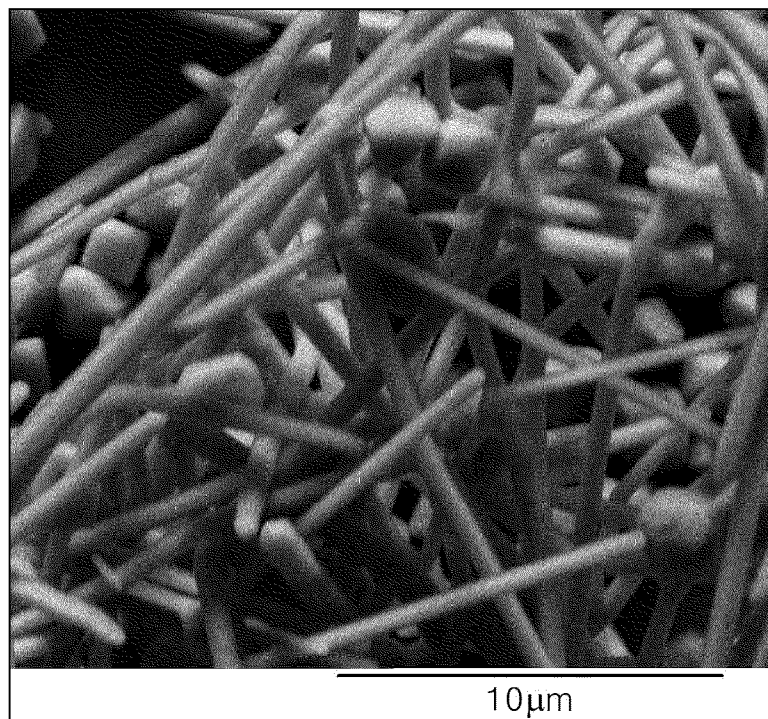
지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

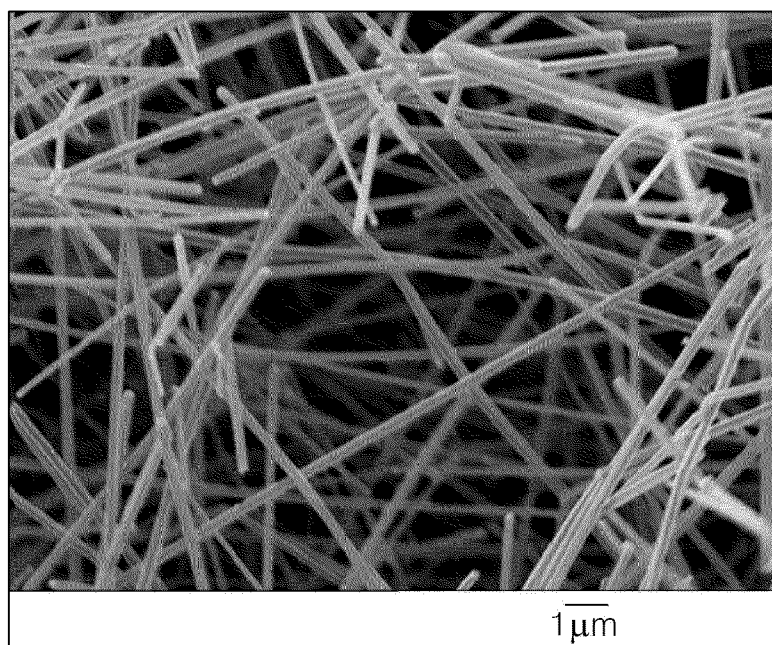
- [청구항 1] 캡핑제를 포함하는 제 1용액을 형성하는 제 1단계;
 할로젠 촉매 및 환원제를 포함하는 제 2용액을 형성하는 제 2단계;
 구리 전구체 화합물을 포함하는 제 3용액을 형성하는 제 3단계;
 상기 제 1 내지 3 용액을 혼합하고 가열하여 구리 나노와이어를 합성하는
 제 4단계;를 포함하는, 종횡비가 1:180 이상인 고 종횡비의 구리 나노와이
 어의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 제 1 내지 3단계는 용액 제조시 용매로서 폴리올 용매를 사용하는 것
 을 특징으로 하는 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 4단계는 계면활성제를 추가로 첨가할 수 있는 것을 특징으로 하는
 고 종횡비의 구리 나노와이어의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 내지 3항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 고 종횡비의 구
 리 나노와이어.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
 상기 구리 나노와이어는 이방성(anisotropy)인 것을 특징으로 하는 고 종횡
 비의 구리 나노와이어.
- [청구항 6] 제 4항에 있어서,
 상기 종횡비는 1:180 이상인 것을 특징으로 하는 고 종횡비의 구리 나노와
 이어.



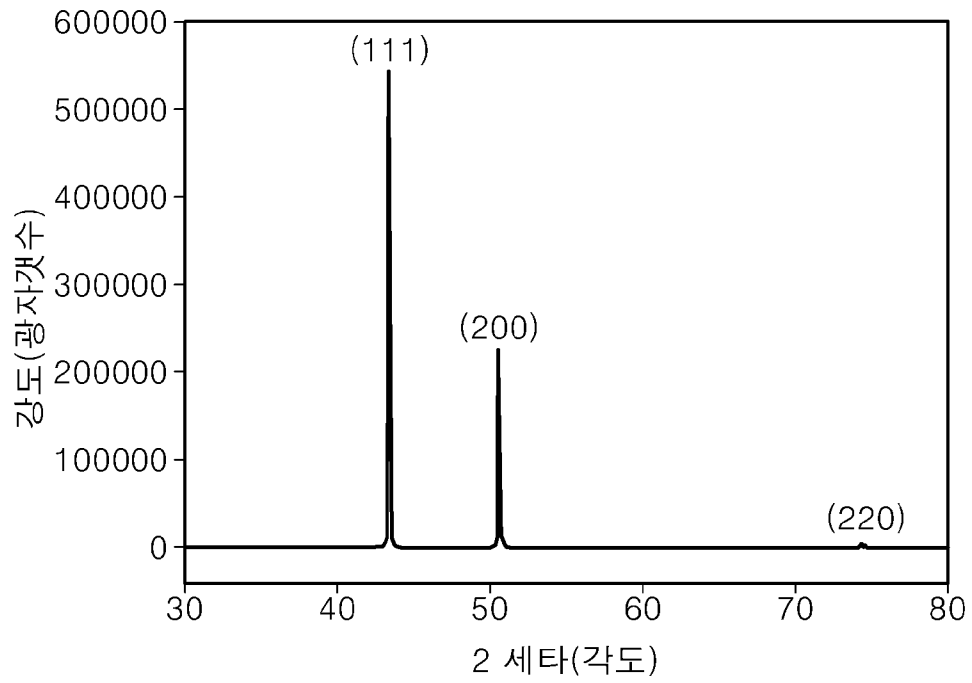
[도2]



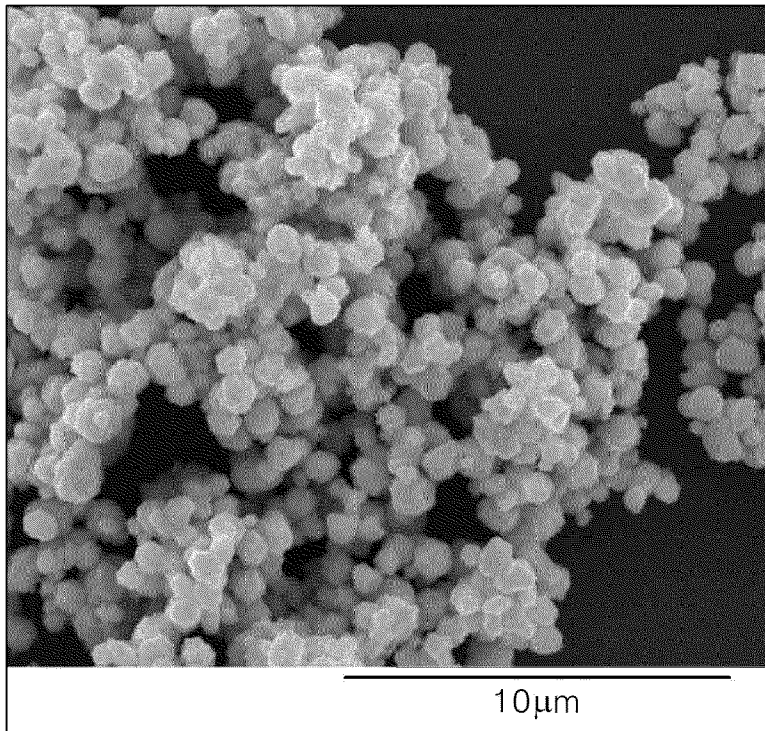
[도3]



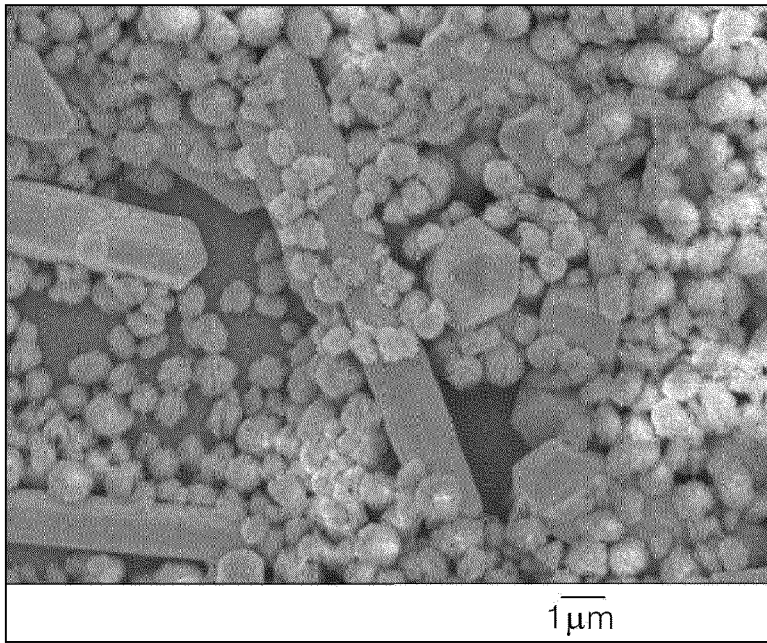
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/002436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B22F 9/24**(2006.01)i; **B22F 1/054**(2022.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F 9/24(2006.01); B22F 1/00(2006.01); B82B 1/00(2006.01); B82B 3/00(2006.01); B82Y 40/00(2011.01);
H01B 1/02(2006.01); H01B 1/22(2006.01); H01L 51/52(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 구리 나노와이어(Cu nanowire), 나노로드(nanorod), 캡핑제(capping agent), 촉매(catalyst), 전구체(precursor), 환원(reduction)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1700212 B1 (DUKSAN HI-METAL CO., LTD.) 26 January 2017 (2017-01-26) See paragraphs [0007], [0040], [0093] and [0097] and claims 1, 4 and 7.	1-6
X	KIM, Yugyeong et al. A facile synthesis of high aspect ratio Copper nanowire by using copper oxalate reduction method. materials research society of korea, fall conference. November 2022, pp. 2-3. This document is a document 'declaring exceptions to lack of novelty' in an earlier application that serves as a basis for claiming priority of the present international application.	1-2,4-6
X	KR 10-2012-0066544 A (LG INNOTEK CO., LTD. et al.) 22 June 2012 (2012-06-22) See paragraph [0030] and claims 1 and 13.	1-2,4-6
A	KR 10-2012-0115298 A (DUKE UNIVERSITY) 17 October 2012 (2012-10-17) See claims 13-15.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2023

Date of mailing of the international search report

23 October 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/002436**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0005242 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 15 January 2019 (2019-01-15) See claims 1, 7 and 41.	1-6
A	US 2018-0323399 A1 (DUKSAN HI-METAL CO., LTD.) 08 November 2018 (2018-11-08) See claims 1, 4 and 7.	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/002436

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1700212	B1	26 January 2017	None			
KR	10-2012-0066544	A	22 June 2012	CN	103443022	A	11 December 2013
				CN	103443022	B	20 January 2016
				EP	2632850	A2	04 September 2013
				EP	2632850	B1	09 December 2015
				JP	2014-505787	A	06 March 2014
				JP	5824067	B2	25 November 2015
				KR	10-1305892	B1	06 September 2013
				KR	10-2012-0066545	A	22 June 2012
				US	2014-0054516	A1	27 February 2014
				US	9528168	B2	27 December 2016
				WO	2012-081904	A2	21 June 2012
				WO	2012-081904	A3	01 November 2012
KR	10-2012-0115298	A	17 October 2012	AU	2010-328361	A1	26 July 2012
				CN	102792385	A	21 November 2012
				EP	2510524	A2	17 October 2012
				JP	2013-513220	A	18 April 2013
				SG	10201408043	A	29 January 2015
				SG	181565	A1	30 July 2012
				TW	201130740	A	16 September 2011
				TW	I508922	B	21 November 2015
				US	2013-0008690	A1	10 January 2013
				WO	2011-071885	A2	16 June 2011
				WO	2011-071885	A3	13 October 2011
KR	10-2019-0005242	A	15 January 2019	CN	109475943	A	15 March 2019
				EP	3463723	A1	10 April 2019
				JP	2019-520479	A	18 July 2019
				TW	201816133	A	01 May 2018
				US	2020-0269323	A1	27 August 2020
				WO	2017-210026	A1	07 December 2017
US	2018-0323399	A1	08 November 2018	CN	107431133	A	01 December 2017
				CN	107431133	B	27 October 2020
				CN	108615823	A	02 October 2018
				CN	108615823	B	21 August 2020
				CN	108847453	A	20 November 2018
				CN	108847453	B	21 August 2020
				US	10629838	B2	21 April 2020
				US	10636994	B2	28 April 2020
				US	10651414	B2	12 May 2020
				US	2018-0026224	A1	25 January 2018
				US	2018-0315947	A1	01 November 2018
				WO	2016-122006	A1	04 August 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B22F 9/24(2006.01)i; B22F 1/054(2022.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B22F 9/24(2006.01); B22F 1/00(2006.01); B82B 1/00(2006.01); B82B 3/00(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); H01B 1/02(2006.01); H01B 1/22(2006.01); H01L 51/52(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 구리 나노와이어(Cu nanowire), 나노로드(nanorod), 캡핑제(capping agent), 촉매(catalyst), 전구체(precursor), 환원(reduction)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1700212 B1 (덕산하이베탈(주)) 2017.01.26 단락 [0007], [0040], [0093], [0097] 및 청구항 1, 4, 7	1-6
X	김유경 외, A facile synthesis of high aspect ratio Copper nanowire by using copper oxalate reduction method, materials research society of korea, fall conference, November 2022, 페이지 2-3 위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원에서 '공지예외주장'된 문헌임	1-2,4-6
X	KR 10-2012-0066544 A (엔지이노텍 주식회사 등) 2012.06.22 단락 [0030] 및 청구항 1, 13	1-2,4-6
A	KR 10-2012-0115298 A (듀크 유니버시티) 2012.10.17 청구항 13-15	1-6
A	KR 10-2019-0005242 A (더 리전츠 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아) 2019.01.15 청구항 1, 7, 41	1-6
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년10월23일(23.10.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년10월23일(23.10.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박태욱 전화번호 +82-42-481-3405

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1700212 B1	2017/01/26	없음	
KR 10-2012-0066544 A	2012/06/22	CN 103443022 A	2013/12/11
		CN 103443022 B	2016/01/20
		EP 2632850 A2	2013/09/04
		EP 2632850 B1	2015/12/09
		JP 2014-505787 A	2014/03/06
		JP 5824067 B2	2015/11/25
		KR 10-1305892 B1	2013/09/06
		KR 10-2012-0066545 A	2012/06/22
		US 2014-0054516 A1	2014/02/27
		US 9528168 B2	2016/12/27
		WO 2012-081904 A2	2012/06/21
		WO 2012-081904 A3	2012/11/01
KR 10-2012-0115298 A	2012/10/17	AU 2010-328361 A1	2012/07/26
		CN 102792385 A	2012/11/21
		EP 2510524 A2	2012/10/17
		JP 2013-513220 A	2013/04/18
		SG 10201408043 A	2015/01/29
		SG 181565 A1	2012/07/30
		TW 201130740 A	2011/09/16
		TW I508922 B	2015/11/21
		US 2013-0008690 A1	2013/01/10
		WO 2011-071885 A2	2011/06/16
		WO 2011-071885 A3	2011/10/13
KR 10-2019-0005242 A	2019/01/15	CN 109475943 A	2019/03/15
		EP 3463723 A1	2019/04/10
		JP 2019-520479 A	2019/07/18
		TW 201816133 A	2018/05/01
		US 2020-0269323 A1	2020/08/27
		WO 2017-210026 A1	2017/12/07
US 2018-0323399 A1	2018/11/08	CN 107431133 A	2017/12/01
		CN 107431133 B	2020/10/27
		CN 108615823 A	2018/10/02
		CN 108615823 B	2020/08/21
		CN 108847453 A	2018/11/20
		CN 108847453 B	2020/08/21
		US 10629838 B2	2020/04/21
		US 10636994 B2	2020/04/28
		US 10651414 B2	2020/05/12
		US 2018-0026224 A1	2018/01/25
		US 2018-0315947 A1	2018/11/01
		WO 2016-122006 A1	2016/08/04