



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월14일
(11) 등록번호 10-0803186
(24) 등록일자 2008년02월04일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7007986
(22) 출원일자 2003년06월14일
심사청구일자 2006년12월14일
번역문제출일자 2003년06월14일

(65) 공개번호 10-2003-0074659
(43) 공개일자 2003년09월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/047724
국제출원일자 2001년12월17일
(87) 국제공개번호 WO 2002/48432
국제공개일자 2002년06월20일

(30) 우선권주장
60/256,148 2000년12월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
US 2001/045547 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 73 항

(73) 특허권자
디 아리조나 보드 오브 리전츠
미국 아리조나 85721-0151 터스콘 피.오. 박스
21051 1717 이. 스피드웨이 블레버드 룸 3205 밥
콕 빌딩 더 유니버시티 오브 아리조나

(72) 발명자
페리조셉더블유
미국아리조나85750
텍슨이스트파세오레미디오스5620

마더세쓰알
미국아리조나85718텍슨이스트맨자니타리지플레이
스3085

스텔라찌프란체스코
미국아리조나85710텍슨#611
이브로드웨이블레버드7730

(74) 대리인
김성기

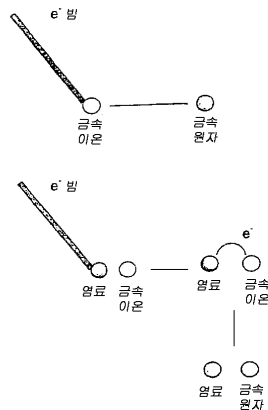
심사관 : 이영완

(54) 나노입자 함유 전구체를 사용한 금속의 패턴형성 방법

(57) 요약

본 발명의 연속적, 전도성 금속 패턴은 금속 나노입자 함유 필름을 복사선에 노출시켜 제조될 수 있다. 상기 금속 패턴은 1, 2, 또는 3차원의 것일 수 있으며 해상도가 높아서 모양(feature)의 크기가 마이크로로부터 나노미터에 이른다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

US 4943316 A

US 5716679 A

US 6084176 A

US 6235540 B

특허청구의 범위

청구항 1

전-핵형성된(pre-nucleated) 금속 나노입자를 복합물로서 제공하는 단계;
 금속 이온을 복사선에 노출시킴으로써 환원시켜 금속 원자를 생성하는 단계; 및
 상기 금속 원자와 상기 전-핵형성된 금속 나노입자를 반응시킴으로써 금속 나노입자를 성장시키는 단계
 를 포함하는, 전-핵형성된 금속 나노입자를 성장시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 2 이상의 금속 나노입자를 붕괴시켜 금속의 연속적 상을 얻는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 전자빔을 사용하여 금속 이온으로부터 생성하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 분자를 레이저 여기시켜 열을 발생시키고 금속 이온을 열환원시켜 생성하는
 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 분자를 광여기시켜 상기 분자를 여기 상태로 만들고 상기 분자의 환원 전위
 를 증가시키는 단계; 및 상기 여기 상태인 분자에 의하여 상기 금속 이온을 환원시켜 금속 원자를 얻는 단계에
 의하여 생성하는 것인 방법.

청구항 6

전-핵형성된 금속 나노입자, 금속 염, 염료 및 중합체 매트릭스로 필름을 형성하는 단계;
 복사선에 노출시켜 상기 금속 염의 금속 이온을 환원시킴으로써 금속 원자를 생성하는 단계;
 상기 금속 원자를 상기 전-핵형성된 금속 나노입자와 반응시켜, 금속 나노입자를 성장시키는 단계
 를 포함하는, 전-핵형성된 금속 나노입자를 성장시키는 방법.

청구항 7

리간드로 코팅된 금속 나노입자;
 염료;
 금속 염; 및
 선택적으로 희생 공여체(sacrificial donor)
 를 포함하는 금속 나노입자 함유 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 염료는 복사선에 노출시 상기 금속 염으로부터 유래된 금속 이온을 환원시킬 수 있는 것
 인 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 유기 리간드로 코팅된 금속 나노입자, 유기 리간드로 코팅된 합금 나노
 입자, 및 유기 리간드로 코팅된 금속 나노껍질(nanoshell) 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성
 물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 금속 나노껍질 나노입자의 코어는 반도체 나노입자, 금속 산화물 나노입자, SiO_x 나노입자, 중합체 나노입자 및 단백질 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 금속 나노껍질의 외피는 금속으로서 유기 리간드 코팅으로 코팅되는 것인 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 유기 리간드 또는 유기 리간드의 혼합물로 안정화되는 것인 조성물.

청구항 12

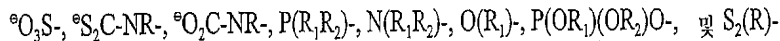
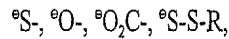
제11항에 있어서, 상기 유기 리간드는 식 A-B-C의 분자인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, A는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 고립 전자쌍을 갖는 1 이상의 원자를 보유하는 분자 또는 이온 단편이거나, 또는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 불포화 분자 또는 이온 단편이고, 단편을 B에 연결시키는 부착점을 포함하는 것인 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, A 및 C는 각각 독립적으로 다음으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 A 및 C는 각각 독립적으로 1개의 B에 대한 부착점을 보유하는 것인 조성물.



[여기서, R, R₁ 및 R₂는 독립적으로 -H, 1~50개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬, 페닐기, 페닐기 이외의 아릴기, 및 헥테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있음]

청구항 15

제12항에 있어서, B는 2개의 부착점을 보유하는 유기 단편이며, 상기 부착점 중 하나는 A부에 연결시키기 위한 것이고 다른 하나는 C부에 연결시키기 위한 것인 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서, B는 단일 결합인 조성물.

청구항 17

제12항에 있어서, B 및 C는 각각 독립적으로 1~50개의 탄소 원자를 보유하는 메틸렌 사슬, 1~20개의 페닐을 보유하는 페닐렌 사슬, 1~20개의 티오펜일렌을 보유하는 티오펜일렌 사슬, 1~20개의 페닐 비닐렌을 보유하는 페닐렌 비닐렌 사슬, 분지형 탄화수소 사슬, 1~20개의 산화에틸렌을 보유하는 산화에틸렌 사슬, 1~20개의 비닐 카르바졸 단위를 보유하는 올리고(비닐 카르바졸) 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

B는 2개의 부착점을 보유하며;

C는 1개의 부착점을 보유하는 것인 조성물.

청구항 18

제12항에 있어서, C는 단편 B에 연결되는 부착점이 1개인 분자 단편인 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, C는 -H, 아릴기, N-카르바조일, α-플루오레닐, -SiOR₃, -SiCl₃, 염료, 공여체-수용체 염료, 광환원성 염료, 다광자 흡수 발색단, 메틸렌 블루, 올리고뉴클레오타이드 사슬 및 펩티드 사슬로 이루어진 군

로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, C는 카르바졸, 비스-스티릴벤젠, 시아닌 및 티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 리간드 A-B-C는 옥탄티올, 도데칸티올, 헵탄티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)옥탄-1-티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)도데칸-1-티올, 3-메르캅토프로피온산, 비스[2-(디메틸아미노)에틸]-2-메르캅토펜타디오에이트, 3{2,5-비스[(E)-2-(4-포르밀-(페닐)에테닐)페녹시}프로필-4-(1,2-디티올란-3-일)부타노에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 22

제7항에 있어서, 상기 염료는 상기 금속 나노입자에 부착되는 것인 조성물.

청구항 23

제7항에 있어서, 상기 염료는 중심 대칭성(centrosymmetric) 비스알데히드-비스티릴벤젠, 비-중심대칭성(non-centrosymmetric) 비스알데히드-비스티릴벤젠, 중심대칭성 수용체 말단 비스티릴벤젠, 비-중심대칭성 수용체 말단 비스티릴벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 24

리간드로 코팅된 금속 나노입자;

염료;

금속 염; 및

매트릭스

를 포함하는 금속 나노입자 함유 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 매트릭스는 중합체, 유리, 액정 물질, 액체 및 다공성 결정질 고체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 매트릭스는 폴리비닐카르바졸, 폴리(2-[[11-(9H-카르바졸-9-일)운데카노일]옥시]에틸-2-메타크릴레이트), 폴리(p-클로로스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체인 조성물.

청구항 27

제24항에 있어서, 상기 매트릭스는 1-[11-(9H-카르바졸-9-일)]-4-메톡시벤젠, 1-[11-(9H-카르바졸-9-일)]-4-메틸벤젠 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 28

제24항에 있어서, 가소제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 가소제는 N-에틸카르바졸, p,p'-포르밀-N-옥틸-카르바졸 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 30

제24항에 있어서, 상기 염료는 복사선에 노출시 상기 금속 염으로부터 유래된 금속 이온을 환원시킬 수 있는 것

인 조성물.

청구항 31

제24항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 유기 리간드로 코팅된 금속 나노입자, 유기 리간드로 코팅된 합금 나노입자, 및 유기 리간드로 코팅된 금속 나노껍질 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 32

제24항에 있어서, 상기 금속 나노껍질 나노입자의 코어는 반도체 나노입자, 금속 산화물 나노입자, SiO_x 나노입자, 중합체 나노입자 및 단백질 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 금속 나노껍질의 외피는 금속으로서 유기 코팅으로 코팅되는 것인 조성물.

청구항 33

제24항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 유기 리간드 또는 유기 리간드의 혼합물로 안정화되는 것인 조성물.

청구항 34

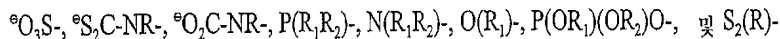
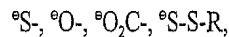
제33항에 있어서, 상기 유기 리간드는 식 A-B-C의 분자인 조성물.

청구항 35

제34항에 있어서, A는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 고립 전자쌍을 갖는 1 이상의 원자를 보유하는 분자 또는 이온 단편이거나, 또는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 불포화 분자 또는 이온 단편이고, 단편을 B에 연결시키는 부착점을 포함하는 것인 조성물.

청구항 36

제34항에 있어서, A 및 C는 각각 독립적으로 다음으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 A 및 C는 각각 독립적으로 1개의 B에 대한 부착점을 보유하는 것인 조성물.



[여기서, R, R₁ 및 R₂는 독립적으로 -H, 1~50개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬, 페닐기, 페닐기 이외의 아릴기, 및 헥테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있음]

청구항 37

제34항에 있어서, B는 2개의 부착점을 보유하는 유기 단편이며, 상기 부착점 중 하나는 A부에 연결시키기 위한 것이고 다른 하나는 C부에 연결시키기 위한 것인 조성물.

청구항 38

제34항에 있어서, B는 단일 결합인 조성물.

청구항 39

제34항에 있어서, B 및 C는 각각 독립적으로 1~50개의 탄소 원자를 보유하는 메틸렌 사슬, 1~20개의 페닐을 보유하는 페닐렌 사슬, 1~20개의 티오펄닐렌을 보유하는 티오펄닐렌 사슬, 1~20개의 페닐 비닐렌을 보유하는 페닐렌 비닐렌 사슬, 분지형 탄화수소 사슬, 1~20개의 산화에틸렌을 보유하는 산화에틸렌 사슬, 1~20개의 비닐 카르바졸 단위를 보유하는 올리고(비닐 카르바졸) 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

B는 2개의 부착점을 보유하며;

C는 1개의 부착점을 보유하는 것인 조성물.

청구항 40

제34항에 있어서, C는 단편 B에 연결되는 부착점이 1개인 분자 단편인 조성물.

청구항 41

제40항에 있어서, C는 -H, 아틸기, N-카르바졸, α-플루오레닐, -SiOR₃, -SiCl₃, 염료, 공여체-수용체 염료, 광 환원성 염료, 다광자 흡수 발색단, 메틸렌 블루, 올리고뉴클레오타이드 사슬 및 펩티드 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 42

제40항에 있어서, C는 카르바졸, 비스-스티릴벤젠, 시아닌 및 티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 43

제40항에 있어서, 상기 리간드 A-B-C는 옥탄티올, 도데칸티올, 헵탄티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)옥탄-1-티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)도데칸-1-티올, 3-메르캅토프로피온산, 비스[2-(디메틸아미노)에틸]-2-메르캅토펀타디오에이트, 3{2,5-비스[(E)-2-(4-포르밀-(페닐)에테닐)페녹시}프로필-4-(1,2-디티올란-3-일)부타노에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 44

제24항에 있어서, 상기 염료는 상기 금속 나노입자에 부착되는 것인 조성물.

청구항 45

제24항에 있어서, 상기 염료는 중심 대칭성 비스알데히드-비스티릴벤젠, 비-중심대칭성 비스알데히드-비스티릴벤젠, 중심대칭성 수용체 말단 비스티릴벤젠, 비-중심대칭성 수용체 말단 비스티릴벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 46

금속 나노입자를 함유하는 제7항의 조성물을 복사선에 노출시켜 상기 나노입자를 성장시키는 단계; 및 연속적 또는 반연속적 금속 상을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 47

금속 나노입자를 함유하는 제24항의 조성물을 복사선에 노출시켜 상기 나노입자를 성장시키는 단계; 및 연속적 또는 반연속적 금속 상을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 48

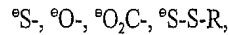
제47항에 있어서, 상기 나노입자는 식 A-B-C의 리간드의 혼합물을 보유하는 은 나노입자인 방법.

청구항 49

제48항에 있어서, A는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 고립 전자쌍을 갖는 1 이상의 원자를 보유하는 분자 또는 이온 단편이거나, 또는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 불포화 분자 또는 이온 단편이고, 단편을 B에 연결시키는 부착점을 포함하는 것인 방법.

청구항 50

제48항에 있어서, A 및 C는 각각 독립적으로 다음으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 A 및 C는 각각 독립적으로 1개의 B에 대한 부착점을 보유하는 것인 방법.



$^{\circ}\text{O}_3\text{S}, ^{\circ}\text{S}_2\text{C-NR-}, ^{\circ}\text{O}_2\text{C-NR-}, \text{P}(\text{R}_1\text{R}_2), \text{N}(\text{R}_1\text{R}_2), \text{O}(\text{R}_1), \text{P}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)\text{O-},$ 및 $\text{S}_2(\text{R})-$ [여기서, R, R₁ 및 R₂는 독립적으로 -H, 1~50개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬, 페닐기, 페닐기 이외의 아릴기, 및 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있음]

청구항 51

제48항에 있어서, B는 2개의 부착점을 보유하는 유기 단편으로서, 상기 부착점 중 하나는 A부에 연결시키기 위한 것이고 다른 하나는 C부에 연결시키기 위한 것인 방법.

청구항 52

제48항에 있어서, B는 단일 결합인 방법.

청구항 53

제48항에 있어서, B 및 C는 각각 독립적으로 1~50개의 탄소 원자를 보유하는 메틸렌 사슬, 1~20개의 페닐을 보유하는 페닐렌 사슬, 1~20개의 티오펜렌을 보유하는 티오펜렌 사슬, 1~20개의 페닐 비닐렌을 보유하는 페닐렌 비닐렌 사슬, 분지형 탄화수소 사슬, 1~20개의 산화에틸렌을 보유하는 산화에틸렌 사슬, 1~20개의 비닐 카르바졸 단위를 보유하는 올리고(비닐 카르바졸) 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

B는 2개의 부착점을 보유하며;

C는 1개의 부착점을 보유하는 것인 방법.

청구항 54

제48항에 있어서, C는 단편 B에 연결되는 부착점이 1개인 분자 단편인 방법.

청구항 55

제54항에 있어서, C는 -H, 아릴기, N-카르바조일, α-플루오레닐, -SiOR₃, -SiCl₃, 염료, 공여체-수용체 염료, 광환원성 염료, 다광자 흡수 발색단, 메틸렌 블루, 올리고뉴클레오타이드 사슬 및 펩티드 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 56

제54항에 있어서, C는 카르바졸, 비스-스티릴벤젠, 시아닌 및 티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 57

제54항에 있어서, 상기 리간드 A-B-C는 옥탄티올, 도데칸티올, 헵탄티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)옥탄-1-티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)도데칸-1-티올, 3-메르캅토프로피온산, 비스[2-(디메틸아미노)에틸]-2-메르캅토펜타디오에이트, 3{2,5-비스[(E)-2-(4-포르밀-(페닐)에테닐]페녹시}프로필-4-(1,2-디티올란-3-일)부타노에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 58

제47항에 있어서, 상기 금속 염은 AgBr인 방법.

청구항 59

제47항에 있어서, 상기 염료는 다광자 흡수 염료인 방법.

청구항 60

금속 나노입자, 금속 염, 염료 및 중합체 매트릭스로 필름을 형성하는 단계; 및

상기 필름을 복사선에 노출시켜 전도성 금속 패턴을 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 61

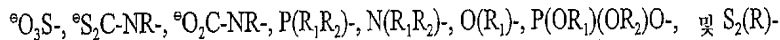
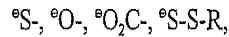
제60항에 있어서, 상기 나노입자는 식 A-B-C의 리간드의 혼합물을 보유하는 은 나노입자인 방법.

청구항 62

제61항에 있어서, A는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 고립 전자쌍을 갖는 1 이상의 원자를 보유하는 분자 또는 이온 단편이거나, 또는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 불포화 분자 또는 이온 단편이고, 단편을 B에 연결시키는 부착점을 포함하는 것인 방법.

청구항 63

제61항에 있어서, A 및 C는 각각 독립적으로 다음으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 A 및 C는 각각 독립적으로 1개의 B에 대한 부착점을 보유하는 것인 방법.



[여기서, R, R₁ 및 R₂는 독립적으로 -H, 1~50개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬, 페닐기, 페닐기 이외의 아릴기, 및 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있음]

청구항 64

제61항에 있어서, B는 2개의 부착점을 보유하는 유기 단편이며, 상기 부착점 중 하나는 A부에 연결시키기 위한 것이고 다른 하나는 C부에 연결시키기 위한 것인 방법.

청구항 65

제61항에 있어서, B는 단일 결합인 방법.

청구항 66

제61항에 있어서, B 및 C는 각각 독립적으로 1~50개의 탄소 원자를 보유하는 메틸렌 사슬, 1~20개의 페닐을 보유하는 페닐렌 사슬, 1~20개의 티오펜일렌을 보유하는 티오펜일렌 사슬, 1~20개의 페닐 비닐렌을 보유하는 페닐렌 비닐렌 사슬, 분지형 탄화수소 사슬, 1~20개의 산화에틸렌을 보유하는 산화에틸렌 사슬, 1~20개의 비닐 카르바졸 단위를 보유하는 올리고(비닐 카르바졸) 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

B는 2개의 부착점을 보유하며;

C는 1개의 부착점을 보유하는 것인 방법.

청구항 67

제61항에 있어서, C는 단편 B에 연결되는 부착점이 1개인 분자 단편인 방법.

청구항 68

제67항에 있어서, C는 -H, 아릴기, N-카르바조일, α-플루오레닐, -SiOR₃, -SiCl₃, 염료, 공여체-수용체 염료, 광환원성 염료, 다광자 흡수 발색단, 메틸렌 블루, 올리고뉴클레오타이드 사슬 및 펩티드 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 69

제67항에 있어서, C는 카르바졸, 비스-스티릴벤젠, 시아닌 및 티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 70

제67항에 있어서, 상기 리간드 A-B-C는 옥탄티올, 도데칸티올, 헵탄티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)옥탄-1-티올, 8-(9H-카르바졸-9-일)도데칸-1-티올, 3-메르캅토프로피온산, 비스[2-(디메틸아미노)에틸]-2-메르캅토펜타디오에이트, 3{2,5-비스[(E)-2-(4-포르밀-(페닐)에테닐)페녹시}프로필-4-(1,2-디티올란-3-일)부타노에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 71

제60항에 있어서, 상기 금속 염은 AgBr인 방법.

청구항 72

제60항에 있어서, 상기 염료는 다광자 흡수 염료인 방법.

청구항 73

제72항에 있어서, 2광자 횡단면은 $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 광자}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 을 초과하는 것인 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 금속 나노입자를 함유하는 물질을 사용하고 이를 복사선에 노출시킴으로써 금속 모양(metal feature) 패턴을 형성하는 것에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 현재 사용되고 있는 금속 패턴의 미세 제작 기법은 다음과 같은 요소들을 포함한다.
- <3> 1) 용착 또는 에칭에 의하여 금속의 패턴을 결정하는 마스크의 사용[Shacham-Diamond, Y., Inberg, A., Sverdlov, Y. & Croitoru, N., Electroless silver and silver with tungsten thin films for microelectronics and microelectromechanical system applications, Journal of the Electrochemical Society, 147, 3345-3349(2000)] ;
- <4> 2) 패턴을 형성하기 위한 금속 필름의 레이저 삭마 ;
- <5> 3) 증기, 용액 또는 고체 전구체로부터의 금속의 열분해 용착을 기초로 하는 레이저 직접 기입(laser direct writing)[Auerbach, A., On Depositing Conductors From Solution With a Laser, Journal of the Electrochemical Society, 132, 130-132(1985) ; Auerbach, A., Optical-Recording By Reducing a Metal Salt Complexed to a Polymer Host, Applied Physics Letters, 45, 939, 941(1984) ; Auerbach, A., Copper Conductors By Reduction of Copper(I) Complex in a Host Polymer, Applied Physics Letters, 47, 669-671(1985) ; Auerbach, A., Method For Reducing Metal-Salts Complexed in a Polymer Host With a Laser, Journal of the Electrochemical Society, 132, 1437-1440(1985)] ; 및
- <6> 4) 은-할로겐화물계 사진 필름의 광 노출 및 현상후 무전해 도금 및 전기 화학적 도금[Madou, M. & Florkey, J., From batch to continuous manufacturing of microbiomedical devices, Chemical Reviews 100, 2679-2691(2000) ; M.Madou., Fundamentals of Microfabrication(CRC Press, Boca Raton, 1997) ; Madou, M., Otagawa, T., Tierney, M.J., Joseph, J. & Oh, S.J., Multilayer Ionic Devices Fabricated By Thin-Film and Thick-Film Technologies, Solid State Ionics, 53-6, 47-57(1992)].
- <7> 현재 사용되고 있는 방법들은 예를 들어 다음의 문헌들에 기술되어 있다.
- <8> Southward, R. E. et al., Synthesis of surface-metallized polymeric films by in situ reduction of (4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato) silver (I) in a polyimide matrix, Journal of Materials Research, 14,2897-2904 (1999);
- <9> Southward, R. E. & Thompson, D. W. Inverse CVD, A novel synthetic approach to metallized polymeric films. Advanced Materials, 11,1043-1047 (1999);

- <10> Gu, S., Atanasova, P., Hampden-Smith, M. J. & Kodas, T. T., Chemical vapor deposition of copper-cobalt binary films. *Thin Solid Films*, 340,45-52 (1999);
- <11> Jain, S., Gu, S., Hampden-Smith, M. & Kodas, T. T., Synthesis of composite films. *Chemical Vapor Deposition*, 4,253-257 (1998);
- <12> Gu, S., Yao, X. B., Hampden-Smith, M. J. & Kodas, T. T., Reactions of Cu (hfac) (2) and Co-2 (CO) (8) during chemical vapor deposition of copper-cobalt films. *Chemistry of Materials*, 10,2145-2151 (1998);
- <13> Calvert, P. & Rieke, P., Biomimetic mineralization in and on polymers. *Chemistry of Materials*, 8,1715-1727 (1996);
- <14> Hampden-Smith, M. J. & Kodas, T. T., Chemical-Vapor-Deposition of Metals. 2. Overview of Selective CVD of Metals. *Chemical Vapor Deposition*, 1,39-48 (1995);
- <15> Hampden-Smith, M. J. & Kodas, T. T., Chemical-Vapor-Deposition of Metals. 1. an Overview of CVD Processes. *Chemical Vapor Deposition*, 1,8-23 (1995);
- <16> Xu, C. Y., Hampden-Smith, M. J. & Kodas, T. T., Aerosol-Assisted Chemical-Vapor Deposition (AACVD) of Binary Alloy (Ag(x)Pd(1)-X, Cu(x)Pd(1)-X, Ag(x)Cu(1)-X) Films and Studies of Their Compositional Variation. *Chemistry of Materials*, 7,1539-1546 (1995); 및
- <17> Naik, M. B., Gill, W. N., Wentorf, R. H. & Reeves, R. R., CVD of Copper Using Copper (I) and Copper (II) Beta-Diketonates. *Thin Solid Films*, 262,60-66 (1995).
- <18> 상기 기술된 방법들은 2차원 패턴의 직접적인 형성에 한정되는 것이며, 3차원 패턴은 다층 또는 다단계 방법을 사용하여 형성되어야 한다. 금속 라인의 레이저 직접 기입은 1차원 또는 2차원 패턴의 단일 단계 미세 제작을 가능하게 하지만, 이는 주로 레이저 에너지를 흡수함으로써 인하여 얻어지는 고온에서의 금속 전구체의 열 분해와 관련되어 있다. 레이저 기입에 의한 금속 라인 형성 방법 및 3차원 금속 패턴의 직접 기입 방법에 있어서는 상온에서의 방법을 사용하는 것이 매우 유리하다.
- <19> Swainson 등의 특허[U.S. 4,466,080 ; U.S. 4,333,165 ; U.S. 4,238,840 ; 및 U.S. 4,288,861]에는 용액중 은 광환원제로서 통상의 염료 예컨대, 메틸렌-블루 등을 사용하는 은의 광환원에 관하여 기재되어 있다. 이러한 은 이온 및 염료 용액의 광학적 여기 후의 표면의 은 코팅에 관하여 기재되어 있다. 시스템의 기본 성분으로서의 "특정 환원제/킬레이트화제 예컨대, α -페난트롤린"의 존재에 관하여도 기재되어 있다. Swainson은 또한 다음의 유사한 방법에 의하여는 고체 매트릭스내에 연속적 금속 상을 기입할 수 없다고 기술하고 있다. 사실, 금속 광환원이 기재된 문단의 서문에서는 종래에 일반적으로 바람직하게 사용되었던 안정화된 또는 고체 매체는 어느 정도 이상의 복잡성을 갖는 재료로 제품을 생산하는 데에는 적당하지 않다고 기술하고 있다. 따라서, 상기 특허의 실시예에서는 Swainson에 따르면, 특허가 제품의 복잡성을 증가시킬 수 있는 기상 및 액상인 물리적 상태의 재료를 사용하였다. 고체 상태에서는, 본 발명자들은 Swainson 방법이 연속적 금속을 형성시키지 않는다는 것을 발견하였다.
- <20> Whitesides 등은 다음의 논문에서 전도성 금속 모양의 다단계 제조 방법에 관하여 기술하였다. Deng T., Arias, F., Ismagilov, R.F., Kenis, P.J.A. & Whitesides, G.M., Fabrication of metallic microstructures using exposed, developed silver halide-based photographic film, *Analytical Chemistry*, 72, 645-651(2000) ; 및 U.S. 5,951,881. Whitesides 등에 의하여 기술된 시스템 및 본 발명의 시스템 사이의 주요 차이점은 그것들이 젤라틴중에서 광화학적으로 금속 나노입자를 생성한후, 은 결정상에 은을 무전해 용착시켜, 이것을 전개(develope)함으로써[Braun, E., Eichen, Y., Sivan, U. & Ben-Yoseph, G., DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire, *Nature*, 391, 775-778(1998)], 연속적 금속 구조를 형성한다는 점이다. 뿐만 아니라, 실제의 3D 패턴을 얻기 위하여는 디바이스의 다단계 제작을 수행하여야 한다. Whitesides 등에 의하여 기술된 라인의 가장 작은 치수(30 μm)는 본 발명에 의하여 얻어지는 라인의 치수보다 더 크다.
- <21> Reetz 등은 논문 및 발명의 명칭이 "Lithographic process using soluble or stabilized metal or bimetal clusters for production of nanostructures on surfaces"인 특허 문헌에서, 계면 활성제 안정화 금속 나노입자로부터의 연속적 금속 모양의 전자 빔 조사를 통한 모양 제작에 관하여 기술하였다[Reetz M.T., Winter, M., Dumpich, G., Lohau, J. & Friedrichowski, S. Fabrication of metallic and bimetallic nanostructures by electron beam induced metallization of surfactant stabilized Pd and Pd/Pt clusters, *Journal of the*

American Chemical Society 119, 4539-4540(1997) ; Dumpich, G.Lohau, J.,Wassermann, E.F., Winter, M.& Reetz, M.T., Trends and New Applications of Thin Films 413-415(Transtec Publications Ltd., Zurich-Uetikon, 1998]. Bedson등은 알킬티올 캐핑된 금 나노입자인, 표면 안정화된 금 클러스터로부터 유래된 금속 나노구조의 전자 빔 기입에 관하여 기술하였다[Bedson T.R., Nellist P.D., Palmer R.E., Wilcoxon J.P.Direct Electron Beam Writing of Nanostructures Using Passivated Gold Clusters, Microelectronic Engineering 53, 187-190(2000)].

- <22> 기술한 사항들과 본 발명과의 차이점은 다음과 같다.
- <23> 1) Reetz 등과 Bedson 등의 방법은 여기에 따른 금속 원자의 생성을 기초로 한 나노입자의 성장보다는 나노입자의 용합을 이용한다는 점 ;
- <24> 2) 상기 방법의 출발 물질은 안정화된 나노입자들로만 이루어져 있는 반면에, 본 발명은 안정화된 나노입자들이 성분들중 하나에 불과한 복합물을 사용하는 것에 관한 것이라는 점 ;
- <25> 3) 상기 방법의 조사 방법은 전자 빔 조사만을 사용한 방법인 반면에, 본 발명은 적당한 환원제를 사용할 경우 본 발명의 복합물은 다양한 자극성 복사선에 대하여 우수한 전구체가 될 수 있고 전자빔은 그중 한가지 수단에 불과하다는 점 ; 및
- <26> 4) 상기 방법의 나노입자들은 안정화된 용매화 특성만을 제공하는, 리간드로 코팅된 반면에, 본 발명의 금속의 전자 빔 패터닝용 조성물은, 나노입자상에서 리간드에 공유적으로 부착되어 결합될 수 있는, 나노입자, 금속 염 및 여기된 염료 환원제를 주성분으로 하는 복합물이라는 점.
- <27> 강력한 다광자 흡수 특성을 갖는 염료의 조성물 및 여기 방법에 관하여는 문헌[Marder 및 Perry, 미국 특허 제 6,267,913호 "Two-Photon or Higher-Order Absorbing Optical Materials and Methods of Use"]에 기술되어 있다.
- <28> 은 입자의 광생성을 포함하는 반응성 화학종의 다광자 생성용 몇몇 조성물 및 방법들은 특허 출원 [B.H.Cumpston, M.Lipson, S.R.Marder, J.W.Perry "Two-Photon or higher order absorbing optical materials for generation of reactive species", 미국 특허 출원 제60/082,128호]에 개시되어 있다. 미국 특허 출원 제 60/082,128호에는 선행 출원에서 전구체로서 금속 나노입자를 사용하는 것에 관하여는 언급되어 있지 않다는 점에서 본 발명과 상이한 방법이 교시되어 있다.
- <29> **발명의 개요**
- <30> 본 발명의 목적은 1) 단일 공정 단계에서 금속의 1차원, 2차원 또는 3차원 미세 구조의 직접 제작 방법, 및 2) 역시 단일 공정 단계에서 1차원 또는 2차원 패턴으로 나노미터 치수의 금속 패턴의 제작 방법을 제공한다. 특히 본 발명의 목적은 레이저 기입에 의한 금속 라인을 형성하는 저온 방법 및 3차원 패턴을 직접 기입하는 저온 방법을 제공하는 것이다.
- <31> 이러한 목적 및 다른 목적은 다음의 단계를 포함하는 전-핵형성된(pre-nucleated) 금속 나노입자의 성장 방법을 포함하는 본 발명의 제1 구체예에 의하여 달성되었다.
- <32> 상기 전-핵형성된 금속 나노입자를 복합물로서 제공하는 단계 ;
- <33> 복사선에 노출시킴으로써 금속 이온을 환원시켜 금속 원자를 생성하는 단계 ;
- <34> 상기 금속 원자를 상기 전-핵형성된 금속 나노입자와 반응시킴으로써, 금속 나노입자를 성장시키는 단계.
- <35> 본 발명의 다른 구체예는 다음의 단계들을 포함하는 전-행형성된 금속 나노입자의 성장 방법을 포함한다.
- <36> 상기 전-핵형성된 금속 나노입자, 금속 염, 염료 및 중합체 매트릭스로부터 필름을 형성하는 단계 ;
- <37> 복사선에 노출시킴으로써 상기 금속 염의 금속 이온을 환원시켜 금속 원자를 생성하는 단계 ;
- <38> 상기 금속 원자를 상기 전-핵형성 금속 나노입자와 반응시킴으로써, 금속 나노입자를 성장시키는 단계.
- <39> 본 발명의 또 다른 구체예는 다음의 성분들을 포함하는 금속 나노입자 함유 조성물을 포함한다.
- <40> 리간드 코팅된 금속 나노입자 ;
- <41> 염료 ;

- <42> 금속 염 ; 및
- <43> 선택적으로 희생 공여체(sacrificial donor).
- <44> 본 발명의 다른 구체에는 다음의 성분들을 포함하는 금속 나노입자 함유 조성물을 포함한다.
- <45> 리간드 코팅된 금속 나노입자 ;
- <46> 염료 ;
- <47> 금속 염 ; 및
- <48> 매트릭스.
- <49> 본 발명의 또 다른 구체에는 다음의 단계들을 포함하는 방법을 포함한다.
- <50> 상기 금속 나노입자를 함유하는 조성물중 어느 하나를 조사하여, 상기 나노입자를 성장시키는 단계 ; 및
- <51> 연속 또는 반연속적 금속 상을 형성하는 단계.
- <52> 본 발명은 추가로 다음의 단계들을 포함하는 방법을 포함한다.
- <53> 금속 나노입자, 금속 염, 염료 및 중합체 매트릭스로 필름을 형성하는 단계 ; 및
- <54> 상기 필름을 복사선에 노출시킴으로써, 전도성 금속의 패턴을 형성시키는 단계.

발명의 상세한 설명

- <79> 본 발명은 금속 나노입자 함유 필름과 복사선 노출을 이용하여 그러한 입자들의 성장 및 용합을 촉진시켜 연속 전도 금속 패턴을 형성하는 것에 관한 것이다. 본 방법에서, 1, 2 또는 3 차원 연속 전도성 금속 와이어 또는 기타 패턴들이 형성될 수 있다.
- <80> 3차원적으로 그리고 마이크로로부터 나노미터까지의 고해상도로 금속에 직접 패턴을 형성시키기 위한, 본 발명의 신규 금속 나노입자 시스템 및 노출 방법에 관하여는 공개되어 있지 않다. 임의의 나노입자를 함유하는 조성물을 여기시켜 이 입자들을 성장시킴으로써, 최종적으로는 연속적(또는 반연속적) 금속 상을 형성시키게 된다. 패턴 형성 여기에 의하여 해당하는 금속 패턴을 형성시킨다. 2가지 유형의 조성물을 기초로 하고, 자유 공간 광 노출, 근계(near-field) 광 노출 또는 이온화 복사선 예컨대, 주사 프로브 현미경의 전도성 팁으로부터 유래하는 전자에의 노출을 포함하는 방법이 본원에 기술되어 있다.
- <81> 본 발명의 방법에서, 상이한 소스로부터 유래하는 복사선은 상이한 해상도를 나타낸다. 예를 들어, 블루 레이저 및 1 광자 여기를 사용하면 크기가 300 nm이하인 모양을 얻을 수 있다. 크기가 100 nm이하, 바람직하게는 50 nm이하인 모양은 근계 광 소스를 사용하여 형성할 수 있다. 2 광자 여기가 사용되면, 모양의 크기는 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm일 수 있다. 전자 빔은 10~300 nm의 해상도를 얻을 수 있게 한다. 집속된 이온 빔은 모양의 크기를 5~10 nm로 형성할 수 있다. 가장 작은 모양의 크기는 5 nm 이하로서 주사 프로브 현미경 팁을 사용하여 형성할 수 있다.
- <82> 본 발명의 방법에 사용된 나노입자들은 주로 유기 리간드로 코팅된다. 리간드란, 금속 원자 또는 이온에 결합할 수 있는 고립 전자쌍을 갖는 1 이상의 원자를 보유하는 임의의 분자 또는 이온을 말한다. 리간드란, 금속 원자 또는 이온에 결합할 수 있는 불포화 분자 또는 이온을 의미하기도 한다. 불포화 분자 또는 이온은 1 이상의 π 결합을 보유하며, 이 π 결합은 인접 원자상의 p-원자 오비탈이 나란히 중첩되어 형성된 결합이다. 은, 금 또는 구리 나노입자에 대한 유기 리간드의 하나의 예로서는 n-알킬티올 리간드가 있는데, 이는 바람직하게는 길이가 C₄~30인 알킬 사슬을 보유한다. 상기 나노입자를 코팅하면 이 나노입자는 통상의 유기 용매중에서 가용성이 되어 용액 가공 기법에 의하여 가공이 가능하다. 상기 코팅은 또한 입자내 금속 코어의 응집 및/또는 회합에 있어서 나노입자를 안정화시킨다. 본 명세서 전반에 걸쳐, 리간드 코팅된 나노입자란 용어는 이러한 안정화된 입자들을 의미하는 것으로 사용된다. 또한, 본 발명에 의하면, 2 이상의 상이한 유형의 리간드 예컨대, 상이한 길이의 2 개의 알킬티올 리간드를 보유하는 나노입자는, 상호 디지털화된(inter-digitated) 리간드와 응집체를 형성하는 것으로 공지된 한가지 유형의 알킬티올 리간드로 코팅된 나노입자에 비하여, 유기 용매 및 중합체 매트릭스 예컨대, 폴리(비닐 카르바졸)중 용해도가 증가하며 리간드의 상호 디지털화(inter-digitation)에 의한 응집체 형성 성향이 감소한다. 문헌[Voicu, R.,Badia, A.,Morin, F.,Lennox, R.B. & Ellis, T.H., Thermal behavior of a self-assembled silver n-dodecanethiolate layered material monitored by DSC, PTIR and C-13 NMR

spectroscopy, Chemistry of Materials, 12, 2646-2652(2000) ; Sandhyarani, N., Pradeep, T., Chakrabarti, J., Yousef, M. & Sahu, H.K., Distinct liquid phase in metal-cluster superlattice solids, Physical Review B, 62, 8739-8742(2000) ; Sandhyarani, N. & Pradeep, T., Crystalline solids of alloy clusters, Chemistry of Materials, 12, 1755-1761(2000) ; Badia, A. 등, Self-assembled monolayers on gold nanoparticles, Chemistry-a European Journal, 2, 359-363(1996)] 참조. 응집체 형성의 감소가 단일 유형의 알킬티올 리간드를 보유하는 나노입자를 포함하는 복합물에 비하여 광 산란 특성을 더욱 불량하게 만드므로, 입자의 농도가 더욱 높을 수 있고 복합물의 광학적 특질이 더욱 개선될 수 있기 때문에 금속 나노입자/중합체 복합물을 제조하기 위하여 2 이상의 유형의 리간드를 갖는 나노입자를 사용하는 것은 유리하다. 리간드 코팅된 나노입자는 도판트로서 유기 필름으로 용이하게 스핀 코팅되거나, 주조 또는 삽입될 수 있거나, 또는 졸-겔 화학에 의하여 제조된 무기 유리로 확산시킬 수 있다. 본원에는 2개의 균의 조성물에 관하여 기술되어 있다. 이 조성물 균은 매트릭스의 성질이 상이하다.

- <83> I 균은 리간드 코팅된 나노입자 자체가 매트릭스인 조성물이다.
- <84> II 균은 중합체, 유리 또는 점성이 큰 액체가 매트릭스이고, 나노입자가 도판트인 조성물이다.
- <85> 금속 이온 예컨대, 은 이온(Ag⁺)의 적당한 염료 분자에 의한 광화학적 환원은 Ag⁰ 원자를 형성하고, 나노미터 크기의 작은 Ag⁰ 입자의 핵을 형성시킨다. 그러나, 광화학적으로 연속적, 전도성 금속 패턴을 기입하려는 과거 시도에 있어서의 중요한 문제점은 전구체 물질중 금속 이온 공급에 제한이 따른다는 점과 핵형성 중심을 제공하는 데에 필요한 고도의 여기는 연속적 금속의 성장을 꽤 어렵게 만든다는 점이다. 형성된 입자는 통상적으로 내부 결합되어 있지 않아 전도 경로를 형성하지 않는다. 이러한 유형의 생성물을 사용할 경우, 상기 입자를 "전개(develop)"하여 전도 라인을 형성하도록 하는 추가의 습식 화학 공정 단계를 수행하여야 한다. 그러나, 본 발명에 의하면, 리간드 코팅된 은 나노입자들을 전구체 물질에 혼입하면, 금속 성장을 위한 초기의 핵형성 위치 및 금속의 일부 출발 부피 비율을 제공함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있다. 충분히 성장하면, 나노입자상 리간드가 표면을 차지하는 비율은 입자가 다른 이웃하는 성장 입자들과 융합되어 더욱 큰 금속 상을 형성하는 것을 방지하기에 불충분하게 된다. 상기 리간드의 나노입자상 표면 차지 비율은 입자가 다른 이웃하는 성장 입자와 융합되어 더욱 큰 금속 상을 형성하는 것을 방지하기에 불충분하게 된다. 그러므로, 충분히 성장하면, 나노입자들은 고도로 내부결합되어 전도성이 우수한 경로를 형성하게 된다. 본원에 기술된 방법은 저온 예컨대, 상온(실온)(21°C)에서, 직접적이고 간단한, 전도성 금속의 미세구조의 광화학적 제작을 가능하게 만든다.
- <86> 본 발명에 의한 방법에 효과적인 조성물의 한가지 유형은 a) 금속 나노입자, b) 금속 염 및 c) 금속 이온의 여기 상태 환원이 가능하고 적당한 광 흡수 특성을 보유하는 염료와, d) 중합체 호스트 재료(host material)를 함유하는 복합물을 포함한다. 상기 복합물의 조성에 대한 다수의 변형예들은 다음의 요소들을 포함한다 : 1) 금속 나노입자의 유형, 2) 금속 이온의 유형, 3) 금속 염의 짝이온, 4) 염료의 구조, 5) 중합체 호스트가 사용되었는지의 여부 및 6) 사용된 중합체 호스트의 유형. 염료란 용어는 300 nm~1.5 μm 범위의 파장을 갖는 광자를 흡수하는 분자 또는 이온을 의미한다. 조성물에 따라서, 투광성이 우수하고 두께가 두꺼운(수백 마이크로미터 이하, 바람직하게는 500 μm 이하, 더욱 바람직하게는 700 μm 이하 및 가장 바람직하게는 900 μm 이하) 금속 나노입자/중합체 나노-복합물이 제조될 수 있다. 본 발명에 의한 방법에서, 이러한 복합물은 패턴화된 방식으로 복사광 또는 이온화 복사 빔에, 마스크 또는 고도로 한정된 복사빔을 적당히 주사하여 노출시킴으로써 전도성 금속의 패턴을 형성할 수 있다.
- <87> 본 발명에 의하면, 2 광자 흡수 횡단면이 $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 광자}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 이상이며 금속 이온의 여기 상태 환원이 가능한 염료 분자가 혼입된 조성물은 전도성 금속의 3차원 패턴을 형성하는데에 사용될 수 있다. 2 광자 흡수 횡단면이 큰 염료 분자의 예는 미국 특허 제6,267,913호(본원에 참고 문헌으로 인용됨)에 개시되어 있다. 본 발명의 구체예에서, 염료의 2 광자 흡수 밴드에 맞춘 고집속 고강도의 레이저 빔이 금속의 광활성화 성장을 소부피로 국소화하는데에 사용된다. 고 3D 공간 해상도를 이루는 능력은 2 광자의 동시 흡수 확률은 입사 레이저 광의 강도에 따라서 2차 함수적으로 달라진다는 사실에서 유래되는 것이다. 고집속 빔이 사용되면, 강도는 초점에서 가장 크고, 레일리(Rayleigh) 길이보다 큰 거리에 대하여, 초점면으로부터의 거리(z)에 따라서 2차 함수적으로 감소한다. 그러므로, 분자가 여기되는 속도는 초점면으로부터의 거리에 따라서 매우 급속하게 감소(z^{-4})하고, 여기는 초점 주위의 소부피에 한정된다(λ^3 , 여기서 λ 는 입사 빔의 파장임). 샘플 또는 집속된 빔은 주사될 수 있으며, 이때 빔의 강도를 조절하여 노출에 따른 3차원 패턴을 도해(map out)함으로써 연속적인 금속을 포함하는 3D 구조를 형성할 수 있다.

- <88> 바람직한 구체예에서, (리간드 코팅된) Ag 나노입자는 AgBF₄ 염 및 폴리비닐카르바졸중 전자 결핍 2 광자 흡수 염료와 결합하여 복합물을 형성한다. 금속 패턴을 기입하기 위하여 복사선에 노출시키는 경우를 예로 들면, 730 nm 파장에서 100 fs 레이저 펄스는 필름에 집속되어 노출 지점에 반사성 및 전도성 Ag 금속을 형성한다. 레이저 파장 범위는 1 광자 여기에 대하여 157 nm ~ 1.5 μm인 것이 바람직하고 2 광자 여기에 대하여는 300 nm ~ 3.0 μm인 것이 바람직하다. 레이저의 펄스폭은 2 광자 여기에 대하여 ≤1 μs ~ 10 fs인 것이 바람직하다. Ag 금속의 임의의 패턴은 필름중 초점을 이동시킴으로써 기입될 수 있다. 금속 라인의 미세치수 라인, 직사각형 및 다양한 3D 패턴의 기입은 이 방법에 의하여 수행될 수 있다. 복사선에의 노출 단계에 있어서 다양한 변형이 가능하며, 이러한 변형은 재료 특성의 복사선 유도 변화 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 전자빔, 주사 프로브 팁을 통한 전류, 집속된 이온빔, γ-복사선, x-선, UV-선, VUV-선, 중성자빔 및 중성 원자빔이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다.
- <89> 금속 나노입자의 형성 및 성장
- <90> 알킬티올레이트 코팅된 금속 나노입자의 형성은 이하 Ag에 대하여 예시된 바와 같이 제1 단계로서 층이 형성된 화학양론적 화합물의 형성을 포함하는 핵형성- 성장 기작 및 성장을 포함하는 제2 단계에 의하여 진행된다는 것이 공지되어 있다[Hostetler, M.J. 등, Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm ; Core and monolayer properties as a function of core size, Langmuir, 14, 17-30(1988)].
- <91> $nAg^+ + nRSH \rightarrow (AgSR)_n + H^+$
- <92> 제2 단계는 Ag 0 원자의 존재로 인하여 수행될 수 있거나,
- <93> $(AgSR)_n + mAg^0 \rightarrow Ag_n(SR)_m$
- <94> 단, $n' = n + m$
- <95> 또는
- <96> 층이 형성된 화합물 자체의 금속 이온을 환원시키는 제제의 존재로 인하여 수행될 수 있다.
- <97> $(AgSR)_n \rightarrow Ag_n(SR)_m + m'RSSR$
- <98> 단, $2m' = n - m$
- <99> 일단 생성되면, 이러한 나노입자들은 표준적인 방법에 의하여 가공 가능한 가용성 물질이다. 특히, 이 입자의 유기 용매중에서의 용해성은 나노입자를 포함하는 필름 또는 나노입자가 혼입된 고체 매트릭스가 생성될 수 있다는 사실을 기초로 하는 다양한 가공 기법을 수행 가능하게 한다. 본 발명자들은 이러한 나노입자 필름 또는 복합물을 사용하면, 나노입자가 성장함에 따라서 이 입자들의 크기가 증가하여 다른 나노입자들과 접촉하여 융합된다는 사실을 교시한다. 이 과정이 충분한 정도로 진행된다면, 연속적인 금속 모양(단일 또는 다결정질)이 형성된다.
- <100> 본 발명의 하나의 중요한 기여도는 고체 상태의 전-핵형성된 금속 나노입자를 성장시킬 수 있는 재료 및 노출 조건을 교시하는 것이다. 전-핵형성된 금속 나노입자란 용어는, 이전의 합성 공정에서 핵형성되어 성장한 금속 나노입자를 의미하는 것이다. 이러한 조건들은 나노입자를 연속적 금속 모양으로 붕괴되는 시점까지 성장시킬 수 있다.
- <101> 금속 원자(산화수 = 0)를 그의 이온으로부터 생성하는 방법이 서로 다른 몇가지 성장 방법이 개시되어 있다.
- <102> 첫번째 경우(경우 1)는 전자빔을 사용하는 금속 이온으로부터의 금속 원자의 생성 방법을 이용한다. 전자빔은 이온을 직접적으로 환원시키거나, 추후에 금속 이온을 환원시키는 라디칼 음이온을 생성시키거나 또는 분자를 이온화시키면 그 전자가 금속 이온을 환원시킬 수 있다.
- <103> 상기 경우 1의 장점은 금속 라인의 해상도가 다양하게 얻어질 수 있다는 것인데, 즉 수 마이크론(마스크 및 거대 전자빔 사용)으로부터 수 나노미터(예를 들어, 전도성 주사 프로브 현미경 팁 사용)까지의 범위일 수 있다. 도 1은 경우 1의 성장 과정의 개략도이다. 도면의 상부는 주사된 전자가 금속 이온을 환원시키는 것을 나타내는 것이고 ; 하부는 결과적으로 금속 이온을 환원시키는 라디칼 음이온을 생성시키는 것을 나타내는 것이다. 특히, 전도성 팁 원자력 현미경(현미경 팁이 탭핑 모드로 필름에 닿음)이 전자 소스로서 사용될 수 있다. 일단 전자 소스가 나노입자의 표면으로부터 수 나노미터 떨어진 범위 이내에 배치되면, 전자를 나노입자 필름에 주사하여

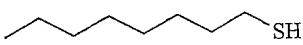
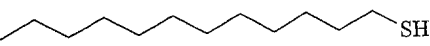
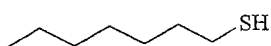
두께가 수 나노미터에 불과한 금속 라인을 형성한다.

- <104> 두번째 경우(경우 2)는 염료 분자에 의한 광 에너지(바람직하게는 레이저 빔) 흡수 및 흡수된 에너지의 열로의 전이에 의하여 유발되는 온도의 부분적 증가를 통해서 금속 이온이 산화수 0인 원자로 환원된다. 재료의 비선형 국소 가열을 위한 재료 및 방법은 미국 특허 제6,322,931호(본원에 참고 문헌으로 인용함)에 기술되어 있다.
- <105> 세번째 경우(경우 3)는 분자를 광여기시켜 여기 상태를 형성하고, 이로써 분자의 환원 전위를, 금속 이온은 환원시키되 바닥 상태로는 만들 수 없는 충분한 양만큼 증가시키는 것이다. 이 방법에서 대부분의 경우 염료는 산화되며 이를 재생하는데에는 희생 공여체가 필요하다. 도 2는 감작된 금속 이온 환원에 대한 에너지 수준을 개략적으로 나타내는 것이다. 제1 단계(블랙)에서, 전자는 염료의 최고 점유 분자 오비탈(HOMO) 수준으로부터 이의 여기 상태중 하나의 오비탈로 흥분된다. 이 수준으로부터 전자는 직접 금속 이온(레드)으로 가거나, 또는 처음에는 전자 운반 물질(블루)의 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)로 간 다음 금속 이온으로 간다. 결과적으로 전자는 희생 공여체의 HOMO로부터 염료의 HOMO로 이동하고(그린), 이로써 중성 염료를 재생할 수 있다. 이때 희생 공여체 및 전자 전달 물질은 필요하지 않다.
- <106> 이 경우에서 얻을 수 있는 모양 크기 해상도는 광 여기의 유형에 따라서 달라진다. 모양 크기의 하한선은 수 마이크로미터 수 있는데, 이는 1 광자(경우 3a) 조사에 있어서 회절 제한되어 있으며, 이는 한계치 효과(경우 3b)로 인하여 다광자 조사에 있어서 잠재적으로 보다 작고, 근계 조사(경우 3c)에 있어서는 수십 나노미터이다. 이 경우 한계값은 근계 소스 치수와 이의 필름에 대한 위치에 의하여 결정된다.
- <107> 도 3은 나노입자 복합물중 금속 모양의 기입 과정을 나타내는 것이다. 레드 큰은 레이저 빔을 나타내고 이의 말단부에 있는 보다 어두운 점은 빔의 초점을 나타내는 것이다. 회색 직사각형은 염료와 이에 포함된 염을 함유하는 복합재료 필름이고, 블루 원모양은 나노입자들을 나타낸다. 노출, 성장 및 회합됨에 따라서, 금속 패턴이 형성된다. 상부(a)에서, 금속 원자들은 빔 초점에 형성되며 이 원자들은 나노입자를 향하여 이동하기 시작하고, 이후 (b) 상기 나노입자는 성장하기 시작하며, 최종적으로 (c) 연속적 금속 모양이 형성된다. 이는 경우 2 및 경우 3의 방법에 대체적으로 적용된다.
- <108> **바람직한 구체예**
- <109> 이하의 섹션을 통하여 금속의 제작 방법을 예시하는 바람직한 실시예들을 기술할 것이다. 이 실시예들은 결코 배타적인 것은 아니며 당업자에게 다수의 다른 방법들이 본원에 개시된 본 발명의 기본 원리를 바탕으로 하여 수행될 수 있음이 명백할 것이다. 금속 모양을 형성하기 위해서는 2개의 상이한 조성물군이 사용될 수 있다. 제 1 군에서 금속 나노입자는 그 자체가 매트릭스로서 작용을 하며, 제2 군에서 금속 나노입자는 호스트 매트릭스중 도판트이다.
- <110> I 군
- <111> 제1 구체예에서, 재료는 다음의 성분들로 이루어져 있다.
- <112> i) 1 이상의 유형의 유기 리간드에 의하여 리간드 코팅된 금속 나노입자. 몇몇 경우에 있어서, 전술한 바와 같이 유기 리간드 혼합물을 사용하는 것이 유리하다. 더욱이, 이하 (ii)에 기술된 분자는 이 입자를 코팅하는 1 이상의 유형의 리간드에 부착될 수 있었다.
- <113> ii) 분자 오비탈 에너지 수준이 해당 금속 염의 광환원에 적당하거나 또는 선형 또는 비선형 광 흡수가 금속 염을 환원시키기에 충분한 열을 발생시킬 수 있는 분자(염료). 이 성분은 나노입자 매트릭스중에 용해되거나 또는 리간드의 일원으로서, 또는 유일한 리간드로서 나노입자에 공유 결합될 수 있다.
- <114> iii) 금속 염, 및
- <115> iv) 분자 오비탈 수준이 금속 이온의 광환원 또는 전자빔 노출시 생성되는, 상기 (ii)에 기술된 염료의 양이온을 환원시키는데에 적당한 에너지인, 분자인 희생 공여체. 이러한 방식으로, 원래의 염료는 재생되어 다시 금속의 환원제로서 작용할 수 있다. 성분은 호스트 매트릭스 구조의 일부일 수 있다. 몇몇 경우에서, 이 성분은 필요하지 않을 수 있다.
- <116> I 군 시스템의 각 성분에 대한 바람직한 농도(중량%, 조성물의 총량을 기준으로 함)는 다음과 같으며, 이는 총 100%가 되도록 선택될 수 있다 :
- <117> 성분 (i) : 55~100% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 및 95% ;

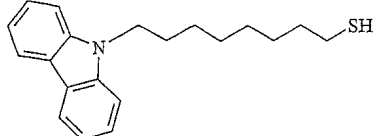
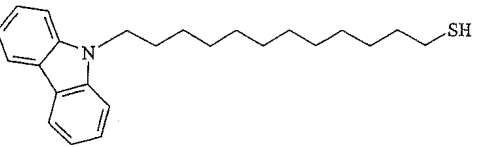
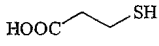
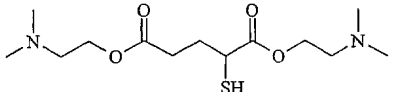
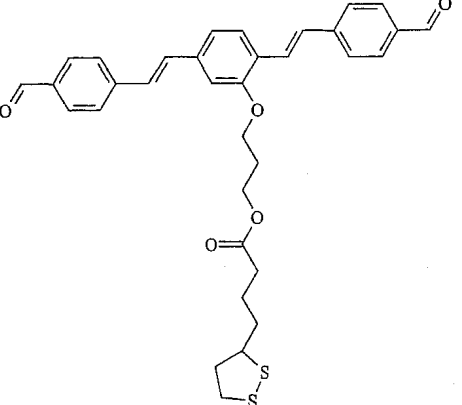
- <118> 성분 (ii) : 0~15% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 2, 4, 6, 8, 10, 12 및 14%(0은 나노입자가 그들의 외곽 껍질에 염료 종결 리간드를 보유하는 경우에 해당) ;
- <119> 성분 (iii) : 0~15% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 2, 4, 6, 8, 10, 12 및 14% ;
- <120> 성분 (iv) : 0~10% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 2, 4, 6 및 8%.
- <121> II군
- <122> 제2 구체예에서, 물질은 다른 성분들 i)~iv)가 분산 또는 용해되는 호스트 매트릭스로서 작용을 한다 :
- <123> v) 다른 모든 성분들이 용해되는 매트릭스.
- <124> 이 매트릭스는
- <125> a) 중합체 ;
- <126> b) 유리 ;
- <127> c) 고점성 액체 ;
- <128> d) 액정 재료 또는 중합체, 또는 중시 상(mesoscopic phase) ; 및
- <129> e) 다공성 결정질 또는 비결정질 고체
- <130> 일 수 있다.
- <131> 성분 (v)중 (a)의 경우, 추가 성분 (vi)을 첨가하는 것이 특히 유리한 경우도 있을 수 있다.
- <132> vi) 중합체의 유리 전이 온도를 낮추어, 그 물리적 특성이 더욱 도포하기에 적합하도록 만들 수 있는 가소제.
- <133> 두 경우 모두에 있어서, 조사 소스가 전자 빔인 경우 성분 (ii)는 필요하지 않다.
- <134> II군 시스템의 각 성분의 바람직한 농도(중량%, 조성물의 총 중량 기준)는 다음과 같으며, 이는 총 100%가 되도록 선택될 수 있다 :
- <135> 성분 (i) : 0.05~25% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 및 20% ;
- <136> 성분 (ii) : 0~15% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 2, 4, 6, 8, 10, 12 및 14%(0은 나노입자가 그들의 외곽 껍질에 염료 종결 리간드를 보유하는 경우, 또는 호스트 또는 가소제가 서브유닛으로서 적당한 염료를 보유하는 경우에 해당) ;
- <137> 성분 (iii) : 0~25% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 5, 10, 15 및 20% ;
- <138> 성분 (iv) : 0~60% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 10, 20, 30, 40 및 50% ;
- <139> 성분 (v) : 0.5~99.5% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 및 80% ; 및
- <140> 성분 (vi) : 0~70% 사이의 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 10, 20, 30, 40, 50 및 60%.
- <141> **성분에 대한 설명**
- <142> **성분 (i) : 금속 나노입자**
- <143> 성분 (i)의 바람직한 예로서는 다음의 것들이 있다 :
- <144> i 1) 유기 리간드로 코팅된 치수 1~200nm(직경)인 금속(예, 은, 금, 구리 및 이리듐) 나노입자[Kang, S. Y. & Kim, K., Comparative study of dodecanethiol-derivatized silver nanoparticles prepared in one-phase and two-phase systems. Langmuir, 14,226-230 (1998) ; Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Kiely, C., Synthesis and Reactions of Functionalized Gold Nanoparticles. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1655-1656 (1995); Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R., Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a 2-Phase Liquid-Liquid System. Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 801-802 (1994)] ;

- <145> i 2) 유기 리간드로 코팅된 금속 합금으로 이루어진 나노입자[Link, S., Burda, C., Wang, Z. L. & El-Sayed, M. A., Electron dynamics in gold and gold-silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron-phonon relaxation. Journal of Chemical Physics, 111,1255-1264 (1999); Link, S., Wang, Z. L. & El-Sayed, M. A., Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. Journal of Physical Chemistry B, 103,3529-3533 (1999)] ;
- <146> i 3) 코팅되지 않은 금속 나노입자(제2구체에)[Heilmann, A. & Kreibig, U., Optical properties of embedded metal nanoparticles at low temperatures. European Physical Journal-Applied Physics, 10,193-202 (2000)] ; 및
- <147> i 4) 코어가 반도체, 금속 산화물, 실리케이트, 중합체, 또는 생물중합체(biopolymer) 나노입자이고, 외곽 껍질이 유기 코팅되었거나 또는 코팅되지 않은 금속, 금속 부분인 금속 나노껍질(nanoshell)(제2구체에)[Wiggins, J., Carpenter, E. E. & O'Connor, C. J., Phenomenological magnetic modeling of Au : Fe: Au nano-onions. Journal of Applied Physics, 87,5651-5653 (2000); Carpenter, E. E. et al., Synthesis and magnetic properties of gold-iron-gold nanocomposites. Materials Science and Engineering a Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 286,81-86 (2000)].
- <148> 성분 i 1, i 2, i 3은 나노입자로 이루어진 것으로서 이 나노입자는 유기 리간드에 의하여 코팅될 수 있다. 이러한 리간드들은 본질적으로 다음의 A-B-C의 3개의 부로 이루어진 분자이다.
- <149> A 부는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 고립 전자쌍을 갖는 1 이상의 원자를 보유하는 분자 또는 이온 단편이거나, 또는 금속 나노입자 표면에 결합할 수 있는 불포화 분자 또는 이온 단편으로서, 이 단편을 B에 연결시키는 부착점을 포함한다. 몇몇 예들로서는 다음의 것들을 포함한다.
- °S-, °O-, °O₂C-, °S-S-R,
- <150> °O₃S-, °S₂C-NR-, °O₂C-NR-, P(R₁R₂)-, N(R₁R₂)-, O(R₁)-, P(OR₁)(OR₂)O-, 및 S₂(R)- [여기서, R, R₁ 및 R₂는 독립적으로 -H, 1~50개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬, 페닐 또는 다른 아릴 기, 및 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택됨]
- <151> B 부는 부착점이 2개로서, 이 부착점중 하나는 A 부에 연결시키고 다른 하나는 C 부에 연결시키는 유기 단편이다. 이 단편은 나노입자를 다른 나노입자와 융합하는 것에 대하여 안정화시키는 것을 보조하도록 나노입자 주위에 벌크를 제공하는데에 사용된다. B 부는 아무것도 아니거나(단일 결합) 또는 1~50개의 탄소 원자를 보유하는 메틸렌 사슬, 1~20개의 페닐을 보유하는 페닐렌 사슬, 1~20개의 티오펜을 보유하는 티오펜 사슬, 1~20개의 페닐 비닐렌을 보유하는 페닐렌 비닐렌 사슬, 부착점이 2개인 분지형 탄화수소 사슬, 1~20개의 산화에틸렌을 보유하는 산화에틸렌 사슬, 1~20개의 비닐 카르바졸 단위를 보유하고 사슬의 각 말단에 부착점을 보유하는 올리고(비닐 카르바졸) 사슬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- <152> C 부는 B 단편에 연결되는 부착점이 1개인 분자 단편이다. 이 군은 리간드 코팅된 나노입자의 외부에 특정 기능 예컨대, 매트릭스와의 혼화성, 광환원 특성, 2 광자 흡수 특성, 자가-조립 특성, 화학 부착 특성을 부여하는데에 사용될 수 있다. C 부는 -H, 페닐, 나프틸, 안트릴, 다른 아릴 기, N-카르바조일, α-플루오레닐, -SiOR₃-, -SiCl₃, A 부 단편으로서 가능한 것으로 기술된 임의의 기, 광환원 염료, 2 광자 흡수 발색단, 다광자 흡수 발색단 메틸렌 블루, 올리고뉴클레오티드 사슬, 펩티드 사슬, 또는 B 부 단편으로서 가능한 것으로 기술된, 부착점중 어느 하나가 수소로 치환된 임의의 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- <153> 본 발명의 바람직한 나노입자들은 2 이상의 유형의 리간드 혼합물을 보유할 수 있으며, 이는 각각 자체의 특징적인 기와 작용기를 보유한다.

<154> (i) 군에 사용된 리간드의 몇몇 구체예를 명확히 하기 위하여, 다음과 같이 예시하였다.

리간드 구조	리간드의 화학명	리간드 표지
	옥탄티올	I ₁
	도데칸티올	I ₂
	헵탄티올	I ₃

<155>

	8-(9H-카르바졸-9-일)옥탄-1-티올	I ₄
	8-(9H-카르바졸-9-일)도데칸-1-티올	I ₅
	3-메르캅토프로판산	I ₆
	비스[2-(디메틸아미노)에틸]2-메르캅토크소네이트	I ₇
	3-(2,5-비스[(E)-2-(4-포르밀-(페닐)에틸]페녹시)프로필-4-(1,2-디티올란-3-일)부타노에이트	I ₈

<156>

<157> 바람직한 금속 및 리간드 배합의 예는 다음과 같다 :

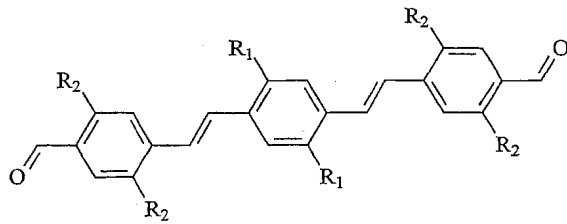
<158>	금속	리간드	명칭
<159>	은	I ₁	nAg1
<160>	은	I ₂	nAg2
<161>	은	I ₃	nAg3
<162>	은	I ₄	nAg4
<163>	은	I ₇	nAg5
<164>	은	I ₁ +I ₄	nAg6
<165>	은	I ₁ +I ₂	nAg7
<166>	은	I ₁ +I ₇ +I ₄	nAg8

<167>	은	$I_1+I_4+I_8$	nAg9
<168>	금	I_1	nAu1
<169>	금	I_2	nAu2
<170>	구리	I_1	nCu1
<171>	구리	I_1	nCu2

<172> 성분(iii) : 광환원성 염료

<173> 성분 (ii)의 바람직한 예로서는 다음의 것들이 있다 :

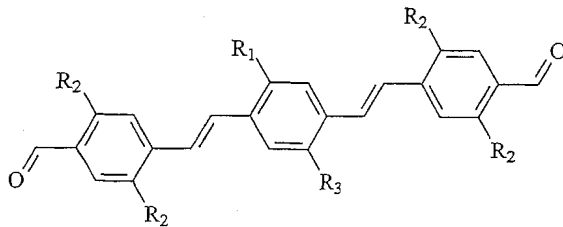
<174> 1 군 : 중심 대칭(centrosymmetric)성 비스(알데히드)-비스(스티릴)벤젠



$R_1=H$	$R_2=H$	1a
$R_1=OCH_3$	$R_2=H$	1b
$R_1=OCH_3$	$R_2=OCH_3$	1c
$R_1=OC_{12}H_{25}$	$R_2=H$	1d
$R_1=OC_{12}H_{25}$	$R_2=OCH_3$	1e

<175>

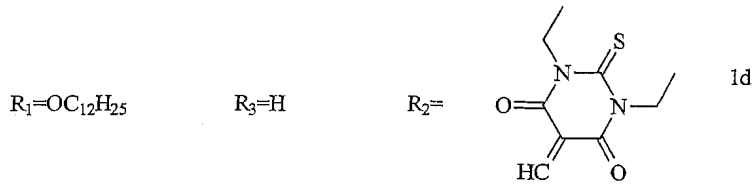
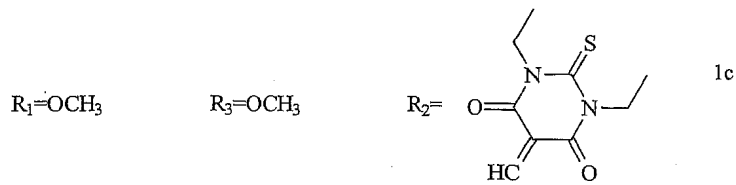
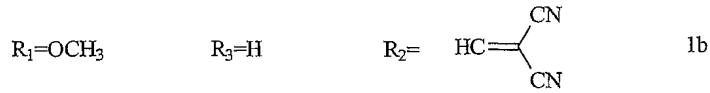
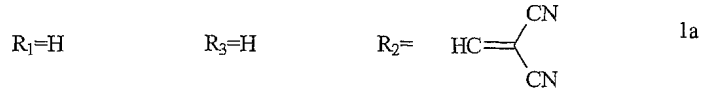
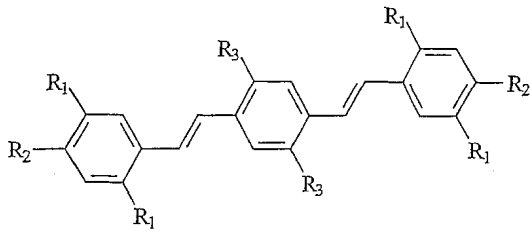
<176> 2 군 : 비-중심 대칭성 비스(알데히드)-비스(스티릴)벤젠



$R_1=H$	$R_2=H$	$R_3=H$	2a
$R_1=OCH_3$	$R_2=H$	$R_3=H$	2b
$R_1=OCH_3$	$R_2=OCH_3$	$R_3=H$	2c
$R_1=OC_{12}H_{25}$	$R_2=H$	$R_3=H$	2d
$R_1=OC_{12}H_{25}$	$R_2=OCH_3$	$R_3=H$	2e

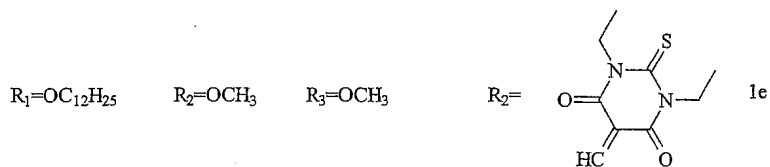
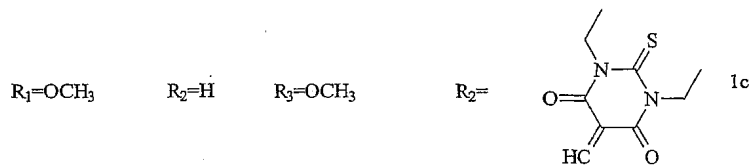
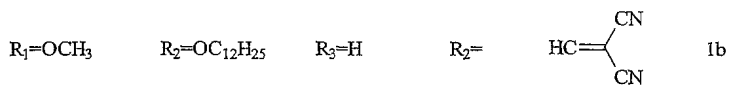
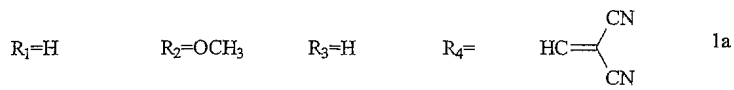
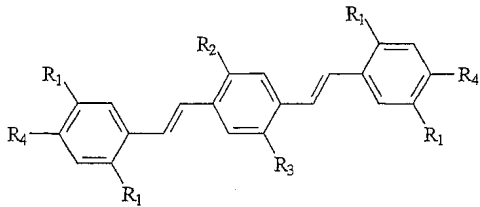
<177>

<178> 3 군 : 비스(스티릴)벤젠 말단 중심 대칭성 수용체



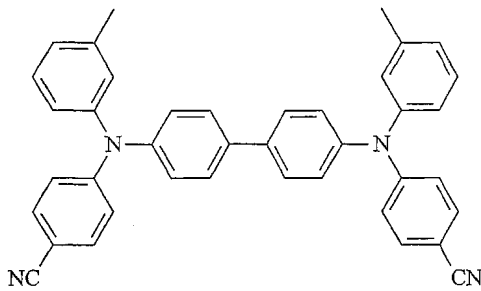
<179>

<180> 4 군 : 비스(스티릴)벤젠 말단 비-중심 대칭성 수용체



<181>

<182> 5 군 : 기타 염료



<183>

<184> 염료는 공여체-수용체 염료 예컨대, 미국 특허 제5,804,101호 ; 미국 특허 제6,090,332호 ; 미국 특허 제 5,670,090호 ; 미국 특허 제5,670,091호 및 미국 특허 제5,500,156호(본원에 참고문헌으로 인용됨)에 기술된 바와 같은 염료일 수 있다.

<185> 성분 (iii) : 금속 염

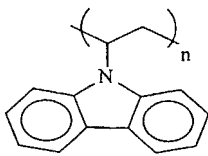
<186> 성분 (iii)의 바람직한 예로서는 은 테트라플루오로보레이트($AgBF_4$) ; 은 헥사플루오로안티모네이트($AgSbF_6$) ; 은 디에틸디티오카르바메이트($C_6H_{10}NS_2Ag$) ; 은 니트레이트($AgNO_3$) ; 트리메틸 포스파이트 제1동 요다이드 ($ICuP(OCH_3)_3$) ; 및 클로로트리메틸 포스파이트 금($ClAuP(OCH_3)_3$)를 비롯한 임의의 금속(I) 가용성 염이 있다.

<187> 성분 (iv) : 매트릭스

<188> 이 성분의 주요 요건은 다른 모든 성분들을 용해시켜 균질한 복합물을 형성하는 능력을 보유하여야 한다는 것이다.

<189> 성분 (v)의 바람직한 예로서는 다음의 것들이 있다 :

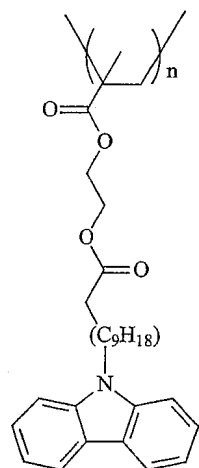
<190> a) 중합체 a_1 : 폴리(9-비닐카르바졸)



<191>

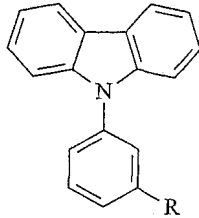
<192> 이하 기술된 대부분의 실시예에 있어서, 실제로 사용된 중합체는 M_n 이 69,000인 2차 표준 중합체(Aldrich chemicals)이고 ;

<193> b) 중합체 a_2 : 폴리(2-[[11-(9H-카르바졸-9-일)운데카노일]옥시]에틸-2-메틸아크릴레이트) PCUEMA



<194>

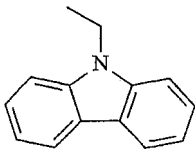
- <195> 중합체 a₃ : 폴리(4-클로로 스티렌) ; 및
- <196> 중합체 a₄ : 폴리(메틸메타크릴레이트) PMMA ;
- <197> b) SiO_x, 유기적으로 변형된 SiQ 재료, TiO_x, (SiO_x)_n (TiO_x)_m
- <198> c) 점성 액체 호스트 :



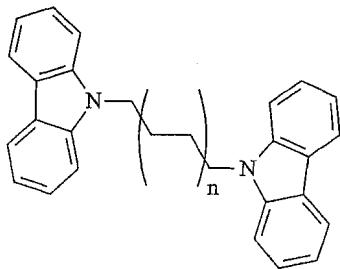
- R=CH₃ c₁
- R=OCH₃ c₂

- <199>
- <200> 다른 성분들 :

<201> 성분 (iv)의 바람직한 예 및 성분 (vi)의 바람직한 예로서는 폴리비닐 카르바졸에 대한 우수한 가소제인 에틸카르바졸 및 희생 공여체

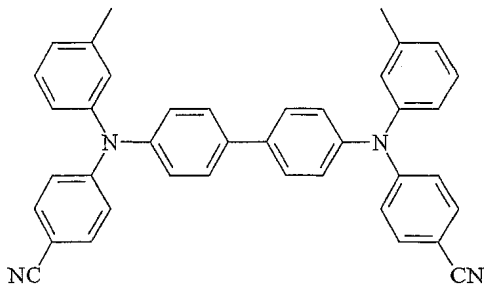


- <202> ;
- <203> 우수한 가소제 및 희생 공여체인 말단 디(9-카르바조일)알칸 및



<204> [여기서 0 ≤ n ≤ 10] ;

<205> 희생 공여체인 이하의 분자가 있다.



- <206>
- <207> 본 발명의 응용 분야는 다음과 같다 : 광집적 회로의 광 파장에 대한 금속 라인 회절 격자의 기입, 전기화학 또는 생물학에 사용하기 위한 미소 전극 어레이의 패턴형성, 예를 들어 칩상 보안 코드의 하드 와이어 형성, 칩 수복에 있어서 집적 회로 내부결합을 위한 금속 와이어의 패턴형성. 추가의 응용 분야는 다음과 같다 : 나노미터 크기의 금속 와이어의 제작, 단일 전자 트랜지스터 및 나노전자 분야에 있어서의 기타 부품 ; 다중 수준 집

적 회로의 전자 부품의 3D 내부결합 ; 미소 수술용 금속 디바이스의 제작 ; 테라헤르츠 복사선용 안테나 및 이의 어레이, 박막 금속 광자 결정 및 광자 결정 도파관내 상이한 경각을 갖는 거울 형성, 금속 마이크로센서, 마이크로-공명기 및 마이크로-전기 기계 구조. 본 발명은 나노스케일의 단일 분자를 기초로 하는 전자 디바이스의 와이어 형성에 사용될 수 있다.

- <208> 추가로, 본 발명은 현재 사용할 수 있는 기법에 비하여 다음과 같은 이점을 제공한다 :
- <209> i) 연속적 금속 라인은 패턴의 형태에 별로 구애받지 않으며 해상도가 마이크로스케일 또는 나노스케일인 3차원 패턴으로 형성될 수 있다는 점 ;
- <210> ii) 본 방법은 열분해 과정에 필요한 고온 발생이 필요하지 않으므로, 나노스케일 디바이스의 집적에, 또는 감열 기관과 함께 사용될 수 있다는 점 ;
- <211> iii) 다양한 기관상에서 금속 패턴 또는 구조가 형성될 수 있다는 점.
- <212> 바람직한 기관으로는 실리콘, 유리 또는 플라스틱 기관이 있으며, 이들은 모두 예를 들어, 이리듐-주석-산화물(ITO)로 피복될 수 있다. 추가의 바람직한 기관으로서는 Au, Ag, Cu, Al, SiO_x, ITO, 히드로겔 또는 생물적합성 중합체가 있다.
- <213> iv) 본 발명의 재료 시스템은 화학적 증착에 통상적으로 사용되는, 매우 독성인 기상 유기금속 전구체와는 대조적으로, 가공이 용이하고 취급이 간단하다는 점.
- <214> v) 비활성 대기가 필요 없다는 점.
- <215> vi) 고진공 장치가 필요 없다는 점.
- <216> vii) 본 발명의 방법은 주위 광선 및 온도 조건하에서 샘플을 취급할 수 있으므로, 샘플이 상당히 장기간 동안 안정하다는 점(예를 들어, 암 환경에서의 저장 수명이 8개월임).
- <217> 그러나, 본 발명의 방법은 상온에 한정되는 것은 아니다. I 군 조성물이 사용되면, 온도 범위는 -270~200℃인 것이 바람직하다. II 군 조성물이 사용되면, 온도 범위는 -250~150℃인 것이 바람직하다.
- <218> 그러므로, 본 발명은 전술한 바와 같은 저온과 이하 실시예 20 및 21에 기술된 바와 같은 저에너지를 요구하는 재료에 직접 3 차원 금속 패턴을 기입하는 신규한 방법에 관한 것이다. 사용된 금속 나노입자의 유형 및 염료의 유형에 관한 조성물의 다용용성(versatility)은 특정 용도를 위한 재료의 가공에 대한 다수의 가능성을 제공한다.
- <219> 본 발명을 기초로 하여 구체화될 수 있는 다수의 가능한 용도가 존재한다.
- <220> 용도중 하나의 세트는, 분산된 나노입자들(1~100 nm), 분산된 소 금속 섬(100 nm~100 μm), 반연속적(침투성) 금속 또는 연속적 금속 라인의 존재에 의하여 형성된 매트릭스의 물리적 특성을 크게 변화시키는 능력을 포함한다. 이러한 변화에 따라서 광학적 특성 예컨대, 고체 상태 매트릭스의 굴절률을 변화시키고, 이러한 특성상의 변화는 광학 데이터 저장, 회절 광 디바이스의 제조, 또는 집적 광회로의 도파 영역 한정, 또는 집적 광회로에 있어서 광과장에 대한 금속 라인 회절 격자의 기입에 유용하다.
- <221> 본 발명은 다수의 포맷으로 광 데이터를 저장하는 데에 사용될 수 있다. 정보는 금속 나노입자 또는 금속 섬을 함유하는 영역으로 이루어진 비트를 기입하는데에 2 광자 여기를 이용하여 3D로 저장될 수 있다. 이러한 관점에서 집속된 빔이 유용하지만, 예컨대, 홀로그래프에서는 교차 빔 또는 간섭 빔을 사용할 수 있다.
- <222> 광 데이터 저장의 다른 예는 감광 금속 나노입자 복합물이 기록 가능한 콤팩트 디스크류에 있어서 광 기록층으로서 사용되는 경우이다.
- <223> 관심이 고도로 집중되고 있는 분야는 예를 들어, 근계 광 소스를 사용하여 매우 작은 비트(약 100 nm 이하)를 기입하기 위한 초-고밀도 2D 광 데이터 저장에 관한 분야이다.
- <224> 다른 광학적 용도로서는 다음의 것들을 포함한다 : 반사 편광자, 개폐 가능한(switchable) 격자 및 미소 거울.
- <225> 본 발명의 용도의 제2 세트는 전도성 금속 모양의 직접 패턴형성법을 사용하는 것이다. 상기 용도로서는 다음의 것들을 포함한다 : 전기화학 또는 생물학 분야에 있어서의 미소 전극 어레이의 패턴형성, 예를 들어, 칩상 보안 코드 하드와이어형성 및 칩 수복에 있어서의 집적 회로 내부결합용 금속 와이어의 패턴형성. 추가의 용도로서는 다음의 것들을 포함한다 : 나노미터 크기의 금속 와이어 제작, 단일 전자 트랜지스터, 및 나노전자 분야의 기타

부품 ; 다층 집적 회로 전자 부품의 3D 내부결합 ; 연결 재료 예컨대, 유기 광 방사 다이오드 또는 유기 계 효과 트랜지스터상 접속부의 기입 ; 미소 수술용 금속 디바이스의 제작[McAllister, D. V., Allen, M. G. & Prausnitz, M. R., Micrafabricated microneedles for gene and drug delivery. Annual Review of Biomedical Engineering, 2,289-313 (2000) ; Polla, D. L. et al., Microdevices in medicine. Annual Review of Biomedical Engineering, 2, 551-576 (2000); Santini, J. T., Richards, A. C., Scheidt, R., Cima, M. J. & Langer, R., Microchips as controlled drug delivery devices. Angewandte Chemie-International Edition, 39,2397-2407 (2000); Rymuza, Z., Control tribological and mechanical properties of MEMS surfaces. Part 1: critical review. Microsystem Technologies, 5,173-180 (1999) ; 및 미소 전기 기계적 구조물[Walker, J. A., The future of MEMS in telecommunications networks. Journal of Micromechanics and Microengineering, 10, R1-R7 (2000); Spearing, S. M., Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS). Acta Materialia, 48,179-196 (2000); Lofdahl, L. & Gad-el-Hak, M., MEMS applications in turbulence and flow control. Progress in Aerospace Sciences, 35,101-203 (1999)]. 본 발명의 재료 및 방법은 나노스케일 및 단일 분자계 전자 디바이스의 와이어 형성에 사용될 수 있다[Quake, S. R. & Scherer, A., From micro- to nanofabrication with soft materials, Science, 290, 1536-1540(2000)]

- <226> 또 다른 용도로서는 하이브리드 전기 광학 분야에 있어서 기입된 금속 모양의 사용을 포함할 수 있으며, 이 경우 전기적 및 광학적 특성을 이용한다. 그 예로서는 인가된 장(applied field)에 의하여 배열이 제어되는 액정 재료로 백필(backfill)될 수 있는 회절 격자로서의 기능을 갖도록 하는 형태를 띠는 전극 어레이일 수 있다. 액정 배열은 격자의 광학적 특성을 제어할 수 있다.
- <227> 전도성 금속 모양의 기입은 또한 미세 유체 분야 예를 들어, 전기 영동 분리, 전기 화학적 반응을 유도하거나, 또는 채널 함유물의 유전성을 모니터링하기 위한 전극 채널의 제작에 유리하다.
- <228> 본 발명의 다른 용도는 다른 재료 또는 화합물의 용착, 자가 조립 또는 주형화된 성장에 사용될 수 있는 주형의 패턴형성 또는 제작[Ostuni, E., Yan, L. & Whitesides, G. M., The interaction of proteins and cells with self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold and silver. Colloids and Surfaces B Biointerfaces, 15,3-30 (1999)]이다. 예를 들어, 패턴형성된 금속 표면은 자가 조립된 분자 예컨대, 티올, 카르복실산 또는 기타 관능화된 화합물의 패턴형성된 어레이의 제조에 사용될 수 있다. 기상, 용액상 또는 고체상 반응물을 사용함으로써 금속 표면에서 반응을 유도할 수 있다. 패턴형성된 표면은 또한 화학 반응의 패턴형성된 촉매 작용에 이용될 수도 있다.
- <229> 자유형의 방식으로 금속 모양을 기입하는 능력의 또다른 용도는 뉴런 또는 다른 유형의 세포를 성장시키고 내부 결합시키는데에 사용될 수 있는 전극 패턴을 형성하는 것이다.
- <230> 지금까지 본 발명에 관하여 일반적으로 기술하였으며, 단지 예시의 목적으로 제공된 것에 불과하고 달리 특정하지 않는 한, 본 발명을 제한하는 것은 아닌 임의의 특정 구체예를 참고로 하여 본 발명을 더욱 잘 이해하게 될 것이다.

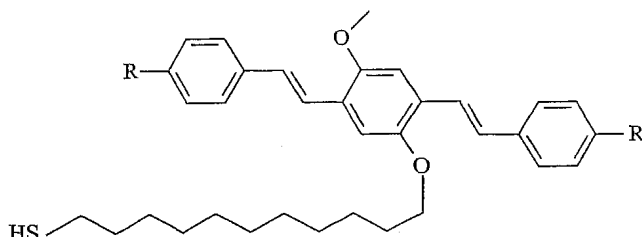
실시예

- <231> **실시예에 대한 논의**
- <232> 이하 논의 사항은 몇몇 중요한 실험예의 세트를 포함하는 것으로서, 실시예 섹션의 이해를 돕고자 하는 것에 의의를 둔다.
- <233> 본 논의 사항에서는 주로 3D 금속 패턴을 다광자 조사(II군, 경우 3)에 의하여 기입하는 것에 초점을 맞추었다. 이는 전술한 다른 모든 군들 및 경우들에 대한 우수한 시험 수단이 된다. 실제로, 본 발명에 포함된 단계들중 대부분은 기술된 상이한 모든 경우에 공통되는 것으로서, 즉 다음 단계들을 포함한다.
- <234> 1. 용해도가 높은 나노입자의 합성,
- <235> 2. 균질하고 광학적으로 양질인 매트릭스의 제조 및
- <236> 3. 사후 기입 가공 및 특성 규명.
- <237> 이 단계들은 모든 상이한 종류의 기입 가공에 공통적이다. 이 부분에 포함된 문제점의 해결책은 본 발명의 대부분을 이루고 있다.
- <238> 광학적으로 양질인 균질한 매트릭스를 제조하기 위하여, (i) 모든 성분들을 용해시킬 수 있는 용매 또는 용매

혼합물 및 (ii) 고체 상태의 모든 성분들을 용해시킬 수 있는 매트릭스(중합체)를 구할 필요가 있다. 바람직한 용매로서는 클로로포름, 디클로로메탄, 아세토니트릴, 아세톤, 물, 헥산, 헵탄, 펜탄, 톨루엔, 디클로로벤젠, 디클로로에탄 및 이들의 혼합물이 있다. 부피비 20/1인 클로로포름/아세토니트릴 용액은 상기 목적에 최선인 용매인 것으로 파악되며, 중합체 a_1 및 a_4 는 다양한 은 염을 효율적으로 용해시키는데에 바람직한 특성을 보유하는 반면에, PMMA는 구리 염을 용해시키는 능력을 나타낸다. 더욱 복잡한 문제점은 나노입자가 유기 용매 및 고체 매트릭스 모두에 용해된다는 점이다.

- <239> 다양한 리간드가 나노입자상에 부착될 수 있음에도 불구하고 이의 용해도는 한정적인 것으로 파악된다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 리간드 혼합물을 보유하는 나노입자들을 사용하는 것이 중요하다. 적당한 리간드의 예에 관하여는 상기 제시한 바 있다. 리간드의 혼합물의 용도는 시스템에 엔트로피를 부여하고 용해도를 불량하게 만드는 주요 원인인, 리간드 사이의 상호 디지트화를 제한하는 것이다[Voicu, R., Badia, A., Morin, F., Lennox, R. B. & Ellis, T. H., Thermal behavior of a self-assembled silver n-dodecanethiolate layered material monitored by DSC, FTIR, and C-13 NMR spectroscopy. Chemistry of Materials, 12,2646-2652 (2000); Sandhyarani, N., Pradeep, T., Chakrabarti, J., Yousuf, M. & Sahu, H. K., Distinct liquid phase in metal-cluster superlattice solids. Physical Review B, 62,8739-8742 (2000); Sandhyarani, N. & Pradeep, T., Crystalline solids of alloy clusters. Chemistry of Materials, 12,1755-1761 (2000); Badia, A. et al., Self-assembled monolayers on gold nanoparticles. Chemistry-a European Journal, 2,359-363 (1996)]. 뿐만 아니라, 입자가 호스트에 더 잘 용해되도록 하기 위하여 특징기를 이용하였는데, 예컨대 입자가 폴리비닐카르바졸에 용해될 수 있게 하는 카르바졸 말단 알칸티올을 리간드중의 하나로서 사용하였다.
- <240> 이러한 나노입자 합성의 최선의 기법은 에탄올중에서 단일상 반응을 이용하는 것(실시예 1)이었고, 외곽 껍질에 상이한 리간드를 보유하고 용융 엔탈피가 급격히 감소된 입자를 얻는 데에는 상이한 비율로 상이한 리간드를 간단히 첨가하는 것(실시예 2)이 유효하다.
- <241> 입자가 충분히 가용성이면, 필름의 구조는 상대적으로 용이한데, 이러한 구조는 용매 증발에 의하거나(실시예 8) 또는 스핀 코팅에 의하여(실시예 17) 수행될 수 있다. 첫번째 경우에 있어서, 얻을 수 있는 두께의 범위는 수 마이크로(실시예 13)으로부터 200 μ m까지이다. 중합체 a_1 중 최대 은 염의 존재 비율(loading ratio)은 은 테트라플루오로보레이트에 있어서 15%(중량%)이고 ; 동일한 중합체에 있어서 염료 1d에 대하여는 최대 5%이며, nAg6(실시예 9)에 대하여는 최대 3%이다. 최대 존재 비율은 스핀 코팅 기법의 경우보다 약간 더 크다.
- <242> 금속 나노입자의 고체 상태 성장 과정은, 은 이온의 매트릭스중에서의 광화학적 환원 과정을 포함하는 일련의 실험을 통하여 연구 및 입증되어 왔다. 카르바졸 부분은 또한 희생 어노드(anode)으로서의 역할을 하므로, 은을 보다 적은양의 광환원 염료로 도핑시킬 수 있다.
- <243> 폴리비닐카르바졸은 T_g 가 약 200 $^{\circ}$ C로서 유리 전이 온도를 실온에 가깝도록 낮추기 위하여는 가소제가 사용된다. 상기 중합체에 대하여는 널리 공지된 가소제(에틸카르바졸)가 사용되고 있다. 대부분 사용되는 상기 필름의 조성 범위는 (모두 중량%) : 가소제 30~50%, 염료 1d 3~5%, AgBF₄ 10~15%, nAg6 0.2~3%이다. 가소제의 양은 상기 수치 범위내 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 33, 36, 39, 42, 45 및 48 중량%이다. 염료의 양은 상기 수치 범위내 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0, 4.2, 4.4, 4.6 및 4.8 중량%이다. AgBF₄의 양은 상기 수치 범위내 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 10.5, 11, 11.5, 12, 12.5, 13, 13.5, 14 및 14.5 중량%이다. nAg6의 양은 상기 수치 범위내 모든 수치 및 이들 수치 사이의 값, 구체적으로 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6 및 2.8 중량%이다.
- <244> 나노입자를 함유하지 않는 동일한 조성의 참조 필름도 제조하였다. 이러한 방식으로 제조된 모든 필름은 약간의 흠이 관찰되었지만, 광학적으로 양질로서 육안으로 검사하였을 때에는 완전히 균질하였으나, 현미경하(60 X 배율)에서 완전한 것은 존재하지 않았다.
- <245> 해당 참조 필름이 임의의 가시성 모양을 형성하지는 않았던 반면에 고집속 적외선 광 소스(700~800 nm, 펄스 길이 100fs)로 조사한 모든 필름을 은 라인(실시예 22) 및/또는 점(특히 정방체)을 형성하였다. 광학 분광계 또는 TEM 현미경을 사용하여 참조 필름을 추가로 관찰한 결과, 대규모로 분산된 작은 나노입자들이 생성된다는 결론을 얻었다. 금속 나노입자를 함유하는 중합체 필름에 형성된 모양은 적당한 용매 혼합물중 매트릭스의 용해를 통하여 이의 매트릭스로부터 분리한후, 그 결과 XPS(실시예 10) 및 SEM(실시예 9) 기법을 사용하여 연구될 수 있었다.

- <246> XPS 결과는 형성된 모양이 0가의 원자가(금속)인 은을 주성분으로 하여 이루어져 있음을 알 수 있었다. SEM 기법 수행 결과 3 차원적 모양이 형성될 수 있으며 형성된 라인은 마이크론 수준까지 연속적이라는 사실을 알 수 있었다.
- <247> 본 발명의 방법을 연구하기 위해서 TEM 현미경을 사용하여 더욱 복잡한 실험을 수행하였다. 3개의 동일한 필름은 구리 그리드의 주물이었는데(실시예 11), 이들중 2개는 나노세컨드 레이저(532 nm)의 조사에 노출되었으며, 이중 처음의 것은 단일 레이저 샷(125 mJ)에 의하여 조사되었고 두번째 것은 3회의 샷으로 조사되었다.
- <248> 결과는 다음과 같았다. 즉 입자의 평균 반경은 1개의 레이저 샷으로 조사된후 2배로 되었으나, 이의 단위 표면적당 수는 동일하였고, 모두 제시된 기작과 일치하였다(도 9).
- <249> 근계 여기를 이용하는 것을 포함하여 다수의 변법이 수행될 수 있다. 본 변법의 유용성을 검토하기 위하여 기입에 필요한 한계치 전력을 조사하였으며, 그 결과 이는 단일 광자 여기에 있어서는 약 10^8 W/m²(실시예 20)이고, 2 광자 여기에 있어서는 약 10^9 W/m²(실시예 21)임을 알게 되었다. 전력의 한계치는 근계 기입에 유용한 값과 일치하였다.
- <250> 실험 섹션은 상이한 종류의 중합체(실시예 15) 또는 매트릭스, 염료(실시예 14), 염 또는 나노입자(실시예 12)를 사용하여 제조된 다수의 상이한 종류의 필름을 포함한다.
- <251> 전개 단계에서의 중요한 문제점이 해결되었다. 구조물 및 기관 사이에 화학 결합을 제공하기 위하여 기관을 기능화시키는 2 단계 방법을 개발하였다. 제1 단계에서, 티올 말단 분자의 단일층이 유리 기관에 형성된다. 이러한 단일층은 트리메톡시 실란 관능기에 의하여 기관에 결합한다. 제2 단계에서, 나노입자 단일층은 제1 단일층 상에 도입되고 입자는 상기 티올에 화학적으로 결합된다. 이러한 유형의 관능화된 기관은 부착성이 매우 개선되었으므로 전개 단계를 성공적으로 수행할 수 있다. 도 8은 티올 관능화된 유리 기관에의 리간드 캐핑된 금속 나노입자의 부착에 대한 개략도를 나타내는 것이다.
- <252> 전구체중 은 나노입자의 존재의 중요성에 대하여 시험하기 위해서, 필름 F13(실시예 25)을 1 시간 이상동안 UV 챔버에서 조사하여, 임의의 특징적인 나노입자 흡수 밴드가 광학적 흡수 스펙트럼에 나타나는지 또는 임의의 금속 모양이 나타나는지 여부를 관찰하였다. 염료 밴드의 표백만이 관찰되었으며, 이러한 극도의 조사 조건하에서조차도, 연속적인 은 금속 또는 나노입자 형성에 관한 증거(광학적 흡수에 의하여 입증된)로서는 어떠한 것도 관찰되지 않았다.
- <253> **연속적 금속 모양을 제작하기 위한 관능화된 금속 나노입자**
- <254> 상이한 유기 리간드 코팅을 보유하는 은 나노입자를 합성하였다. 리간드중 일부는 여기 상태인 은 이온을 중성 원자로 환원시킬 수 있는 기를 보유하였다. 이러한 리간드의 개략적인 구조를 이하 그림으로 나타내었다. 전자 및 광자-활성 나노입자를 합성하는데에 3개의 염료-리간드가 사용된다. 몇몇 실험에서 사용된 입자의 명칭 및 리간드 껍질 조성을 이하 목록에 나열하였다.



- | | | | |
|-------|--|---|-------|
| | R = NO ₂ | I ₉ | |
| | N(CH ₂ CH ₃) ₂ | I ₁₀ | |
| | HC=O | I ₁₁ | |
| <255> | | | |
| <256> | 금속 | 리간드 | 명칭 |
| <257> | 은 | l ₁ +l ₂ +l ₉ | nAg10 |
| <258> | 은 | l ₁ +l ₂ +l ₁₀ | nAg11 |
| <259> | 은 | l ₁ +l ₂ +l ₁₁ | nAg12 |

- <260> 은 I_9 nAg13
- <261> 리간드 코팅된 입자의 합성은 위치 변화 반응이었다[Hostetler, M.J., Templeton, A.C. & Murray, R.W. Dynamics of place-exchange reactions on mono layer-protected gold cluster molecules, Langmuir 15, 3782-3789(1999)]. nAg7 용액 및 바람직한 리간드를 출발 물질로 하여 외곽 껍질에 염료 분자를 보유하는 입자를 합성할 수 있었다. 염료 부착된 리간드에 의하여 완전히 코팅된 나노입자들을 얻는데에 상이한 합성법(실시예 29)을 사용하였다. 이 경우 은 이온은 리간드 I의 존재하에 $NaBH_4$ 로 환원되었다.
- <262> (빛 또는 전자 빔에 의하여)여기됨에 따라서 이 입자의 혼합물 및 은 염은 용액 및 고체 상태에 있어서 더욱 큰 입자(연속 한계값 이하)를 형성하게 된다. 이 입자의 완전한 잠재성을 대표하는 것은 아닌 소수의 예들을 이하에서 기술하였다. 이 재료 시스템의 주된 이점은 이 입자를 포함하는 필름이 연속적 금속 모양의 e-빔 및 광유도 성장용 전구체라는 점이다.
- <263> 염료 코팅된 입자를 함유하는 복합물의 반응성을 시험하기 위하여, 다음과 같은 4개의 필름 세트상에서 일련의 실험을 수행하였다.
- <264> 리간드 껍질(nAg11)에 환원 염료를 보유하지 않고 은 염($AgBF_4$) 2 중량%를 보유하는 나노입자를 함유하는 필름(F14, F18).
- <265> 리간드 껍질(nAg11)에 환원 염료를 보유하지 않고 은 염은 보유하지 않는 나노입자로 이루어진 필름(F15, F19).
- <266> 리간드 껍질(nAg7)에 환원 염료를 보유하고 은 염($AgBF_4$) 2 중량%를 보유하는 나노입자로 이루어진 필름(F16, F20).
- <267> 리간드 껍질(nAg7)에 환원 염료를 보유하고 은 염은 보유하지 않는 나노입자로 이루어진 필름(F17, F21).
- <268> 주사 전자 현미경(SEM)에서 두께 약 20nm인 필름의 반응성을 시험하였다. 필름 (i)은 연속적 금속 모양 형성에 효과적인 전구체인 것으로 확인되었다. 사실, 정방체 및 라인의 조합은 현미경 전자 빔을 사용하여 기입될 수 있었다. 미반응 필름은 디클로로메탄으로 패터닝형성한후 세척한 결과, 금속 패터닝이 잔류하였음을 알 수 있었다. 상기 세척 과정 이전 및 이후의 구조를 도 16에 나타내었다. 도 16의 좌측 이미지는 F14상에서 SEM을 사용하여 기입 및 이미지 형성시킨 정방체 및 라인의 예를 보여주는 것이다. 우측 이미지는 노출되지 않은 필름을 제거한 후 SEM을 사용하여 이미지 형성시킨 정방체 및 라인의 일부의 예를 나타내는 것이다. 나타낸 다른 모든 필름들은 전자 빔 패터닝형성에 대하여 불활성이었다.
- <269> 금속 패터닝형성에 대한 광화학적 활성을 시험하기 위하여 유리 기판상에 주조한 동일한 필름을 레이저 빔으로 여기시켰다. 필름 (i)상에는 가시 광선(488 nm, 50 mW, 1 광자 여기) 및 적외광선(730 nm, 250 mW, 2 광자 여기) 모두를 사용하여 일련의 라인들이 기입되었다. 미반응 나노입자를 세척하여 제거하기 이전 및 이후에 기입된 패터닝을 이미지화하였다. 또한 필름 (i)은 금속 패터닝 형성에 있어서 광화학적으로 활성인 것으로 나타났다. 필름 (ii)는 또한 입사 레이저 전력이 더욱 높을때(1 광자 및 2 광자 여기에 대하여 각각 80 및 400 mW) 활성인 것으로 나타났다. 모든 라인을 2 μ m/s의 속도로 기입하였다. 필름 (iii) 및 (iv)는 금속의 패터닝형성에 있어서 광화학적으로 활성이 아니었다.
- <270> 필름상에서 투과 전자 현미경(TEM)의 전자 빔을 사용하여 유사한 실험을 수행하였으며, 이때 필름은 지지 Si_3N_4 그리드상에서 주조된 것이었다. 필름 주조용 용액은 SEM 시험에 사용된 것과 동일한 것이었으나, 하부 단일층(sub-monolayer) 필름을 제조하기 위하여 10배 희석하였다. 상기 필름의 표면중 일부에 있어서, 입자가 조밀한 영역을 관찰할 수 있었으며, 나머지 영역에 있어서는 나노입자들이 잘 분리되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 4개의 모든 필름에서, 인접 입자들이 존재하지 않는 고립된 나노입자들은 전자 빔 노출시 형태상으로 큰 변화는 발생하지 않았다. 필름 (iii) 및 (iv)는 입자가 더욱 조밀한 영역에서조차도 형태상으로 변화하지 않았다. 필름 (i) 및 (ii)는 더욱 조밀한 영역에 있어서, 은 입자가 성장 및 회합하여 반연속적 영역을 형성하였음을 알 수 있었다. 필름 (i)은 전자 조사시 신속하게 반응한 것으로 확인되었다. 필름 (ii)에서는 반응이 더욱 천천히 일어났다.
- <271> 4개의 별개의 그리드상 동일한 필름 세트 주조물상에서 광화학적 반응성을 시험하였다. 초기 참조 이미지를 얻기 위하여 우선 모든 필름들을 TEM에서 신속하게 이미지화시킨후, 이 필름들을 488nm 광(세기 1.5 W/cm²)으로 240 분 동안 조사하였다. 이후 필름을 다시 TEM에서 이미지화시켰다. 필름 (i)만이 형태상 변화를 나타냈다. 도 17은 전자빔 및 광유도성 성장 이후, 필름 (i)의 평균적인 변화를 나타내는 것이다. 도 17은 나노입자/염

복합물중 은 나노입자의 레이저 및 전자빔 유도성 성장을 나타내는 것이다. 레이저 노출 이전의 복합물의 TEM 이미지인 a는 평균 반경이 6 nm인 나노입자들의 질서정연한 도메인을 나타낸다. 488 nm에서 240분 동안 1 광자 여기(세기 1.5 W/cm²) (은 염을 제거하기 위함)시킨 이후의 복합물의 이미지인 b는 입자가 성장하였음을 나타낸다. 전자빔 조사 이전의 복합물 이미지인 c는 a와 동일한 평균 반경을 보유하는 질서정연한 나노입자 도메인을 나타낸다. 15분 동안 TEM 기계로 전자빔 조사한 이후의 복합물 이미지인 d는 입자가 성장하였으며 거의 고화된 금속 도메인이 형성되었음을 나타내는 것이다. 눈금 바 = 50 nm.

<272> 동일한 시험 세트를 aAg10, nAg12 및 nAg13 금속 입자를 주재료로 한 필름을 사용하여 반복수행하였으며, 그 결과는 전술한 바와 동일하였다.

<273> 관능화된 나노입자를 주재료로 한 복합물이 연속적 금속 모양의 성장을 위한 전구체로서 기능을 하는지 여부를 시험하기 위하여 nAg12 및 은 염을 함유하는 두꺼운 폴리비닐카르바졸(PVK) 필름(F22)을 주조하였다. 필름을 미세제작 관상에 적재하고 730nm 광(80 mW)으로 조사하였다. 은 라인은 기입될 수 있었으며 이 라인은 광학 현미경으로 이미지화될 수 있음을 알 수 있었다(도 18). 도 18은 AgBF₄ 및 nAg12로 도핑된 PVK 필름(F22)에 기입된 라인의 투과 광학 현미경 관찰 결과를 나타내는 것이다. 눈금 바 = 30 μm.

<274> **중합체 매트릭스에서의 반사성 및 전도성 금속 섬 및 와이어의 성장**

<275> 실시예 39 및 40에 기술된 조성물을 보유하는 필름을 2 광자 미세 제작을 위하여 유리 슬라이드상에 주조하였다. 래스터 레이저 주사를 이용하여 은의 정방체 패턴을 기입하였다. 상기 정방체의 반사도는 He-Ne 레이저 (632.8 nm)로 프로빙되었다. 입사 전력은 2 mW이고 입사각은 약 30° 였다. 은의 기입된 정방체는 반사도가 25% 였던 반면에, 비노출 중합체 복합물은 반사도가 3%였다. 정방체의 반사 이미지를 공초점 현미경(514.5nm) 및 514.5nm용 간섭 필터를 사용하여 구하여 그 결과를 도 19에 나타내었는데, 이때 상기 필터는 주사 헤드 및 현미경 사이에 배치하였으며, 이는 입사의 형광을 차단하여 반사광을 검출기에 통과시키는 역할을 하는 것이다. 상기도 19는 중합체 나노 복합물에 매립된 은 정방체(우측)의 반사 이미지를 나타내는 것이다.

<276> 표면에 전도성 패드 어레이를 보유하는 유리 기판상에 기입된 은 라인의 전도성을 측정하였다. 표준적인 리소그래프 기법을 사용하여 일련의 평행 은 패드를 유리 기판상에 용착시켰다. 슬라이드의 절반을 마스크(masking)하여 패드와 접촉시켰다. 일련의 5개의 평행 라인들(길이 200μm, 단면적 1μm²)을 기판 표면에 패드와 수직이 되도록 제작하여 기입된 라인과 패드를 전기적으로 접촉시켰다. 다양한 간격으로 이격되어 있는 패드 사이의 라인의 저항을 측정하였다. 또한 기입된 라인에 의하여 연결되지 않은 제어 패드 사이에서도 측정하였다. 편향 전압은 -2에서 +2 V로 구배시켰으며, 미세 제작된 라인에 의하여 연결되지 않은 패드 사이의 측정된 전류는 기구의 노이즈 수준(0.1 pA)의 범위내에 있었는데, 이는 저항이 큰 것을 시사한다. 미세 제작된 라인(간격 32 μm)에 의하여 연결된 2개의 인접한 패드 사이에서 측정된 평균 저항은 370 Ω이었다. 미세 제작된 라인들의 저항도(ρ)는 약 10⁻³ Ωcm인 것으로 측정되었으며, 이때 접촉 저항에 대하여는 보정하지 않았다(도 20). 도 20은 성장된 와이어의 전도성을 측정하기 위하여 사용된 슬라이드/중합체/미세 제작된 라인 구조의 개략도이다.

<277> **2 광자 여기를 통한 구리 및 금 미세 구조의 미세 제작**

<278> 실시예 41에 기술한 바와 같이 구리 나노입자, 구리 염 및 염료 1d가 로딩된 필름을 주조하고 구리 와이어의 패턴을 2 광자 여기에 의하여 미세 제작하였다. 동일한 패턴을 실시예 41에 기술된 바와 같이 금 나노입자 복합물에 미세 제작하였다. 3D "로그 스택(stack of logs)" 구조를 두가지 복합물에 성공적으로 미세 제작하였는데, 이는 본원에 기술된 방법이 일반적인 것이며 다양한 금속에 적용될 수 있다는 것을 의미한다. 두가지 구조 모두를 도 21에 나타내었으며, 도 21은 측정된 I(V) 커브의 플롯으로서 이때의 저항은 373 Ω이었다.

<279> **은 나노입자의 광유도 성장을 통한 홀로그래프 데이터 저장**

<280> 홀로그래프 데이터 저장용 금속 나노입자를 함유하는 복합물의 용도는 실시예 43에 기술된 필름을 사용하여 기술되었다. 90° 에서 교차하는 2개의 레이저 빔(광학적 셋업(set up)에 대하여는 도 22 참조)을 홀로그래프 노출용으로 사용하였다. 빔중 어느 하나(이미지)를 증폭시키고 해상도 시험용 마스크를 통과시켰으며 다른 빔은 평면파 참조용으로 사용하였다. 총 전력 200 mW인 Ar⁺ 이온 레이저(514.5 nm)를 사용하여 홀로그래프 노출을 수행하였다. 노출시킨 후, 회절 효율이 8%인 이미지를 재구성하였으며, 재구성된 이미지를 디지털 카메라로 포착하였다(도 23 참조).

<281> 도 22는 2 광자 주사 레이저 노출에 의하여 나노복합물에 제작된 금속 구조를 나타내는 것으로서, a는 2 광자

레이저 노출에 의하여 제작된 상이한 중합체 나노복합물중 구리 미세구조의 TOM 이미지이다. b는 2 광자 레이저 노출에 의하여 제작된 상이한 중합체 나노복합물중 금 미세구조의 TOM 이미지이다. 눈금 바 = 25 μ m.

- <282> 도 23의 좌측은 홀로그래프 기입용 광학적 셋업을 나타내는 것이다. 우측은 홀로그래프 관독용 광학적 셋업을 나타내는 것이다. 청색 타원형은 초점 렌즈를 나타내는 것이고, 회색 직사각형은 거울을 나타내는 것이다. 흐린 회색 직사각형은 50/50 빔 스플리터이다. 우측의 흑색 직사각형은 빔이 정지된 지점을 나타낸다.
- <283> 합성
- <284> 모든 시약은 Aldrich로부터 구입하였으며, 입수한 상태로 사용하였다. 사용된 모든 용매는 별도로 특정하지 않는한 시약 등급의 것이다.
- <285> 은 나노입자
- <286> 단일 유형의 리간드(nAg1-4)로 캡핑된 은 나노입자
- <287> 모든 합성법은 다음의 절차에 따라서 수행되었다.
- <288> AgNO₃(2 mmol) 340 mg을 0°C에서 격렬하게 교반하여 100 ml 무수 에탄올중에 용해시켰다. 선택된 리간드의 양을 2/9~2/3 mmol로 변화시키면서 소량의 에탄올중에 용해시켜서 첨가하였다. NaBH₄의 포화 에탄올(200 ml) 용액을 제조하고, 리간드를 첨가한지 30분 경과후, 천천히(2 시간에 걸쳐) 첨가하였다. 이 용액은 곧 황색으로 변화하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 교반한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.
- <289> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μ m인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다.
- <290> 수율은 49~81%로 다양하였다.
- <291> 실시예 1
- <292> 도데칸티올-코팅된 은 나노입자(nAg)의 합성
- <293> 0°C에서 무수 에탄올 200 ml중에 AgNO₃(약 2 mmol) 330 mg을 격렬하게 교반하여 용해시켰다. 도데칸티올 58mg (2/6 mmol)을 에탄올 10 ml중에 용해시켰으며 이를 출발 용액에 첨가하였다. NaBH₄의 포화 에탄올(200 ml) 용액을 제조하고, 리간드를 첨가한지 30분 경과후 이를 서서히(2 시간) 첨가하였다. 이 용액은 곧 황색으로 변화하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 교반한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.
- <294> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μ m인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다.
- <295> 190.65 mg의 흑색 분말이 수집되었으며, 이의 수율은 71%였다.
- <296> 2 이상의 유형의 리간드로 코팅된 은 나노입자
- <297> 2개의 상이한 기법중 어느 하나를 사용하여 합성을 수행하였다. 제1 기법 a)는 다수의 리간드의 존재하에 나노입자가 합성되는 1 단계 반응을 포함하였으며, 제2 기법 b)는 나노입자가 리간드 교환 반응을 수행하여 제2 유형의 리간드를 도입시키는 2 단계 반응을 포함하였다.
- <298> a) 제1 기법에 있어서 다음과 같은 연구 방법이 사용되었다 :
- <299> 0°C에서 무수 에탄올 100 ml중에 AgNO₃(약 2 mmol) 340 mg을 격렬하게 교반하여 용해시켰다. 리간드의 목적 혼합물 용액 10 ml를 제조하였다. 리간드의 몰비($\frac{\eta_{\text{리간드A}}}{\eta_{\text{리간드B}}}$)는 1~0.25였으며, 총량은 리간드 몰수와 은의 몰수의 비율이 2/9~2/3이 되도록 선택하였다. 리간드 첨가후 30분 경과시, NaBH₄의 포화 에탄올(200 ml) 용액을 제조하고, 이를 서서히(2 시간) 첨가하였다. 이 용액은 곧 황색으로 변화하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 교반한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.
- <300> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μ m인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다.

- <301> 일부 유형의 나노입자들은 냉각시 응집되지 않았으며, 이 경우 용매는 진공하에서 증발하였으며 그후 잔류물을 15분 동안 초음파 처리하여 물에 현탁시켰다. 이후 물을 2 시간 동안 후드에 방치하여 응집시킨후 표준적인 방법에 따라서 여과하였다.
- <302> 수율은 30~75%로 다양하였다.
- <303> 실시예 2
- <304> 옥탄티올-티올 코팅된 은 나노입자(nAg)의 합성
- <305> 0℃에서 무수 에탄올 200 ml중에 AgNO₃ 340 mg(약 2 mmol)을 격렬하게 교반하여 용해시켰다. 10 ml 에탄올중에 옥탄티올 24 mg(1/6 mmol)을 I₄ 156 mg(1/2 mmol)과 함께 용해시킨후 이를 출발 용액에 첨가하였다. NaBH₄의 포화 에탄올(200 ml) 용액을 제조하고, 리간드를 첨가한지 30분 경과후 이를 서서히(2 시간) 첨가하였다. 이 용액은 곧 황색으로 변하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 교반한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.
- <306> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μm인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다.
- <307> 수율 : 흑녹색 분말 273 mg.
- <308> b) 제2 기법은 교환 반응이다.
- <309> 다음과 같은 공지의 방법에 따라서 이 유형의 반응을 수행하였다[Hostetler, M. J., Templeton, A. C. & Murray, R. W. Dynamics of place-exchange reactions on mono layer-protected gold cluster molecules. Langmuir 15,3782-3789 (1999)].
- <310> 실시예 3
- <311> 은 나노입자(nAg9)가 코팅된 옥탄티올의 합성
- <312> 은 나노입자(nAg1)상에서의 리간드 교환 반응 : 옥탄티올로 코팅된 은 나노입자 nAg1(85.4 mg)를 밤새도록 CH₂Cl₂중에서 교반하여 용해시켰다. 이후 리간드 I₈(14.2 mg, 0.024 mmol)을 첨가한 다음, 암갈색 용액을 5 일 동안 빛이 없는 조건하에서 교반하였다. 상기 CH₂Cl₂를 진공하에서 제거하고 얻어진 갈색 잔류물을 EtOH중에 분배시켰다. 입자들을 밤새도록 침전시킨 다음 이를 정량 여과지로 여과할 수 있었으며, 이를 아세톤으로 수회 세척하였다.
- <313> 수율 : 17 mg,
- <314> 원소 분석 :
- <315> nAg9: C: 26.30, H: 4.31, S: 7.38, Ag: 53.99
- <316> nAg1 : C: 22.85, H: 4.62, S: 7.23, Ag: 62.50
- <317> 옥탄티올 : C: 66.19, H: 11.79, S: 22.07
- <318> I₈ : C: 70.66, H: 6.48, S: 9.81.
- <319> 원소 분석 결과를 기초로한 계산값을 리간드에 대한 중량비로 나타낸 결과 옥탄티올 약 85% 및 TMF-I-48 15%였다. 계산된 몰비는 다음과 같았다 :
- <320> $n_{I_8}/n_{\text{옥탄티올}} = 0.043$
- <321> $n_{Ag}/n_{\text{옥탄티올}} + n_{I_8} = n_{Ag9\text{중}} 1.78$
- <322> $n_{Ag}/n_{\text{옥탄티올}} = n_{Ag1\text{중}} 2.25$
- <323> ¹H NMR (CDCl₃) : ¹H NMR은 리간드 I₈의 스펙트럼을 규명한다.
- <324> 금 나노입자의 제조

- <325> 금 나노입자를 Brust 방법에 따라서 제조하였다[Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a 2-Phase Liquid-Liquid System. Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 801-802 (1994)].
- <326> 실시예 4
- <327> 도데칸티올 코팅된 금 나노입자(nAu1)의 합성
- <328> H₂AuCl₄·3H₂O 352.8 mg(0.9 mmol)을 탈이온수 30 ml에 용해시키고, 테트라옥틸암모늄브로마이드(4mmol) 2.188 g을 톨루엔 80 ml중에 용해시켰다. 2개의 상을 혼합하여 1 시간 동안 교반하였다. 도데칸티올 170 mg(0.84 mmol)을 톨루엔 10 ml중에 용해시키고 이를 혼합상에 첨가하였다. 10분 경과후 NaBH₄ 380 mg을 물 25 ml중에 용해시키고 이를 한꺼번에 첨가하였다. 곧 유기층은 흑색으로 변하였다. 2 시간 경과후 유기층을 분리하여 이를 3회 세척하였다. 진공하에서 톨루엔을 10 ml로 감량하고 이를 곧 에탄올을 사용하여 500 ml로 희석시키고 용액을 밤새도록 냉장고에 넣어두었다. 다음날 용액을 분석용 여과지상에서 여과시키고 이를 톨루엔으로 복수회 세척하였다.
- <329> 10 mg의 흑색 분말이 수집되었다.
- <330> 구리 나노입자
- <331> 단일 유형의 리간드로 캡핑된 구리 나노입자
- <332> 0℃ 및 아르곤 대기하에서 CuBF₄·H₂O 237 mg(1 mmol)을 격렬히 교반하여 100 ml의 무수 에탄올(1 시간 이상동안 아르곤 발포시켜 탈기함)중에 용해시켰다. 선택된 리간드의 양을 2/9~2/3 mmol로 변화시키면서 소량의 에탄올중에 용해시켜서 가하였다. 용액은 곧 연황색으로 변하였다. 2 시간 경과후 탈기된 에탄올의 NaBH₄ 포화 용액(100 ml)을 제조하고, 이를 천천히(3 시간에 걸쳐) 첨가하였다. 이 용액은 곧 암황색으로 변하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 교반한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.
- <333> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μm인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다. 전체 반응은 제어된 대기하에서 수행되었다.
- <334> 실시예 5
- <335> 도데칸티올 코팅된 구리 나노입자(nCu1)의 합성
- <336> 0℃ 및 아르곤 대기하에서 CuBF₄·H₂O(0.96 mmol) 228 mg을 격렬히 교반하여 100 ml의 무수 에탄올(2 시간 이상동안 아르곤 발포시켜 탈기함)중에 용해시켰다. 옥탄티올 51 mg(약 1/3 mmol)을 소량의 에탄올중에 용해시켜 가하였다. 용액은 곧 연황색으로 변하였다. 2 시간 경과후 NaBH₄의 탈기된 에탄올중 포화 용액(100 ml)을 제조하고, 이를 천천히(3 시간에 걸쳐) 첨가하였다. 이 용액은 곧 암황색으로 변하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 교반한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.
- <337> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μm인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다. 전체 반응은 제어된 대기하에서 수행되었다.
- <338> 수율은 흑색 분말 40 mg이었다.
- <339> 2 이상의 유형의 리간드로 코팅된 구리 나노입자
- <340> 0℃ 및 아르곤 대기하에서 CuBF₄·H₂O 237 mg(1 mmol)을 격렬히 교반하여 100 ml의 무수 에탄올(1 시간 이상동안 아르곤 발포시켜 탈기함)중에 용해시켰다. 리간드의 목적 혼합물 용액 10 ml를 제조하여 첨가하였다. 리간드의 $\frac{\eta_{리간드A}}{\eta_{리간드B}}$ 몰비($\frac{\eta_{리간드A}}{\eta_{리간드B}}$)는 1~0.25였으며, 총량은 리간드 몰수와 은의 몰수의 비율이 2/9~2/3이 되도록 선택하였다. 2 시간 경과후 탈기된 에탄올중의 포화 NaBH₄ 용액(100 ml)을 제조하여 이를 아주 천천히(3 시간에 걸쳐) 첨가하였다. 이 용액은 곧 황색으로 변하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 방치한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.

<341> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μm 인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다. 전체 반응은 제어된 대기하에서 수행되었다.

<342> 실시예 6

<343> 옥탄티올-카르바졸티올 코팅된 구리 나노입자(nCu3)의 합성

<344> 0 $^{\circ}\text{C}$ 및 아르곤 대기하에서 $\text{CuBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.974 mmol) 240 mg을 격렬히 교반하여 100 ml의 무수 에탄올(2 시간 이상 동안 아르곤 발포시커 탈기함)중에 용해시켰다. 옥탄티올 76 mg(약 1/2 mmol) 및 도데칸티올 35 mg(약 1/6 mmol)을 소량의 에탄올중에 용해시켜 가하였다. 용액은 곧 황색으로 변하였다. 2 시간 경과후 탈기된 에탄올중 NaBH_4 의 포화 용액(100 ml)을 제조하고, 이를 천천히(3 시간에 걸쳐) 첨가하였다. 이 용액은 곧 황색으로 변하였으며 그후 용액의 색은 서서히 더욱 진해졌다. 이 용액을 2 시간 더 방치한후 냉장고에 넣어 응집시켰다.

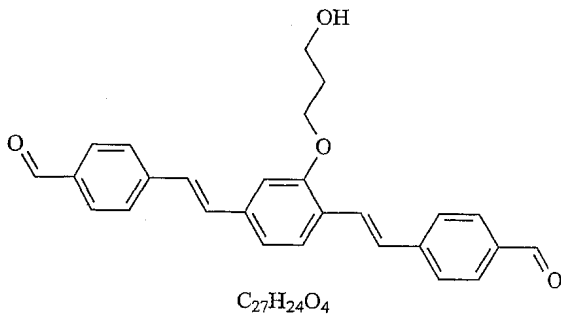
<345> 다음날, 이 용액을 공극 지름 1 μm 인 정량 종이 필터(VWR)를 사용하여 진공 여과시키고, 여과된 분말을 에탄올로 2회, 아세톤으로 수 회 세척하였다. 전체 반응은 제어된 대기하에서 수행되었다.

<346> 수율은 흑색 분말 45 mg이었다.

<347> 염료 및 리간드 합성

<348> 실시예에 사용된 대부분의 분자 및 중합체들을 문헌의 방법에 따라서 제조하였으며, 신규의 분자들의 합성법을 본원에 기술하였다.

<349> I₉



<350>

<351> 정확한 질량 : 412.17

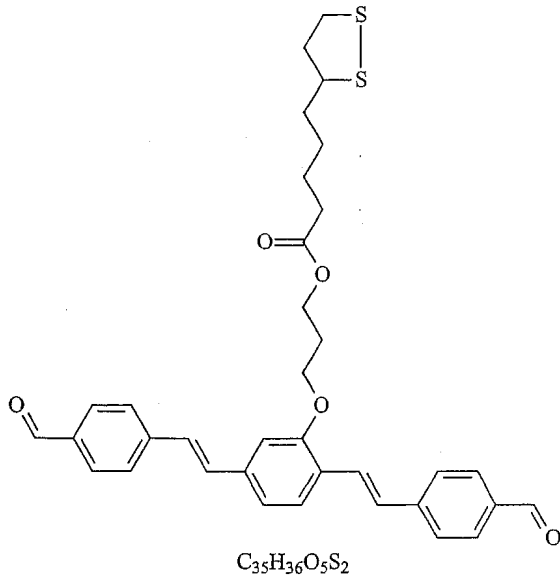
<352> 분자량 : 412.48

<353> C, 78.62; H, 5.86; O, 15.52

<354> 4-(2-[4-[2-(4-포르밀페닐)비닐]-2-(3-히드록시프로폭시)페닐]비닐)벤즈알데히드(TMf-I-39) :

<355> 테트라하이드로푸란(THF)(100 ml)중 모노(디에틸)아세탈 테레프탈알데히드(1.75 ml, 8.8 mmol) 및 디에틸 2-(3-[[tert-부틸(디메틸)실릴]옥시]-프로폭시)-4-[(디에톡시포스포릴)메틸]벤질포스포네이트(2.49 g, 4.4 mmol) 용액을 얼음조를 사용하여 0 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시켰다. K_2CO_3 (10 ml, THF중 1M 용액, 10 mmol)를 시린지로 서서히 첨가하고 반응물의 온도를 실온으로 승온시켰다. 밤새도록 교반한후 물을 첨가한 다음 1 M HCl(50 ml)을 첨가하여 반응 혼합물을 1 시간 더 교반하였다. 생성물을 CH_2Cl_2 로 추출하고 실리카상에서 크로마토그래피를 수행하였다. CH_2Cl_2 로 용출된 제1 분획을 버리고 이후 생성물을 용매로서 에틸아세테이트를 사용하여 수집하였다. CH_2Cl_2 로부터 결정화한 결과 황색 고체인 순수한 생성물(663 g)을 얻었다.

<356> ^1H NMR (CDCl_3) : 10.01 (1H, s), 10.00 (1H, s), 7.88 (4H, t, J = 7.5 Hz), 7.67 (4H, t, J = 7.5 Hz), 7.60-7.64 (3H, m), 7.12-7.24 (4H, m), 4.30 (2H, t, J = 6.0 Hz), 3.97 (2H, t, J = 6.0 Hz), 2.20 (2H, tt, J = 6.0,6.0 Hz), 1.61 (1H, br s) ppm; 원소 분석 : 계산치 C: 78.62 H: 5.86, 실측치 C: 78.36 H: 5.67.



<357>

<358> 정확한 질량 : 600.20

<359> 분자량 : 600.79

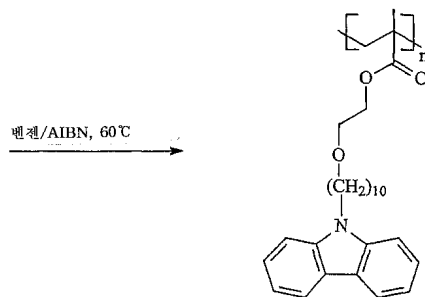
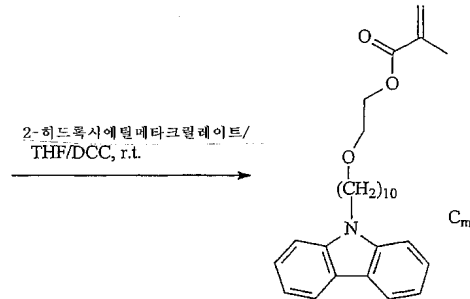
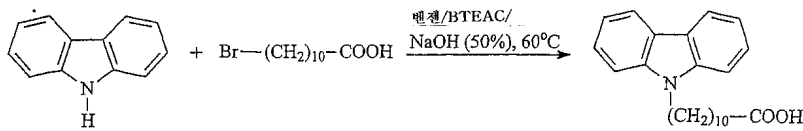
<360> C, 69.97; H, 6.04; O, 13.32; S, 10.67

<361> 3-{2,5-비스[(E)-2-(4-포르밀페닐)에테닐]페녹시}-프로필-5-(1,2-디티올란-3-일)펜타노에이트 :

<362> 4-{2-[4-[2-(4-포르밀페닐)비닐]-2-(3-히드록시프로폭시)페닐]비닐}벤즈알데히드(상기)(200 mg, 0.49 mmol), 리폰산 (100 mg, 0.49 mmol) 및 p-톨루엔설포산 (20 mg, 0.10 mmol)의 용액을 발색단을 용해시키는데에 필요한 최소양(약 20 ml)의 CH_2Cl_2 중에서 밤새도록 환류시켰다. 반응 혼합물을 컬럼(Al_2O_3/CH_2Cl_2)에 붓고 CH_2Cl_2 :에틸아세테이트/10:1로 플래쉬 크로마토그래피시켰다. 에틸 알코올(EtOH)을 사용하여 출발 물질을 회수하였다. 수율 : 황색 고체 90 mg(31%).

<363> 1H NMR ($CDCl_3$) : 9.974 (1H, s, CHO), 9.969 (1H, s, CHO), 7.86 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.85 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.65 (4H, d, J=8.0Hz), 7.57-7.62 (2H, m), 7.04-7.24 (5H, m), 4.36 (2H, t, J= 6.5 Hz), 4.19 (2H, t, J= 6.0 Hz), 3.49 (1H, m), 3.12 (1H, m), 3.05 (1H, m), 2.39 (1H, m), 2.31 (2H, t, J= 7.0 Hz), 2.25 (2H, m), 1.84 (1H, m), 1.57-1.69 (4H, m), 1.35-1.48 (2H, m) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : 191.86 (CHO), 191.77 (CHO), 173.65, 156.78, 144.08, 143.28, 138.09, 135.60, 135.38, 131.86, 130.47, 128.27, 128.00, 127.36, 127.16, 126.52, 126.30, 120.16, 110.30, 65.19, 61.33, 56.52, 40.42, 38.66, 34.76, 34.21, 29.89, 28.94, 24.85 ppm.

<364> 중합체(a) 합성



BTEAC = 염화벤질트리에틸암모늄
 DCC = 1,3-디시클로헥실카르보디이미드
 AIBN = 2,2'-아조비스이소부티로니트릴

<365>

<366> 카르바졸 단량체(c_n) 합성

<367> 실온에서 THF(30 ml)중 카르바졸 산(5.0 g, 14.23 mmol) 및 2 히드록시에틸메타크릴레이트(2.0 g, 15.37 mmol) 및 4-디메틸아미노-피리딘(0.2 g) 용액에 DCC(3.7g, 17.96 mmol)를 첨가하였다. 이 온도에서 10 시간 동안 반응을 수행하였다. 고체를 여과에 의하여 회수하였다. THF를 제거한후, 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트(9:1)를 사용하는 실리카 겔 컬럼에 의하여 미정제 생성물을 정제하였다. 무색의 오일인 순수한 생성물 4.2 g(63.6 %)을 얻었다.

<368> ¹H-NMR (CDCl₃, TMS, 500 MHz): δ = 8.12 (d, 2 H_{원자}, n, J = 7.5 Hz), 7.47 9m, 2 H_{원자}), 7.42 (d, 2 H_{원자}, J = 7.5 Hz), 7.24 (m, 2 H_{원자}) 6. 13 (s, 1 H, C=C-H), 5.60 (s, 1 H, C=C-H), 4.35 (m, 4 H, 2 x OCH₂), 4.30 (t, 2 H, NCH₂, J = 7.5 Hz), 2.33 (t, 2 H, COCH₂, J = 7.0 Hz), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.88 (m, 2 H, CH₂), 1.61 (m, 2 H, CH₂), 1.24 (m, 12 H, 6 x CH₂) ppm.

<369> ¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ = 173.58, 167.07, 140.34, 135.87, 126.02, 125.51, 122.73, 120.29, 118.63, 108.59, 62.42, 61.82, 43.01, 34.09, 29.38, 29.35, 29.30, 29.14, 29.00, 28.92, 27.26, 24.84, 18.25 ppm.

<370> C₂₉H₃₇NO₄에 대한 원소 분석 (463.61): 계산치 : C, 75.13; H, 8.04; N, 3.02. 실측치 : C, 75.08; H, 7.83; N, 3.28.

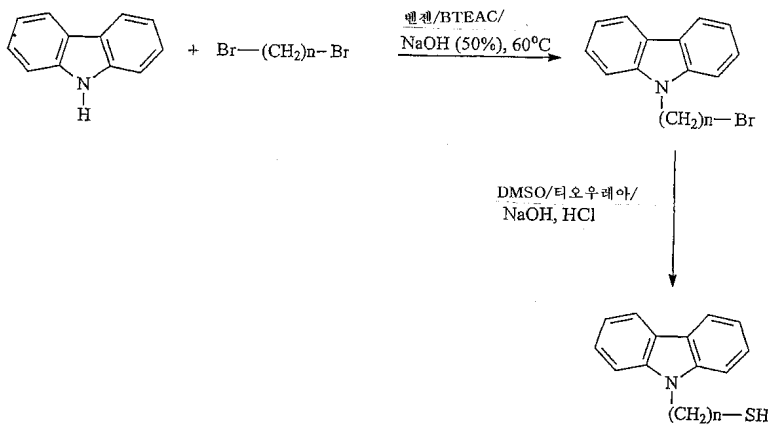
<371> 카르바졸 중합체 PCUEMA의 합성

<372> 질소 대기하에 무수 벤젠(5.0 ml)중에 카르바졸 단량체(2.7 g, 5.82 mmol) 및 AIBN(14.3 mg, 0.087 mmol)을 용

해시켰다. 반응 혼합물을 액체 질소로 냉각시켰다. 1회의 동결-해동-펌프 사이클을 수행한후, 반응물을 60 시간 동안 60°C에서 가열하였다. 중합체를 메탄올중에 침전시키고 이를 여과에 의하여 수집하였다. 중합체를 THF 용액에 용해시키고 메탄올중에 침전시켰다. 용해/침전/여과의 순서를 2회 반복하였다. 건조시킨후, 백색 중합체를 2.65 g(수율 = 98.1 %)얻었다.

<373> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): δ = 7.97 (d, 2 H_{원자}, J = 8.0 Hz), 7.31 (m, 2 H_{원자}), 7.24 (d, 2 H_{원자}, J = 8.0 Hz), 7.09 (m, 2 H_{원자}), 4.07 (m, 4 H, 2 x OCH₂), 4.01 (s, br, 2 H, NCH₂), 2.17 (s, br, 2H, COCH₂), 1.68 (m, 2H, CH₂), 1.45 (s, br, 2H, CH₂), 1.07 (m, 12H, 6 x CH₂), 0.93 (s, br, 2H, CH₂), 0.80 (s, br, 3 H, CH₃) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 173.25, 140.30, 128.30, 125.48, 122.70, 120.26, 118.63, 108.56, 62.65, 61.16, 44.82, 42.89, 33.78, 29.44, 29.35, 29.28, 29.08, 28.90, 27.22, 24.74 ppm.

<374> I₄ 및 I₅



<375>

<376> 실시예 7

<377> 리간드 I₄ 의 합성

<378> 9-카르바졸-일-옥탄-1-티올 3.57g(약 10 mmol)을 디메틸설폭시드(DMSO) 20 ml중에 용해시키고, 여기에 티오우레아 1.52 mg(약 20 mmol)을 첨가하고, 용액을 격렬하게 교반하였다. 2일 경과후 진한 NaOH 수용액을 적가하였다. 첨가하는 중에 곧 적색 침전물이 형성되었으며, 이 침전물을 다시 재용해시킨 결과 용액은 적색으로 변하였다. 이를 pH11이 될때까지 첨가하였다(이때 pH는 pH 페이퍼를 사용하여 측정). 이후 용액에 HCl(진한 수용액)을 첨가하여 중화시킨 결과 용액은 서서히 황색으로 변하였다. 이후 유기층을 디에틸 에테르(Et₂O)로 추출하고 물로 3회 세정하였다. 유기 용매를 진공하에서 건조시키고, 잔류물을 수집하였다.

<379> 샘플 제조

<380> 본 섹션에서는 나노복합물 샘플의 몇몇 가공에 및 제조예를 제시하고자 한다. 이하 기술한 모든 필름을 시험하였으며, 모든 경우에 금속 은 라인은 복사선을 사용하여 성공적으로 기입되었다.

<381> 용매 주조 또는 스핀 코팅법에 의하여 샘플을 제조하였다. 샘플의 대부분은 공기 대기하에서 주조되었으며, 몇몇 경우에는 아르곤 대기하에 가공을 수행하였다.

<382> 모든 유리 현미경 슬라이드를 다음의 방법으로 세정하였다.

<383> a) 비눗물에서 1 시간 동안 초음파 처리후 탈이온수로 충분히 헹굼.

<384> b) 분광계 등급의 메탄올중에서 1 시간 동안 초음파 처리후 무수 에탄올 또는 이소프로판올로 헹굼.

<385> 나노입자의 단일층 코팅을 보유하는 유리 슬라이드(이하 단일층 슬라이드라 칭함)를 다음과 같이 세정한후 가공하였다.

<386> a) KOH의 포화 이소프로판올(시약) 용액중에서 10 분 동안 침지시킨후, 탈이온수로 헹구고 질소 흐름을 이용하

여 건조시킴.

- <387> b) 톨루엔 75 ml, 이소프로필아미드 0.5 ml 및 2-메르캅토프로필트리메틸실록산 2 ml의 용액을 제조하여 이를 1 시간 동안 60℃에 유지시킴.
- <388> c) 슬라이드를 60℃에서 1 시간 동안 용액중에 침지시킨후, 헥산(분광계 등급)으로 헹굼.
- <389> d) 샘플을 헥산중에 밤새도록 침지시킴.
- <390> e) CH₂Cl₂ 용액(나노입자 nAg6의 2 mg/ml)은 용매 증발법에 의하여 슬라이드상에 주조된 용매였음.
- <391> f) 샘플을 헥산에 밤새도록 침지시킴.
- <392> ITO(인듐 주석 산화물) 슬라이드를 에탄올중에서 헹구어 간단히 세정하였다.
- <393> 용매 증발법에 의한 나노복합재료 필름 주조
- <394> 용매 증발법에 의한 주조를 위하여 샘플을 보유하기 위한 정착물을 제작하여 이를 모든 주조에 사용하였다. 이 정착물은 수평 위치로 고정된 기판을 보유하였으며, 이는 대기의 조절에 사용되었다. 주조하기 이전에 각 슬라이드에 3 ml의 시약 등급 클로로포름을 떨어뜨려서, 우선, 주조 시럽을 주입시 용매 증기에 의한 대기의 포화상태가 유지되도록 하였다. 시계 접시를 사용하여 각 슬라이드 구획을 밀봉하였으며, 이때 주조된 각 슬라이드중 공기의 부피는 약 15 cm³였다.
- <395> 동결-펌프-해동 사이클로 용매를 탈기시켰다.
- <396> 실시예 8
- <397> F1 표준 100μm 필름
- <398> 중합체 a₁(폴리 9-비닐카르바졸) 188.86 mg, 에틸카르바졸 89.6 mg, nAg6 2.59 mg 및 염료 1d 8.77 mg을 아르곤 대기하에 6 ml 탈기 클로로포름중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <399> 다음날 AgBF₄ 22 mg을 0.02 ml 탈기 아세토니트릴중에 용해시키고 클로로포름 용액과 혼합하였다. 30분 경과후 상기 용액을 막 필터(공극 크기 1 μm)로 여과하였다. 여과된 용액 0.6 ml를 25 ×25 mm ITO 슬라이드상에 주조하였다.
- <400> 실시예 9
- <401> F2 표준 100 μm 필름
- <402> 중합체 a₁(폴리 9-비닐카르바졸) 660 mg, 에틸카르바졸 329 mg, nAg6 2.8 mg 및 염료 1d 28 mg을 아르곤 대기하에 6 ml 탈기 클로로포름중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <403> 다음날 AgBF₄ 110 mg을 0.33 ml 탈기 아세토니트릴중에 용해시키고 이중 0.3 ml를 클로로포름 용액과 혼합하였다. 10분 경과후 상기 용액을 막 필터(공극 크기 1 μm)로 여과하였다. 여과된 용액 2 ml를 75 ×25 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <404> 실시예 10
- <405> 나노입자 존재량이 많은 F3 20μm 필름
- <406> 중합체 a₁(폴리 9-비닐카르바졸) 92 mg을 5 ml 디클로로메탄(DCM)중에 용해시키고, AgBF₄ 12 mg을 5 ml DCM 및 1 ml 아세토니트릴중에 용해시킨후, 5 ml DCM에 염료 1d 5mg을 용해시킨 다음, 2 ml 클로로포름중에 nAg1 5.5 mg을 용해시켰다. 모든 용액을 2 시간 동안 교반후, 함께 혼합하였다. 이 용액 2 ml를 75 ×25 mm의 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <407> 실시예 11:
- <408> TEM용 F4 필름
- <409> 중합체 a₁(폴리 9-비닐카르바졸) 11.5 mg, AgBF₄ 2.4 mg, 염료 1d 2.8 mg, nAg1 1 mg을 10 ml DCM중에 용해시키고 ; 이 용액을 10배 희석시킨다음 이 용액 2 μl를 탄소 코팅된 구리 그리드상에 주조하였다. 이러한 방법으로

3개의 동일한 필름을 별도로 제작하였다.

- <410> 도 9는 ns 펄스화 레이저로부터 나오는 1~3개의 레이저 펄스에 노출됨에 따른 복합재료 필름에서의 금속 나노입자의 성장을 보여주는 TEM 이미지를 나타내는 것이다. 상부 TEM 이미지는 1회 레이저 샷 이후의 시스템을, 하부 이미지는 3회 샷 이후의 시스템을 나타내는 것이다. 상부 이미지에서 평균 반경은 4.9 nm로 되었으며, 조사되지 않은 샘플에 있어서는 2.9였다. 하부 이미지에 있어서 평균 직경은 더욱 컸으며, 이 경우 더욱 큰 금속 섬을 관찰할 수 있었다.
- <411> 실시예 12
- <412> 상이한 종류의 나노입자를 보유하는 FS 표준 100 μm 필름
- <413> 중합체 a₁(폴리 9-비닐카르바졸) 648 mg, 에틸카르바졸 316 mg, nAg7 2.75 mg 및 염료 1d 20.7 mg을 아르곤 대기하에 6 ml 탈기 클로로포름중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <414> 다음날 AgBF₄ 219 mg을 0.6 ml 탈기 아세트니트릴중에 용해시키고 이중 0.2 ml를 클로로포름 용액과 혼합하였다. 30분 경과후 상기 용액을 막 필터(공극 크기 1 μm)로 여과하였다. 여과된 용액 0.4 ml를 25 × 25 mm ITO 슬라이드상에 주조하였다.
- <415> 실시예 13
- <416> F6 표준 10 μm 필름
- <417> 중합체 a₁(폴리 9-비닐카르바졸) 64.5 mg, 에틸카르바졸 38.1 mg, nAg6 1.21 mg 및 염료 1d 3.31 mg을 아르곤 대기하에 6 ml 탈기 클로로포름중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <418> 다음날 AgBF₄ 20.4 mg을 0.3 ml 탈기 아세트니트릴중에 용해시키고 이중 0.1 ml를 클로로포름 용액과 혼합하였다. 30분 경과후 상기 용액을 막 필터(공극 크기 1 μm)로 여과하였다. 여과된 용액 0.4 ml를 75 × 25 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <419> 실시예 14
- <420> 상이한 염료를 보유하는 F7 표준 100μm 필름
- <421> 중합체 a₁ (폴리 9-비닐카르바졸) 411.16 mg, 에틸카르바졸 206.48 mg, nAg6 2.28 mg 및 염료 2d 19.72 mg을 아르곤 대기하에 6 ml 탈기 클로로포름중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <422> 다음날 AgBF₄ 50.8 mg을 0.3 ml 탈기 아세트니트릴중에 용해시키고 이를 클로로포름 용액과 혼합하였다. 30분 경과후 상기 용액을 막 필터(공극 크기 1 μm)로 여과하였다. 여과된 용액 0.6 ml를 75 × 25 mm 단일층 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <423> 실시예 15
- <424> 상이한 중합체를 보유하는 F8 표준 100μm 필름
- <425> 중합체 a₂ (PCUEMA) 95.1 mg, nAg6 0.71 mg 및 염료 1d 1.8 mg을 아르곤 대기하에 1 ml 탈기 클로로포름중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <426> 다음날 AgBF₄ 9.5 mg을 0.05 ml 탈기 아세트니트릴중에 용해시키고 이를 클로로포름 용액과 혼합하였다. 30분 경과후 상기 용액을 막 필터(공극 크기 1 μm)로 여과하였다. 여과된 용액 0.6 ml를 25 × 25 mm 단일층 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <427> 실시예 16
- <428> 구리 생성용 F9 표준 100μm 필름
- <429> 중합체 a₄ (폴리 메틸메타크릴레이트) 66.6 mg, nCu1 1.1 mg 및 염료 1d 3.08 mg을 아르곤 대기하에 0.6 ml 탈기 클로로포름중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <430> 다음날 ICuP(CH₃)₃ 5 mg을 0.05 ml 탈기 아세트니트릴중에 용해시키고 이를 클로로포름 용액과 혼합하였다. 30분

경과후 상기 용액을 25 ×25 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.

- <431> 스핀 코팅된 필름
- <432> 실시예 17 :
- <433> F10 표준 스핀 코팅된 필름
- <434> 중합체 a₁ (폴리 9-비닐카르바졸) 100 mg, 에틸카르바졸 6 mg, nAg₄ 3 mg 및 염료 1d 4.5 mg을 1 ml 클로로포름 중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <435> 다음날 AgBF₄ 100 mg을 1 ml 아세토니트릴중에 용해시키고 이것 0.1 ml를 클로로포름 용액에 첨가하였다. 30분 경과후 상기 용액을 25 ×25 mm 유리 슬라이드상에 20초 동안 2000 rpm으로 스핀 코팅하였다. 이때 두께는 약 8 μm였으며, 이는 프리즘 커플러 측정법에 의하여 확인하였다.
- <436> 나노입자 함유 점성 액체
- <437> 실시예 18
- <438> F11 표준 점성 액체 매트릭스 필름
- <439> 히건(heatgun)을 사용하여 일정량의 호스트 c₁을 가열하고 그것이 자유로이 부유하자마자 이의 고정된 양을 계량하기 위하여 바이알에 피펫팅하였다.
- <440> 호스트 c₁ 226 mg, nAg₆ 2 mg 및 염료 1d 5.77 mg을 클로로포름 2 ml중에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다.
- <441> 다음날 AgBF₄ 11 mg을 0.1 ml 아세토니트릴중에 용해시키고 클로로포름 용액과 혼합하였다. 30분 경과후 상기 용액을 75 ×25 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <442> I 군 필름
- <443> 실시예 19:
- <444> F12 표준 I 군 필름
- <445> nAg₁ 5.23 mg, 염료 1d 0.5 mg 및 AgBF₄ 0.5 mg을 2 ml 클로로포름에 용해시키고 밤새도록 교반하였다.
- <446> 다음날, 용액을 75 ×25 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <447> 도 10은 2 광자 조사(800 nm, 120 fs)에 의하여 기입된 은 리본을 나타내는 것이다(실시예 19).
- <448> 1 광자 및 2 광자 여기를 이용한 나노입자 복합물의 금속 기입
- <449> 펨토세컨드(femtosecond) 모드로 잠겨있는 Ti:사파이어 레이저를 사용하여 모든 기입 실험을 수행하였다. 특히 Millenia(다이오드 펌핑된 YAG 레이저)에 의하여 펌핑되는 츠나미(Ti:사파이어 레이저)로 이루어진 Spectra Physics 시스템이 사용되었다. 평균 펄스 길이는 120 fs였으며, 이때 밴드 폭은 약 20nm였다. 별도의 언급이 없는 한 사용된 파장은 760nm였다.
- <450> 샘플을 미소 배치기(micropositioner)(Sutter MP-285)상에 적재하였다. 역상 현미경(Nikon)을 사용하여 레이저 빔을 샘플상에 집속시켰다. 컴퓨터로 상기 미소 배치기 및 셔터(Newport 846HP)를 제어하였다. 미소 배치기 이동 및 상기 셔터의 개방/폐쇄 사이클을 병행하여 패턴형성된 노출 및 금속 구조를 샘플중에서 기입하였다.
- <451> 샘플중 빔의 초점을 배치하기 위하여 2 광자 현미경 셋업을 사용하였으며, 이때 빔은 Biorad MRC-1024 주사헤드를 통과하였다.
- <452> 단일 광자 여기를 이용한 기입
- <453> 단일 광자 여기를 이용한 기입의 경우에는, 레이저 아웃풋 광의 주파수는 LBO 더블링 결정(LBO doubling crystal)을 사용한 결과 4배로 증폭되었으며, 이때 나머지 기본 광은 결정 편광자 및 적외선 단 통과 유전 필터를 병용하여 여과되었다.
- <454> 나머지 셋업은 전술한 바와 같이, 2 광자 기입 방법과 동일하였다. 기입 방법은 공초점 방식의 주사헤드를 사용

하여 수행되었다.

<455> 실시예 20

<456> 은의 1 광자 기입에 대한 한계치 측정값

<457> 필름 F1(실시예 8)을 표준적인 방법으로 미소 배치기상에 적재하였다. 레이저 아웃풋 파장은 860 nm(420 mW)로 세팅하였으며, 이는 실험시 변하지 않았다. 필터 휠을 셋업시켜 레이저의 평균 전력을 연속적으로 제어 가능하게 변형시킬 수 있었다. 스테이지 병진 운동 속도는 10 μ m/s로 세팅하였다. 샘플중에서 60배 배율(NA 1.4)로 빔을 집속시켰다. 필름의 어느 부분에도 라인을 기입할 수 있었으며, 이때의 거동은 거의 균일하였다. 2 광자 실험과 비교하기 위하여, 유리/필름 계면에서의 한계값을 계산하였다. 전력은 점차적으로 감소하였으며 기입 가공의 성공 여부는 광학 현미경을 통하여 측정하였다. 기입 한계값은 0.09 mW인 것으로 파악되었다. 환형 빔스팟의 직경이 1 μ m라고 가정하였을때, 한계치 강도는 120 fs 펄스에 대하여 약 10⁸ W/m² 있음을 알 수 있었다.

<458> 5 μ m 간격으로 이격되어 기입된 라인의 패턴에 대해서, 광학적 이미지를 사용하였을때 이 패턴 폭의 상한치는 500 nm였다.

<459> 도 11은 1 광자 여기(430 nm)를 이용하여 기입된 은 라인을 나타내는 것으로서, 이 경우 라인들은 명확하게 눈으로 확인할 수 있었다. 어두운 스팟들은 최적의 품질을 보유하지 않는 필름에 형성된 흠이다.

<460> 2 광자 여기를 이용한 기입

<461> 2 광자 여기성 광환원제로서 본원에 사용된 염료는 2 광자 단면이 적당하게 큰 것으로서, 2 광자 여기를 효율적으로 수행할 수 있도록 만드는 것으로 알려져 있다. 고 NA 집속 시스템과 병용하면, 매트릭스에 3차원 패턴인 고해상도의 기입이 가능하게 된다.

<462> 실시예 21

<463> 은의 2 광자 기입에 대한 한계치 측정값

<464> 필름 F1(실시예 8)을 표준적인 방법으로 미소 배치기상에 적재하였다. 레이저 아웃풋 파장은 760 nm(620 mW)로 세팅하였으며, 이는 실험시 변하지 않았다. 필터 휠을 셋업시켜 레이저의 평균 전력을 연속적으로 제어 가능하게 변형시킬 수 있었다. 스테이지 병진 운동 속도는 10 μ m/s로 세팅하였다. 60배 배율(NA 1.4)로 샘플중에서 빔을 집속시켰다. 필름의 어느 부분에도 라인을 기입할 수 있었으며, 이때의 거동은 거의 균일하였다. 따라서, 이 구조를 추가로 전개하여 유리/필름 계면상에서의 한계값을 계산하였다. 전력은 점차적으로 감소하였으며 기입 가공의 성공 여부는 광학 현미경을 통하여 측정하였다. 기입 한계값은 1.55 mW인 것으로 파악되었다. 환형 빔스팟의 직경이 1 μ m라고 가정하였을때, 한계치 강도는 약 1.5 \times 10⁹ W/m² 였다.

<465> 5 μ m 간격으로 이격되어 기입된 라인의 패턴에 대해서, 광학적 이미지를 사용하였을때 이 패턴 폭의 상한치는 1 μ m였다.

<466> 실시예 22

<467> 다광자 기입 및 전개

<468> 필름 F3(실시예 10)을 표준적인 방법으로 미소 배치기상에 적재하였다. 레이저 아웃풋 파장은 800 nm(400 mW)로 세팅하였으며, 이는 실험시 변하지 않았다. 기입 속도는 100 gm/s로 세팅하였다. 사용된 대물렌즈 배율은 10X였다. 유리/필름 계면상에 라인을 기입하였다. 각각 5 라인씩의 세트 6개의 규칙적인 패턴을 기입하였다. 각 세트는 이전보다 30 μ m떨어져 있었으며 이때 라인들은 서로 10mm씩 이격되어 존재하였다 ; 라인 모두는 길이가 500 μ m였다. 기입후, 상기 필름을 DCM 함유 비이커에 넣었으며 이를 3일 동안 방치하였다. 이와 같이 하여 중합체를 세척한 결과, 기관상에 라인이 남아있게 되었다.

<469> 실시예 23 :

<470> 다광자 기입 및 전개

<471> 필름 F2(실시예 9)를 표준적인 방법으로 미소 배치기상에 적재하였다. 레이저 아웃풋 파장은 760 nm(620 mW)로 세팅하였으며, 이는 실험시 변하지 않았다. 스테이지 병진 운동 속도는 10 μ m/s로 세팅하였다. 60배 배율(NA 1.4)로 샘플중에서 빔을 집속시켰으며, 이때 침지 오일을 사용하였다. 필름의 어느 부분에도 라인을 기입할 수 있었으며, 이때의 거동은 거의 균일하였다. 다수의 상이한 패턴들이 기입되었는데, 가장 두드러진 것은 라인 세

트가 13개층(각 층의 두께는 이전의 것보다 5 μm 더 두꺼움)으로 된 케이지 "유사" 구조였는데, 이때 각 층은 길이 100 μm 이고 간격 5 μm 인 라인 20개로 이루어져 있었으며, 또한 각 층은 윗 층중 어느 하나와 서로 수직인 라인으로 이루어져 있었다.

- <472> 기입 공정 이후, 필름을 미소 배치기로부터 분리하고, 이를 페이퍼 티슈를 사용하여 침지 오일을 닦아낸 다음, DCM과 아세토니트릴(10:1) 용액에 넣었다. 중합체는 용해되었으며 기판상에는 구조물이 남았다.
- <473> 도 4는 중합체 a_1 매트릭스에 기입된 3D 구조($200 \times 200 \times 65 \mu\text{m}$)의 광전송 이미지(정측면도)를 나타낸다. 2 광자 여기(760nm, 120fs)를 이용하여 기입 공정을 수행하였다.
- <474> 도 5는 도 4에 나타낸 확대된 구조와 동일한 구조의 광학적 이미지를 나타내는 것으로서, 매트릭스의 광학적 품질은 꽤 양호하였다.
- <475> 도 6은 2 광자 기입에 의하여 복합재료 필름에 형성된 3D 금속 은 미세 구조의 SEM 이미지로서, 세척한 결과 표면에 유리된 상태로 존재하는 구조물이 형성되었다.
- <476> 실시예 24:
- <477> 구리 구조물의 다광자 기입
- <478> 필름 F9(실시예 16)을 미소 배치기상에 표준적인 방식으로 적재하였다. 레이저 아웃풋 파장은 760 nm(620 mW)로 세팅하였으며, 이는 실험시 변하지 않았다. 10 \times 렌즈를 사용하여 구리 정방체를 기입하였다. 결과를 광학적 이미지 형성법으로 검사하였다.
- <479> 도 12는 2 광자 여기에 의하여 기입된 구리 정방체($200 \times 200 \mu\text{m}$)의 광학적 마이크로그래프를 나타낸다.
- <480> 실시예 25 :
- <481> 대조군 실험 F13
- <482> 디클로로메탄 10 ml중에 용해된 PVK 10 mg에 AgBF_4 1 mg을 용해시키고, 1 mg의 염료 1을 첨가하였다. 이 용액을 75 \times 25 mm의 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <483> 이 필름을 UV 챔버에 넣은후 15개의 램프(각각 5W)를 사용하여 419 nm에서 조사하였다. 흡광시킨후 그 결과를 도 13에 요약하였으며, 이 경우 나노입자 밴드의 표백만이 관찰되었다.
- <484> 도 13은 대조군 실험으로부터 얻은 샘플의 스펙트럼으로서, 염료 및 금속 은 함유하지만 초기 농도의 금속 나노입자는 함유하지 않는 필름중 금속 나노입자는 형성되지 않았다. 노출로 인한 금속 나노입자의 흡수 밴드는 존재하지 않았음에 주목해야 할 것이다. 고체 라인은 필름 13의 스펙트럼을 나타내는 것으로서, 약 300 nm에서의 밴드는 중합체 자체로 인한 것이며, 426 nm에서의 밴드는 염료 1의 특징을 나타내는 것이다. 빗금친 라인은 30분 동안 조사된 동일한 필름을 나타내는 것인 반면에, 점선 라인은 60분 동안 조사된 필름을 나타내는 것이다.
- <485> 특성 규명
- <486> XPS
- <487> XPS 분광법을 이용하여 진술한 방법(실시예 22)에 따라서 기입된 금속 은 라인을 분석하였으며, 오거 매개변수를 측정한 결과 726.2 meV였으며, 이는 Ag^0 에 대한 일람표와 매치되는 수치이다. 기입된 라인의 이미지는 이미지 형성 모드의 분광계를 사용하여 기록할 수 있었다.
- <488> 도 7은 은 라인 세트의 XPS 스펙트럼(상부) 및 이미지(하부)를 나타내는 것이다. 이 스펙트럼으로부터 얻은 오거 매개변수는 726.2였으며, 이는 0가의 은에 대한 일람표와 동일하였다.
- <489> SEM
- <490> SEM 이미지 형성을 위하여 구조물을 매우 얇은 금속 층(Au/Ir 합금)으로 코팅하였다. 도 14는 2 광자 여기를 이용하여 기입된 3D 금속 은 구조물 일부의 SEM도이다. 기입된 다층 구조물은 선명하였다.
- <491> 금속 나노입자 성장의 TEM 특성 규명
- <492> 다음과 같은 실험을 수행하기 위하여 나노세컨드 YAG 레이저(20 Hz) 이중 광(532 nm)을 단일 샷 방식으로 사용

하였다. 위에 복합재료 필름이 피복된 비결정질 탄소 코팅된 구리 그리드중 하나(대략적인 두께 = 50 nm)는 사용하지 않고 참조용으로 남겨두었으며, 두번째 것은 단일 레이저 필스를 가하였으며, 세번째 것은 3개의 레이저 필스를 가하였다. 각 필스당 평균 에너지는 120 μ J이었다. 참조용 그리드중 입자의 평균 반경은 2.95 nm였으며; 두번째 그리드중 입자의 반경은 4.95 nm, 그리고 세번째 그리드중 입자의 반경은 약 9.5 nm였다. 뿐만 아니라, 단위 면적당 나노입자의 수는 증가하지 않은 것으로 파악되었다.

- <493> 도 15는 복합물중 전구체로서 사용된 화학적으로 합성된 나노입자들(nAg1)의 TEM 이미지를 나타내는 것이다. 나노입자 샘플의 용액을 1분 동안 아세톤중에서 초음파처리한후, 이 용액을 비결정질 탄소에 코팅된 구리 그리드 상에 1방울 적가하였다. 사용된 현미경은 Hitachi 8100이었다.
- <494> 은 라인의 전도성
- <495> 은 라인이 전기적으로 전도성인지 여부를 입증하는 시험을 수행하였다. 하나의 시험에서, 전압-옴 미터로부터 유래한 프로브를 은의 기입된 패드에 접촉시키고 200 mm 간격에 걸친 임피던스를 측정된 결과 약 80 M Ω 였다. 전기적 접촉이 양호하게 이루어졌음을 확신할 수 없었기 때문에, 라인에 대한 이 간격의 임피던스상 상한치를 정하였다.
- <496> 티올 관능화된 염료를 사용한 통상의 방법에 따른 nAg7상에서의 교환 반응
- <497> 은 나노입자를 CH₂Cl₂중에 용해시키고 2 시간 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 염료를 첨가하고 이 플라스크를 알루미늄 호일로 덮었다. 4일 동안 교반한후 이 용매를 최대 35 $^{\circ}$ C까지 약하게 가열하여 진공하에 제거하였다. 아세톤을 첨가하고 침전된 나노입자를 정량적 여과지에 수집한 다음 용매가 자외광하에서 형광을 나타내지 않을 때까지 아세톤으로 세척하였다. 나노입자를 공기중에서 건조시키고 이를 원소 분석법으로 분석하였다.
- <498> 실시예 26 :
- <499> I₁₁ 관능화된 나노입자(nAgCl2) :
- <500> 옥틸티올/도데실티올 보호된 은 나노입자 (nAg7) (250 mg), 4-((E)-2-((4-((E)-2-(4-포르밀페닐)에테닐)-2-((11-메르캅토운데실)옥시)-5-메톡시페닐)에테닐)벤즈알데히드(I₁₁) (14.1 mg, 0.025 mmol), CH₂Cl₂ (500 ml). nAg12에 대한 분석 결과(%)(이중 분석): C: 11.78 (11.70), H: 2.07 (2.01), S: 2.76 (2.86), Ag: 76.62 (76.13).
- <501> 실시예 27
- <502> I₁₀ 관능화된 나노입자(nAg11) :
- <503> 옥틸티올/도데실티올 보호된 은 나노입자(nAg7) (150 mg), 11-(2, 5-비스{(E)-2-[4-(디에틸아미노)페닐]에테닐}-4-메톡시페녹시)운데칸-1-티올(I₁₀) (50 mg, 0.076 mmol), CH₂Cl₂ (300 ml). 분리 수율 : 80.5 mg. nAg11에 대한 분석 결과(%)(이중 분석): C: 19.41 (19.45), H: 2.85 (2.76), N: 0.62 (0.62), S: 3.06 (3.24), Ag: 71.10 (71.06).
- <504> 실시예 28
- <505> I₉ 관능화된 나노입자(nAg10) :
- <506> 옥틸티올/도데실티올 보호된 은 나노입자(nAg7) (150 mg), 11-{4-메톡시-2,5-비스[(E)-2-(4-니트로페닐)에테닐]페녹시}-1-운데칸티올(I₉)(46 mg, 0.076 mmol), CH₂Cl₂ (300 ml). nAg10에 대한 분석 결과(%)(이중 분석): C: 20.38 (20.40), H: 2.41 (2.26), N: 0.99 (0.96), S: 2.98 (2.86), Ag: 63.92 (63.97).
- <507> 실시예 29
- <508> I₉-단독 관능화된 나노입자(nAg13)
- <509> 0 $^{\circ}$ C에서 아질산은 116.5mg을 약 75ml 에탄올중에 용해시켰다. 약 100ml 아세톤 및 5ml 디클로로메탄의 혼합물중에 I₉ 138mg을 용해하였다. 염료 용액을 아질산은 용액에 첨가한후 이를 45분 동안 교반시켰다. 에탄올중 포화 나트륨 보로하이드리드 용액 75ml를 4시간에 걸쳐 적가하였다. 상기 용액을 3 시간 더 교반하였다. 이 용액을 밤새도록 냉장고에 보관한후 따라버렸다. 침전물을 여과하고 이를 물, 아세톤 및 디클로로메탄으로 세척하였다.

흑색 분말 146.3mg을 수집하였다. nAg13 에 대한 분석 결과(%) : C: 41.00, H: 4.10%, N: 2.88%, S: 3.57%, Ag: 37.51%.

- <510> 나노입자 필름의 조성 및 제조
- <511> 실시예 30 :
- <512> 염료 부착 나노입자 (i)군의 F14 필름, 두께 20 nm
- <513> nAg12 1 mg을 20 cc 클로로포름에 용해시키고 2일 동안 교반하였다. AgBF₄ 2 mg을 아세트니트릴 10 cc중에 용해시키고 ; 이 용액 0.1 cc를 나노입자 용액에 첨가하였다. 혼합 용액 0.5 cc를 25 ×25 mm ITO 코팅된 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <514> 실시예 31:
- <515> 염료 부착 나노입자 (ii)군의 F15 필름, 두께 20 nm
- <516> nAg12 1 mg을 20 cc 클로로포름에 용해시키고 이를 2일 동안 교반하였다. 이 필름 용액 0.5 cc를 25 ×25 mm ITO 코팅된 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <517> 실시예 32:
- <518> 염료 부착 나노입자 (iii)군의 F16 필름, 두께 20 nm
- <519> nAg7 1 mg을 20 cc의 클로로포름에 용해시키고 2일 동안 교반하였다. AgBF₄ 2 mg을 아세트니트릴 10 cc에 용해시키고 ; 이 용액 0.1 cc 를 나노입자 용액에 첨가하였다. 혼합 용액 0.5 cc를 25 ×25 mm ITO 코팅된 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <520> 실시예 33 :
- <521> 염료 부착된 나노입자 (iv)군의 F17 필름, 두께 20 nm
- <522> nAg7 1 mg을 클로로포름 20 cc에 용해시키고 이를 2 일 동안 교반하였다. 이 필름 용액 0.5 cc를 25 ×25 mm ITO 코팅된 유리 슬라이드상에 주조하였다.
- <523> 실시예 34 :
- <524> 염료 부착된 나노입자 (i)군의 F18 필름, 하부 단일층
- <525> nAg12 1 mg을 20 cc의 클로로포름에 용해시키고 2일 동안 교반하였다. AgBF₄ 2 mg을 아세트니트릴 10 cc에 용해시키고 ; 이 용액 0.1 cc 를 나노입자 용액에 첨가하였다. 혼합 용액 2 cc를 클로로포름으로 10배 희석시키고, 이 용액 2 μl를 Si₃N₄ 코팅된 Si 기판(1 mm²)상에 용착시켰다.
- <526> 실시예 35 :
- <527> 염료 부착된 나노입자 (ii)군의 F19 필름, 하부 단일층
- <528> nAg12 1 mg을 20 cc의 클로로포름에 용해시키고 2일 동안 교반하였다. 이 용액 2 cc를 클로로포름으로 10배 희석시키고, 이 용액 2 μl를 Si₃N₄ 코팅된 Si 기판(1 mm²)상에 용착시켰다.
- <529> 실시예 36 :
- <530> 염료 부착된 나노입자 (iii)군의 F20 필름, 하부 단일층
- <531> nAg7 1 mg을 20 cc의 클로로포름에 용해시키고 2일 동안 교반하였다. AgBF₄ 2 mg을 아세트니트릴 10 cc에 용해시키고 ; 이 용액 0.1 cc 를 나노입자 용액에 첨가하였다. 혼합 용액 2 cc를 클로로포름으로 10배 희석시키고, 이 용액 2 μl를 Si₃N₄ 코팅된 Si 기판(1 mm²)상에 용착시켰다.
- <532> 실시예 37 :
- <533> 염료 부착된 나노입자 (iv)군의 F21 필름, 하부 단일층
- <534> nAg7 1 mg을 20 cc의 클로로포름에 용해시키고 2일 동안 교반하였다. 이 용액 2 cc를 클로로포름으로 10배 희석

시키고, 이 용액 2 μl 를 Si_3N_4 코팅된 Si 기판(1 mm^2)상에 적층시켰다.

<535> 실시예 38 :

<536> 나노입자 성장용 필름을 주재료로 한 F22 중합체

<537> nAg12 1 mg을 20 cc의 클로로포름에 용해시키고 2일 동안 교반하였다. PVK 200.6 mg 및 에틸카르바졸 89 mg을 나노입자 용액 2 cc에 용해시키고 이를 1일 동안 교반시켰다. AgBF_4 210 mg을 아세트니트릴 1 cc에 용해시키고 ; 이 용액 0.1 cc 를 나노입자/중합체 용액에 첨가하였다. 전체 용액을 25 × 75 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.

<538> 실시예 39

<539> 반사성 부여용 F23

<540> PCUEMA 271 mg, 에틸카르바졸 20.5 mg, nAg6 1.67 mg 및 1d 7.16 mg을 클로로포름 6 cc에 용해시키고 이를 밤새도록 교반시켰다. AgBF_4 27 mg을 아세트니트릴 0.2 cc에 용해시켜 상기 용액에 첨가하였다. 공극 크기 1 μm 인 필터를 사용하여 혼합 용액을 여과하고, 여과된 용액 2 cc를 25 × 75 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.

<541> 실시예 40

<542> 전도성 부여용 F24 필름

<543> nAg6 2 mg을 클로로포름 5 cc에 용해시키고 이를 1일 동안 교반시켰다. 이 용액을 공극 크기 1mm인 필터로 여과 하였다. PVK 21 mg, 에틸카르바졸 9 mg, 및 1d 1.3 mg을 나노입자 용액 0.3 cc중에 용해시키고 이를 2 시간 동안 교반하였다. AgBF_4 20 mg을 아세트니트릴 0.5 cc에 용해시키고, 이 용액 0.05 cc를 중합체 나노입자 용액에 첨가하였다. 용액중 절반은 주문 제작한 유리 슬라이드상(25 × 25 mm)에 주조하였으며, 나머지 절반은 Teflon 테이프로 덮었다.

<544> 이 슬라이드는 그 위에 폭 150 μm , 길이 15 mm 및 두께 50 nm인 40개의 평행한 은 라인의 패턴을 갖고 있었다. 상기 라인은 32 μm 간격으로 이격되어 있었으며, 이 라인은 표준적인 e 빔 리소그래피 기법을 사용하여 제작하였다.

<545> 실시예 41:

<546> F25 구리 미세 제작 필름

<547> 폴리(메틸메타크릴레이트) PMMA 66 mg, 리간드 코팅된 구리 나노입자 nCuI 1.1 mg, $\text{CuP}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ 5 mg 및 염료 1d 3 mg를 탈기된 CHCl_3 0.6 ml중에 용해시키고 이를 아르곤 대기하에서 25 × 25 mm의 유리 슬라이드상에 주조하였다.

<548> 실시예 42:

<549> F26 금 미세 제작 필름

<550> PMMA 66 mg, 리간드 코팅된 금 나노입자 nAuI 1.1 mg, $\text{AuP}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ 5 mg 및 염료 1d 3 mg를 CHCl_3 0.6 ml중에 용해시키고 이를 아르곤 대기하에서 25 × 25 mm의 유리 슬라이드상에 주조하였다.

<551> 실시예 43:

<552> 홀로그래피용 F27 필름

<553> PVK 271 mg, 에틸카르바졸 20.5 mg, nAg6 1.67 mg 및 1d 0.8 mg을 클로로포름 6 cc에 용해시키고 이를 밤새도록 교반하였다. AgBF_4 27 mg을 아세트니트릴 0.2 cc에 용해시키고 이를 상기 용액에 첨가하였다. 혼합 용액을 1 μm 공극 필터를 사용하여 여과하고 여과된 용액 2 cc를 25 × 75 mm 유리 슬라이드상에 주조하였다.

<554> 상세한 설명에 인용된 2000년 12월 15일자 출원된 가명세서 미국 특허 출원 제60/256,148호와, 특허 문헌 및 참조 문헌은 본원에 참고용으로 인용되어 있을 것이다.

<555> 전술한 교시를 바탕으로 하여 본 발명을 여러모로 응용 및 변형할 수 있음은 명백한 사실이다. 그러므로, 본 발

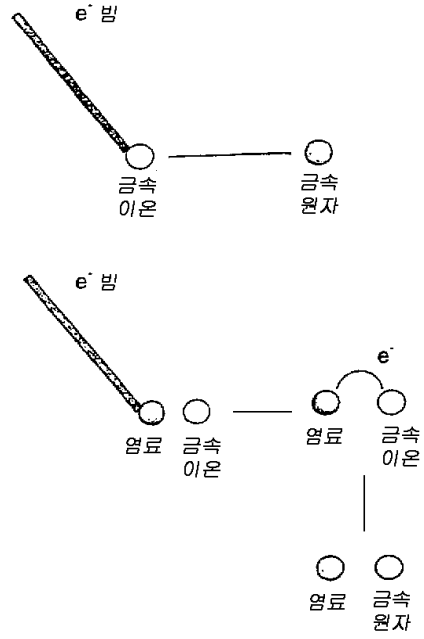
명은 특별한 언급이 없는한 이하 첨부된 청구의 범위내에서 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

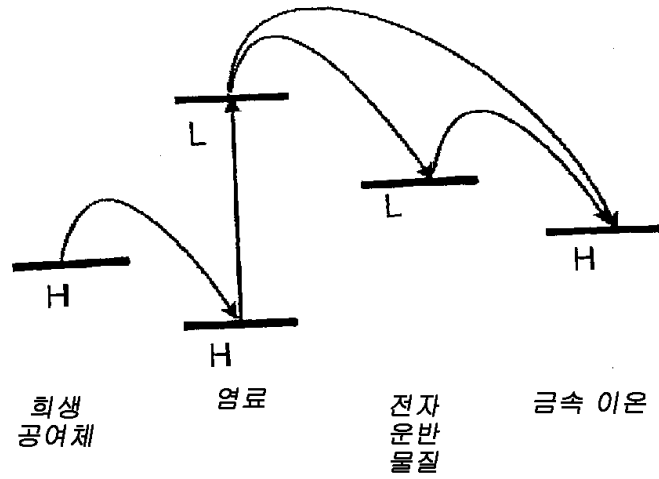
- <55> 도 1은 경우 1의 성장 과정을 나타내는 개략도이다.
- <56> 도 2는 감작된 금속 이온 환원에 관한 에너지 수준을 나타내는 개략도이다.
- <57> 도 3은 나노 입자 복합물의 금속 모양의 기입을 나타내는 도면이다.
- <58> 도 4는 중합체 매트릭스에 기입된 3D 구조(200 ×200 ×65 μ m)의 광전송 이미지(정면)이다.
- <59> 도 5는 도 4에 나타낸 구조와 동일한 구조의 확대된 광학적 이미지이다.
- <60> 도 6은 복합 필름에서의 2 광자 기입에 의하여 형성된 3D 금속 은 미세 구조의 SEM 이미지이다.
- <61> 도 7은 은 라인 세트의 XPS 스펙트럼 및 이미지이다.
- <62> 도 8은 리간드 캐핑된 금속 나노입자의 티올 관능화된 유리 기판에의 부착을 도시한 개략도이다.
- <63> 도 9는 ns 펄스화된 레이저로부터 유래하는 1회 또는 3회의 레이저 펄스에 노출시켰을때 복합 필름에 있어서의 금속 나노입자의 성장을 나타내는 TEM 이미지이다.
- <64> 도 10은 2 광자 조사에 의하여 기입된 은 리본이다.
- <65> 도 11은 1 광자 여기에 의하여 기입된 은 라인이다.
- <66> 도 12는 2 광자 여기에 의하여 기입된 구리 정방체의 광학 현미경 사진이다.
- <67> 도 13은 대조군 실험에서 얻은 샘플의 스펙트럼이다.
- <68> 도 14는 2 광자 여기를 사용하여 기입된 3D 금속 은 구조중 코너의 SEM 사진이다.
- <69> 도 15는 복합물의 전구체로서 사용된 화학적으로 합성된 나노입자의 TEM 이미지이다.
- <70> 도 16은 SEM을 사용하여 이미지화시킨, 기입된 정방체 및 라인의 예를 나타내는 것이다.
- <71> 도 17은 나노입자/염 복합물중 은 나노입자의 레이저 및 전자 빔 유도 성장을 나타내는 것이다.
- <72> 도 18은 AgBF₄ 및 nAgI₂로 도핑된 PVK 필름에 기입된 라인의 투과 광학 현미경 사진이다.
- <73> 도 19는 중합체 나노복합물에 매립된 은 정방체의 반사 이미지이다.
- <74> 도 20은 성장한 와이어의 전도성을 측정하는데에 사용된 슬라이드/중합체/미세제작된 라인 구조의 개략도이다.
- <75> 도 21은 I (V) 커브의 플롯이다.
- <76> 도 22는 2 광자 주사 레이저 노출에 의한 나노복합물로 제작된 금속 구조이다.
- <77> 도 23은 할로그래프를 기입 및 판독하기 위한 광학적 셋업(set up)이다.
- <78> 도 24는 제구성된 홀로그래프 이미지이다.

도면

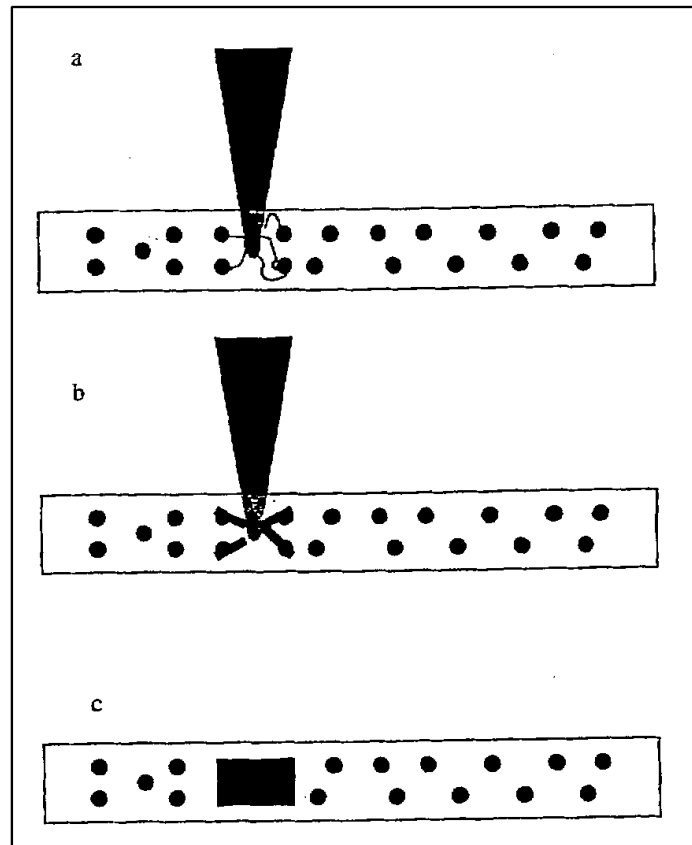
도면1



도면2



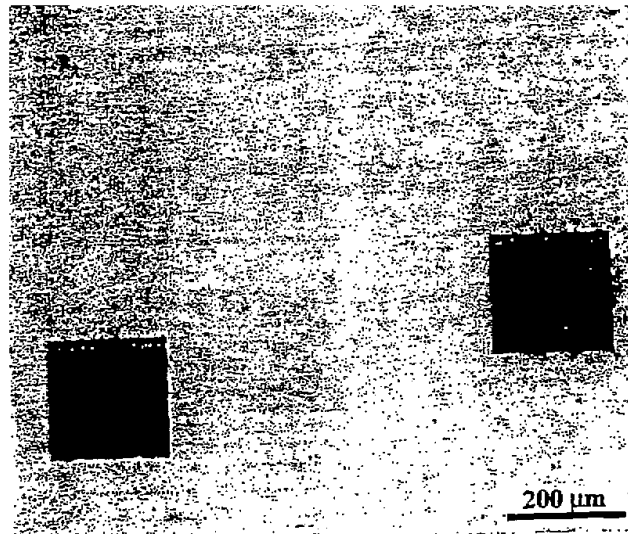
도면3



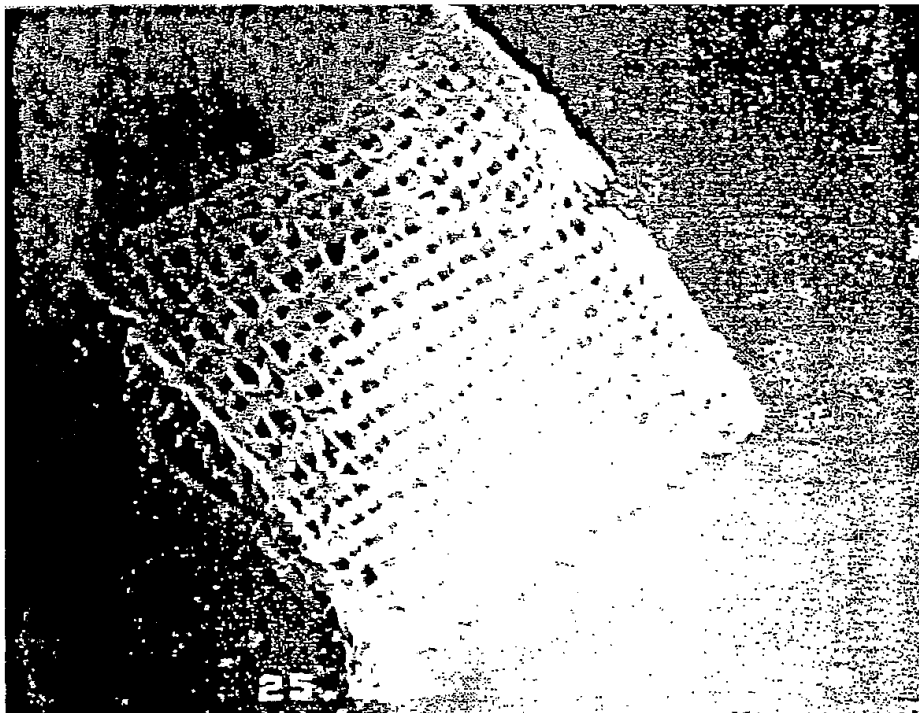
도면4



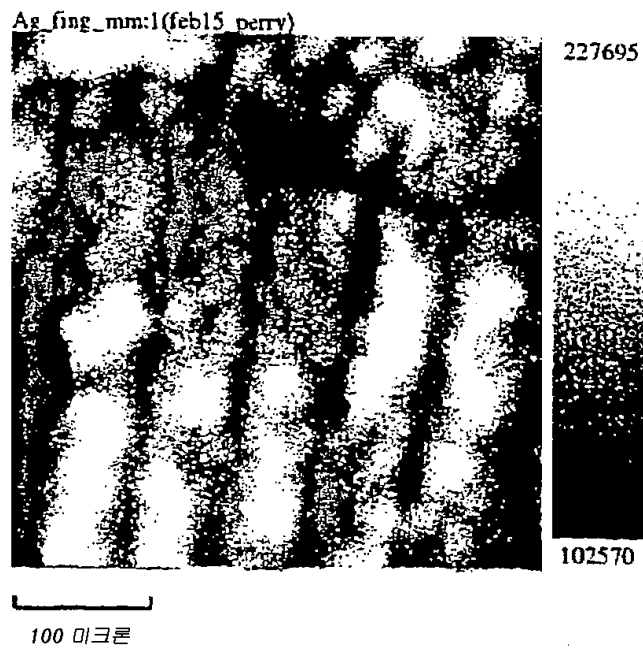
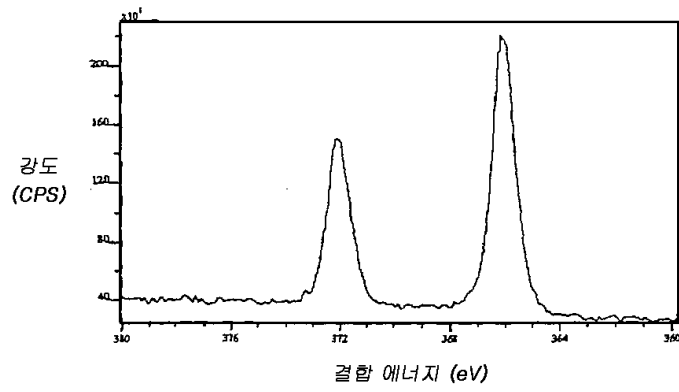
도면5



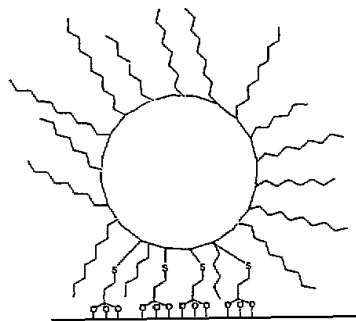
도면6



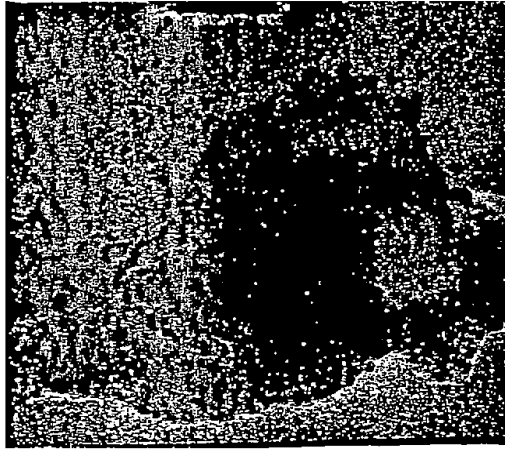
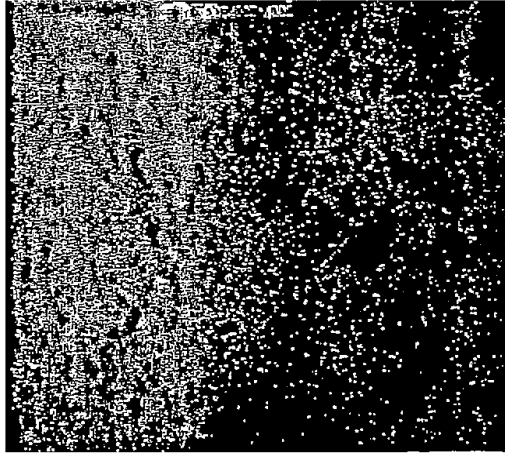
도면7



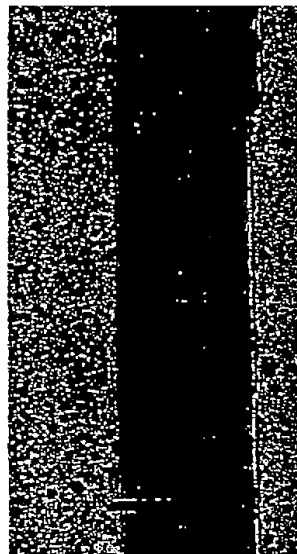
도면8



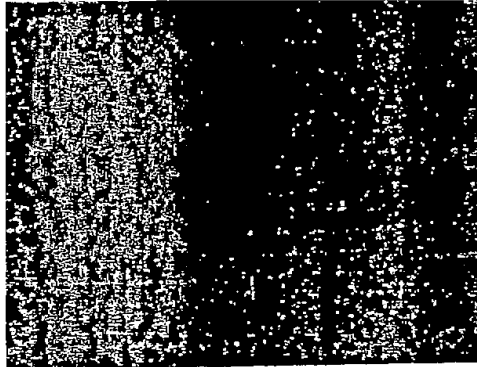
도면9



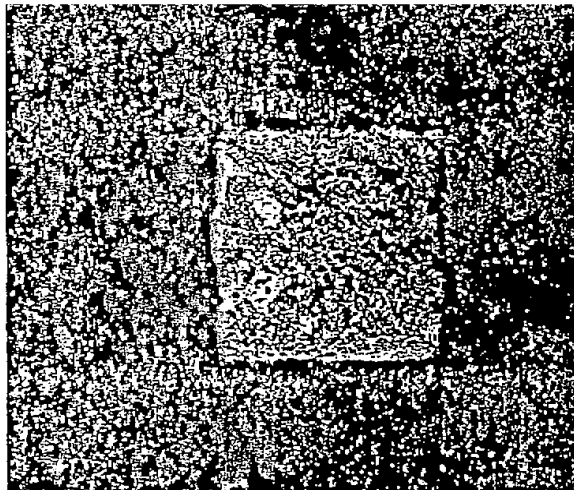
도면10



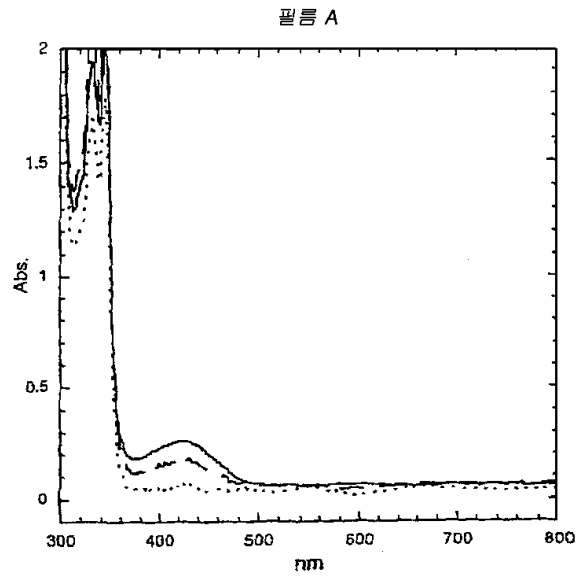
도면11



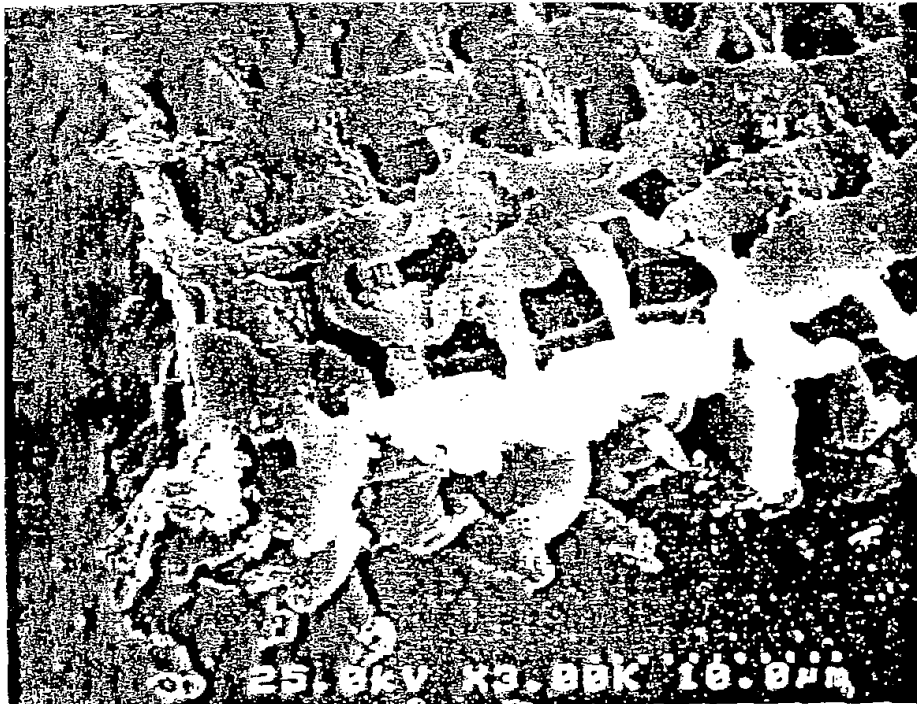
도면12



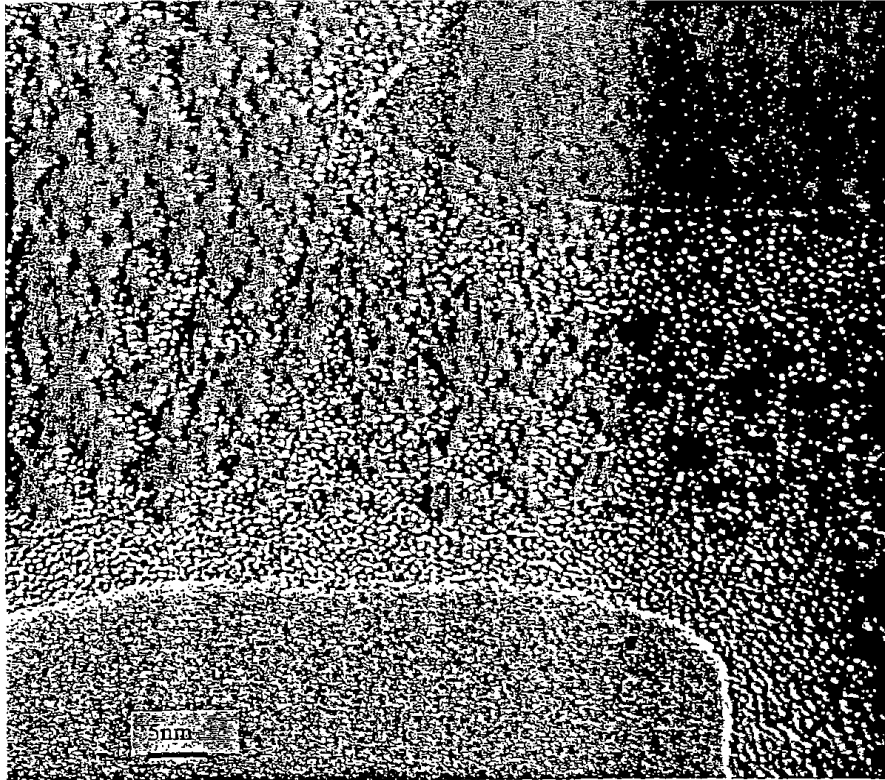
도면13



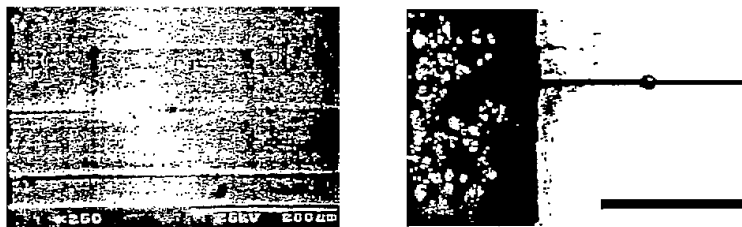
도면14



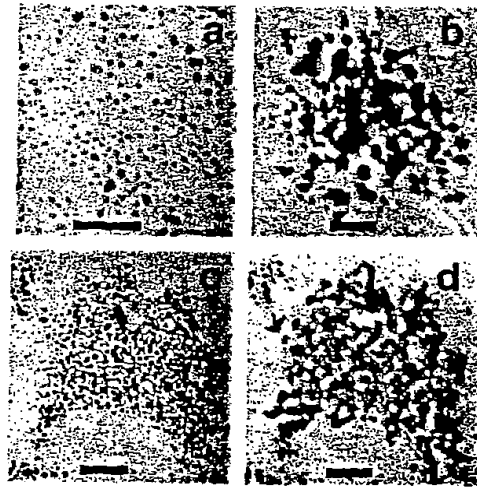
도면15



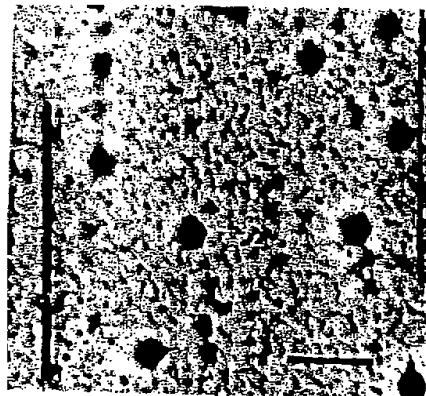
도면16



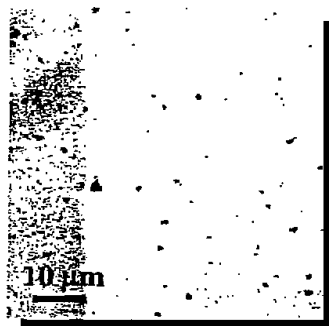
도면17



도면18



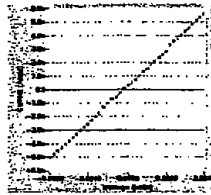
도면19



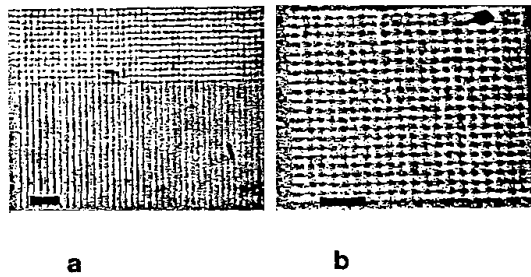
도면20



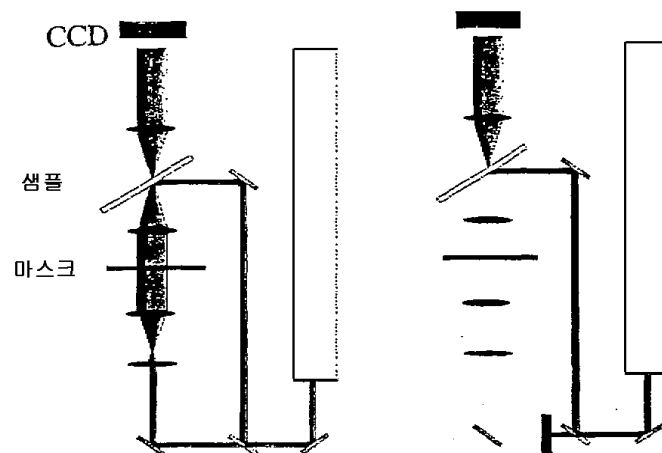
도면21



도면22



도면23



도면24

