

RESEARCH

단결정 구리나노시트의 시간에 따른 성장 연구

조연수¹, 김승연², 이범주², 배수강^{3,4}, 김태욱^{2,4*}

¹전북대학교 신소재공학부, ²전북대학교 유연인쇄전자공학과,
³한국과학기술연구원 기능성복합소재연구센터, ⁴전북대학교 JBNU-KIST산학연용융학과

Study on Time Dependent Growth of Single Crystalline Copper Nanosheets

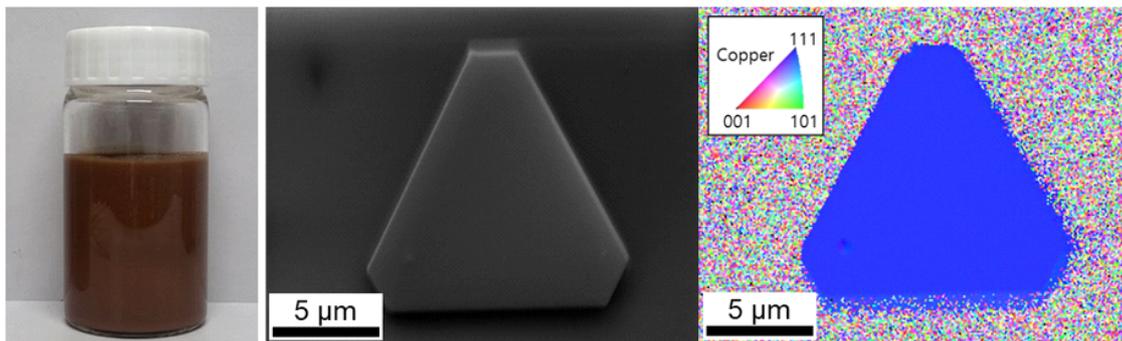
Yeonsu Jo¹, Seungyeon Kim², Bum-Joo Lee², Sukang Bae^{3,4}, Tae-Wook Kim^{2,4*}

¹Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

²Department of Flexible and Printable Electronics, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

³Functional Composite Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Wanju, Korea

⁴Department of JBNU-KIST Industry-Academia Convergence Research, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea



ABSTRACT

In this study, we investigated the relationship between the synthesis time of single crystal copper nanosheets (Cu NSs) and their crystal growth, yield, size, and their electrical properties. The Cu NSs synthesized for 2 and 4 hours showed very low yields, while synthesis yields began to increase after 6 hours of synthesis time, reaching approximately 33% in a 12-hour reaction. The size of the Cu NSs was proportionally controlled by the synthesis time, and an average size of 16 μm could be recovered after a 12-hour reaction. In particular, when conductive films were prepared by Cu NSs of different sizes, the conductive films made with larger particle sizes exhibited lower sheet resistance characteristics. Due to the unique characteristics of Cu NSs in shape and structure, single crystal copper nanosheets are expected to be used as metal fillers for next-generation conductive inks for printed electronics in the future.

Key Words: Copper nanosheets (Cu NSs), Single crystalline, Conductive inks, Metallic filler, Printed electronics

*Correspondence: twk@jbnu.ac.kr



1. 서론

유연한 전자공학은 디스플레이, 인공피부, 태양전지, 생체 의학 센서 등 플렉서블 전자제품의 분야에서 저렴한 가격, 가벼운 무게, 유리한 유전 특성 및 잠재적인 응용으로 인해 최근 몇 년동안 상당한 연구 관심과 함께 빠르게 성장하고 있다[1-5]. 이에 에어로졸젯 인쇄[6], 잉크젯 인쇄[7], 리소그래피 기술[8] 등 유연한 전자 장치에 전도성 패턴을 제작하기 위한 다양한 방법들이 연구되어 왔다. 그러나 이러한 공정 기술에는 복잡하고 시간과 비용이 많이 소모된다. 이에 다양한 기판에 간단하게 원하는 전도성 패턴을 만들 수 있는 다이렉트 라이팅(direct writing) 방식이 주목받으며, 전도성 잉크에 대한 지속적인 관심이 이어지고 있다[9-10].

금속 나노소재는 이들이 가지는 결정학적 특이성 및 작은 크기로부터 기인하는 다양한 전기, 화학적 특성 때문에 화학공학, 생명공학, 전자공학 등의 다양한 학문 분야에서 오랫동안 연구되어 왔다.[11-16] 이는 전도성이 높은 잉크 소재를 개발하기 위한 특성으로 적합하다. 실제 응용을 고려했을 때 나노소재의 크기는 전기화학적 활성이나 기능성을 향상시키는 중요한 요소로 알려져 있기 때문에, 이를 조절할 수 있는 다양한 합성 방법이 소개되어 왔다[17-19]. 또한 이들 금속 나노소재의 결정 구조와 이것과 연관된 광학적, 물리적, 전기적 기능 간의 관계를 설명하기 위해서 다양한 성장 메커니즘에 대한 연구가 진행되어 왔다[20-23]. 이를 바탕으로, 영차원(zero dimension)을 가지는 나노입자뿐만 아니라, 다른 형태의 금속 나노소재에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있으며, 일차원을 가지는 금속소재인 금속 나노와이어(nanowire, NW)는 구조적인 특이성으로 인해 네트워크 형태의 필름의 형성이 가능하여 효과적인 투명 전극 소재로 사용되었다[24-29].

뿐만 아니라, 금속 나노프리즘 또는 나노플레오로부터 기인한 국부적인 표면 플라즈몬 공명 특성이 보고되며, 크기와 두께의 높은 종횡비 측면에서 이방성 빌딩 블록 역할을 할 수 있기 때문에 뛰어난 물리화학적 특성을 나타내는 등 결정학적 그리고 차원 제어에 의한 다양한 금속나노소재의 연구는 현재에도 연구자들의 관심을 받고 있다[30-31].

다양한 금속재료 중에서도 구리(copper, Cu)는 가격이 저렴하고, 풍부하며, 전도성이 높기 때문에 학문적 뿐만 아니라 산업적 활용에 있어서 매우 유망한 소재 중에 하나로 인식되고 있다. 따라서 다양한 형태와 크기를 가지는 구리나노소재를 합성하고 성장 메커니즘을 규명하기 위한 연구들과, 이들의 공학적 응용에 대한 노력들이 진행되고 있다. 이러한 관점으로 본 연구진은 이전에 fcc 결정 구조를 가지는 2차원 구리단결정 나노시트의 합성을 보고하였고, 구리나노시트의 잠재적인 전자 잉크용 필러 소재로 활용하기 위한 거대 결정으로의 성장에 대한 연구를 진행하였다[32-34]. 상기 연구에서 수열합성을 통한 구리나노와이어 합성법에 추가적으로 Iodine (I_2)을 첨가하여 나노와이어(nanowire, NW)에서 나노시트(nanosheet, NS)로 구리나노결정의 차원제어가 가능함을 보고하였고, 이들의 성장에는 약한 환원제로 사용되는 글루코오스와 안정제로 사용되는 헥사데실아민(Hexadecylamine, HDA)의 용량과 반응 시간의 조절을 통해 가장자리 길이가 최대 30 μm 이고 두께가 100 nm 미만인 거대 2차원 단결정 구리나노시트의 합성이 가능하고, 이들이 전도성 금속 필러로 응용 가능함을 보여주었다. 하지만, 이들 구리나노시트의 보다 정교한 형상, 두께, 크기 등의 제어를 위해서는 성장에 대한 체계적인 연구가 필요하며, 본 연구에서는 시간에 따른 결정성장에 대해서 보고하고자 한다.



2. 연구방법

2.1. 구리나노시트의 합성과 필름형성 및 분석

2.1.1. 구리나노시트의 합성

구리나노시트의 합성을 위하여 본 연구그룹이 이전에 보고한 방법을 사용하였다[32]. 먼저 copper(II) chloride dihydrate($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99+%)를 6.3 mg/mL, hexadecylamine(HDA, 98%)를 73.2 mg/mL, glucose (99.5+%)를 15 mg/mL의 농도로 준비하였고, 이를 각각 계량하여 DI water 150 mL에 용해시키고, 추가로 미량의 Iodine(I_2 , 99.8+%) 4.72 mg을 용해하였다. 이후 준비된 용액을 실온에서 3분간 혼합한 후, 수열합성을 위하여 반응기에 넣어 밀봉한 후 100°C로 유지되는 오븐에서 반응을 진행하였다. 본 연구를 위하여 각각 반응시간을 2, 4, 6, 8, 10, 12시간으로 2시간 간격으로 합성조건을 세분화하였다. 준비된 혼합용액의 반응 전과 후의 색깔 변화를 통해 반응 여부를 판단할 수 있으며, 반응 전 스카이 블루색의 용액이 반응 후 적갈색으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이후 반응결과물의 회수를 위해서 반응물 용액을 DI water와 Chloroform을 이용하여 반복적으로 세척하였고, 이후 원심분리기를 사용하여 합성된 구리나노시트 입자를 회수하였다.

2.1.2. 구리나노시트 전도성 필름

구리나노시트의 이용한 전도성 필름을 형성하기 위해

기판으로는 SiO_2 가 300 nm 형성된 Silicon 또는 glass 기판을 acetone, methanol, isopropyl alcohol(IPA)에 순차적으로 초음파세척을 수행한 후 건조하였다. 이후 Chloroform에 4.0 mg/mL 농도의 구리나노시트 혼합 용액을 준비하여 에어스프레이(handheld air spray)를 사용해 로딩량이 1.0 mg/cm²를 가지는 구리나노시트 전도성 필름을 형성하였으며, 전기적 특성 평가를 수행하기 앞서 시트 간의 접합을 개선하기 위하여 250°C의 온도에서 Ar과 H₂가 95:5의 비율로 혼합된 가스분위기에서 1시간 동안 열처리를 수행하였다.

2.1.2. 구리나노시트와 전도성 필름의 분석

합성된 구리나노시트의 결정 형태를 확인하고, 크기를 측정하기 위하여 광학현미경을 사용해 측정하였다. 이후 시간에 따라 합성된 구리나노시트의 정밀한 관찰을 위하여 scanning electron microscopy(SEM)을 사용하였으며, 동시에 구리나노시트의 기저면(basal plane)의 결정면을 분석하기 위해서 electron backscatter diffraction(EBSD)를 수행하였다. 시간에 따른 합성 결과물인 구리나노시트를 사용하여 형성된 구리나노시트 전도성 필름의 면저항을 확인하기 위하여 면저항측정기(FPP RS-8 및 Arms-600, Dasol ENG)를 사용하여 반복적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 단결정 구리나노시트의 합성 모식도를 보

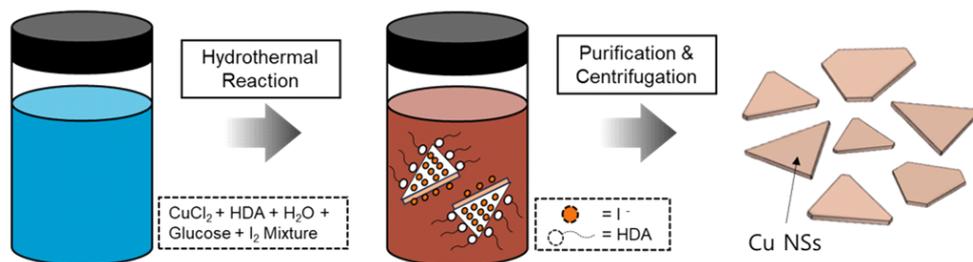


Fig. 1. Schematics of synthesis procedure for single crystalline copper nanosheets (Cu NSs).



여주고 있다. 단결정 구리나노시트의 합성을 위한 전구체로 먼저 copper(II) chloride dihydrate를 6.3 mg/mL의 농도로 준비하였고, hexadecylamine(HDA)을 73.2 mg/mL, glucose를 15 mg/mL의 농도로 준비하였으며, 이를 각각 계량하여 DI water 150 mL에 용해시키고, 추가로 미량의 iodine(I₂) 4.72 mg을 용해하였다. 이후 준비된 용액을 실온에서 3분간 격렬하게 혼합하였고, 혼합을 마친 혼합용액은 스카이 블루색을 띠고 있음을 확인할 수 있었다. 이후 준비된 혼합용액의 반응을 위하여 수열 반응기에 넣어 밀봉한 후 100°C의 온도에서 반응하였다. 본 연구진은 glucose, HDA와 iodine이 단결정 구리나노시트의 합성에 주는 영향에 대해서 보고한 바 있다[32]. 앞서 밝혀진 바와 같이 구리의 결정성장에 영향을 주는 여러 요소 중 glucose는 구리 전구체가 DI water에 녹아서 존재하는 이온화된 구리의 환원을 위한 환원제로 사용되었다. 구리의 형상 조절을 위하여 사용되는 HDA와 iodine의 역할은 기존 연구에서 보고된 바와 같이 형상제어에 크게 영향을 주고 있는데, 기존 구리나노와이어의 합성에 있어서 HDA는 구리나노결정의 성장을 0차원을 가지는 입자가 아닌 1차

원을 가지는 구리나노와이어 형태로 우선 성장하게끔 유도하는 형상제어제로 적용되었었다[32]. 반면, 추가적으로 도입된 iodine의 경우, 본 연구진이 가설로 제시했던 구리나노결정의 2차원 단결정 형태의 구리나노시트로의 차원변화에 결정적인 역할을 하는 것으로 확인되었으며, 이는 DI water에 이온화되어 존재하는 iodide(I⁻) 이온이 생성되어 성장을 시작하는 금속결정의 {111}면에 선택적으로 우선 흡착함으로써 1차원 형상을 가지는 구리나노와이어가 아닌 2차원 형태의 구리나노시트로의 결정성장이 가능함을 보여주었다 [32]. 통상 수열반응을 통해서 형성되는 구리나노시트의 합성을 위해서는 100°C 온도에서 12시간 동안 반응을 수행하는 것을 표준조건으로 하여 이후 정제를 통해 구리나노시트의 입자를 회수하였으나, 결정성장의 형태와 크기 및 반응 후 회수되는 구리나노시트의 반응시간에 따른 변화를 확인하기 위해 동일 조건에서 반응시간을 2시간부터 12시간까지 2시간 간격으로 조절하여 6가지 조건에서 수행하였다.

Fig. 2는 상기 언급된 6가지의 다른 반응시간의 조절을 통해 합성된 결과물의 광학현미경 이미지를 보여

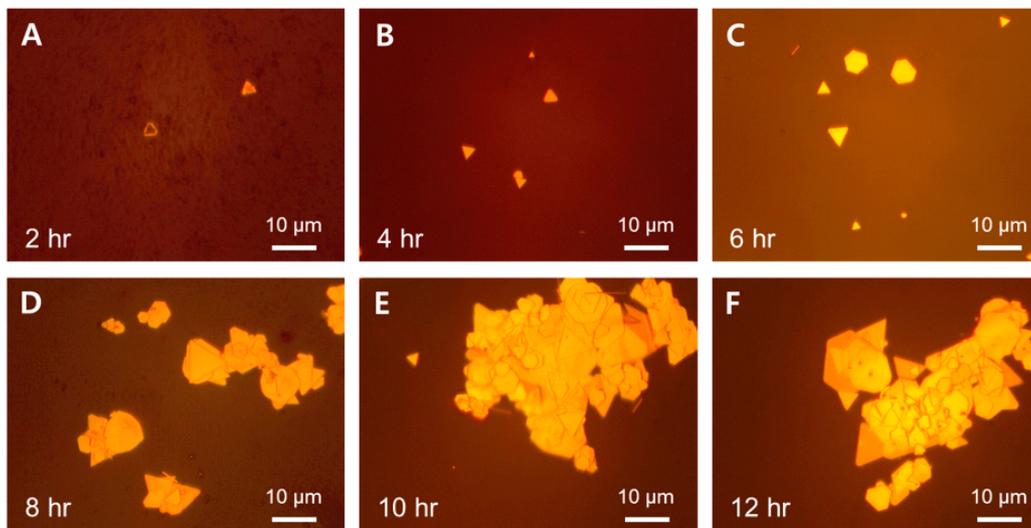


Fig. 2. Optical microscopy images of single crystalline copper nanosheets at different reaction times (a) 2 hr, (b) 4 hr, (c) 6 hr, (d) 8 hr, (e) 10 hr, and (f) 12 hr.



준다. 반응이 완료된 용액의 정제과정 이전의 색깔은 12시간 반응에 있어서 진한 적갈색을 보여주어, 통상적인 반응조건에서의 결과와 크게 다르지 않음을 확인할 수 있었으나, 2, 4시간의 경우는 통상적인 적갈색보다 옅은 색깔을 띠는 반응결과물을 얻어 반응의 진행이 완벽하지 않음을 예측할 수 있었다. 상기 결과로부터 회수된 6가지 다른 시간으로 합성된 구리나노시트의 모두 그 형상에 있어서는 앞서 보고한 바와 같이 삼각형, 모서리가 잘린 삼각형, 육각형 모양을 가지고 있음을 확인할 수 있었지만, 회수되는 양이 6시간 반응을 기준으로 현저히 달라짐을 확인할 수 있었고, 반응시간이 크기에 영향을 주는 것을 확인하였다.

보다 정밀한 구리나노시트의 크기의 관찰과 결정성을 확인하기 위하여 추가적인 SEM과 EBSD 분석을 Fig. 3 및 Fig.4와 같이 수행하였다. Fig. 3에서 보여주는 SEM 이미지는 앞서 언급한 광학현미경과 큰 차이가 없는 크기에 대한 경향성을 보여주었고, 특히 Fig.

3(a) 및 Fig. 3(b)에서 보여준 바와 같이 반응시간이 현저히 짧은 2시간과 4시간의 경우에 있어서는 구리나노시트의 크기가 매우 작으며, 표면에 굴곡이 많은 듯한 형상이 보여 그 두께 또한 통상적인 표준조건(12시간)에서 확보된 구리나노시트의 두께인 80 nm보다 얇은 형상을 보여주는 듯 하였다. 반면 6시간 이후의 반응에서는 결정성장이 구리나노시트의 형상을 정확히 띄고 있음 확인하여 구리나노시트의 결정성장에 있어서 최소 6시간 이상의 합성시간이 있어야 함을 확인하였다. 추가적으로 분석된 상기 구리나노시트들의 EBSD를 통하여 반응시간에 따른 구리나노시트의 성장에 대한 분석을 수행하였다(Fig. 4). 앞서 언급한 바와 같이 반응시간에 따라 회수되는 구리나노시트의 양이 현저히 차이가 나기 때문에 회수된 결과물을 SiO₂기판 위에 drop casting 방법으로 준비한 후 용매를 제거한 다음 분석을 수행하였다. 흥미롭게도, 앞서 광학현미경과 SEM 분석에서 확인했던 반응시간이 충분하지 못

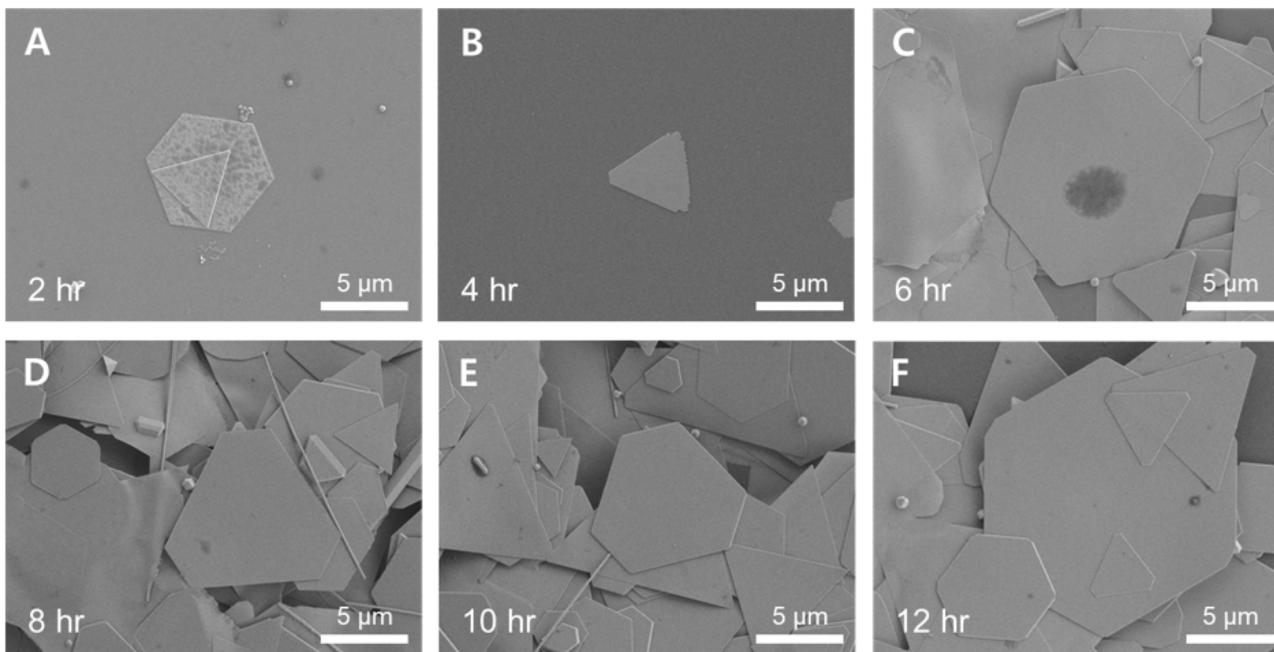


Fig. 3. SEM images of single crystalline copper nanosheets at different reaction times (a) 2 hr, (b) 4 hr, (c) 6 hr, (d) 8 hr, (e) 10 hr, and (f) 12 hr.

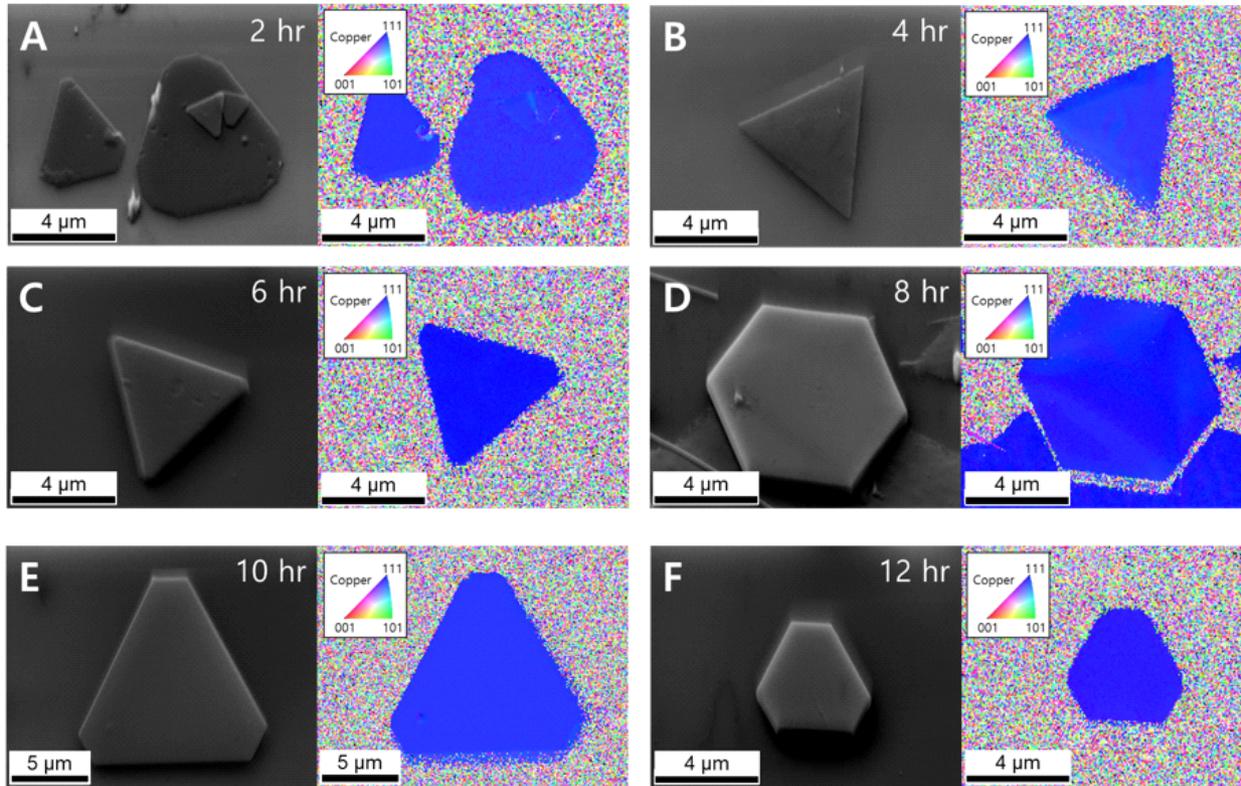


Fig. 4. SEM and EBSD analysis of single crystalline copper nanosheets at different reaction times (a) 2 hr, (b) 4 hr, (c) 6 hr, (d) 8 hr, (e) 10 hr, and (f) 12 hr.

하여 결정성장이 완전히 이루어지지 않은 구리나노시트와 표준조건인 12시간에 가까운 반응시간이 주어진 샘플 모두에서 구리나노시트의 기저면이 파란색의 단일색을 가지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 이는 앞서 보고한 연구논문에서 언급한 구리나노시트의 기저면이 fcc 구조를 가지는 구리 중의 가장 조밀한 면인 {111} 면을 가지는 것과 일치하는 결과이다[23]. 특히 면성장이 이루어지지 않은 구리나노시트에서 조차 기저면이 {111} 면을 가진다는 것은 형상제어제로 사용되는 iodine(I₂)이 합성 초기단계에서부터 형상제어에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있으며, 이후 구리이온의 추가적인 환원을 통해 구리나노시트로의 결정성장이 이루어지는 결과로 해석이 가능함을 확인할 수 있었다. 이러한 구리나노시트의 결정학적인 특이성은 합

성초기에 iodide(I⁻)가 구리결정의 {111}면으로의 선택적인 흡착과 이로 인한 구리결정의 2차원 형태라는 이방성 성장에 결정적으로 영향을 주는 것으로 해석이 가능하다.

상기 결과로부터 본 연구진은 반응시간에 따른 구리나노시트의 크기와 수율의 상관관계를 확인하였다(Fig. 5). 이때 각 합성물의 iodide의 양은 0.4%의 오차 범위를 가진다. 앞서 언급한 바와 같이 반응 결과물의 색깔로부터 반응시간이 현저히 짧을 경우에는 구리나노시트의 핵 생성과 성장을 위한 충분한 시간이 확보되지 못한 것으로 예측되었던 것과 일치하는 경향의 결과인 2시간과 4시간의 경우 약 0.5% 이하의 매우 낮은 수득량을 확인할 수 있었다. 추가적인 반응시간이 확보되는 6시간의 경우에 있어서는 반응 후 혼합물의

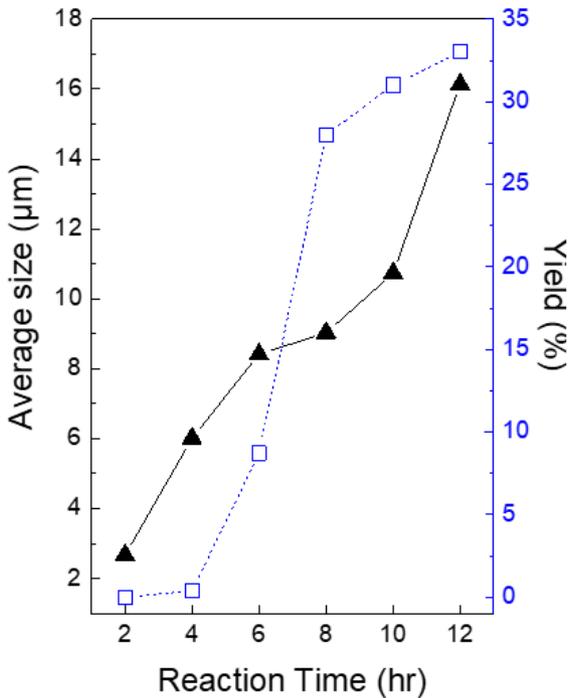


Fig. 5. Average size and yield of copper nanosheets at various reaction times.

색깔 변화가 스카이블루에서 적갈색으로 현저히 변화 되는 것으로 관찰되었지만, 수득량 측면에서는 다소 낮은 약 9% 수준의 수율을 나타내었다. 이는 반응이 완결되었지만, 크기가 매우 작은 입자가 많이 포함되어 정제과정에서의 손실이 발생하여 낮은 수율을 보이는 가능성도 있지만, 일반적인 나노입자의 합성에 있어서 핵생성 이후 성장이 이루어진다는 점을 고려하면 충분한 시간이 주어지는 8시간, 10시간, 12시간의 합성시간에서 각각 28%, 31%, 33%로 수율이 증가하는 것을 보면, 구리나노시트의 합성의 경우 충분한 성장 시간이 필요함을 확인할 수 있다. 또한 평균크기의 경우도 합성시간에 따라 10시간까지는 선형적으로 증가하는 모습을 보이다 12시간에 이르러서는 평균 16 μm 정도로 현저히 커짐을 확인할 수 있다. 이는 상대적으로 수율이 확보되는 시점인 8시간과 10시간의 경우 구리나노시트가 만들어지는 핵 생성과 성장이 동시에 일

어나는 반면, 12 시간 반응에서는 용액상에 존재하는 구리이온들이 대부분 구리나노시트의 성장에 기여하고 있는 것으로 설명할 수 있다. 이를 통해 본 연구진은 구리나노시트의 합성에 있어서 100°C 온도에서 최소 8시간 이상 반응을 진행해야 상기 결과와 같은 구리나노시트를 획득할 수 있음을 확인할 수 있었다. 하지만, 구리나노시트를 합성하기 위한 전구체, 환원제, 형상제어제와 iodine의 비율 및 반응온도를 조절했을 경우에는 반응시간도 줄어 들 수 있을 것으로 예측된다.

상기 합성된 합성시간이 서로 다른 구리나노시트 6 종류의 샘플들 중 충분한 양이 확보된 6, 8, 10, 12시간의 반응시간을 가지는 4종류의 샘플을 이용하여 전도성 박막을 형성하였고, 전기적 특성평가를 위해 열처리 이후의 면저항을 측정하였다(Fig. 6). 전도성 박막을 위하여 스프레이공정을 이용하였고, 1 mg/cm²의

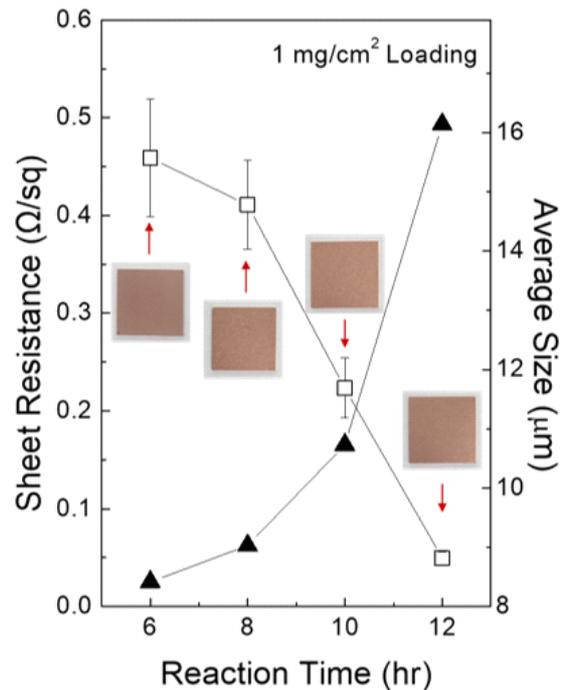


Fig. 6. Sheet resistances of conductive films prepared by single crystalline copper nanosheets grown at different reaction times.



로딩량을 가지는 4종류의 전도성필름을 1.5 cm×1.5 cm 크기의 glass기판 위에 형성하였다. Fig. 6에서 보이는 바와 같이 1 mg/cm²가 로딩된 glass 기판의 경우 기판이 구리나노시트로 완전히 메꿔짐을 확인할 수 있었고, 외형상으로는 각 샘플별로 차이가 없음을 확인할 수 있다. 구리나노시트를 이용하여 만들어지는 전도성 기판의 경우 구리나노시트가 겹겹이 쌓여서 만들어지므로, 계층적인 적층 구조를 가지는 전도성 필름이 만들어지는 것을 이전 연구를 통해 확인하였다 [33-34]. 합성 반응시간이 구리나노시트의 크기에 영향을 주는 것을 확인한 바, 이를 이용하여 만들어진 전도성 필름의 전기적 특성도 구리나노시트의 크기에 영향을 받을 것으로 예측되어 분석한 결과, Fig. 6에 보이는 바와 같이 12시간의 반응시간을 통해 만들어진 평균 16 μm의 크기를 가지는 구리나노시트로 구성된 전도성 필름이 평균 0.049 Ω/sq의 가장 낮은 수준의 면저항을 보여주었고, 이후 평균크기에 반비례하여 면저항이 증가하는 경향을 보여 6시간 반응으로 만들어지는 평균 8 μm 구리나노시트로 구성된 전도성필름은 평균 0.46 Ω/sq으로 약 10배 이상의 차이를 보여주는 것으로 확인되었다. 이는 결정크기가 큰 구리나노시트의 적층으로 만들어지는 전도성 필름이 시트간 접촉면적이 더 많은 전류흐름을 가능하게 하고, 단결정 구리시트 내부에는 이상적인 구리의 전도도가 확보되기 때문에, 큰 단결정 구리나노시트로 만들어지는 전도성 필름의 전기적 특성이 작은 단결정시트로 만들어지는 필름보다 같은 단위면적당 로딩량에서 상대적으로 우수한 특성을 확보할 수 있는 것으로 설명된다.

4. 결론

본 연구에서는 단결정 구리나노시트의 합성 시간에 따른 결정성장, 수율, 크기 그리고 이를 이용해서 만들어지는 전도성 필름의 전기적 특성과의 상관관계를 확

인하였다. 합성시간이 상대적으로 짧은 2 및 4시간의 경우 매우 낮은 수율을 보였고, 6시간 이후의 합성시간에서 합성 수율이 증가하기 시작하여 12시간 반응에서 약 33%를 달성하였다. 크기의 경우 합성시간에 비례하여 조절이 되었으며, 12시간 반응 후 평균 16 μm의 크기의 구리나노시트를 회수할 수 있었다. 특히 합성시간이 달라 크기가 서로 다른 구리나노시트를 이용하여 전도성 필름을 만들어 전기적 특성을 비교했을 때, 입자크기가 큰 구리나노시트를 이용해 만들어진 전도성 필름이 더 낮은 면저항 특성을 보여주어, 향후 단결정 구리나노시트가 인쇄전자용 차세대 전도성 잉크의 필러로 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

기호설명

- SEM: Scanning electron microscopy
- EBSD: Electron backscatter diffraction
- Cu NSs: Copper nanosheets
- IPA: Isopropyl alcohol
- HDA: Hexadecylamine

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

YJ, SK, BJL, SB, TWK were involved in experiments, analysis, and discussion. YJ, SK, TWK drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This research was supported by the National Research Foundation of Korea (Grant Number 2022M3H4A4097517) and also supported by the Commercializations Promotion Agency for R&D



Outcomes (COMPA) grant funded by the Korean Government (Ministry of Science and ICT, 2023)

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

REFERENCES

- [1] Liu, Z.; Xu, J.; Chen, D.; Shen, G. Flexible Electronics Based on Inorganic Nanowires. *Chem. Sic. Rev.* 2015, 44 (1), 161-192.
- [2] Cheon, B. J.; Kim, J. W.; Oh, M. C. Plastic Optical Touch Panels for Large-scale Flexible Display. *Opt. Express.* 2013, 21 (4), 4734-4739.
- [3] Yoon, B.; Ham, D. Y.; Yarimaga, O.; An, H.; Lee, C. W.; Kim, J. M. Inkjet Printing of Conjugated Polymer Precursors on Paper Substrates for Colorimetric Sensing and Flexible Electrothermochromic Display. *Adv. Mater.* 2011, 23 (46), 5492-5497.
- [4] Wang, P. C.; MacDiarmid, A. G. Integration of Polymer-dispersed Liquid Crystal Composites with Conducting Polymer Thin Films toward The Fabrication of Flexible Display Devices. *Displays* 2007, 28 (3), 101-104.
- [5] Allen, K. J. Reel to Real: Prospects for Flexible Displays. *Proceedings of the IEEE.* 2005, 93 (8), 1394-1399.
- [6] Shankar, R.; Amert, A.; Kellar, J. J.; Whites, K. W. Silver Nano-Ink for Aerosol-Jet (m3d) Printed Solar Electrodes. *Nanomater. Energy.* 2013, 2 (1), 20-24.
- [7] Lee, H. H.; Chou, K. S.; Huang, K. C. Inkjet Printing of Nanosized Silver Colloids. *Nanotechnology.* 2005, 16 (10), 2436.
- [8] Wada, Y. Possible Application of Micromachine Technology for Nanometer Lithography. *Microelectron. J.* 1998, 29 (9), 601-611.
- [9] Hon, K. K. B.; Li, L.; Hutchings, I. M. Direct Writing Technology—Advances and Developments. *CIRP Annals.* 2008, 57 (2), 601-620.
- [10] Dang, R.; Song, L.; Dong, W.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, G. et al. Synthesis and Self-assembly of Large-area Cu Nanosheets and Their Application as An Aqueous Conductive Ink on Flexible Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6 (1), 622-629.
- [11] Wu, Z.; Yang, S.; Wu, W. Shape Control of Inorganic Nanoparticles from Solution. *Nanoscale.* 2016, 8 (3), 1237-1259.
- [12] Kim, J.; Hong, S.; Jang, H. J.; Choi, Y.; Park, S. Influence of Iodide Ions on Morphology of Silver Growth on Gold Hexagonal Nanoplates. *J. Colloid Interface Sci.* 2013, 389 (1), 71-76.
- [13] Fan, Z.; Zhang, H. Crystal Phase-Controlled Synthesis, Properties and Applications of Noble Metal Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45 (1), 63-82.
- [14] Zhang, S.; Zhang, X.; Jiang, G.; Zhu, H.; Guo, S.; Su, D. et al. Tuning Nanoparticle Structure and Surface Strain for Catalysis Optimization. *Chem. Soc.* 2014, 136 (21), 7734-7739.
- [15] Seifert, G.; Stalmashonak, A.; Hofmeister, H.; Haug, J.; Dubiel, M. Laser-Induced, Polarization Dependent Shape Transformation of Au/Ag Nanoparticles in Glass. *Nanoscale Res. Lett.* 2009, 4, 1380-1383.
- [16] Zhang, L.; Wang, Z.; Lu, Z.; Xia, K.; Deng, Y.;



- Li, S. et al. Synthesis of LiYF₄: Yb, Er Upconversion Nanoparticles and Its Fluorescence Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014, 14 (6), 4710-4713.
- [17] Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science* 2001, 294 (5548), 1901-1903.
- [18] Shankar, S. S.; Rai, A.; Ankamwar, B.; Singh, A.; Ahmad, A.; Sastry, M. Biological Synthesis of Triangular Gold Nanoprisms. *Nat. Mater.* 2004, 3 (7), 482-488.
- [19] Aherne, D.; Ledwith, D. M.; Gara, M.; Kelly, J. M. Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18 (14), 2005-2016.
- [20] Guo, Q.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Skrabalak, S. E.; Lin, Z.; Xia, Y. Size Dependence of Cubic to Trigonal Structural Distortion in Silver Micro- and Nanocrystals under High Pressure. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112 (51), 20135-20137.
- [21] Kusada, K.; Kobayashi, H.; Yamamoto, T.; Matsumura, S.; Sumi, N.; Sato, K. et al. Discovery of Face-Centered-Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-Controlled Synthesis Using the Chemical Reduction Method. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (15), 5493-5496.
- [22] Liao, H.; Zhu, J.; Hou, Y. Synthesis and Electrocatalytic Properties of PtBi Nanoplatelets and PdBi Nanowires. *Nanoscale.* 2014, 6 (2), 1049-1055.
- [23] Kim, J.; Rong, C.; Liu, J. P.; Sun, S. Dispersible Ferromagnetic FePt Nanoparticles. *Adv. Mater.* 2009, 21 (8), 906-909.
- [24] Ahn, Y.; Jeong, Y.; Lee, D.; Lee, Y. Copper Nanowire-Graphene Core-Shell Nanostructure for Highly Stable Transparent Conducting Electrodes. *ACS Nano.* 2015, 9 (3), 3125-3133.
- [25] Rathmell, A. R.; Wiley, B. J. The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates. *Adv. Mater.* 2011, 23 (41), 4798-4803.
- [26] Sachse, C.; Weiß, N.; Gaponik, N.; Müller-Meskamp, L.; Eychmüller, A.; Leo, K. ITO-Free, Small-Molecule Organic Solar Cells on Spray-Coated Copper-Nanowire-Based Transparent Electrodes. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4 (2), 1300737.
- [27] Cui, F.; Yu, Y.; Dou, L.; Sun, J.; Yang, Q.; Schildknecht, C. et al. Synthesis of Ultrathin Copper Nanowires Using Tris (Trimethylsilyl) Silane for High-Performance and Low-Haze Transparent Conductors. *Nano Lett.* 2015, 15 (11), 7610-7615.
- [28] Kholmanov, I. N.; Domingues, S. H.; Chou, H.; Wang, X.; Tan, C.; Kim, J. Y. et al. Reduced Graphene Oxide/Copper Nanowire Hybrid Films as High-Performance Transparent Electrodes. *ACS Nano.* 2013, 7 (2), 1811-1816.
- [29] Won, Y.; Kim, A.; Lee, D.; Yang, W.; Woo, K.; Jeong, S. et al. Annealing-Free Fabrication of Highly Oxidation-Resistive Copper Nanowire Composite Conductors for Photovoltaics. *NPG Asia Mater.* 2014, 6 (6), e105-e105.
- [30] Park, Y. S.; Chae, H. K. Geometric Control and



Intense Plasmon Resonances of Colloidal Truncated Triangular Copper Nanoplates in Nonionic Microemulsions Containing Tetrabutylammonium Hydroxide. *Chem. Mater.* 2010, 22 (23), 6280-6290.

- [31] Hu, H.; Zhou, J.; Kong, Q.; Li, C. Two-Dimensional Au Nanocrystals: Shape/Size Controlling Synthesis, Morphologies, and Applications. Part. Part. Syst. Charact. 2015, 32 (8), 796-808.
- [32] Lee, J. W.; Han, J.; Lee, D. S.; Bae, S.; Lee, S. H.; Lee, S. K. et al. 2D Single-Crystalline Copper Nanoplates as a Conductive Filler for Electronic Ink Applications. *Small.* 2018, 14 (8), 1703312.
- [33] Choi, H. K.; Lee, A.; Park, M.; Lee, D. S.; Bae, S.; Lee, S. K. et al. Hierarchical Porous Film with Layer-by-Layer Assembly of 2D Copper Nanosheets for Ultimate Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Nano.* 2021, 15 (1), 829-839.
- [34] Choi, H. K.; Bae, S.; Lee, S. K.; Lee, S. H.; Lee, K.; Ko, S. Y. et al. Tailoring the Internal Structure of Porous Copper Film via Size-Controlled Copper Nanosheets for Electromagnetic Interference Shielding. *Mater. Sci. Eng. B.* 2022, 278, 115611.

