



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0087449  
(43) 공개일자 2017년07월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B22F 9/24 (2013.01)  
B22F 1/0018 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7001416
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월19일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년01월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/036583
- (87) 국제공개번호 WO 2015/196017  
국제공개일자 2015년12월23일
- (30) 우선권주장  
62/015,303 2014년06월20일 미국(US)  
62/161,602 2015년05월14일 미국(US)

- (71) 출원인  
로디아 오퍼레이션스  
프랑스 75009 파리 튀 드 클리쉬 25  
더 트러스티즈 오브 더 유니버시티 오브 펜실베이니아  
미국 19104 펜실베이니아주 필라델피아 스위트 200  
체스트넛 스트리트 3160  
상뜨르 나쇼날 드 라 리쉴르쉬 샴피외  
프랑스 에프-75016 파리 튀 미셸-앙즈 3
- (72) 발명자  
말라시, 루디빈  
미국 19103 펜실베이니아주 필라델피아 딜런시 스트리트 23  
머피, 라이언 제이.  
미국 10011 뉴욕주 뉴욕 더블유. 20쓰 스트리트 200  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 정진일

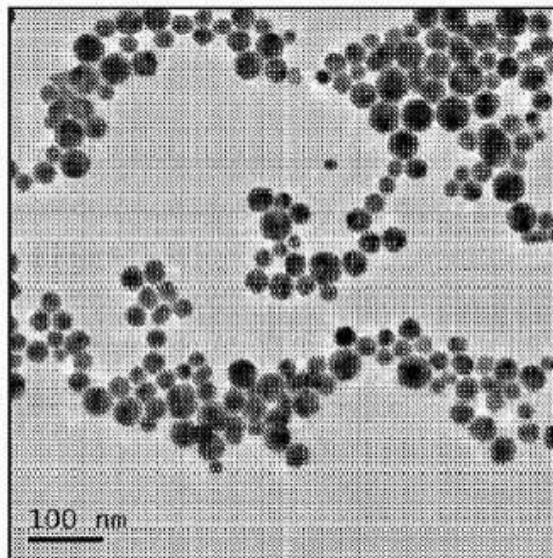
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 안정제가 존재하지 않는 금속 나노입자 합성 및 이로부터 합성된 금속 나노입자의 용도

**(57) 요약**

금속 나노입자의 합성 방법 및 이로부터 합성된 금속 나노입자가 본원에 기술된다. 또한, 금속 나노입자의 표면 개질 방법 및 이에 의해 개질된 금속 나노입자가 본 개시물에 기술된다. 또한, 이러한 금속 나노입자의 용도가 본원에 기술된다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

**B22F 1/0062** (2013.01)

(72) 발명자

**드레뤼스, 레미**

미국 19147 펜실베이니아주 필라델피아 사우스 브  
로드 스트리트 777

**호우, 로렌스 앨런**

미국 19123 펜실베이니아주 필라델피아 엔. 세컨드  
스트리트 1521

**머레이, 크리스토퍼**

미국 19104 펜실베이니아주 필라델피아 월넛 스트  
리트 3451

**도니오, 버트랜드**

미국 19072 펜실베이니아주 나버스 홈우드 애비뉴  
515

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 금속 전구체 화합물과 제1 수성 액체 매질을 포함하는 금속 전구체 혼합물을 제조하는 단계;
- (b) 환원제와 제2 수성 액체 매질을 포함하는 환원제 혼합물을 제조하는 단계;
- (c) 단계 (a)에서 제조된 상기 혼합물 또는 단계 (b)에서 제조된 상기 혼합물에 산 또는 염기를 선택적으로 첨가하되, 상기 금속 전구체 혼합물 및 상기 환원제 혼합물에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않는, 단계; 및
- (d) 상기 금속 전구체 화합물이 상기 환원제와 반응할 수 있도록 상기 금속 전구체 혼합물을 상기 환원제 혼합물과 합치는 단계
- 를 포함하여 금속 나노입자를 합성하는, 금속 나노입자를 합성하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 전구체 화합물은 금속이 음이온의 일부인 금속염 또는 금속산을 포함하는, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 전구체 화합물은 질산은, 테트라클로로금산, 헥사클로로백금산, 클로로팔라듐산, 테트라클로로철산( $\text{HFeCl}_4$ ), 또는 이들의 수화물을 포함하는, 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 전구체 화합물은 질산은, 테트라클로로금산, 또는 이들의 수화물을 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 액체 매질은 물, 및 선택적으로 하나 이상의 수혼화성 (water miscible) 유기 액체를 포함하는, 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 액체 매질은 본질적으로 물로 이루어진, 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 액체 매질은 물로 이루어진, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 전구체 혼합물 또는 상기 환원제 혼합물에 염기가 첨가되는, 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 전구체 혼합물 또는 상기 환원제 혼합물에 첨가되는 상기 염기는 수산화 이온을 포함하는, 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 전구체 혼합물 또는 상기 환원제 혼합물에 첨가되는 상기 염기는 수산화나트륨을 포함하는, 방법.

**청구항 11**

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기 대 상기 금속 전구체 화합물의 몰비는 약 4.4:1 미만인, 방법.

**청구항 12**

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기 대 상기 금속 전구체 화합물의 몰비는 약 4.5:1 초과인, 방법.

**청구항 13**

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기 대 상기 금속 전구체 화합물의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 6.0:1인, 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 염기 대 상기 금속 전구체 화합물의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 4.4:1인, 방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서, 상기 염기 대 상기 금속 전구체 화합물의 몰비는 약 4.5:1 내지 약 6.0:1인, 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 환원제는 카르복시산 또는 그 유도체를 포함하는, 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 환원제는 아스코르브산, 시트르산, 에리소르브산, 또는 이들의 염을 포함하는, 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 환원제는 아스코르브산 또는 그 염을 포함하는, 방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응의 전체 과정에 걸쳐 반응 혼합물 중 상기 금속 전구체 화합물의 총량은 상기 반응 혼합물 1 리터를 기준으로 약  $0.1 \times 10^{-3}$  몰 내지 약  $2.0 \times 10^{-3}$  몰인, 방법.

**청구항 20**

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응에 사용되는 상기 환원제의 양은 반응 혼합물 1 리터를 기준으로 약  $0.1 \times 10^{-3}$  몰 내지 약  $32.0 \times 10^{-3}$  몰인, 방법.

**청구항 21**

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 환원제 대 상기 금속 전구체 화합물의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 16:1인, 방법.

**청구항 22**

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 온도는 약 3°C 내지 약 35°C인, 방법.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 반응 시간은 약 2분 내지 약 24시간인, 방법.

**청구항 24**

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 합성된 금속 나노입자.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 평균 직경이 250 nm 이하인 금속 나노입자.

**청구항 26**

제24항 또는 제25항에 있어서, 평균 직경이 약 25 nm 내지 약 250 nm인 금속 나노입자.

**청구항 27**

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 다분산도가 약 1% 내지 약 70%인 금속 나노입자.

**청구항 28**

제24항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 다분산도가 약 5% 내지 약 60%인 금속 나노입자.

**청구항 29**

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 따른 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 단계를 포함하여 상기 금속 나노입자의 표면을 개질하는, 금속 나노입자의 표면 개질 방법.

**청구항 30**

제29항에 있어서, 상기 안정제는 계면활성제 또는 중합체인, 방법.

**청구항 31**

제29항 또는 제30항에 있어서, 상기 안정제는 계면활성제인, 방법.

**청구항 32**

제31항에 있어서, 상기 계면활성제는 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성인, 방법.

**청구항 33**

제29항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 상기 단계는,

- (1) 상기 적어도 하나의 안정제 또는 상기 적어도 하나의 안정제와 제1 액체 매질을 포함하는 안정제 혼합물을 상기 금속 나노입자와 제2 액체 매질을 포함하는 나노입자 혼합물에 첨가하는 단계;
- (2) 단계 (1)에서 형성된 조합물을 원심분리하는 단계; 및
- (3) 상청액을 제거하는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 34**

제29항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 단계를 포함하여 상기 금속 나노입자의 표면을 개질 하되, 상기 금속 나노입자는,

- (a) 금속 전구체 화합물과 제1 수성 액체 매질을 포함하는 금속 전구체 혼합물을 제조하는 단계;
- (b) 환원제와 제2 수성 액체 매질을 포함하는 환원제 혼합물을 제조하는 단계;
- (c) 단계 (a)에서 제조된 상기 혼합물 또는 단계 (b)에서 제조된 상기 혼합물에 산 또는 염기를 선택적으로 첨가하되, 상기 금속 전구체 혼합물 및 상기 환원제 혼합물에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않는, 단계; 및
- (d) 상기 금속 전구체 화합물이 상기 환원제와 반응할 수 있도록 상기 금속 전구체 혼합물을 상기 환원제 혼합물과 합치는 단계를 포함하는 방법에 의해 합성되는, 방법.

**청구항 35**

제29항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

(1) 상기 적어도 하나의 안정제 또는 상기 적어도 하나의 안정제와 제1 액체 매질을 포함하는 안정제 혼합물을 상기 금속 나노입자와 제2 액체 매질을 포함하는 나노입자 혼합물에 첨가하되,

상기 금속 나노입자는,

(a) 금속 전구체 화합물과 제1 수성 액체 매질을 포함하는 금속 전구체 혼합물을 제조하는 단계,

(b) 환원제와 제2 수성 액체 매질을 포함하는 환원제 혼합물을 제조하는 단계,

(c) 단계 (a)에서 제조된 상기 혼합물 또는 단계 (b)에서 제조된 상기 혼합물에 산 또는 염기를 선택적으로 첨가하되, 상기 금속 전구체 혼합물 및 상기 환원제 혼합물에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않는, 단계 및

(d) 상기 금속 전구체 화합물이 상기 환원제와 반응할 수 있도록 상기 금속 전구체 혼합물을 상기 환원제 혼합물과 합치는 단계

를 포함하는 방법에 의해 합성되는, 단계;

(2) 단계 (1)에서 형성된 조합물을 원심분리하는 단계; 및

(3) 상청액을 제거하는 단계

를 포함하여 상기 금속 나노입자의 표면을 개질하는, 방법.

**청구항 36**

제29항 내지 제35항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 개질된 금속 나노입자.

**청구항 37**

제24항 내지 제28항 및 제36항 중 어느 한 항에 따른 금속 나노입자를 포함하는 전자 장치.

**청구항 38**

제37항에 있어서,

(a) 애노드층 또는 애노드와 버퍼 결합층(101);

(b) 캐소드층(106);

(c) 애노드층(101)과 캐소드층(106) 사이에 배치된 전기활성층(104);

(d) 선택적으로, 애노드층(101)과 전기활성층(104) 사이에 일반적으로 배치되는 버퍼층(102);

(e) 선택적으로, 애노드층(101)과 전기활성층(104) 사이에, 또는 버퍼층(102)이 존재하는 경우 버퍼층(102)과 전기활성층(104) 사이에 일반적으로 배치되는 정공 수송층(105); 및

(f) 선택적으로, 전기활성층(104)과 캐소드층(106) 사이에 일반적으로 배치되는 전자 주입층(105)을 포함하되,

상기 장치의 상기 층들 중 적어도 하나는 상기 금속 나노입자를 포함하는, 전자 장치.

**청구항 39**

제24항 내지 제28항 및 제36항 중 어느 한 항에 따른 금속 나노입자, 및 선택적으로 지지체를 포함하는 촉매.

**청구항 40**

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기 대 상기 환원제의 몰비는 약 0:1 내지 약 3:1, 일반적으로는 약 0.1:1 내지 약 3:1인, 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [0002] 본 출원은 2014년 6월 20일 출원된 미국 가출원 제62/015,303호 및 2015년 5월 14일 출원된 미국 가출원 제 62/161,602호의 우선권을 주장한다. 이들 출원의 전체 내용은 본원에 명시적으로 참조로 통합된다.
- [0003] 기술분야
- [0004] 본 발명은 금속 나노입자의 합성 방법 및 이로부터 합성된 금속 나노입자에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 금속 나노입자의 표면 개질 방법 및 이에 의해 개질된 금속 나노입자에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 금속 나노입자의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] 의학, 재료 과학, 광학, 및 플라즈몬 공학의 차세대 기술을 위해, 다양한 재료 또는 용매 환경에 금속 나노입자를 포함시키는 것이 핵심 기술 과제이다. 금속 나노입자의 많은 합성 프로토콜이 알려져 있다. 그러나, 상이한 재료, 용매, 또는 생물학적 환경에 이러한 금속 나노입자를 포함시키는 데 있어 문제점은 이러한 합성 중에 사용되는 계면활성제의 화학적 성질에 있다. 계면활성제는 합성 중에 존재하는데, 합성 완료 후 계면활성제는 금속 나노입자의 표면에 분배되어 입체 장애 또는 정전기적 반발을 통해 응집에 대해 금속 나노입자를 안정화시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 계면활성제의 화학적 적합성이 나노입자를 포함시키고자 하는 시스템과 맞지 않는 경우, 계면활성제는 변경되어야 한다. 이러한 안정제 교체 과정은 종종 시간이 많이 걸리고, 처리량이 낮고, 비효율적일 수 있으므로, 기계적 충전제, 광학적 강화, 약물 전달 약품 등을 위한 금속 나노입자 복합 재료의 산업적 또는 의학적 영향을 제한한다.
- [0006] 입자 합성 후 개질의 관점에서, 합성 중에 사용되는 안정제를 상이한 시스템으로 대체할 수 있는 안정제 교환 반응의 다양한 예가 있으며, 예를 들어, 문헌 [Woehrle, G.H. et al., J. Phys. Chem. B., 106, 9979 (2002)] 및 [Neouze, M-A., Schubert, U., Monatsh. Chem., 139, 183 (2008)]에 보고된 것이 있다. 이러한 교환 반응의 단점은 이 반응들이 흔히 비효율적일 수 있다는 것으로, 이는 제거하고자 하는 원래 안정제의 일부가 나노입자 표면에 포함될 것이라는 것을 의미한다. 이러한 교환 반응의 또 다른 단점은, 교환이 완료되었을 때, 잔류 안정제의 용액을 제거하기 위해 종종 최종 세정 단계를 수행할 필요가 있다는 것이다. 산업 환경에서, 이러한 추가 처리 단계는 매우 많은 비용이 드는 것으로 판명되어, 이러한 금속 나노입자 시스템에 대한 다양한 시장으로의 진입 장벽을 증가시킬 수 있다.
- [0007] 다양한 기술 분야에서 사용하기 위한 금속 나노입자의 합성 및/또는 표면 개질을 위한 쉽고, 효율적이고, 처리량이 높은 방법 및 공정 개발에 대한 관심이 있지만 해결되지 않았다.

**발명의 내용**

- [0008] 제1 양태에서, 본 발명은,
- [0009] (a) 금속 전구체 화합물과 제1 수성 액체 매질을 포함하는 금속 전구체 혼합물을 제조하는 단계;
- [0010] (b) 환원제와 제2 수성 액체 매질을 포함하는 환원제 혼합물을 제조하는 단계;
- [0011] (c) 단계 (a)에서 제조된 혼합물 또는 단계 (b)에서 제조된 혼합물에 산 또는 염기를 선택적으로 첨가하되, 금속 전구체 혼합물 및 환원제 혼합물에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않는, 단계; 및
- [0012] (d) 금속 전구체 화합물이 환원제와 반응할 수 있도록 금속 전구체 혼합물을 환원제 혼합물과 합치는 단계를 포함하는 금속 나노입자 합성 방법, 및 이로부터 합성된 금속 나노입자에 관한 것이다.
- [0013] 제2 양태에서, 본 발명은,
- [0014] 본원에 기술된 방법에 의해 합성된 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 단계를 포함하는, 금속 나노입자의 표면 개질 방법, 및 이에 의해 개질된 금속 나노입자에 관한 것이다.
- [0015] 제3 양태에서, 본 발명은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.
- [0016] 제4 양태에서, 본 발명은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자, 및 선택적으로 지지

체를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0017]

- 도 1은 본 발명의 구현예에 따른 전자 장치를 나타낸다.
- 도 2는 실시예 1에 따라 합성된 금속 나노입자를 나타낸다.
- 도 3은 비교예 1에 따라 제조된 금속 나노입자를 나타낸다.
- 도 4는 실시예 1에 따라 합성된 금속 나노입자와 비교예 1에 따라 제조된 나노입자의 소멸 곡선의 비교를 나타낸다.
- 도 5는 실시예 2에 따라 합성된 금속 나노입자를 나타낸다.
- 도 6은 실시예 1에 따라 합성된 금속 나노입자와 실시예 2에 따라 제조된 나노입자의 소멸 곡선의 비교를 나타낸다.
- 도 7은 실시예 3에 따라 합성된 금속 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 8은 실시예 3에 따라 합성된 금속 나노입자의 소멸 곡선을 나타낸다.
- 도 9는 실시예 4에 따라 합성된 금속 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 10은 실시예 4에 따라 합성된 금속 나노입자의 소멸 곡선을 나타낸다.
- 도 11은 합성 완료 후 첨가된 다양한 양의 NaOH를 갖는 금속 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 12는 D.V. Goia [Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 146, 1999, 139]로부터의 1.64 M HAuCl<sub>4</sub> 용액의 적정 곡선과 본 발명에 따른 0.5 mM HAuCl<sub>4</sub> 용액의 적정 곡선을 중첩시켜 나타낸다.
- 도 13 및 도 14는 다양한 NaOH/HAuCl<sub>4</sub> 비로 제조된 금속 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 15는 플라즈몬 피크 위치의 변화를 NaOH/HAuCl<sub>4</sub> 비의 함수로 나타낸다.
- 도 16은 플라즈몬 피크 폭(3/4값 전폭으로 표현됨)의 변화를 NaOH/HAuCl<sub>4</sub> 비의 함수로 나타낸다.
- 도 17은 감소된 금속 나노입자 농도를 NaOH/HAuCl<sub>4</sub> 비의 함수로 나타낸다.
- 도 18은 다양한 NaOH/HAuCl<sub>4</sub> 비로 제조된 금속 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 19는 금속 나노입자 직경의 변화를 NaOH/HAuCl<sub>4</sub> 비의 함수로 나타낸다.
- 도 20은 % 다분산도의 변화를 NaOH/HAuCl<sub>4</sub> 비의 함수로 나타낸다.
- 도 21은 실시예 7에 따라 합성된 은 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 22는 실시예 7에 따라 합성된 은 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 23 내지 도 32는 실시예 8에 설명한 구현예에 따라 다양한 계면활성제를 사용하여 개질된 금속 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 33은 실시예 8에 따른 여러 개질 단계에서의 금속 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 34는 다양한 양이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제를 사용하여 개질된 금속 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 35는 다양한 비이온성 계면활성제와 중합체를 사용하여 개질된 금속 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 36은 에톡시화 올레일 아민(RHODAMEEN® PN-430)을 포함하는 다양한 계면활성제에 의해 개질된 나노입자의 소멸 곡선을 나타낸다.
- 도 37은 본원 실시예 10에 따라 다양한 R비로 형성된 나노입자의 TEM 이미지를 나타내며, a) R = 0, b) R = 1.6, c) R = 2.9, d) R = 6.4이다.

도 38은  $R_2$ 비가 0에서 2까지 변함에 따른 아스코르브산 용액의 pH 변화를 나타낸다.

도 39는 상이한  $R_2$ 비로 합성된 입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.

도 40은 본원 실시예 11에 따라 형성된 본 발명 나노입자의 플라즈몬 피크 위치( $\lambda_{max}$ , 등근 점) 및 직경(삼각형)을 나타낸다.

도 41은 본원 실시예 11에 따라 형성된 본 발명 나노입자의 HWHM(반값 반폭; 등근 점) 및 다분산도(삼각형)를 나타낸다.

도 42는 본원 실시예 11에 따라 다양한  $R_2$ 비로 형성된 나노입자의 TEM 이미지를 나타내며, a)  $R_2 = 0$ , b)  $R_2 = 0.6$ , c)  $R_2 = 1$ , d)  $R_2 = 1.2$ , e)  $R_2 = 1.6$ , f)  $R_2 = 2$ 이다.

도 43은 본원 실시예 12에 따른 본 발명의 은 나노입자의 제조에 있어서  $R_3$ 비의 함수로 나타낸 pH 플롯이다.

도 44는 본원 실시예 12에 따라 상이한  $R_3$ 비로 합성된 본 발명 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다.

도 45는 본원 실시예 12에 따라 형성된 본 발명의 은 나노입자의 플라즈몬 피크 위치( $\lambda_{max}$ , 등근 점) 및 직경(삼각형)을 나타낸다.

도 46은 본원 실시예 12에 따라 제조된 본 발명의 은 나노입자의 HWHM(반값 반폭; 등근 점) 및 다분산도(삼각형)를 나타낸다.

도 47은 본원 실시예 12에 따라 다양한  $R_3$ 비로 형성된 본 발명 나노입자의 TEM 이미지를 나타내며, a)  $R_3 = 1.44$ , b)  $R_3 = 1.56$ , c)  $R_3 = 1.67$ , d)  $R_3 = 1.78$ , e)  $R_3 = 2$ , f)  $R_3 = 2.22$ , g)  $R_3 = 2.44$ , h)  $R_3 = 2.67$ 이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 본원에 사용된 바와 같이, 단수 형태는 달리 명시하지 않는 한 "하나 이상" 또는 "적어도 하나"를 의미한다.
- [0019] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "포함한다"는 달리 명시하지 않는 한 "~로 본질적으로 이루어짐" 및 "~로 이루어짐"을 포함한다.
- [0020] 본원에 사용된 바와 같이, 유기기와 관련하여 용어 " $(C_x-C_y)$ "( $x$  및  $y$ 는 각각 정수임)는 기가 기 당  $x$ 개의 탄소 원자 내지  $y$ 개의 탄소 원자를 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0021] 본 발명은 금속 나노입자를 합성하는 방법으로서,
- [0022] (a) 금속 전구체 화합물과 제1 수성 액체 매질을 포함하는 금속 전구체 혼합물을 제조하는 단계;
- [0023] (b) 환원제와 제2 수성 액체 매질을 포함하는 환원제 혼합물을 제조하는 단계;
- [0024] (c) 단계 (a)에서 제조된 혼합물 또는 단계 (b)에서 제조된 혼합물에 산 또는 염기를 선택적으로 첨가하되, 금속 전구체 혼합물 및 환원제 혼합물에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않는, 단계; 및
- [0025] (d) 금속 전구체 화합물이 환원제와 반응할 수 있도록 금속 전구체 혼합물을 환원제 혼합물과 합치는 단계를 포함하여 금속 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0026] 금속 전구체 혼합물의 제조는 당업자에게 알려진 임의의 방법을 이용하여 이루어질 수 있다. 예를 들어, 특정량의 금속 전구체 화합물을 수성 액체 매질에 용해하여 원액을 제조하고, 이를 희석시켜 후속 환원 반응에 적합한 금속 전구체 화합물 농도를 갖는 최종 혼합물을 제조할 수 있다. 대안적으로, 예를 들어, 특정량의 금속 전구체 화합물을 수성 액체 매질에 용해하여 후속 환원 반응에 적합한 금속 전구체 화합물 농도를 갖는 최종 혼합물을 제조할 수 있다.
- [0027] 환원제 혼합물의 제조는 당업자에게 알려진 임의의 방법을 이용하여 이루어질 수 있다. 예를 들어, 특정량의 환원제를 수성 액체 매질에 용해하여 원액을 제조하고, 이를 희석시켜 후속 환원 반응에 적합한 환원제 농도를 갖는 최종 혼합물을 제조할 수 있다. 대안적으로, 예를 들어, 특정량의 환원제를 수성 액체 매질에 용해하여 후속 환원 반응에 적합한 금속 전구체 화합물 농도를 갖는 최종 혼합물을 제조할 수 있다.

- [0028] 제1 및 제2 수성 액체 매질은 동일하거나 상이할 수 있다. 일 구현예에서, 제1 및 제2 수성 액체 매질은 동일하다.
- [0029] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "존재하지 않는"의 주어에 해당하는 모든 용어는, 주어에 해당하는 용어가 나타내는 재료의 외부 첨가가 없다는 것과 주어에 해당하는 용어가 나타내는 재료의 검출 가능한 양이 없다는 것을 의미한다. 따라서, 예를 들어, 용어 "안정제가 존재하지 않는"은 안정제의 외부 첨가가 없다는 것과, 예를 들어 가스 또는 액체 크로마토그래피, 분광 광도법, 및 광학 현미경과 같이 당업자에게 알려진 분석 기술에 의해 관찰될 수 있는 검출 가능한 양의 안정제가 없다는 것을 의미한다. 안정제의 예는 본원에 기술되어 있다. 일 구현예에서, 금속 전구체 화합물과 수성 액체 매질을 포함하는 혼합물에는 안정제가 존재하지 않는다. 마찬가지로, 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "시드 입자가 존재하지 않는"은 시드 입자의 외부 첨가가 없다는 것과 검출 가능한 양의 시드 입자가 없다는 것을 의미한다. 본원에 사용된 바와 같이, 시드 입자는 시드 나노입자의 성장을 위한 핵 생성 중심으로 사용되는 산화수(oxidation state)가 0인 금속 나노입자를 지칭한다. 일 구현예에서, 금속 전구체 화합물과 수성 액체 매질을 포함하는 혼합물에는 시드 입자가 존재하지 않는다. 일부 구현예에서, 환원제는 안정제로서 기능할 수 있다. 이러한 구현예에서, "안정제가 존재하지 않는"은 금속 전구체 화합물을 환원시킬 수 없는 안정제가 존재하지 않음을 의미한다.
- [0030] 본원에 기술된 방법에 사용될 수 있는 금속 전구체 화합물은 해당 금속(산화수 = 0)으로 환원될 수 있는 금속-함유 화합물을 포함한다. 일반적으로, 금속 전구체 화합물에서의 금속은 환원되기 전에 0이 아닌 양의 산화수를 갖는다.
- [0031] 이러한 금속의 예는, 예를 들어, 납, 주석, 안티몬 및 인듐과 같은 주요 족 금속, 및 전이 금속, 예를 들어 금, 은, 구리, 니켈, 코발트, 팔라듐, 백금, 이리듐, 오스뮴, 로듐, 루테튬, 레늄, 바나듐, 크롬, 망간, 니오븀, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈럼, 철 및 카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이 금속을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 일 구현예에서, 금속은 전이 금속을 포함한다.
- [0033] 일 구현예에서, 금속은 금, 은, 백금, 팔라듐, 또는 철을 포함한다.
- [0034] 일 구현예에서, 금속은 금 또는 은을 포함한다.
- [0035] 적합한 금속 전구체 화합물은 금속 산화물, 금속 수산화물, 예를 들어, 질산염, 아질산염, 황산염, 할로젠화물(예를 들어, 불화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물), 탄산염, 인산염, 아지드화물, 붕산염(플루오로붕산염과 피라졸일붕산염 포함), 술포산염, (예를 들어, 포름산염, 아세트산염, 프로피온산염, 옥살산염, 시트르산염과 같은) 카르복시산염, 치환된 카르복시산염(예를 들어, 트리플루오로아세트산염과 같은 할로게노카르복시산염, 하이드록시카르복시산염, 및 아미노카르복시산염 포함)과 같은 무기 및 유기산의 금속염, 및 금속이 음이온의 일부인(예를 들어, 헥사클로로백금산염, 테트라클로로백금산염, 테트라클로로금산염, 헥사클로로팔라듐산염, 테트라클로로철산염, 텅스텐산염 및 해당 산과 같은) 금속염과 금속산을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명에 사용하기에 적합한 금속 전구체 화합물의 추가 예는 알콕시드, 예를 들어 베타-디케톤산염(예를 들어, 아세틸아세톤산염)과 같은 금속의 착화합물(예를 들어, 착염), 아민과의 착물, N-헤테로고리 화합물(예를 들어, 피롤, 아지리딘, 인돌, 피페리딘, 모르폴린, 피리딘, 이미다졸, 피페라진, 트리아졸, 및 이들의 치환된 유도체), 아미노알코올(예를 들어, 에탄올아민 등), 아미노산(예를 들어, 글리신 등), 아미드(예를 들어, 포름아미드, 아세트아미드 등), 및 니트릴(예를 들어, 아세토니트릴 등)을 포함한다.
- [0037] 본 발명에 사용하기 위한 특정 금속 전구체 화합물의 예는 질산은, 아질산은, 산화은, 불화은, 불화수소은, 탄산은, 옥살산은, 아지드화은, 테트라플루오로붕산은, 아세트산은, 프로피온산은, 부탄산은, 에틸부탄산은, 피발산은, 사이클로헥산부탄산은, 에틸헥산산은, 네오데카논산은, 데카논산은, 트리플루오로아세트산은, 펜타플루오로프로피온산은, 헵타플루오로부티르산은, 트리클로로아세트산은, 6,6,7,7,8,8-헵타플루오로-2,2-디메틸-3,5-옥탄디온산은, 락트산은, 시트르산은, 글리콜산은, 글루콘산은, 벤조산은, 살리실산은, 페닐아세트산은, 니트로페닐아세트산은, 디니트로페닐아세트산은, 디플루오로페닐아세트산은, 2-플루오로-5-니트로벤조산은, 아세틸아세톤산은, 헥사플루오로아세틸아세톤산은, 트리플루오로아세틸아세톤산은, 토실산은, 트리플릭산은, 트리스피라졸일붕산은, 트리스(디메틸피라졸일)붕산은, 은 암민 착물, 카르복시산은의 트리알킬포스핀 및 트리아릴포스핀 유도체, 베타-디케톤산은, 베타-디케톤산은 올레핀 착물 및 은 사이클로펜타디엔화물; 포름산백금, 아세트산백금, 프로피온산백금, 탄산백금, 질산백금, 과염소산백금, 벤조산백금, 네오데카논산백금, 옥살산백금, 헥사플루

오로백금산암모늄, 테트라클로로백금산암모늄, 헥사플루오로백금산나트륨, 헥사플루오로백금산칼륨, 테트라클로로백금산나트륨, 테트라클로로백금산이수소, 헥사브로모백금산칼륨, 헥사클로로백금산, 헥사브로모백금산, 헥사하이드록소백금산이수소, 디암민 염화백금, 테트라암민 염화백금, 테트라암민 수산화백금, 테트라암민 테트라클로로백금산백금, 2,4-펜탄디온산백금(II), 트리스디벤질리덴아세톤산이백금, 황산백금 및 백금 디비닐테트라메틸디실록산; 아세트산금(III), 염화금(III), 테트라클로로금산, 아지드화금, 이소시아나화금, 아세토아세트산금, 이미다졸 에틸헥산산금 및 금 수산화물 아세테이트 이소부티레이트; 아세트산팔라듐, 프로피온산팔라듐, 에틸헥산산팔라듐, 네오데카논산팔라듐, 트리플루오로아세트산팔라듐, 옥살산팔라듐, 질산팔라듐, 염화팔라듐, 테트라암민 수산화팔라듐, 테트라암민 질산팔라듐, 클로로팔라듐산(헥사클로로팔라듐산이수소), 및 테트라암민 테트라클로로팔라듐산팔라듐; 아세트산철(II), 테트라클로로철산(HFeCl<sub>4</sub>), 브롬화철(II), 브롬화철(III), 염화철(II), 염화철(III), 요오드화철(II), 옥살산철(II), 옥살산철(III), 황산철(II), 황산철(III), 및 헥사시아노철산(II)칼륨을 포함한다.

- [0038] 상기 화합물은 그대로 사용되거나 선택적으로 그 수화물로서 사용될 수 있다. 상기 화합물은 이들의 혼합물로서 사용될 수도 있다.
- [0039] 일 구현예에서, 금속 전구체 화합물은 금속이 음이온의 일부인 금속염 또는 금속산을 포함한다.
- [0040] 일 구현예에서, 금속 전구체 화합물은 질산은, 테트라클로로금산, 헥사클로로백금산, 클로로팔라듐산, 테트라클로로철산(HFeCl<sub>4</sub>), 또는 그 수화물을 포함한다.
- [0041] 일 구현예에서, 금속 전구체 화합물은 질산은, 테트라클로로금산, 또는 이들의 수화물을 포함한다.
- [0042] 수성 액체 매질은 물, 및 선택적으로 하나 이상의 수혼화성(water miscible) 유기 액체를 포함한다. 적합한 수혼화성 유기 액체는, 예를 들어 디메틸 술폭시드 및 디메틸 2-메틸글루타르산염(Rhodiasolv® IRIS로 판매됨)과 같은 극성 비양자성 유기 용매, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌 글리콜, 및 프로필렌 글리콜과 같은 극성 양자성 유기 용매, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0043] 일반적으로, 수성 액체 매질은, 액체 매질 100 wt%에 대해, 약 10 내지 100 wt%, 더 일반적으로는 약 50 내지 100 wt%, 훨씬 더 일반적으로는 약 90 내지 100 wt%의 물과, 0 내지 약 90 wt%, 더 일반적으로는 0 pbw 내지 약 50 wt%, 훨씬 더 일반적으로는 0 내지 약 10 wt%의 하나 이상의 수혼화성 유기 액체를 포함한다.
- [0044] 일 구현예에서, 수성 액체 매질은 본질적으로 물로 이루어져 있다.
- [0045] 일 구현예에서, 수성 액체 매질은 물로 이루어져 있다.
- [0046] 본원에 기술된 방법에 따라, 금속 전구체 혼합물 또는 환원제 혼합물에 산 또는 염기가 선택적으로 첨가될 수 있다. 당업자가 인식하는 바와 같이, 금속 전구체 혼합물, 환원제 혼합물, 및/또는 합쳐진 반응 혼합물의 pH는 산 또는 염기의 선택적 첨가에 의해 변할 수 있다.
- [0047] 본원에 기술된 방법에 사용하기에 적합한 산의 예는 염산, 황산, 인산, 질산, 불산, 브롬화수소산, 아세트산, 및 염산을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 일 구현예에서, 금속 전구체 혼합물 또는 환원제 혼합물에 염기가 첨가된다.
- [0049] 본원에 기술된 방법에 사용하기에 적합한 염기의 예는 탄산염, 수산화물 등을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 당업자는 탄산염 및 수산화물 염기가 반대 이온도 포함해야 한다는 것을 인식할 것이다. 예시적 반대 이온은 암모늄, 나트륨, 칼륨, 칼슘 등을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 일 구현예에서, 금속 전구체 혼합물 또는 환원제 혼합물에 첨가되는 염기는 수산화 이온을 포함한다.
- [0051] 일 구현예에서, 금속 전구체 혼합물 또는 환원제 혼합물에 첨가되는 염기는 수산화나트륨을 포함한다.
- [0052] 일 구현예에서, 환원제 혼합물과 합치기 전에, 단계 (a)에서 제조된 금속 전구체 혼합물에 염기가 첨가된다.
- [0053] 다른 구현예에서, 금속 전구체 혼합물과 합치기 전에, 단계 (b)에서 제조된 환원제 혼합물에 염기가 첨가된다.
- [0054] 일부 구현예에서, 금속 전구체 혼합물 또는 환원제 혼합물에 염기가 첨가되는 경우, 염기 대 금속 전구체 화합물의 몰비는 일반적으로 약 4.4:1 미만, 더 일반적으로는 약 3.0:1 미만, 훨씬 더 일반적으로는 약 2.0:1 미만이다. 일부 구현예에서, 염기 대 금속 전구체 화합물의 몰비는 일반적으로 약 4.5:1을 초과, 더 일반적으로는 약 4.6:1을 초과, 훨씬 더 일반적으로는 약 4.8:1을 초과한다.

- [0055] 일부 구현예에서, 금속 전구체 혼합물 또는 환원제 혼합물에 염기가 첨가되는 경우, 염기 대 금속 전구체 화합물의 몰비는 일반적으로 약 0.1:1 내지 약 6.0:1, 더 일반적으로는 약 0.1:1 내지 약 5.4:1이다.
- [0056] 일부 구현예에서, 염기 대 금속 전구체 화합물의 몰비는 일반적으로 약 0.1:1 내지 약 4.4:1, 더 일반적으로는 약 0.1:1 내지 약 3.0:1, 훨씬 더 일반적으로는 0.1:1 내지 약 2.0:1이다. 일부 구현예에서, 염기 대 금속 전구체 화합물의 몰비는 일반적으로 약 4.5:1 내지 약 6.0:1, 더 일반적으로는 약 4.6:1 내지 약 6.0:1, 훨씬 더 일반적으로는 4.8:1 내지 약 6.0:1이다.
- [0057] 일부 구현예에서, 금속 전구체 혼합물 또는 환원제 혼합물에 염기가 첨가되는 경우, 염기 대 환원제의 몰비는 약 0:1 내지 약 3:1, 일반적으로는 약 0.1:1 내지 약 3:1이다. 일 구현예에서, 염기 대 환원제의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 1:1이다. 다른 구현예에서, 염기 대 환원제의 몰비는 약 1:1 내지 약 2:1이다. 또 다른 구현예에서, 염기 대 환원제의 몰비는 약 1:1 내지 약 3:1, 일반적으로는 1.3:1 내지 3:1이다.
- [0058] 본원에 기술된 바와 같이, 금속 전구체 혼합물은 금속 전구체 화합물이 환원제와 반응할 수 있도록 환원제 혼합물과 합쳐진다.
- [0059] 금속 전구체 혼합물은 당업자에게 알려진 임의의 방법을 이용하여 환원제 혼합물과 합쳐질 수 있다. 예를 들어, 환원제 혼합물을 교반하면서 환원제 혼합물에 금속 전구체 혼합물이 도입될 수 있다. 대안적으로, 금속 전구체 혼합물을 교반하면서 금속 전구체 혼합물에 환원제 혼합물이 도입될 수 있다.
- [0060] 본원에 기술된 방법에 사용되는 환원제는, 예를 들어 (알킬렌)글리콜(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 부틸렌 글리콜)과 같은 폴리올; 히드라진과 그 유도체; 하이드록실아민과 그 유도체, 예를 들어 메탄올 및 에탄올과 같은 1가 알코올, 예를 들어 포름알데히드, 포름산암모늄, 포름산, 아세트알데히드, 및 프로피온알데히드와 같은 알데히드, 또는 이들(예를 들어 포름산암모늄)의 염; 차아인산염; 아황산염; (예를 들어, Li, Na, K의 테트라하이드로붕산염과 같은) 테트라하이드로붕산염; 수소화알루미늄리튬(LiAlH<sub>4</sub>); 수소화붕소나트륨(NaBH<sub>4</sub>); 예를 들어 하이드로퀴논, 알킬-치환 하이드로퀴논, 카테콜 및 피로갈롤과 같은 폴리하이드록시벤젠; 페닐렌디아민과 그 유도체; 아미노페놀과 그 유도체; 예를 들어 아스코르브산, 아스코르브산염, 시트르산, 시트르산염, 에리소르브산, 에리소르브산염, 및 아스코르브산 케탈과 같은 카르복시산과 그 유도체; 3-피라졸리돈과 그 유도체; 하이드록시테트라온산, 하이드록시테트라온아미드와 그 유도체; 비스나프톨과 그 유도체; 술폰아미도페놀과 그 유도체; 및 Li, Na 및 K를 포함한다.
- [0061] 일 구현예에서, 환원제는 카르복시산 또는 그 유도체를 포함한다.
- [0062] 일 구현예에서, 환원제는 아스코르브산, 시트르산, 에리소르브산, 또는 이들의 염을 포함한다.
- [0063] 일 구현예에서, 환원제는 아스코르브산 또는 그 염을 포함한다.
- [0064] 그러나, 금속 전구체 화합물을 금속으로 환원시킬 수 있는 한, 본 발명에 사용될 수 있는 다른 환원제가 있다는 것을 당업자는 인식할 것이다.
- [0065] 반응의 전체 과정에 걸쳐 반응 혼합물 중 금속 전구체 화합물의 총량은 반응 혼합물 1 리터를 기준으로 약 0.1 x 10<sup>-3</sup> 몰 내지 약 2.0 x 10<sup>-3</sup> 몰, 더 일반적으로는 0.2 x 10<sup>-3</sup> 몰 내지 약 1.5 x 10<sup>-3</sup> 몰, 훨씬 더 일반적으로는 0.4 x 10<sup>-3</sup> 몰 내지 약 1.0 x 10<sup>-3</sup> 몰이다.
- [0066] 반응에 사용되는 환원제의 양은 금속 전구체 화합물 전부 또는 상당 부분을 환원시키는 데 유효한 양이다. 반응에 사용되는 환원제의 양은 반응 혼합물 1 리터를 기준으로 일반적으로는 약 0.1 x 10<sup>-3</sup> 몰 내지 약 32.0 x 10<sup>-3</sup> 몰, 더 일반적으로는 0.6 x 10<sup>-3</sup> 몰 내지 약 7.0 x 10<sup>-3</sup> 몰, 훨씬 더 일반적으로는 0.8 x 10<sup>-3</sup> 몰 내지 약 2.0 x 10<sup>-3</sup> 몰이다.
- [0067] 환원제 대 금속 전구체 화합물의 몰비는 일반적으로 약 0.5:1 내지 약 16:1이다. 더 일반적으로, 환원제 대 금속 전구체 화합물의 몰비는 약 1:1 내지 약 2:1이다.
- [0068] 반응이 수행되는 온도는 형성되는 금속 나노입자의 형상에 영향을 미친다. 따라서, 개시부터 종료까지 반응 공정의 온도는 신중하게 제어되어야 한다. 반응 온도는 일반적으로 약 3°C 내지 약 35°C, 더 일반적으로는 약 25°C 내지 약 30°C이다.

- [0069] 본원에 기술된 방법에서, 금속 나노입자의 형성은 일반적으로 수 분 정도 걸린다. 일반적으로, 약 3°C 내지 약 35°C의 반응 온도에서 약 2분 내지 약 24시간, 예를 들어 약 30분 내지 약 90분, 또는 약 45분 내지 약 60분 내에 금속 전구체 화합물의 상당 비율은 해당 금속 나노입자로 변환된다.
- [0070] 본원에 기술된 방법은 대기 분위기 노출 하에서 수행될 수 있다. 그러나, 부반응을 최소화하기 위해, 비활성 분위기 하에서(예를 들어, 아르곤 및 질소 가스 하에서) 금속 나노입자를 제조하는 반응을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 일 구현예에서, 본원에 기술된 방법은 대기 분위기 하에서 수행된다.
- [0071] 합성된 금속 나노입자에 대하여 본원에 언급된 치수는, 당업자에게 알려진 방법을 이용하여, 예를 들어 투과 전자 현미경(TEM) 및 주사 전자 현미경(SEM)과 같은 전자 현미경; 표면 플라즈몬 공명 분광법, UV-vis 분광법, 또는 동적 광산란을 이용하여 얻은 평균 치수이다. 치수, 예를 들어 직경은 가중 평균 또는 산술 평균으로 표현될 수 있다. 예를 들어, 산술 평균 직경은 직경들을 합산하고 검사된 나노입자의 수로 나누어 계산될 수 있다. 가중 평균 직경의 경우, (예를 들어, TEM으로) 각 나노입자의 직경을 측정하고 측정된 모든 나노입자 직경의 합으로 나누어, 모든 나노입자의 합산 직경에 대한 단일 나노입자의 백분율 기여도인, 양  $W_1$ 을 얻고 나서, 측정된 나노입자 각각에 대해, 나노입자의 직경에 각각의  $W_1$  값을 곱하여 가중 직경을 얻고, 최종적으로 측정된 나노입자의 가중 직경의 산술 평균을 취하여 나노입자 집단의 가중 평균 직경을 얻는다. 달리 명시하지 않는 한, 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 직경을 포함한 나노입자 치수는 측정된 나노입자 집단의 산술 평균으로 주어진다. 예를 들어, 나노입자 집단(예를 들어, 약 200개의 나노입자)의 직경은 투과 전자 현미경을 이용하여 측정될 수 있다. 본원에 기술된 방법에 의해 합성된 나노입자의 직경 분포는 이미지 분석 소프트웨어 "ImageJ"를 이용하여 측정될 수 있다.
- [0072] 본원에 사용된 바와 같이, 평균 치수, 예를 들어 평균 직경에는 표현 " $\pm \sigma$ "가 뒤따를 수 있으며,  $\sigma$ 는 평균으로부터의 변화량 또는 분산량을 말하는 것으로 당업자에게 알려진 표준 편차를 나타낸다.
- [0073] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "다분산도"는 특정 치수에 대한 측정 나노입자 집단의 불균질도를 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "% 다분산도"는 관계식  $(\sigma / \text{평균값}) \times 100\%$ 에 의해 주어지며,  $\sigma$ 는 표준 편차를 지칭하고 "평균값"은 검사되는 치수의 산술 평균을 지칭한다. 달리 명시하지 않는 한, 본원에 사용된 "% 다분산도"는 나노입자의 평균 직경에 대한 % 다분산도를 의미한다.
- [0074] 본 발명의 금속 나노입자의 평균 직경은 일반적으로 2000 nm 이하, 더 일반적으로는 500 nm 이하, 훨씬 더 일반적으로는 250 nm 이하, 또는 100 nm 이하, 또는 50 nm 이하, 또는 25 nm 이하이다. 일 구현예에서, 평균 직경은 250 nm 이하이다. 일반적으로, 본원에 기술된 금속 나노입자의 평균 직경은 약 25 nm 내지 약 250 nm, 더 일반적으로는 약 25 nm 내지 약 240 nm, 훨씬 더 일반적으로는 약 25 nm 내지 약 80 nm이다.
- [0075] 본 발명의 금속 나노입자의 다분산도는 일반적으로 약 1% 내지 약 70%, 더 일반적으로는 약 5% 내지 약 60%, 훨씬 더 일반적으로는 약 10% 내지 약 55%이다.
- [0076] 본원에 기술된 바와 같이 합성된 금속 나노입자는 24시간 이상 동안 수성 액체 매질에 분산된 상태로 있을 수 있다. 일 구현예에서, 합성된 금속 나노입자는 7일 이상 동안 수성 액체 매질에 분산된 상태로 있을 수 있다.
- [0077] 반응 완료 후 반응 혼합물의 pH는, 예를 들어 본원에 기술된 것과 같은 산 또는 염기의 첨가에 의해 변할 수도 있다. 일반적으로, 반응 종료 시 반응 혼합물의 pH는 약 2.7이다. 금속 나노입자의 안정성을 유지하면서 pH는 염기의 첨가에 의해 적어도 7.5까지 증가될 수 있다.
- [0078] 본 발명은 또한, 본 발명에 따라 합성된 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 단계를 포함하여 금속 나노입자의 표면을 개질하는, 금속 나노입자의 표면 개질 방법에 관한 것이다.
- [0079] 안정제는, 예를 들어 포스핀; 산화포스핀; 알킬 포스폰산; 폴리알킬폴리옥시알킬 폴리아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈(예를 들어, PVP-10K), 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐알코올), 폴리스티렌, 및 폴리메타크릴레이트와 같은 중합체; 폴리아크릴산과 같은 고분자산;  $(C_4-C_{12})$  티올과 같은 알킬 티올;  $(C_4-C_{12})$  아민과 같은 알킬 아민; 아세트산, 시트르산, 및 아스코르브산과 같은 카르복시산;  $(C_6-C_{24})$  지방산과 같은 지방산; 계면활성제; 텐드러머, 및 이들의 염과 조합을 포함한다.
- [0080]  $(C_4-C_{12})$  티올은 에탄티올, 프로판티올, 부탄티올, 및 도데칸티올을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0081]  $(C_4-C_{12})$  아민은 부틸아민, 2급-부틸아민, 이소부틸아민, 3급-부틸아민, 3-메톡시프로필아민, (2-메틸부틸)아민,

1,2-디메틸프로필아민, 1-에틸프로필아민, 2-아미노펜탄, 아밀아민, 이소펜틸아민, 펜틸아민, 3급-아밀아민, 3-에톡시프로필아민, 3,3-디메틸부틸아민, 헥실아민, 3-이소프로폭시프로필아민, 헵틸아민, 2-헵틸아민, 1,4-디메틸펜틸아민, 1,5-디메틸헥실아민, 1-메틸헵틸아민, 2-에틸-1-헥실아민, 옥틸아민, 1,1,3,3-테트라메틸부틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 트리데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 올레일아민, 및 옥타데실아민을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0082] (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) 지방산은 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 운데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 올레산, 헵타데칸산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키딘산, 헨에이코산산, 베헨산, 트리코산산, 리그노세르산, 팜산, 헥사코산산, 8-메틸노난산, 11-메틸라우르산, 12-메틸트리데칸산, 12-메틸테트라데칸산, 13-메틸미리스트산, 이소팔미트산, 14-메틸헥사데칸산, 15-메틸팔미트산, 16-메틸헵타데칸산, 17-메틸스테아르산, 18-메틸노나데칸산, 파이탄산, 19-메틸아라키드산, 및 이소스테아르산을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0083] 계면활성제는, 예를 들어 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 또는 쌍성 계면활성제를 포함한다.

[0084] 음이온성 계면활성제는, 예를 들어 알킬설페이트(예를 들어, 도데실설페이트), 알킬아미드 설페이트, 지방 알코올 설페이트, 2차 알킬 설페이트, 파라핀 술포네이트, 알킬 에테르 설페이트, 알킬폴리글리콜 에테르 설페이트, 지방 알코올 에테르 설페이트, 알킬벤젠술포네이트, 알킬페놀 에테르 설페이트, 알킬 포스포네이트; 인산의 알킬 또는 알킬아릴 모노에스테르, 디에스테르, 및 트리에스테르; 알킬 에테르 포스포네이트, 인산의 알콕시화 지방 알코올 에스테르, 알킬폴리글리콜 에테르 포스포네이트(예를 들어, Rhodia에서 LUBRHOPHOS® LB-400로 판매되는 폴리옥시에틸렌 옥타데세닐 에테르 포스포네이트), 포스포산에스테르, 설포숙신산 디에스테르, 설포숙신산 모노에스테르, 알콕시화 설포숙신산 모노에스테르, 설포숙신이미드, α-올레핀술포네이트, 알킬 카르복실레이트, 알킬 에테르 카르복실레이트, 알킬-폴리글리콜 카르복실레이트, 지방산 이세티오네이트, 지방산 메틸타우리드, 지방산 사르코시드, 알킬 술포네이트(예를 들어, Solvay에서 GEROPON® T77로 판매되는 2-(메틸올레오일아미노)에탄-1-술포네이트), 알킬 에스테르 술포네이트, 아릴술포네이트(예를 들어, Rhodia에서 RHODACAL® DSB로 판매되는 디페닐 옥사이드 술포네이트), 나프탈렌술포네이트, 알킬 글리세릴 에테르 술포네이트, 폴리아크릴레이트, α-술포-지방산 에스테르, 및 이들의 염과 혼합물을 포함한다.

[0085] 양이온성 계면활성제는, 예를 들어 지방족, 지환족, 방향족, 1급, 2급 및 3급 암모늄염 또는 알칸올암모늄염; 테트라옥틸암모늄 할라이드 및 세틸트리메틸암모늄 할라이드(예를 들어, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB))와 같은 4급 암모늄염; 피리디늄염, 옥사졸륨염, 티아졸륨염, 아민 옥사이드의 염, 술포늄염, 퀴놀리늄염, 이소퀴놀리늄염, 트로필륨염을 포함한다.

[0086] 본 개시에 따른 사용에 적합한 다른 양이온성 계면활성제는 양이온성 에톡시화 지방 아민을 포함한다. 양이온성 에톡시화 지방 아민의 예는 (Solvay에서 RHODAMEEN® PN-430로 판매되는) 에톡시화 올레일 아민, 수소화 텔로 아민 에톡실레이트, 및 텔로 아민 에톡실레이트를 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0087] 비이온성 계면활성제는, 예를 들어 알코올 알콕실레이트(예를 들어, Rhodia에서 ANTAROX® BL-225로 판매되는 에톡시화 프로폭시화 C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> 알코올 및 ANTAROX® RA-40로 판매되는 에톡시화 프로폭시화 C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> 알코올), 지방 알코올 폴리글리콜 에테르, 지방산 알콕실레이트, 지방산 폴리글리콜 에스테르, 글리세리드 모노알콕실레이트, 알칸올아미드, 지방산 알킬올아미드, 알콕시화 알칸올-아미드, 지방산 알킬올아미도 알콕실레이트, 이미다졸린, 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 공중합체(예를 들어, Rhodia에서 ANTAROX® L-64로 판매되는 EO/PO 블록 공중합체), 알킬페놀 알콕실레이트(예를 들어, Rhodia에서 IGEPAL® CO-630로 판매되는 에톡시화 노닐페놀 및 IGEPAL® DM-530로 판매되는 에톡시화 디노닐페놀/노닐페놀), 알킬 글루코시드, 알콕시화 소르비탄 에스테르(예를 들어, Rhodia에서 ALKAMULS® PSMO로 판매되는 에톡시화 소르비탄 모노올리에이트), 알킬 티오 알콕실레이트(예를 들어, Rhodia에서 ALCODET®로 판매되는 알킬 티오 에톡실레이트), 아민 알콕실레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0088] 일반적으로, 비이온성 계면활성제는, 예를 들어 지방 알코올, 알킬페놀 또는 알코올과 같은, 산성 수소 원자를 갖는 화합물로의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 및/또는 부틸렌 옥사이드의 부가 생성물을 포함한다. 예로는, 1 내지 35개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방 알코올, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 지방산, 및 알킬기에 4 내지 35개의 탄소 원자를 갖는 알킬페놀로의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 부가 생성물; 글리세롤로의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 부가 생성물의 (C<sub>6</sub>-

C<sub>30</sub>)-지방산 모노에스테르 및 디에스테르; 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화 및 불포화 지방산의 글리세롤 모노에스테르와 디에스테르 및 소르비탄 모노에스테르, 디에스테르와 트리에스테르 및 이들의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 부가 생성물, 및 해당 폴리글리세롤계 화합물; 및 알킬 라디칼에 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 모노글리코시드와 올리고글리코시드 및 이들의 에톡시화 또는 프로폭시화 유사체가 있다.

- [0089] 양쪽성 또는 쌍성 계면활성제는 지방족 4급 암모늄, 포스포늄, 및 술포늄 화합물을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니며, 여기서, 지방족 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 지방족 치환기는 약 6 내지 약 30개의 탄소 원자를 포함하고, 적어도 하나의 지방족 치환기는 카르복시, 술포네이트, 설페이트, 포스포네이트, 및 이들의 염과 혼합물과 같은 음이온성 작용기를 포함한다. 쌍성 계면활성제의 예는 알킬 베타인, 알킬 아미도프로필 베타인, 알킬 술포베타인, 알킬 글리시네이트, 알킬 카르복시글리시네이트; 코코암포프로피오네이트 및 카프틸암포디프로피오네이트(Rhodia에서 MIRANOL® JBS로 판매됨)와 같은 알킬 암포프로피오네이트; 알킬 아미도프로필 하이드록시술포타인, 아실 타우레이트, 및 아실 글루타메이트, 및 이들의 염과 혼합물을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니며, 여기서, 알킬기와 아실기는 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0090] 일 구현예에서, 안정제는 계면활성제 또는 중합체이다.
- [0091] 일 구현예에서, 계면활성제는 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성이다.
- [0092] 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 단계는 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해 이루어질 수 있다. 일 구현예에서, 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 단계는 (1) 적어도 하나의 안정제 또는 적어도 하나의 안정제와 제1 액체 매질을 포함하는 안정제 혼합물을 금속 나노입자와 제2 액체 매질을 포함하는 나노입자 혼합물에 첨가하는 단계, (2) 단계 (1)에서 형성된 조합물을 원심분리하는 단계; 및 (3) 상청액을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0093] 일 구현예에서, 제1 액체 매질은 본원에 기술된 바와 같이 수성 액체 매질이다. 일 구현예에서, 제2 액체 매질은 본원에 기술된 바와 같이 수성 액체 매질이다. 제1 액체 매질 및 제2 액체 매질은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0094] 일 구현예에서, 단계 (1)~(3)은 선택적으로 반복될 수 있고, 생성된 침전된 금속 나노입자에 적어도 하나의 안정제 또는 안정제 혼합물이 더 많이 첨가되어 이들을 다시 현탁시킨다. 생성된 조합물은 이후 원심분리되고, 그 후에 상청액은 다시 제거된다. 단계 (1)~(3)은 특정 용도에 따라 당업자가 필요로 하는 만큼 자주 반복될 수 있다.
- [0095] 일 구현예에서, 상기 방법은 침전된 금속 나노입자를 물에 분산시키는 단계를 더 포함한다.
- [0096] 일 구현예에서, 금속 나노입자의 표면 개질 방법은,
- [0097] 금속 나노입자를 적어도 하나의 안정제와 접촉시키는 단계를 포함하되, 금속 나노입자는,
- [0098] (a) 금속 전구체 화합물과 제1 수성 액체 매질을 포함하는 금속 전구체 혼합물을 제조하는 단계;
- [0099] (b) 환원제와 제2 수성 액체 매질을 포함하는 환원제 혼합물을 제조하는 단계;
- [0100] (c) 단계 (a)에서 제조된 혼합물 또는 단계 (b)에서 제조된 혼합물에 산 또는 염기를 선택적으로 첨가하되, 금속 전구체 혼합물 및 환원제 혼합물에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않는, 단계; 및
- [0101] (d) 금속 전구체 화합물이 환원제와 반응할 수 있도록 금속 전구체 혼합물을 환원제 혼합물과 합치는 단계를 포함하는 방법에 의해 합성되어 금속 나노입자의 표면을 개질한다.
- [0102] 일 구현예에서, 금속 나노입자의 표면 개질 방법은,
- [0103] (1) 적어도 하나의 안정제 또는 적어도 하나의 안정제와 제1 액체 매질을 포함하는 안정제 혼합물을 금속 나노입자와 제2 액체 매질을 포함하는 나노입자 혼합물에 첨가하되,
- [0104] 금속 나노입자는,
- [0105] (a) 금속 전구체 화합물과 제1 수성 액체 매질을 포함하는 금속 전구체 혼합물을 제조하는 단계,
- [0106] (b) 환원제와 제2 수성 액체 매질을 포함하는 환원제 혼합물을 제조하는 단계,
- [0107] (c) 단계 (a)에서 제조된 혼합물 또는 단계 (b)에서 제조된 혼합물에 산 또는 염기를 선택적으로 첨가하되, 금

속 전구체 혼합물 및 환원제 혼합물에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않는, 단계 및

- [0108] (d) 금속 전구체 화합물이 환원제와 반응할 수 있도록 금속 전구체 혼합물을 환원제 혼합물과 합치는 단계를 포함하는 방법에 의해 합성되는, 단계;
- [0109] (2) 단계 (1)에서 형성된 조합물을 원심분리하는 단계; 및
- [0110] (3) 상청액을 제거하는 단계를 포함하여 금속 나노입자의 표면을 개질한다.
- [0111] 본 발명은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자 및 그 용도에 관한 것이다.
- [0112] 본 발명은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.
- [0113] 본 발명의 전자 장치는, 하나 이상의 반도체 재료층을 포함하고 이러한 하나 이상의 층을 통해 전자의 제어된 움직임을 이용하는 임의의 장치, 예를 들면:
- [0114] 예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저, 액정 디스플레이, 또는 조명 패널과 같이 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 장치;
- [0115] 예를 들어, 광검출기, 광전도 셀, 포토레지스터, 광스위치, 포토트랜지스터, 광튜브, 적외선("IR") 검출기, 바이오센서, 또는 터치 스크린 디스플레이 장치와 같이 전자적 방법을 통해 신호를 검출하는 장치;
- [0116] 예를 들어, 광전변환 소자 또는 태양전지와 같이 방사선을 전기 에너지로 변환하는 장치; 및
- [0117] 예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드와 같이 하나 이상의 반도체층을 가진 하나 이상의 전자 부품을 포함하는 장치일 수 있다.
- [0118] 본원에 사용된 바와 같이, 다음의 용어들은 아래에 적힌 의미를 갖는다.
- [0119] "애노드"는 주어진 캐소드에 비해 정공을 주입하는 데 더 효율적인 전극을 의미한다.
- [0120] "버퍼층"은, 이들로 한정되는 것은 아니지만, 하부층과 같은 장치 내 인접한 구조의 평탄화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 전자 장치의 성능을 촉진하거나 개선하기 위한 다른 측면을 포함하여 전자 장치에서 하나 이상의 기능을 갖는 전기 전도성 또는 반도체 재료 또는 구조를 일반적으로 지칭한다.
- [0121] "캐소드"는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 특히 효율적인 전극을 의미한다.
- [0122] "구속층(confinement layer)"은 층 계면에서 소광 반응(quenching reaction)을 저지하거나 방지하는 층을 의미한다.
- [0123] "전기 전도성"은 전도성과 반-도전성을 포함한다.
- [0124] "전기 전도성 중합체"는 본래 또는 본질적으로, 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자와 같은 전기 전도성 충전제의 첨가 없이, 전기 전도성일 수 있는 임의의 중합체 또는 중합체 배합물, 더 일반적으로는  $10^{-7}$  지멘스/센티미터 ("S/cm") 이상의 벌크 도전율을 나타내는 임의의 중합체 또는 올리고머를 의미하며, 달리 명시하지 않는 한, 본원에서 "전기 전도성 중합체"에 대한 참조는 임의의 선택적 중합체 산 도펀트를 포함한다.
- [0125] 전기 전도성 중합체와 관련하여 본원에 사용된 "도핑된"은 전기 전도성 중합체가 전기 전도성 중합체에 대한 중합체 반대 이온과 결합되었음을 의미하며, 중합체 반대 이온은 본원에서 "도펀트"로 지칭되고, 일반적으로는 본원에서 "고분자산 도펀트"로 지칭되는 고분자산이다.
- [0126] "도핑된 전기 전도성 중합체"는 전기 전도성 중합체 및 전기 전도성 중합체에 대한 중합체 반대 이온을 포함하는 중합체 배합물을 의미한다.
- [0127] 재료 또는 구조와 관련하여 본원에 사용된 경우 "전기활성"은 재료 또는 구조가 방사선을 받을 때 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타내거나 방사선을 방출하는 것과 같은 전자 또는 전기-방사 특성을 나타냄을 의미한다.
- [0128] "전자 장치"는, 하나 이상의 반도체 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하고 하나 이상의 층을 통해 전자의 제어된 움직임을 이용하는 장치를 의미한다.
- [0129] 재료 또는 구조와 관련하여 본원에 사용된 "전자 주입/수송"은, 이러한 재료 또는 구조가 이러한 재료 또는 구

조를 통해 다른 재료 또는 구조로 음전하가 이동하는 것을 촉진하거나 용이하게 한다는 것을 의미한다.

- [0130] 재료 또는 구조와 관련하여 본원에 사용된 경우 "정공 수송"은, 이러한 재료 또는 구조가 상대 효율과 적은 전자 손실로 이러한 재료 또는 구조의 두께를 통한 양전하의 이동을 용이하게 한다는 것을 의미한다.
- [0131] 전자 장치와 관련하여 본원에 사용된 "층"은 장치의 원하는 영역을 덮는 코팅을 의미하며, 영역은 크기 제한이 없다. 즉, 층으로 덮인 영역은, 예를 들어 전체 장치만큼 크거나, 실제 영상 표시와 같은 장치의 특정 기능 영역만큼 크거나, 하나의 서브-픽셀만큼 작을 수 있다.
- [0132] "중합체"는 동중중합체와 공중합체를 포함한다.
- [0133] "중합체 배합물"은 둘 이상 중합체의 배합물을 의미한다.
- [0134] 일 구현예에서, 전자 장치의 전극층은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함한다.
- [0135] 일 구현예에서, 전자 장치의 버퍼층은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함한다.
- [0136] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 전자 장치는 도 1에 도시된 바와 같이 애노드층(101), 전기활성층(104), 및 캐소드층(106)을 갖고 선택적으로 버퍼층(102), 정공 수송층(103), 및/또는 전자 주입/수송층 또는 구속층(105)을 더 갖는 전자 장치(100)이며, 장치의 적어도 하나의 층은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함한다. 장치(100)는 애노드층(101) 또는 캐소드층(106)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판(미도시)을 더 포함할 수 있다. 지지체는 유연하거나 단단할 수 있고, 유기물 또는 무기물일 수 있다. 적합한 지지체 재료는, 예를 들어 유리, 세라믹, 금속, 플라스틱 필름, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0137] 일 구현예에서, 애노드층(101) 자체는 다층 구조를 가지며, 일반적으로는 다층 애노드의 상단층으로서, 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함하는 층을 포함하고, 하나 이상의 추가 층 각각은 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물, 또는 혼합 산화물을 포함한다. 적합한 재료는 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11족 원소, 4, 5와 6족의 원소, 및 8~10족 전이 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드층(101)이 광투과층인 경우 인듐-주석-산화물과 같은 12, 13 및 14족 원소의 혼합 산화물이 사용될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "혼합 산화물"은 2족 원소 또는 12, 13, 또는 14족 원소로부터 선택된 둘 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 지칭한다. 애노드층(101)용 재료의 일부 비제한적 특정 예는 인듐-주석-산화물, 인듐-아연-산화물, 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리, 및 니켈을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 혼합 산화물층은 화학 또는 물리 기상 증착 공정 또는 스핀-캐스트 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학 기상 증착은 플라즈마-강화 화학 기상 증착("PECVD") 또는 금속 유기 화학 기상 증착("MOCVD")으로서 수행될 수 있다. 물리 기상 증착은 이온빔 스퍼터링뿐만 아니라 e-빔 증발 및 저항 증발을 포함한 모든 형태의 스퍼터링을 포함할 수 있다. 물리 기상 증착의 특정 형태는 고주파 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리 기상 증착("IMP-PVD")을 포함한다. 이러한 증착 기술은 반도체 제조 기술 분야에서 잘 알려져 있다.
- [0138] 일 구현예에서, 혼합 산화물층은 패터닝된다. 패터닝은 원하는 대로 다를 수 있다. 예를 들어, 제1 전기 접촉층 재료를 도포하기 전에 제1 가요성 복합 배리어 구조 상에 패턴 마스크 또는 레지스트를 배치하여 층들을 패터닝으로 형성할 수 있다. 대안적으로, 층들을 전체적인 층으로서 도포(블랭킷 증착이라고도 함)한 후 예를 들어 패턴 레지스트층과 습식 화학 또는 건식 식각 기술을 이용하여 패터닝할 수 있다. 당해 분야에 잘 알려진 다른 패터닝 방법이 사용될 수도 있다.
- [0139] 일 구현예에서, 장치(100)는 버퍼층(102)을 포함하고, 버퍼층(102)은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함한다.
- [0140] 일 구현예에서, 별도의 버퍼층(102)이 없고 애노드층(101)이 애노드와 버퍼 결합층으로서 기능한다. 일 구현예에서, 애노드/버퍼 결합층(101)은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함한다.
- [0141] 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함하는 전자 장치의 층은 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0142] 일 구현예에서, 액체 캐리어, 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자, 및 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물이, 예를 들어 캐스팅, 분무 코팅, 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 또는 스크린 프린팅에 의해 기판 또는 형성

된 층 상에 증착된다. 액체 캐리어는 이후 층으로부터 제거된다. 일반적으로, 층의 액체 캐리어 성분이 증발될 수 있도록 하여 액체 캐리어를 층으로부터 제거한다. 기판 지지층의 경우, 액체 캐리어의 증발을 촉진시키기 위해 층이 고온에 노출될 수 있다. 조성물의 액체 캐리어 성분은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자가 분산될 수 있는 임의의 액체일 수 있다. 일 구현예에서, 액체 캐리어는 본원에 기술된 바와 같이 수성 액체 매질이다.

[0143] 적합한 첨가제는, 예를 들어 전기 전도성 중합체, 흑연 섬유를 포함한 흑연 입자, 또는 탄소 풀러린과 탄소 나노튜브를 포함한 탄소 입자와 같은 전기 전도성 재료뿐만 아니라 임의의 이러한 첨가제의 조합을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0144] 적합한 전기 전도성 중합체의 예는, 전기 전도성 폴리티오펜 중합체(예를 들어, 더 일반적으로는 "PEDOT"로 지칭되는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 및 폴리(3-헥실티오펜)), 전기 전도성 폴리(셀레노펜) 중합체, 전기 전도성 폴리(텔루로펜) 중합체, 전기 전도성 폴리피롤 중합체, 전기 전도성 폴리아닐린 중합체(예를 들어, 더 일반적으로는 "PANI"로 지칭되는 비치환 폴리아닐린), 전기 전도성 융합된 다환 헥테로 방향족 중합체, 및 임의의 이러한 중합체의 배합물을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 이러한 중합체의 제조 방법은 일반적으로 알려져 있다.

[0145] 전기 전도성 중합체는 동중중합체, 둘 이상의 각각의 단량체의 하나 이상의 공중합체, 또는 하나 이상의 동중중합체와 하나 이상의 공중합체의 혼합물을 포함할 수 있다. 전기 전도성 중합체는 각각 단일 중합체를 포함할 수 있거나, 일부 측면에서, 예를 들어 조성, 구조, 또는 분자량 측면에서 서로 상이한 둘 이상 중합체의 배합물을 포함할 수 있다.

[0146] 전기 전도성 중합체는 하나 이상의 고분자산 도펀트를 더 포함할 수 있다. 고분자산 도펀트의 일부 비제한적 예는 고분자 술폰산(예를 들어, 폴리(스티렌 술폰산) 및 폴리(아크릴아미도-2-메틸-1-프로판-술폰산)); 및 폴리카르복시산(예를 들어, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리말레산 등)을 포함한다.

[0147] 적합한 풀러린은, 예를 들어 C60, C70, 및 C84 풀러린을 포함하며, 각각은 예를 들어, C60-PCBM, C-70-PCBM 및 C-84 PCBM 유도체화 풀러린과 같은 (3-메톡시카보닐)-프로필-페닐("PCBM")기로 유도체화될 수 있다. 적합한 탄소 나노튜브는 암체어, 지그재그 또는 키랄 구조를 갖는 단일벽 탄소 나노튜브뿐만 아니라 이중벽 탄소 나노튜브를 포함한 다중벽 탄소 나노튜브, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0148] 일부 구현예에서, 애노드층(101)과 전기활성층(104) 사이에, 또는 버퍼층(102)을 포함하는 구현예에서는, 버퍼층(102)과 전기활성층(104) 사이에 선택적 정공 수송층(103)이 존재한다. 정공 수송층(103)은 하나 이상의 정공 수송 분자 및/또는 중합체를 포함할 수 있다. 일반적으로 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4''-트리스(N,N-디페닐-아미노)-트리페닐아민, 4,4',4''-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, 1,1-비스((4-톨릴아미노)페닐)사이클로헥산, N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-(1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐)-4,4'-디아민, 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민, 알파-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌, p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존, 트리페닐아민, 비스(4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐)(4-메틸페닐)메탄, 1-페닐-3-(p-(디에틸아미노)스티릴)-5-(p-(디에틸아미노)페닐)피라졸린, 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)사이클로부탄, N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘, 및 구리 프탈로시아닌과 같은 포르피린 화합물을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 일반적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(디옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 위에서 언급한 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체에 도핑하여 정공 수송 중합체를 얻을 수도 있다.

[0149] 전기활성층(104)의 조성은 장치(100)의 의도된 기능에 따라 다르다. 예를 들어, 전기활성층(104)은 (예컨대, 발광 다이오드 또는 발광 전기화학 셀에서) 인가 전압에 의해 활성화되는 발광층, 또는 (예컨대, 광검출기 또는 태양전지에서) 인가된 바이어스 전압의 유무에 관계없이 방사 에너지에 반응하여 신호를 발생시키는 재료층일 수 있다. 일 구현예에서, 전기활성층(104)은, 예를 들어 전계 발광 소분자 유기 화합물, 전계 발광 금속 착물, 및 전계 발광 공액 중합체뿐만 아니라 이들의 혼합물과 같은 유기 전계 발광("EL") 재료를 포함한다. 적합한 EL 소분자 유기 화합물은, 예를 들어 피렌, 페릴렌, 루브렌, 및 쿠마린뿐만 아니라 이들의 유도체와 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 EL 금속 착물은, 예를 들어 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트)알루미늄, 사이클로-금속화 이리듐 및 백금 전계 발광 화합물, 예컨대 미국 특허 제6,670,645호 (Petrov et al.)에 개시된 것과 같은 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와 이리듐의 착물, 및

예를 들어, PCT 공개 출원 WO 03/008424에 기술된 것과 같은 유기금속 착물뿐만 아니라 임의의 이러한 EL 금속 착물의 혼합물을 포함한다. EL 공액 중합체의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 및 폴리(p-페닐렌), 뿐만 아니라 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

- [0150] 선택적 층(105)은 전자 주입/수송층 및/또는 구속층으로서 기능할 수 있다. 보다 구체적으로, 층(105)은 전자 이동도를 증진시킬 수 있으며, 층(104 및 106)이 달리 직접 접촉할 경우의 소광 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 선택적 층(105)에 적합한 재료의 예는, 예를 들어 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 예컨대 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(파라-페닐-페놀레이토)알루미늄(III) 및 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 테트라키스(8-하이드록시퀴놀리네이트)지르코늄, 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸, 및 1,3,5-트리(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠, 퀴놀살린 유도체, 예컨대 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴놀살린, 페난트롤린 유도체, 예컨대 9,10-디페닐페난트롤린 및 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 뿐만 아니라 이들의 혼합물을 포함한다. 대안적으로, 선택적 층(105)은, 예를 들어 BaO, LiF, Li<sub>2</sub>O와 같은 무기 재료를 포함할 수 있다.
- [0151] 캐소드층(106)은 애노드층(101)보다 더 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드층(106)으로 사용하기에 적합한 재료는 당해 분야에 알려져 있으며, 예를 들어 Li, Na, K, Rb, 및 Cs와 같은 1족의 알칼리 금속, Mg, Ca, Ba와 같은 2족 금속, 12족 금속, Ce, Sm, 및 Eu와 같은 란타넘족 원소, 및 악티늄족 원소, 뿐만 아니라 알루미늄, 인듐, 이트륨, 및 임의의 이러한 재료의 조합을 포함한다. 캐소드층(106)에 적합한 재료의 비제한적 특징 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨, 및 이들의 합금 및 조합을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 캐소드층(106)은 일반적으로 화학 또는 물리 기상 증착 공정에 의해 형성된다. 일부 구현예에서, 캐소드층은 애노드층(101)과 관련하여 전술한 바와 같이 패터닝될 것이다.
- [0152] 일 구현예에서, 물과 산소와 같은 원하지 않는 성분이 장치(100)에 침입하는 것을 막기 위해 캐소드층(106) 위에 봉지층(미도시)이 증착된다. 이러한 성분은 전기활성층(104)에 해로운 영향을 미칠 수 있다. 일 구현예에서, 봉지층은 배리어 층 또는 막이다. 일 구현예에서, 봉지층은 유리 덮개이다.
- [0153] 도 1에는 도시되어 있지 않지만, 장치(100)는 추가 층들을 포함할 수 있는 것으로 이해된다. 당해 분야에서 또는 달리 알려진 다른 층들이 사용될 수 있다. 또한, 전술한 임의의 층은 둘 이상의 서브층을 포함할 수 있거나 층상 구조를 형성할 수 있다. 대안적으로, 애노드층(101), 버퍼층(102), 정공 수송층(103), 전자 수송층(105), 캐소드층(106)과 임의의 추가층 중 일부 또는 모두는 전하 캐리어 수송 효율 또는 장치의 다른 물성을 증가시키기 위해 처리, 특히 표면 처리될 수 있다. 각각의 구성 층을 위한 재료의 선택은 장치 효율이 높은 장치를 제공하는 목표와 장치 작동 수명 고려 사항, 제조 시간 및 복잡성 요인 및 당업자에 의해 이해되는 다른 고려 사항과의 균형을 맞추어 결정하는 것이 바람직하다. 최적 성분, 성분 구성, 및 조성 동일성을 결정하는 것은 당업자에게 평범할 것이라는 것은 이해될 것이다.
- [0154] 전자 장치의 여러 층은, 기상 증착, 액체 증착(연속법 및 불연속법), 및 열 전달을 포함한 임의의 종래의 증착 기술에 의해 형성될 수 있다. 연속 증착 기술은 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅, 및 연속 노즐 코팅을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0155] 불연속 증착 기술은 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 및 스크린 프린팅을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 장치의 다른 층들은 이러한 층이 제공해야 하는 기능을 고려하여 이러한 층에 유용한 것으로 알려진 임의의 재료로 이루어질 수 있다.
- [0156] 전자 장치의 여러 층이 원하는 용도에 따라 달라질 것이라는 것은 당업자가 인식할 것이다. 예를 들어, 당해 분야에 알려진 바와 같이, 장치의 전자-정공 재결합 영역의 위치, 및 그로 인한 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대 두께에 영향을 받을 수 있다. 층 두께의 적절한 비는 장치 및 사용된 재료의 정확한 특성에 따라 달라질 것이다.
- [0157] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 전자 장치는,
- [0158] (a) 애노드층 또는 애노드와 버퍼 결합층(101);
- [0159] (b) 캐소드층(106);
- [0160] (c) 애노드층(101)과 캐소드층(106) 사이에 배치된 전기활성층(104);

- [0161] (d) 선택적으로, 애노드층(101)과 전기활성층(104) 사이에 일반적으로 배치되는 버퍼층(102);
- [0162] (e) 선택적으로, 애노드층(101)과 전기활성층(104) 사이에, 또는 버퍼층(102)이 존재하는 경우 버퍼층(102)과 전기활성층(104) 사이에 일반적으로 배치되는 정공 수송층(105); 및
- [0163] (f) 선택적으로, 전기활성층(104)과 캐소드층(106) 사이에 일반적으로 배치되는 전자 주입층(105)을 포함하되,
- [0164] 장치의 적어도 하나의 층, 일반적으로는 애노드층 또는 애노드와 버퍼 결합층(101), 및 존재할 경우 버퍼층(102)은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함한다.
- [0165] 일 구현예에서, 본 발명의 전자 장치는 방사선을 전기 에너지로 변환하기 위한 장치이며, 애노드층(101), 캐소드층(106), 애노드층(101)과 캐소드층(106) 사이에 배치된, 방사선을 전기 에너지로 변환할 수 있는 재료를 포함하는 전기활성층(104)을 포함하고, 선택적으로 버퍼층(102), 정공 수송층(103), 및/또는 전자 주입층(105)을 더 포함하며, 적어도 하나의 층은 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자를 포함한다.
- [0166] 방사선을 전기 에너지로 변환하기 위한 장치와 같은 장치(100)의 구현예의 작동 시, 장치(100)는, 전기활성층(104)에 충돌하여 장치의 층들을 가로질러 전류의 흐름으로 변환되는 방사선에 노출된다.
- [0167] 본 발명은 또한, 본원에 기술된 방법에 의해 합성 및/또는 개질된 금속 나노입자, 및 선택적으로 지지체를 포함하는 촉매에 관한 것이다.
- [0168] 선택적 지지체는 적절한 형상의 형태로 되도록, 촉매 합성의 조건 하에서 화학적으로 기계적으로 안정하도록, 촉매 사용의 반응 조건 하에서 기계적으로 안정하도록, 촉매의 성능을 저하시키지 않도록, 촉매 반응을 방해하지 않도록, 금속 나노입자의 고정을 가능하게 하도록 선택된다. 이러한 요건을 충족하는 임의의 지지체가 사용될 수 있다.
- [0169] 적합한 지지체는 활성탄, 금속 수산화물, 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 및 이들의 조합을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 금속 수산화물, 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물의 예는 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) 및 4~12족의 전이 금속 중 하나 이상을 포함하는 수산화물과 산화물이다. 일반적으로, 이들은 결정 형태로 존재한다.
- [0170] 적합한 지지체의 일부 비제한적 특정 예는  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ (루틸),  $\text{TiO}_2$ (아나타제),  $\text{Ti-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , 및 이들의 조합을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0171] 지지체 상에 활성 금속 나노입자를 코팅하기 위한 과정은 당업자에 알려지고 문헌에 기술된 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0172] 다음의 비제한적 실시예들에 의해 본 발명을 더 설명한다.
- [0173] **실시예 1. 본 발명에 따른 금 나노입자의 합성**
- [0174] 실온에서, (약 0.2 M  $\text{HAuCl}_4$  원액으로부터 제조된) 0.5 mM  $\text{HAuCl}_4$  수용액 50 mL를 100 mL 삼각 플라스크 또는 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 격렬한 교반 하에서, 0.1 M 아스코르브산(AA) 수용액 0.5 mL를 도입하였다.  $\text{HAuCl}_4$  용액과 아스코르브산 용액에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않았다. 아스코르브산의 최종 농도는 1 mM이었다. "[Au]:[AA]"로 표시한  $\text{HAuCl}_4$ :AA 비는 1:2이었다. 합쳐진 반응 혼합물을 30초 동안 격렬히 교반한 후 반응 혼합물을 1시간 동안 약하게 교반하였다.
- [0175] "Au@AA"로 표시한 형성된 금속 나노입자는  $31 \pm 7$  nm의 직경과 23% 다분산도를 갖는다. 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 도 2에 나타낸다.
- [0176] **비교예 1. 안정제의 존재 하에서 금 나노입자의 합성**
- [0177] 비교를 위해, 공개된 과정(Rodriguez-Fernandez et al. *Langmuir* 22, 7007, 2006)에 따라 안정제의 존재 하에 금속 나노입자를 합성하였다. 아스코르브산 외에도, 공개된 과정에 따른 합성은 안정제로서 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB)의 첨가 및 35°C에서의 가열을 필요로 하였다. 형성된 금속 나노입자는 "Au@CTAB" 나노입자로 표시하였다. "Au@CTAB" 나노입자는  $33 \pm 2$  nm의 직경과 5% 다분산도를 갖는다. "Au@CTAB" 나노입자의 TEM 이미지를 도 3에 나타낸다.

[0178] 본 발명의 "Au@AA" 나노입자를 공개된 과정에 의해 형성된 "Au@CTAB" 나노입자와 비교하였다. 본 발명의 "Au@AA" 나노입자 및 "Au@CTAB" 나노입자에 대한 소멸 곡선을 도 4에 나타낸다. 소멸 곡선은 528 nm 부근에서 최대를 나타내는데, 이는 TEM에 의해 얻어진 크기와 일치한다. 본 발명의 Au@AA 나노입자의 플라즈몬 반응은 Au@CTAB 나노입자의 반응과 유사하며, 그 크기 다분산도는 작은 것으로 알려져 있다.

[0179] **실시예 2.**

[0180] 실시예 1에 설명한 과정에 따라 금 나노입자를 합성하였다. 그러나, HAuCl<sub>4</sub> 용액과 아스코르브산 용액의 부피를 10배 증가시켰다.

[0181] 합성된 금속 나노입자는 실시예 1에 따라 제조된 나노입자와 동일하였다. 실시예 2에 따라 제조된 나노입자의 TEM 이미지를 도 5에 나타내고, 실시예 1과 실시예 2에 따라 제조된 나노입자의 소멸 곡선 비교를 도 6에 나타낸다.

[0182] **실시예 3.**

[0183] 실시예 1에 설명한 과정에 따라 금속 나노입자를 합성하였다. [Au]:[AA] 비를 1:2로 유지했지만, HAuCl<sub>4</sub> 용액과 AA 용액 각각의 농도는 [Au]:[AA] 비를 1:2로 유지하면서 변화시켰다. HAuCl<sub>4</sub> 농도를 0.4 mM에서 1 mM까지 변화시켰다.

[0184] 다양한 농도의 HAuCl<sub>4</sub>와 AA로 제조된 금속 나노입자의 TEM 이미지를 도 7에 나타낸다. 0.7 mM HAuCl<sub>4</sub>는 35 ± 10 nm의 직경과 28% 다분산도를 갖는 나노입자를 생성하였고, 0.8 mM HAuCl<sub>4</sub>는 35 ± 11 nm의 직경과 30% 다분산도를 갖는 나노입자를 생성하였고, 0.9 mM HAuCl<sub>4</sub>는 36 ± 10 nm의 직경과 28% 다분산도를 갖는 나노입자를 생성하였다.

[0185] HAuCl<sub>4</sub>와 AA의 농도를 변화시켜 제조한 금속 나노입자의 소멸 곡선을 도 8에 나타낸다. 범례의 좌측 열에 있는 농도는 HAuCl<sub>4</sub> 농도를 나타내고, 범례의 우측 열에 있는 농도는 나노입자 농도를 나타낸다.

[0186] 일반적으로, 금속 전구체 화합물과 아스코르브산 농도의 증가에 의해, 수득한 나노입자는 실시예 1에 따라 제조된 것과 동일한 특성을 갖는다.

[0187] **실시예 4.**

[0188] 실시예 1에 설명한 과정에 따라 금속 나노입자를 합성하였다. 그러나, HAuCl<sub>4</sub> 용액의 농도만 변화시켰다. HAuCl<sub>4</sub> 농도를 0.5 mM에서 1 mM까지 변화시켰다. AA 용액 0.5 mL를 도입하면 결과적으로 반응 혼합물에서 1 mM의 최종 농도가 되도록 아스코르브산 용액 중 AA의 농도를 유지하였다(0.1 M). 결과를 표 1에 요약한다.

**표 1**

[0189]

[HAuCl <sub>4</sub> ] (mM)	[AA] (mM)	직경 (nm)	% 다분산도
0.5	1	25 ± 8	32
0.6	1	32 ± 8	25
0.7	1	35 ± 7	22
0.8	1	42 ± 12	28
0.9	1	45 ± 13	29
1	1	76 ± 23	30

[0190] 다양한 농도의 HAuCl<sub>4</sub>로 제조된 금속 나노입자의 TEM 이미지를 도 9에 나타낸다.

[0191] HAuCl<sub>4</sub>의 농도를 변화시켜 제조한 금속 나노입자의 소멸 곡선을 도 10에 나타낸다. 범례의 좌측 열에 있는 농도는 HAuCl<sub>4</sub> 농도를 나타내고, 범례의 우측 열에 있는 농도는 나노입자 농도를 나타낸다.

[0192] 1 mM의 AA 농도는 0.6 mM 농도를 초과하는 모든 금염을 환원시키기에는 충분하지 않다. 이러한 부족은 나노입자의 크기 증가를 초래하는 것으로 여겨진다. 실제로, 실시예 3에서 보는 바와 같이, AA의 양이 모든 금염을 환원시키기에는 충분한 경우, 수득한 나노입자는 초기 금염 농도에 관계없이 동일하였다. 크기가 증가하는 경우 크기

다분산도는 거의 변하지 않고 유지된다.

- [0193] **실시예 5.**
- [0194] 염기의 첨가에 의해 반응 완료 후 반응 혼합물의 pH를 변경하였다. 이 경우, 수산화나트륨(0.1 M 수용액)을 반응 혼합물에 첨가하였고, 각각의 첨가 후에 금속 나노입자의 소멸 곡선을 얻었다. 일반적으로, 반응 종료 시 반응 혼합물의 pH는 약 2.7이다. 도 11에 나타낸 결과가 보여주는 바와 같이, 염기의 첨가에 의해 pH는 금속 나노입자의 안정성을 유지하면서 적어도 7.5까지 증가될 수 있다.
- [0195] **실시예 6.**
- [0196] 형성된 나노입자의 형상에 미치는  $\text{HAuCl}_4$  용액의 pH의 영향을 검토하였다.
- [0197] pH에 따라, 반응식 1에 나타낸 평형으로 인해 착물  $\text{HAuCl}_4$  종이 변하는 것으로 알려져 있다.
- [0198]  $\text{HAuCl}_{4-x}(\text{OH})_x + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HAuCl}_{4-(x+1)}(\text{OH})_{x+1} + \text{Cl}^-$  (식 1)
- [0199] 도 12는 D.V. Goia [Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 146, 1999, 139]로부터의 1.64 M  $\text{HAuCl}_4$  용액의 적정 곡선과 본 발명에 따른 0.5 mM  $\text{HAuCl}_4$  용액의 적정 곡선을 중첩시켜 나타내며, 다이아몬드 형상과 사각형 형상의 점으로 표시한다. 도 12의 다이아몬드 형상 또는 사각형 형상의 점 각각은 다양한 양의 NaOH를 갖는 50 mL  $\text{HAuCl}_4$  용액을 나타낸다. 그래프 아래의 숫자는 NaOH/ $\text{HAuCl}_4$ 의 몰비를 나타낸다.
- [0200]  $V_{\text{NaOH}} = 0$  mL에서의 차이는 하이드로늄( $\text{H}^+$ ) 농도의 차이에 의해 설명될 수 있다. 실제로  $[\text{H}^+] = 1.64$  M에 대해  $\text{pH} = -0.2$ 이고,  $[\text{H}^+] = 0.5$  M에 대해  $\text{pH} = 3$ 이다. NaOH/ $\text{HAuCl}_4$ 가 1보다 큰 경우, 희석 용액에서와 같이, pH의 차이는 상이한 종들의 농도 차이에 의해 설명될 수 있고, 반응 속도는 매우 느리며, 평형 반응식 1은 이동(shift)될 수 있다.
- [0201] 도 12의 각 점은 다양한 양의 NaOH를 갖는 50 mL  $\text{HAuCl}_4$  용액을 나타내므로, 이 용액들로부터 실시예 1에서와 같이 0.1 M 아스코르브산 0.5 mL를 각각의 50 mL  $\text{HAuCl}_4$  용액에 첨가하여 금 나노입자를 제조하였다.
- [0202] 도 13 및 도 14는 각각 다양한 NaOH/ $\text{HAuCl}_4$  비로 제조된 금속 나노입자의 소멸 스펙트럼을 나타낸다. 범례의 좌측 열은 NaOH/ $\text{HAuCl}_4$  몰비를 나타내고, 범례의 우측 열은 해당 pH를 나타낸다.
- [0203] NaOH/ $\text{HAuCl}_4$  비의 함수로서 존재하는 것으로 여겨지는  $\text{HAuCl}_4$  착물 형태가 결과에 나타난다. 이하, NaOH/ $\text{HAuCl}_4$  비를 "R"로 지칭한다.
- [0204] 도 15는 NaOH 양이 증가될 때의 플라즈몬 피크 위치 변화를 나타낸다. R이 2보다 작은 경우, 유사한 파장에서 플라즈몬 피크가 나타나므로 나노입자는 유사한 직경을 갖는 것으로 예상된다.  $2 < R < 4$ 의 경우, 플라즈몬 공명은 적색-편이되며(즉, 더 긴 파장 쪽으로 이동), 이는 더 큰 나노입자 형성을 반영한다. R이 4.6보다 큰 경우, 더 작은 입자의 형성과 확실히 연관된 공명 파장의 상당한 감소가 관찰될 수 있다. 이 변화 이후 플라즈몬 피크 위치의 두 번째 증가가 이어진다.
- [0205] 도 16은 NaOH 양이 증가함에 따른 플라즈몬 피크의 3/4값 전폭(FW3/4M) 변화를 나타낸다. 대역간 천이의 존재로 인해 반값 전폭(FWHM)을 나타내기 어려우므로 최대치의 3/4에서의 값을 사용한다. 주어진 크기에 대해, 피크가 넓을수록 입자의 다분산도는 크다. 입자의 크기가 증가하면 플라즈몬 피크는 더 넓어지는 경향이 있다. R이 3보다 작을 때, 피크 폭은 서서히 증가한다. 3 내지 4.6에서, 피크 폭은 매우 넓고 UV-Vis 스펙트럼 상에서 확실히 볼 수 있다. 이렇게 과도하게 폭이 넓어지는 것은 응집 또는 높은 다분산도에 기인한다. R이 4.6보다 큰 경우, 피크 폭은 약 45 nm로 감소된다. 위치는  $0 < R < 3$ 보다 더 적색-편이되어, 다분산도는 더 작을 것으로 예상된다.
- [0206] 도 17은 금속 나노입자의 농도를 R의 함수로 나타낸다. R이 3.5보다 큰 경우,  $\text{HAuCl}_4$ (초기 농도: 0.5 mM)의 불완전한 감소가 관찰될 수 있다. 감소된 금 나노입자 농도는 400 nm에서의 흡광도 값에 의해 결정되었다.
- [0207] 도 18은 3보다 큰 R로 형성된 금속 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다. 나노입자의 직경 및 분산도를 표 2에 요약한다.

표 2

[0208]

R	직경 (nm)	% 다분산도
3.6	47 ± 19	41
3.8	52 ± 24	45
4	70 ± 37	53
4.2	65 ± 34	53
4.4	220 ± 36	17
4.6	235 ± 44	19
4.8	69 ± 15	22
5	55 ± 7	12
5.2	62 ± 8	12
5.4	68 ± 10	15

[0209]

TEM 이미지는 UV-Vis 스펙트럼과 일치한다. R이 3보다 큰 경우, 입자 크기 및 다분산도의 증가가 있다. 매우 큰 나노입자와 수지상 응집체의 혼합물을 나타내는 두 개의 극값(R = 4.6 및 4.8)이 존재한다. R이 5보다 큰 경우, 나노입자는 실시예 1에 따라 제조된 것보다 더 크고 더 단분산되어 있다. 도 19 및 도 20은 각각 직경 및 % 다분산도를 R의 함수로 나타낸다.

[0210]

**실시예 7. 본 발명에 따른 은 나노입자의 합성**

[0211]

아스코르브산 용액(물 중 4mM 아스코르브산) 9 mL를 실온에서 20 mL 비이커에 넣었다. 이후 NaOH 용액(물 중 0.1 M NaOH) 1 mL를 아스코르브산에 도입하였다. 생성된 혼합물의 pH는 약 9였다. pH의 안정화 후, AgNO<sub>3</sub> 수용액(물 중 0.1 M AgNO<sub>3</sub>) 0.1 mL를 격렬한 교반 하에서 첨가하였다(최종 AgNO<sub>3</sub> 농도: 1 mM). 30초간 격렬한 교반 후, 반응 혼합물을 1시간 동안 약하게 교반하였다.

[0212]

NaOH의 첨가 전후, AgNO<sub>3</sub> 용액과 아스코르브산 용액에는 안정제와 시드 입자 모두 존재하지 않았다.

[0213]

"Ag@AA"로 표시한 형성된 은 나노입자는 15 ± 6 nm의 직경과 39%의 다분산도를 갖는다. 은 나노입자의 TEM 이미지를 도 21에 나타내고, 소멸 곡선을 도 22에 나타낸다.

[0214]

**실시예 8. 본 발명에 따른 금 나노입자의 표면 개질**

[0215]

실시예 1에 따라 제조된 금속 나노입자를 다음의 일반적 과정에 의해 개질하였다.

[0216]

금속 나노입자를 포함하는 나노입자의 현탁액, 일반적으로는 반응 혼합물, 또는 그 일부에 계면활성제 용액을 첨가하였다. 합쳐진 혼합물을 원심분리하고, 생성된 상청액을 제거하였다. 동일한 계면활성제 용액을 더 첨가하고, 혼합물을 원심분리하고 나서, 상청액을 제거하여 상기 과정을 선택적으로 반복하였다. 남아있을 수 있는 임의의 아스코르브산을 완전히 제거하기 위해 이 단계는 원하는 만큼 여러 번 반복될 수 있다.

[0217]

사용된 계면활성제 및 해당 표면 개질 금속 나노입자의 소멸 곡선을 아래 표 3에 나타낸다. 도 23 내지 도 32에서 "제1 전달"은 제1 원심분리 전에 금속 나노입자의 현탁액에 계면활성제 용액을 첨가하는 것을 의미하고, "제2 전달"은 원심분리와 상청액의 제거 후 금속 나노입자의 현탁액에 계면활성제 용액을 첨가하는 것을 의미한다. 도 23 내지 도 32에서, "Au@AA"로 표시한 실시예 1에 따라 제조된 금속 나노입자가 기준으로 사용된다.

표 3

[0218]

계면활성제	소멸 곡선
알킬 티오 에톡실레이트(ALCODET®)	도. 23
폴리소르베이트 모노올리에이트(ALKAMULS® PSMO)	도. 24
EO/PO 블록 공중합체(ANTAROX® L-64)	도. 25
ANTAROX® BL-750	도. 26
에톡시화 프로폭시화 C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> 알코올(ANTAROX® RA-40)	도. 27
2-(메틸올레오일아미노)에탄-1-술포네이트(GEROPON® T77)	도. 28
에톡시화 노닐페놀(IGEPAL® CO-630)	도. 29
에톡시화 디노닐페놀/노닐페놀(IGEPAL® DM-530)	도. 30
디페닐 옥사이드 술포네이트(RHODACAL® DSB)	도. 31

카프릴암포디프로피오네이트 (MIRANOL® JBS)	도. 32
------------------------------	-------

[0219] 도 23 내지 도 32는 사용된 상이한 계면활성제의 소멸 스펙트럼을 나타낸다. 그 중 일부의 경우, 곡선이 거의 변하지 않는데, 이는 첨가된 계면활성제가 Au 나노입자를 응집으로부터 보호하여 나노입자의 표면 상에 있음을 나타낸다.

[0220] 소멸 곡선의 일부에서, 두 개의 피크가 관찰된다. 하나는 단일 입자에 해당할 수 있고 두 번째는, 예를 들어 다량체의 형성과 연관될 수 있다고 여겨진다.

[0221] 계면활성제 대신 아스코르브산을 사용하여 표면 개질 과정이 행해진 경우, 원심분리 하에서 나노입자의 응집이 관찰되었다. 아스코르브산은 나노입자를 충분히 보호하지 못하는 것으로 여겨진다. 이 결과를 도 33에 나타낸다.

[0222] **실시예 9.**

[0223] 다양한 계면활성제를 비교하였다. 실시예 1에 따라 제조된 금속 나노입자를 실시예 8에 설명한 과정에 따라 개질하였다. 표 4는 다양한 양이온성 및 음이온성 계면활성제를 비교하며, 표 5는 다양한 비이온성 계면활성제와 중합체를 비교한다. 도 34 및 도 35에서, "Au@WS"로 표시한 실시예 1에 따라 제조한 금속 나노입자가 기준으로 사용된다.

**표 4**

[0224] 양이온성 및 음이온성 계면활성제

계면활성제	소멸 곡선
도데실황산나트륨(SDS)	도. 34
세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB)	
2-(메틸올레오일아미노)에탄-1-술포네이트(GEROPON® T77)	
디페닐 옥사이드 술포네이트(RHODACAL® DSB)	

**표 5**

[0225] 비이온성 계면활성제 및 중합체

계면활성제	소멸 곡선
EO/PO 블록 공중합체(ANTAROX® L-64)	도. 35
에톡시화 노닐페놀(IGEPAL® CO-630)	
폴리옥시에틸렌 옥타데세닐 에테르 포스페이트(LUBRHOPHOS® LB-400)	
폴리(비닐피롤리돈)(에탄올 중 PVP-10K)	

[0226] 도 34 및 도 35에서, 소멸 곡선은 거의 변하지 않는데, 이는 사용된 계면활성제가 Au 나노입자를 응집으로부터 보호한다는 것을 나타낸다.

[0227] 도 36은 양이온성 에톡시화 지방 아민, 에톡시화 올레일 아민(RHODAMEEN® PN-430)에 의해 개질된 나노입자의 소멸 곡선과 함께 표 4와 표 5에 열거한 일부 계면활성제에 의해 개질된 나노입자의 소멸 곡선을 나타낸다.

[0228] **실시예 10.**

[0229] 실시예 6에서 사용된 방법에 따라 금 나노입자를 제조하였다. 생성된 나노입자의 직경 및 다분산도에 미치는 3.6 미만의 R과 5.4 초과의 R의 영향을 아래 표 6에 요약한다. 도 37은 a) R = 0, b) R = 1.6, c) R = 2.9, 및 d) R = 6.4로 형성된 나노입자의 TEM 이미지이다.

**표 6**

R = [NaOH]/[HAuCl <sub>4</sub> ]	0	1.6	2.9	6.4
직경 (nm)	29	30	48	82

다분산도 (%)	28	30	41	24
도면	37a	37b	37c	37d

[0231] 실시예 11.

[0232] 본 발명의 나노입자를 형성하기 위해 HAuCl<sub>4</sub> 용액의 도입 전 아스코르브산(AA) 용액에 염기를 첨가하는 것의 영향을 검토하였다.

[0233] 0.10 M 아스코르브산 용액 550 mL를 11개의 50 mL 분액으로 분리하였다. 다양한 양의 1.0 M NaOH 용액을 첨가하여 각 분액의 pH를 조절하였다. pH 평형을 얻기 위해, 아스코르브산 혼합물을 3시간 동안 방치하였다. 평형 후, pH 조절된 각각의 아스코르브산 용액 0.50 mL를 각각의 0.50 mM 새로운 금염(HAuCl<sub>4</sub>) 용액 50 mL에 실온에서 12000 rpm으로 교반하면서 첨가하였다. 30초 동안 격렬한 교반을 유지하였다. 이렇게 짧은 시간 동안, 용액은 이차 R<sub>2</sub>로 지칭하는 [NaOH]/[AA]비에 따른 전이 속도로 적색이 되었다. 색상이 변한 후, 용액을 30분 동안 3000 rpm으로 교반하였다. 최종 생성물(11개의 별개의 합성)을 실온에 보관하였다. 최종 생성물은 약 1개월 동안 안정한 상태를 유지하였다.

[0234] 아스코르브산 용액의 pH 변화를 초래하며 0에서 2까지 변하는 R<sub>2</sub>(=[NaOH]/[AA]) 비를 사용하여 금 나노입자를 합성하였고, 이를 도 38에 나타낸다. 곡선은 아스코르브산의 두 개의 pK<sub>a</sub> 값으로 설명될 수 있다: 곡선의 제일 처음의 pK<sub>a1</sub> = 4.1과, R<sub>2</sub>가 약 1일 때 나타나는 pK<sub>a2</sub> = 11.6으로, 이는 화학양론과 일치한다. pH 곡선 상의 각 점은 별개의 나노입자 합성에 해당된다.

[0235] 상이한 R<sub>2</sub>비로 합성된 입자의 소멸 스펙트럼을 도 39에 나타낸다. 나노입자의 형상 및 광학 특성을 R<sub>2</sub>에 따라 도 40과 도 41에서 비교한다. 도 40은 플라즈몬 피크 위치(λ<sub>max</sub>, 등근 점) 및 입자의 직경(삼각형)을 중첩시켜 나타낸다. HWHM(반값 반폭; 등근 점) 및 다분산도(삼각형)를 도 41에 플롯하여 나타낸다.

[0236] 본 실시예에 따라 합성된 나노입자의 직경 및 다분산도를 아래 표 7에 요약한다. 도 42는 a) R<sub>2</sub> = 0, b) R<sub>2</sub> = 0.6, c) R<sub>2</sub> = 1, d) R<sub>2</sub> = 1.2, e) R<sub>2</sub> = 1.6, 및 f) R<sub>2</sub> = 2로 형성된 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다.

표 7

R <sub>2</sub>	0	0.6	1	1.2	1.6	2
직경 (nm)	28	27	38	11	8.5	7.8
다분산도 (%)	27	34	47	28	24	23
도면	42a	42b	43c	43d	44e	44f

[0238] 이 데이터들은, 합성된 입자가 30 nm의 직경 및 σ = 30%으로 동일하게 유지되는 당량점 이전과 입자의 크기가 11 nm 및 σ = 28%에서 7.8 및 σ = 23%로 감소하는 당량점 이후의 두 개의 영역을 나타낸다.

[0239] 금과 아스코르브산 간의 매우 빠른 반응 속도로 인해, HAuCl<sub>4</sub>는 또 다른 착물 HAuCl<sub>4-x</sub>(OH)<sub>x</sub>로 변환하기에 충분한 시간을 갖지 못한다. 따라서, 그 반응성은 용액의 pH에 관계없이 동일하게 유지되는 것으로 여겨진다. 아스코르브산의 산화환원 전위는 pH의 함수인 것으로 보고되어 있다(D.V. Goia, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 146, 1999, 139 참조). 즉, pH가 증가하면 그 산화환원 전위는 감소하고, 이는 결국 AuCl<sub>4</sub>와 아스코르브산 간의 산화환원 전위차를 증가시켜 반응을 더 빠르게 한다. 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 금염과 환원제 간의 반응성을 증가시키면 더 많은 핵이 생성되는 것으로 여겨지고, 이는 pH가 증가할 때 더 작은 입자가 관찰되는 것을 설명한다. pH가 11.6보다 작은 경우, 곡선 E<sup>0</sup>=f(pH)의 기울기는 더 높은 pH에서 훨씬 덜 중요하다. 따라서, 이러한 이유로 pH는 R<sub>2</sub>>1보다 R<sub>2</sub><1에 대해 더 많은 영향을 미친다.

[0240] 실시예 12.

[0241] 실시예 7에 설명한 방법과 유사한 방법에 따라 은 나노입자를 합성하였고, 예외적으로 15개의 별개의 합성을 수행하고 분석하여 아스코르브산(AA) 용액에 첨가된 염기 양의 변화가 본 발명의 은 나노입자의 형성에 미치는 영

향을 검토하였다.

[0242] 1.0 mM 아스코르브산(AA) 용액 750 mL를 15개의 50 mL 분액으로 분리하였다. 다양한 양의 0.10 M NaOH 용액을 첨가하여 각 분액의 pH를 조절하였다. pH 평형을 얻기 위해, 아스코르브산 혼합물을 각각 3시간 동안 방치하였다. 평형 후, 50.0 mM 새로운 은염(AgNO<sub>3</sub>) 용액 0.50 mL를 15개의 pH 조절된 아스코르브산 용액 각각에 실온에서 12000 rpm으로 교반하면서 첨가하였다. 30초 동안 격렬한 교반을 유지하였다. 이렇게 짧은 시간 동안, 용액은 이하 R<sub>3</sub>비로 지칭하는 [NaOH]/[AA]비에 따른 전이 속도로 회색 또는 황색이 되었다. 색상이 변한 후, 용액을 30분 동안 3000 rpm으로 교반하였다. 이 시간 동안, 색상은 점점 더 강해졌는데, 이는 반응이 완료되지 않았음을 나타낸다. 혼합물을 12시간 동안 건드리지 않고 유지하였다. 최종 생성물(15개의 별개의 합성)을 어두운 곳에서 실온에 보관하였고, 약 1개월 동안 안정한 상태를 유지하였다.

[0243] 1.3 내지 3의 R<sub>3</sub>(=[NaOH]/[AA]) 비를 사용하여 본 발명의 은 나노입자를 제조하였다. pH의 플롯을 R<sub>3</sub>의 함수로도 43에 나타낸다. R<sub>3</sub>가 1.3보다 작은 경우, 합성은 안정적인 나노입자를 생성하지 못하며, 은을 안정적인 입자로 환원시키기 위해서는 8보다 큰 pH에 도달할 필요가 있다는 것이 관찰되었다.

[0244] 상이한 R<sub>3</sub>비로 합성된 입자의 소멸 스펙트럼을 도 44에 나타낸다. 나노입자의 형상 및 광학 특성을 R<sub>3</sub>에 따라 도 45와 도 46에서 비교한다. 도 45는 플라즈몬 피크 위치( $\lambda_{max}$ , 등근 점) 및 입자의 직경(삼각형)을 함께 나타낸다. 본 발명의 은 나노입자의 HWHM(반값 반폭; 등근 점) 및 다분산도(삼각형)를 도 46에 플롯하여 나타낸다.

[0245] 본 실시예에 따라 합성된 나노입자의 직경 및 다분산도를 아래 표 8에 요약한다. 도 47은 a) R<sub>3</sub> = 1.44, b) R<sub>3</sub> = 1.56, c) R<sub>3</sub> = 1.67, d) R<sub>3</sub> = 1.78, e) R<sub>3</sub> = 2, f) R<sub>3</sub> = 2.22, g) R<sub>3</sub> = 2.44, 및 h) R<sub>3</sub> = 2.67로 형성된 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다.

표 8

R <sub>3</sub>	1.44	1.56	1.67	1.78	2	2.22	2.44	2.67
직경 (nm)	175	135	64	46	36	31	23	20
다분산도 (%)	20	17	23	26	29	31	34	35
도면	47a	47b	47c	47d	47e	47f	47g	47h

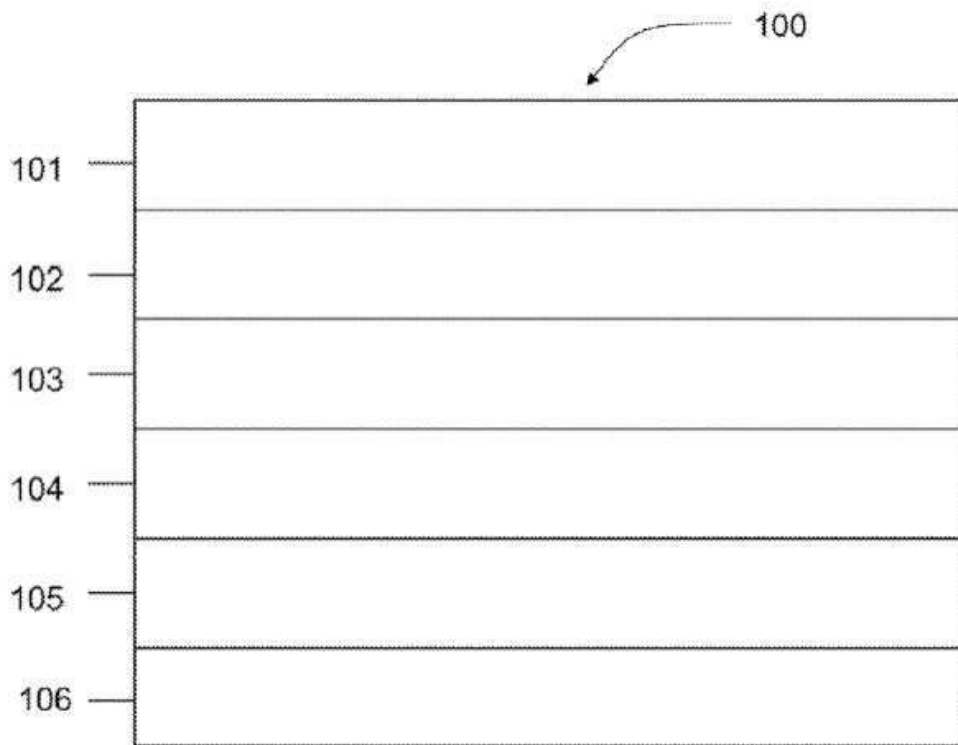
[0247] 아스코르브산 pH의 증가로 인해 더 작은 은 입자가 형성되는 것으로 여겨진다. R<sub>3</sub>가 1.6보다 작은 경우, 스펙트럼이 넓고 몇 개의 최대값이 존재한다. 이러한 거동은 입자의 큰 크기 때문인 것으로 여겨진다. 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 크기가 충분히 커지면 플라즈몬 반응을 지지하는 진동이 다극 모드의 공진을 갖고 몇 개의 피크 출현으로 이어지는 것으로 여겨진다(V. Myroshnychenko, E. Carbo-Argibay, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan and F. J. Garcia de Abajo, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4288-4293 참조).

[0248] 은염과 아스코르브산 간의 빠른 반응 속도로 인해, 금속의 산화환원 전위는 pH에 관계없이 동일하게 유지되는 것으로 여겨진다. 아스코르브산 용액의 pH가 증가함에 따라, 아스코르브산의 산화환원 전위는 감소한다. 이는 은과 환원제 간의 산화환원 전위차의 증가로 이어져 반응을 더 빠르게 한다. 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 은염과 환원제 간의 반응성을 증가시키면 더 많은 핵이 생성되는 것으로 여겨지고, 이는 더 높은 pH에서 더 작은 입자가 관찰되는 것을 설명한다.

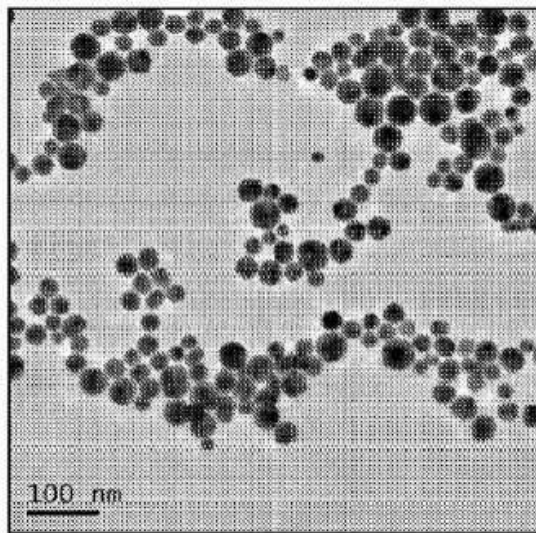
[0249] 전술한 바와 같이, pH가 11.6보다 작은 경우, 곡선  $E^0=f(pH)$ 의 기울기는 더 높은 pH에서 훨씬 덜 중요하다. 은염과 아스코르브산 용액 간의 반응성은 R<sub>3</sub>가 1보다 클 때 의미가 있다. 실제로, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>와 AgNO<sub>3</sub>의 산화환원 전위를 비교하면 은염이 금염보다 반응성이 더 적은 것으로 나타난다(D.V. Goia, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 146, 1999, 139; 및 D. V. Goia, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 451-458 참조).

도면

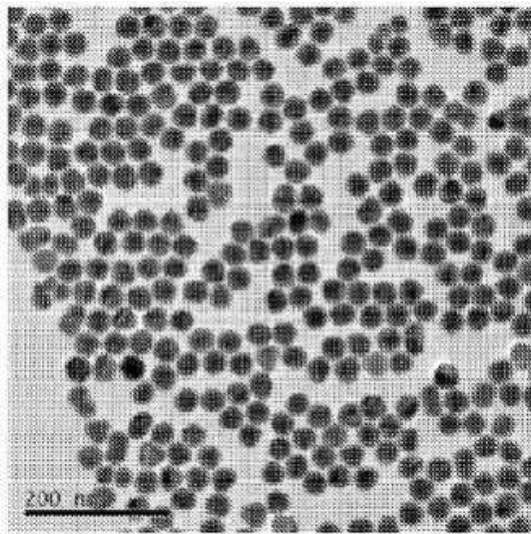
도면1



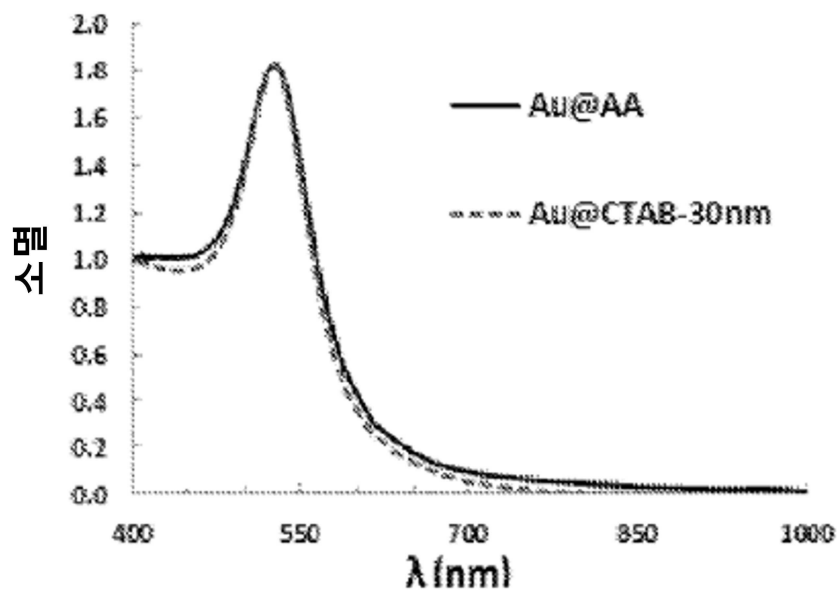
도면2



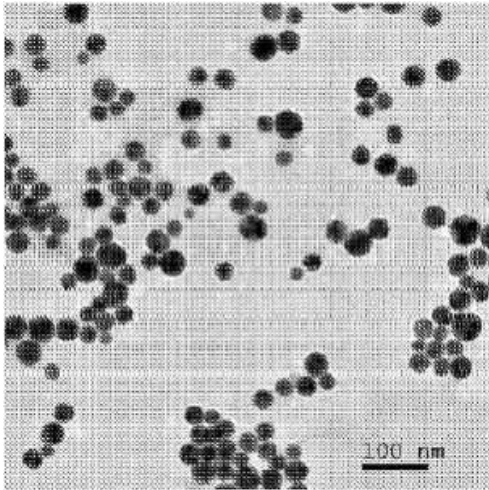
도면3



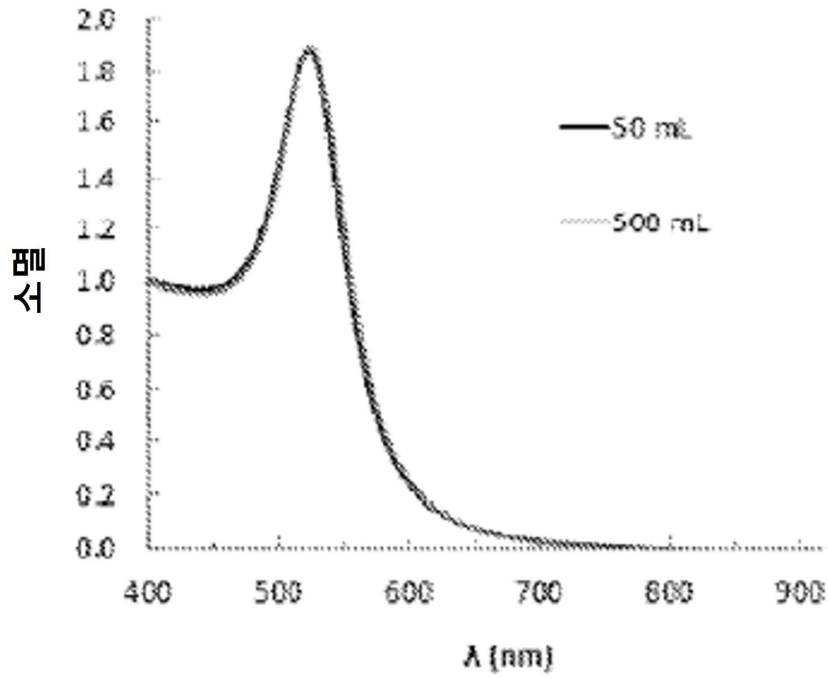
도면4



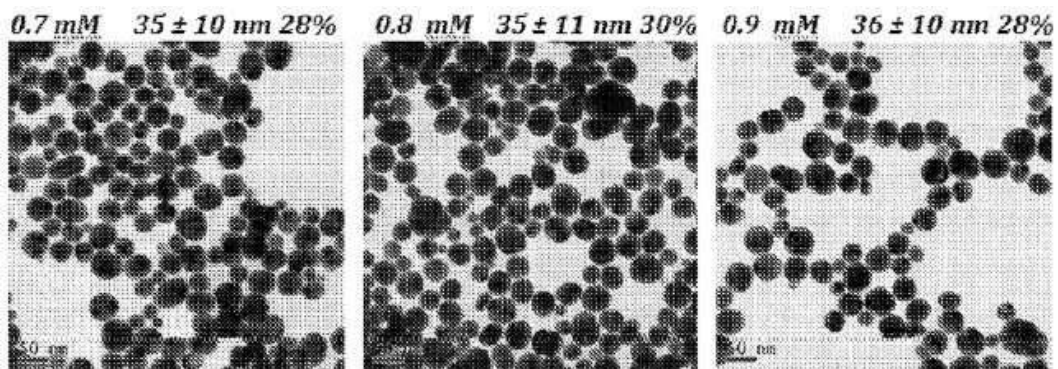
도면5



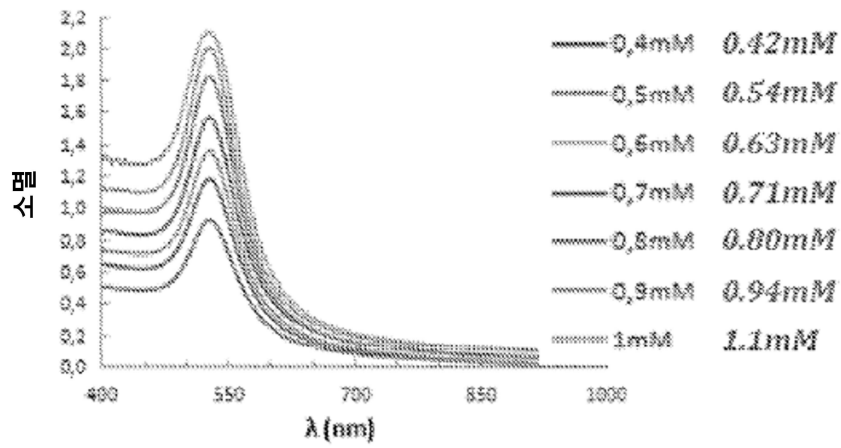
도면6



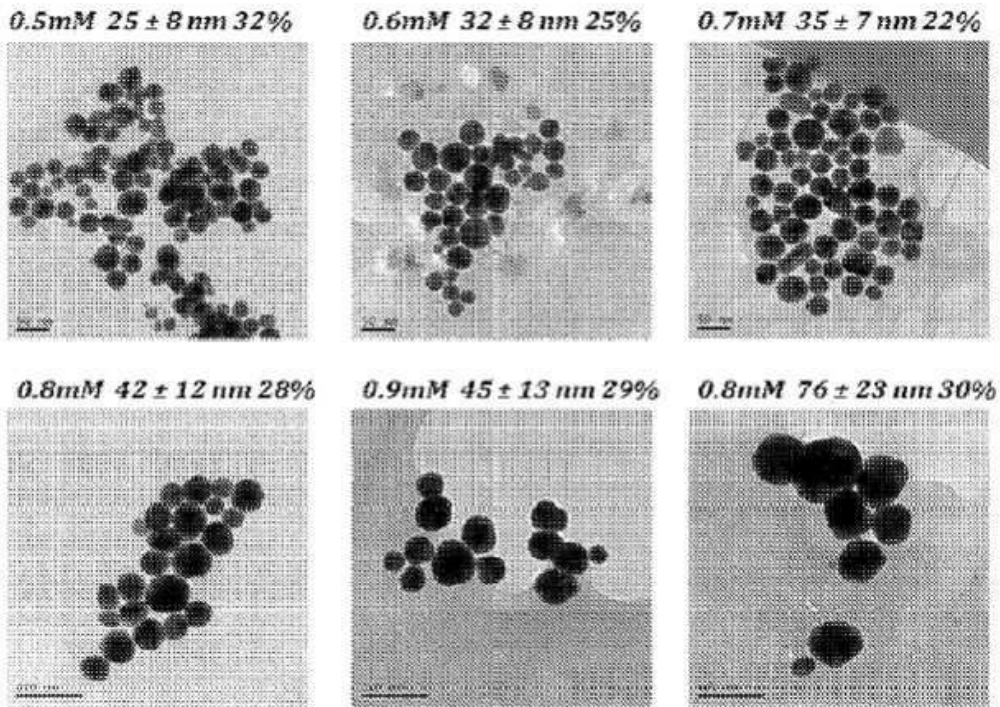
도면7



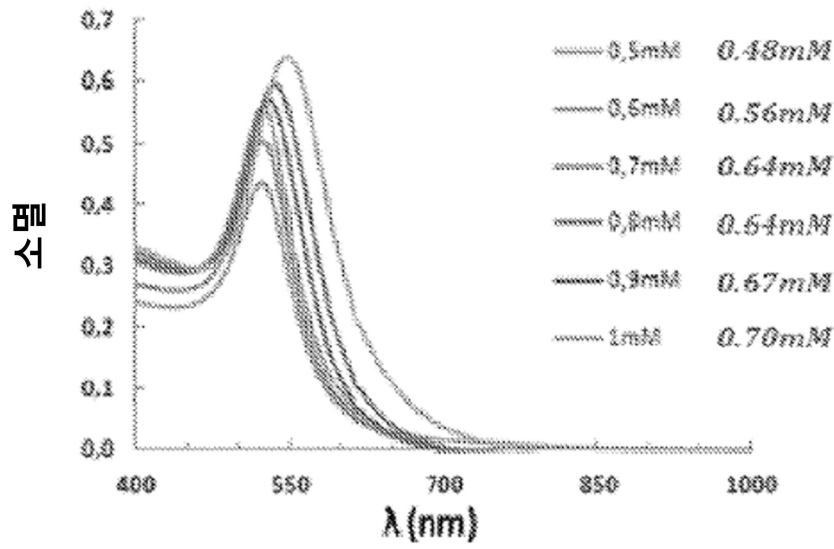
도면8



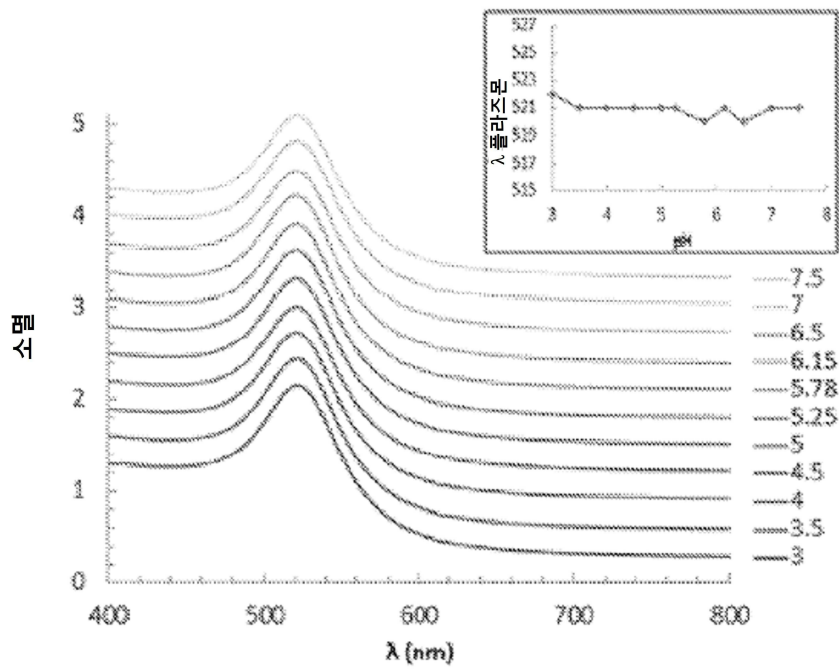
도면9



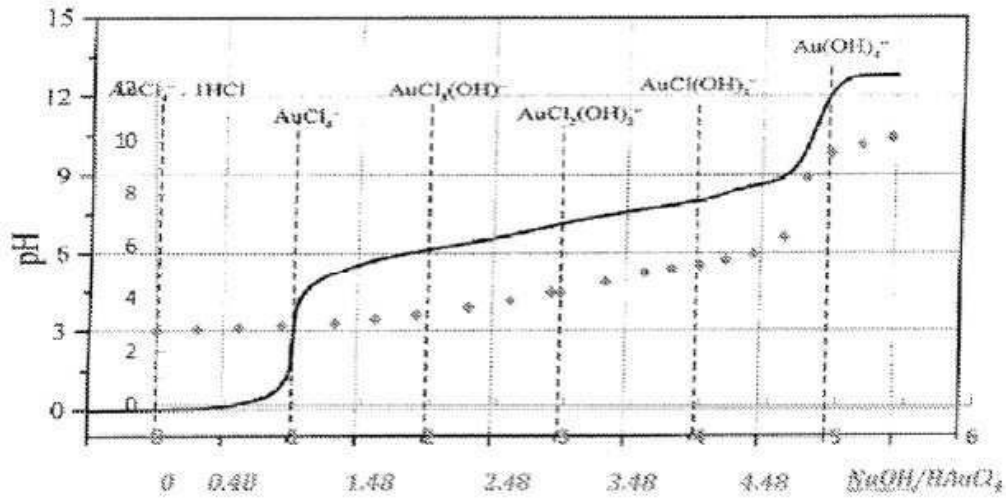
도면10



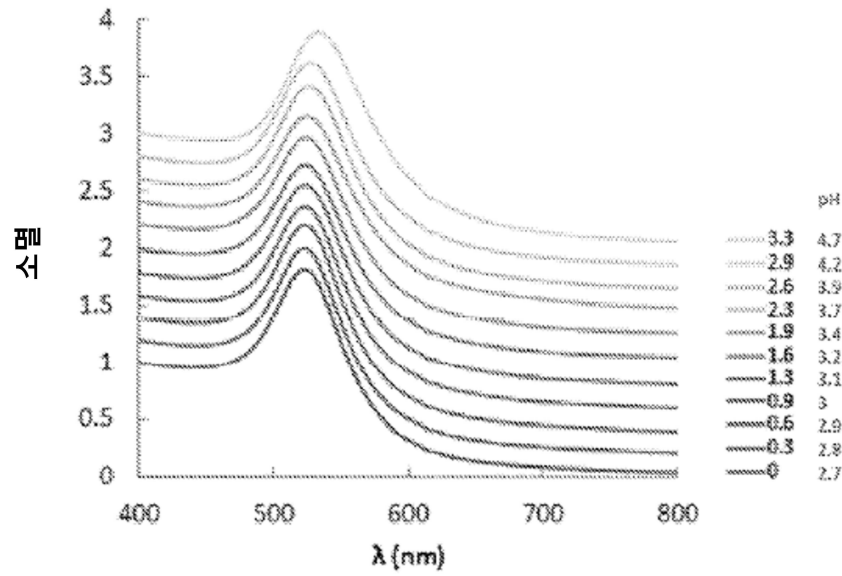
도면11



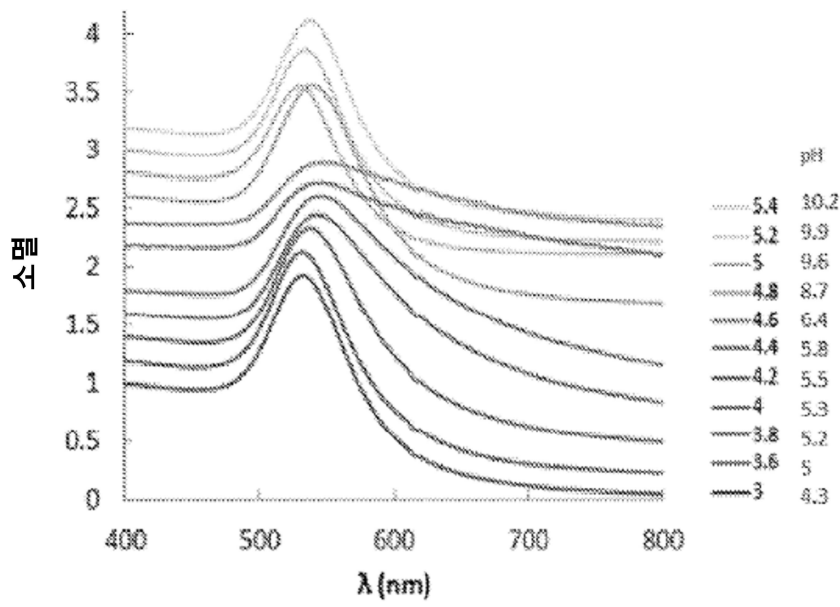
도면12



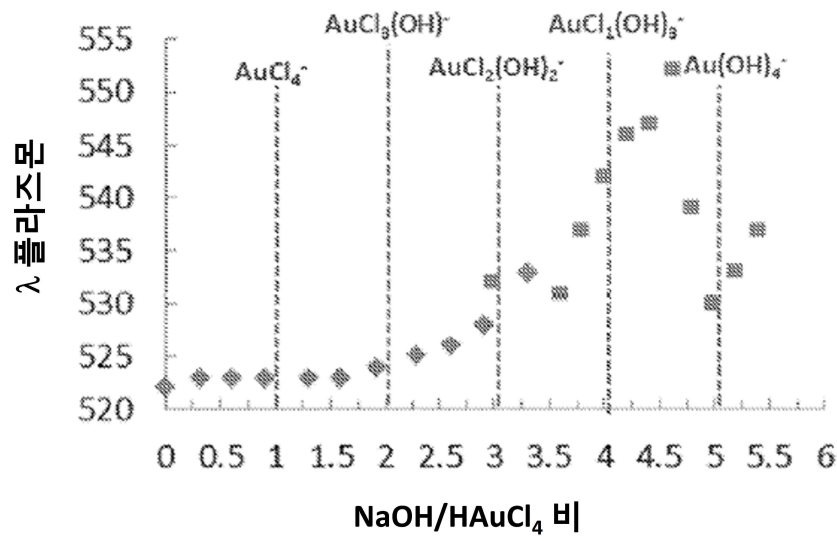
도면13



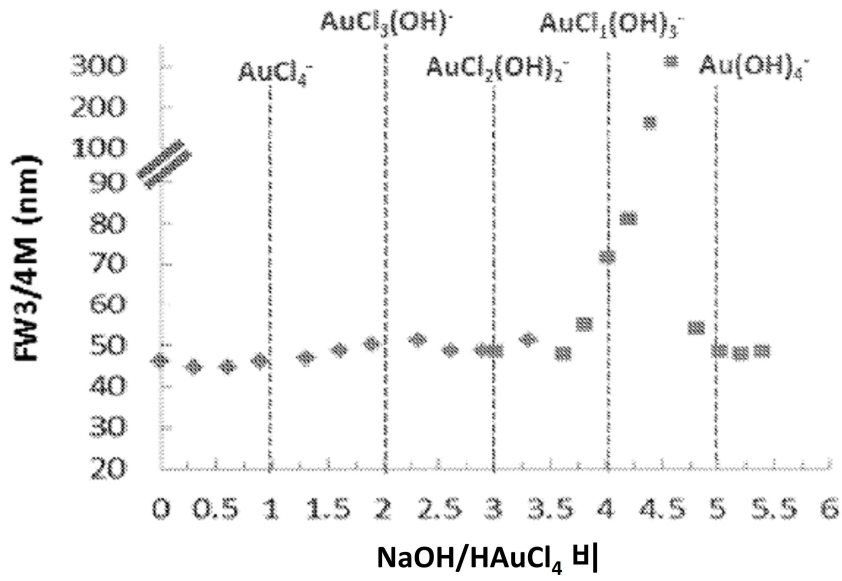
도면14



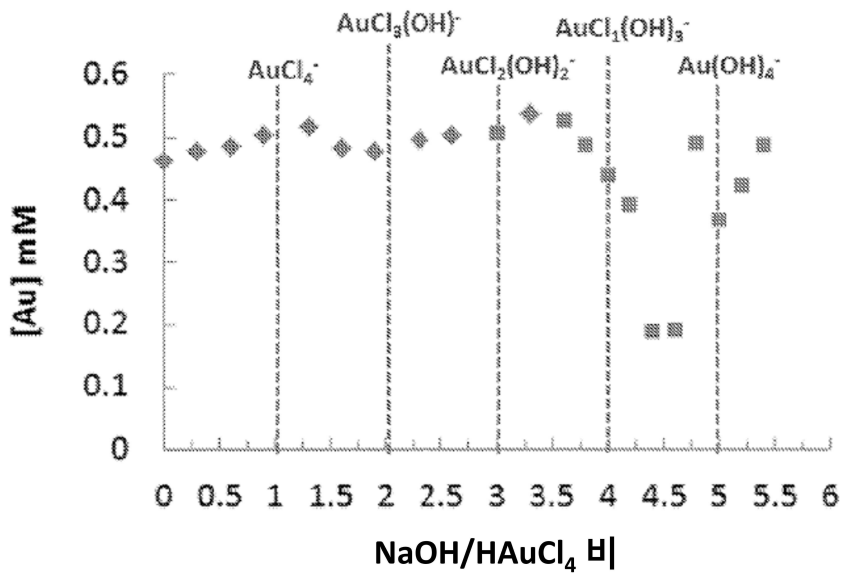
도면15



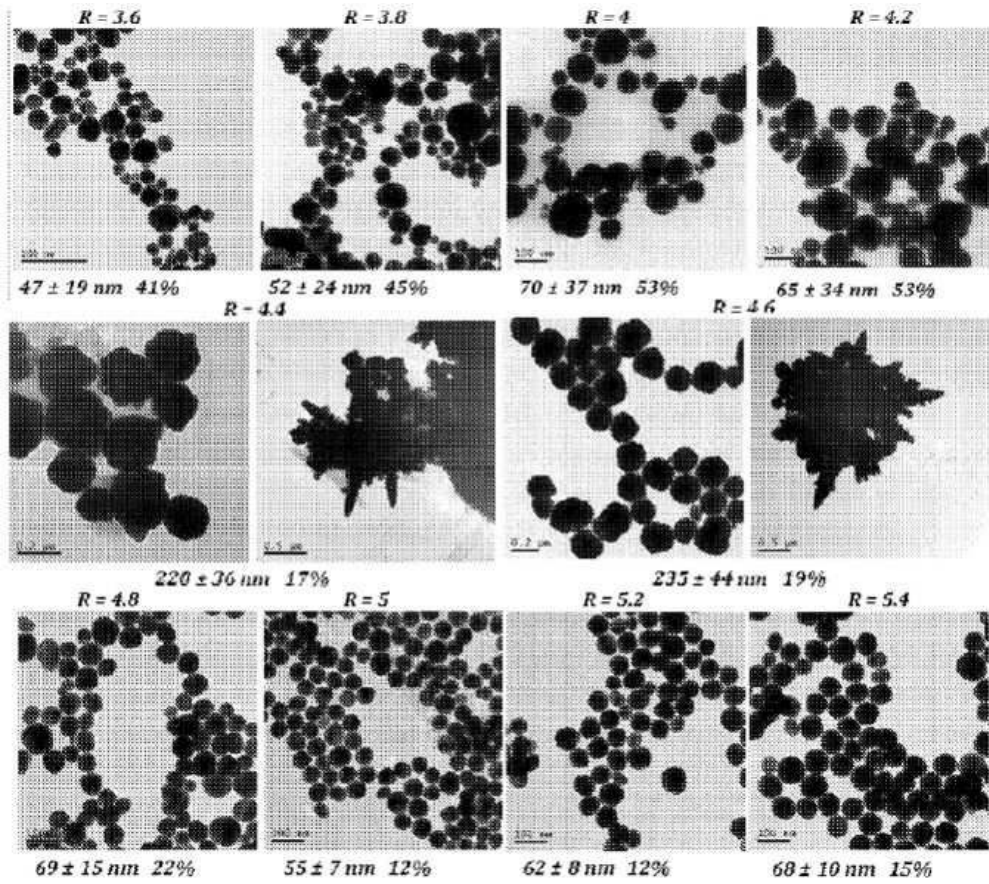
도면16



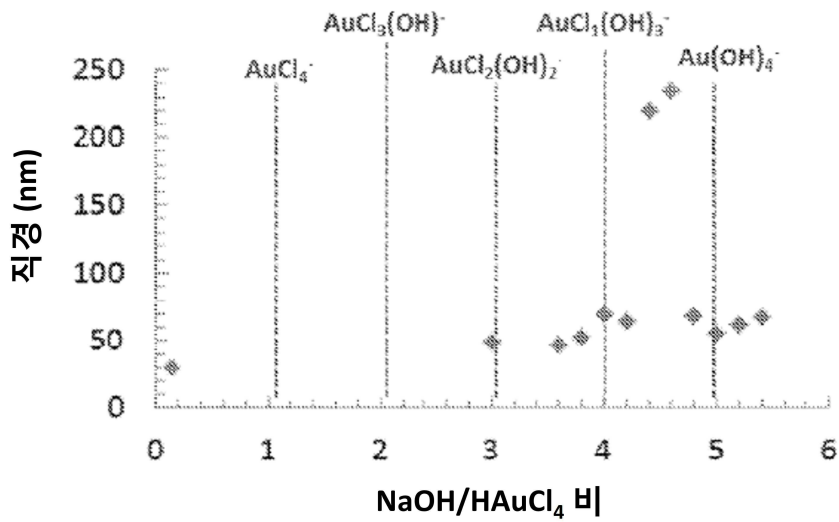
도면17



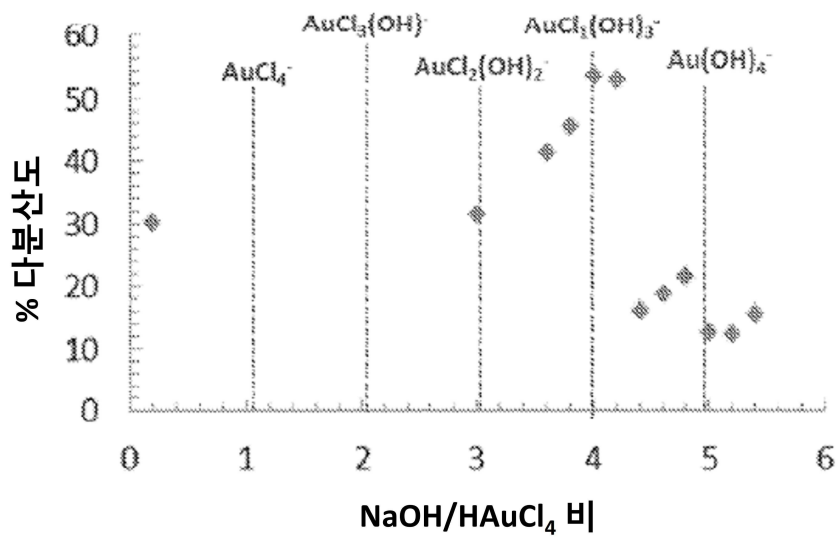
도면18



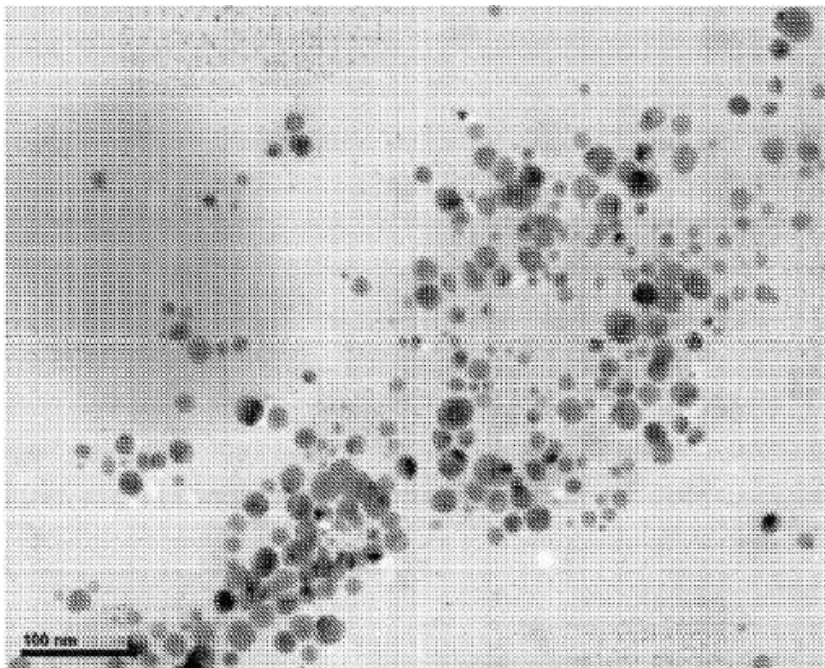
도면19



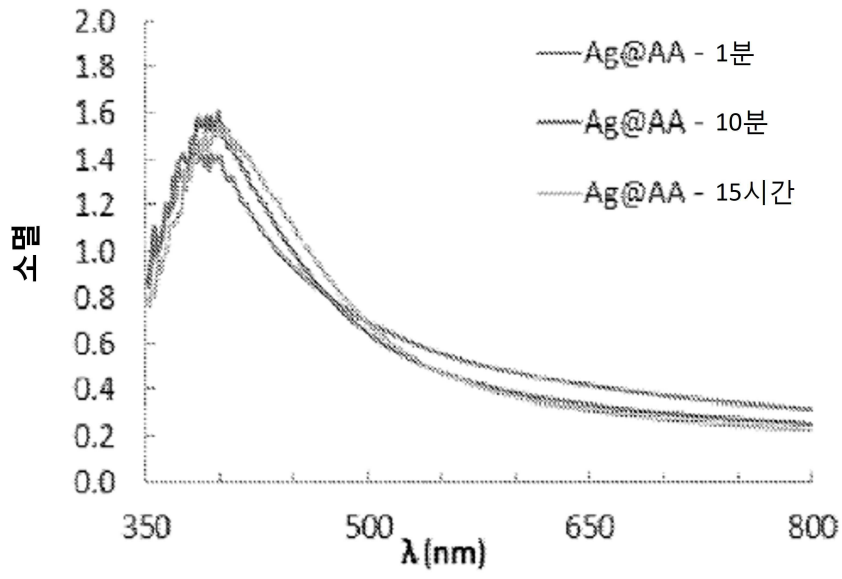
도면20



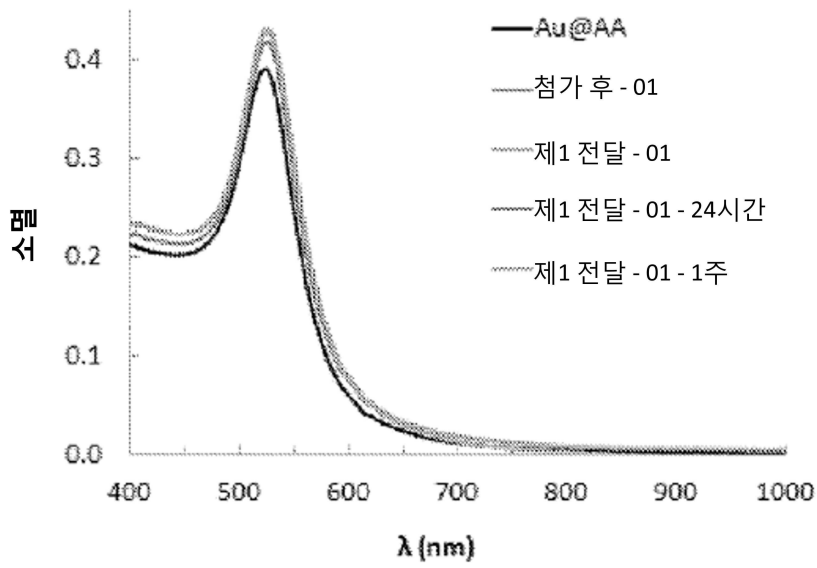
도면21



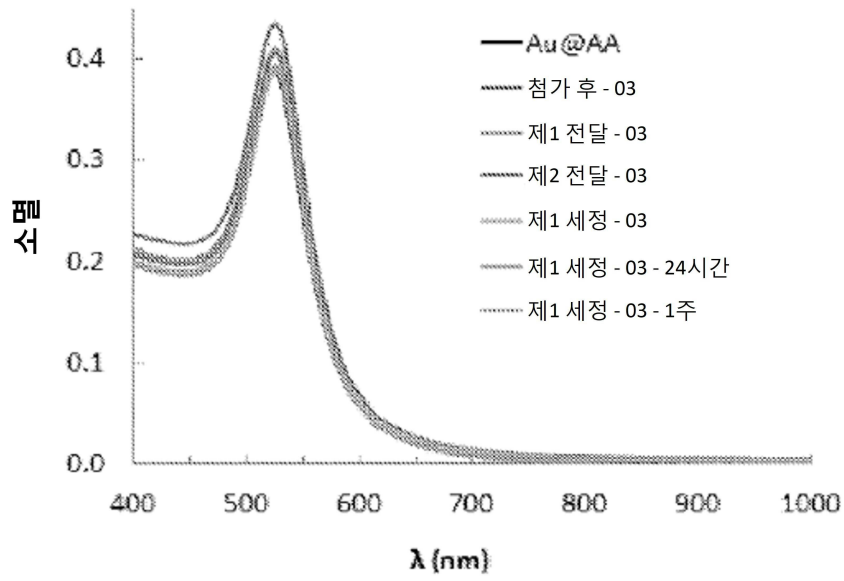
도면22



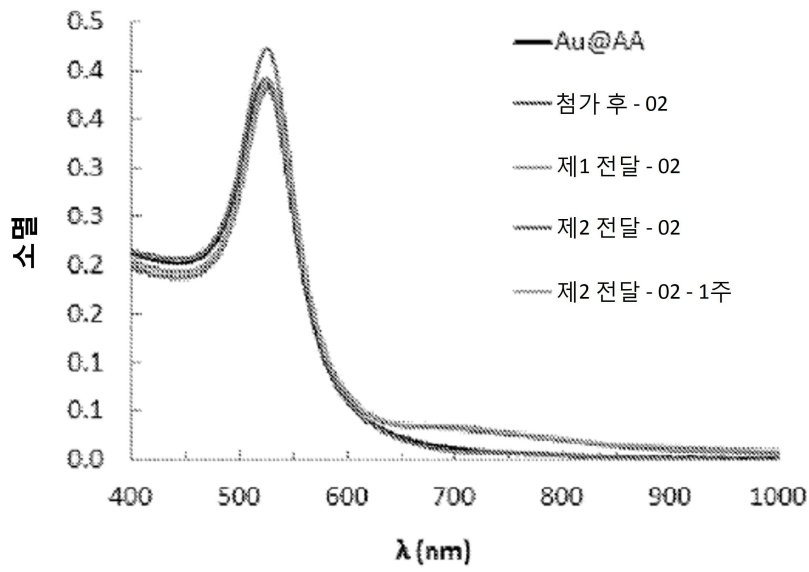
도면23



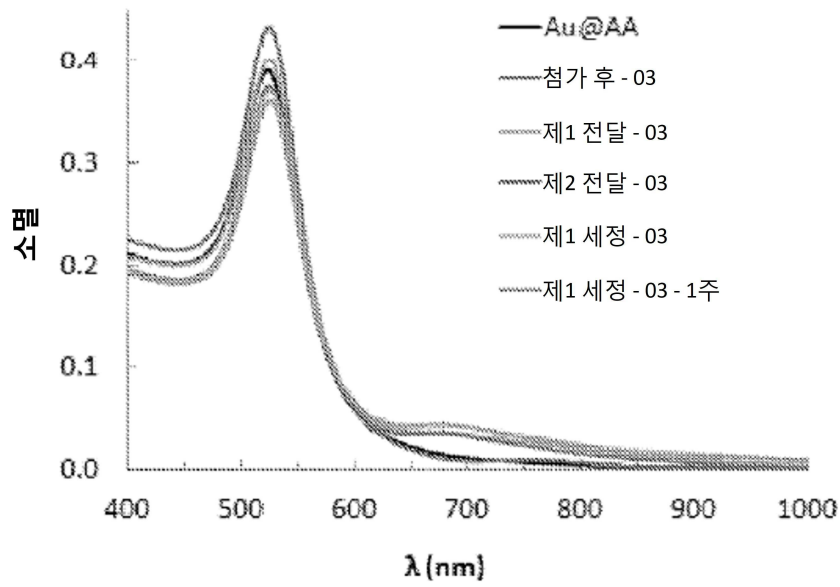
도면24



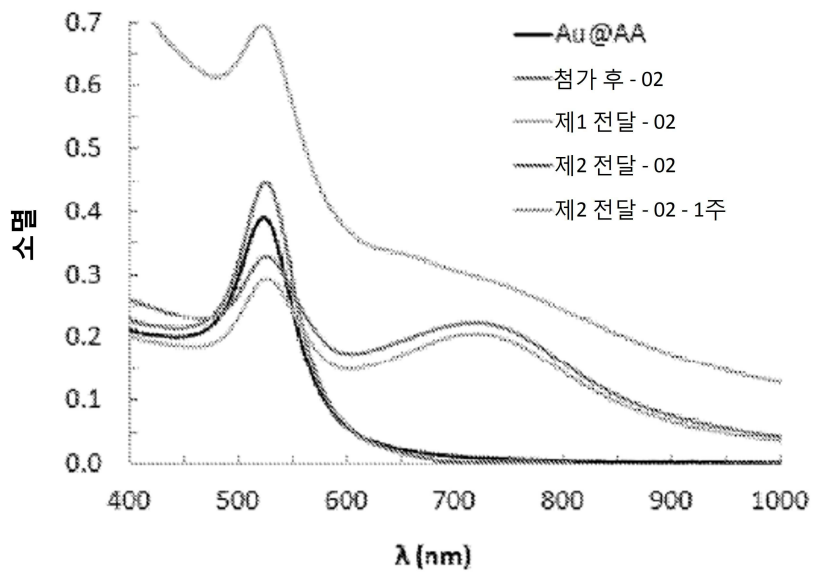
도면25



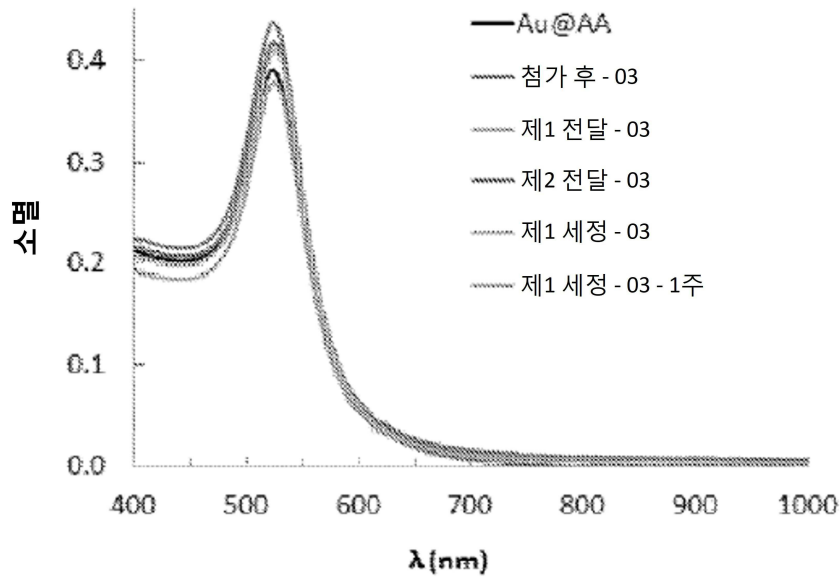
도면26



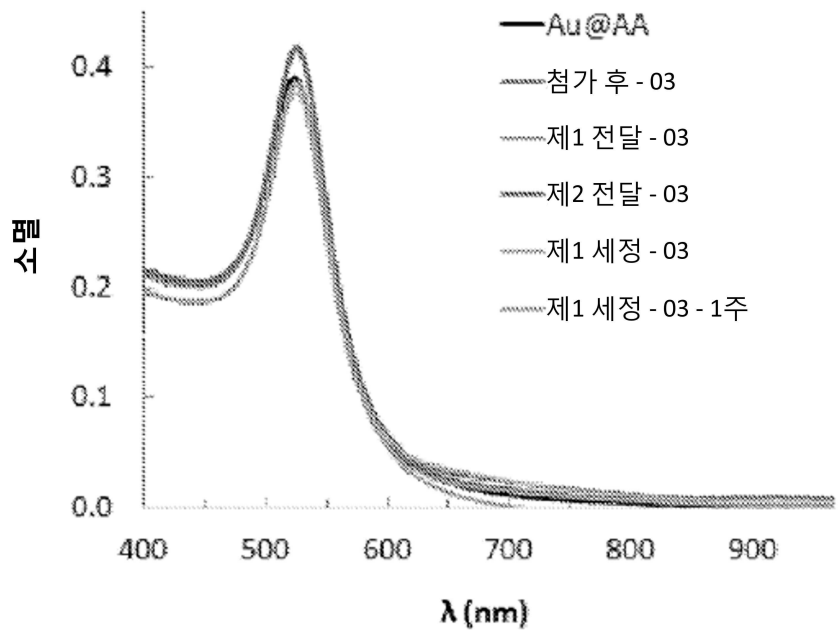
도면27



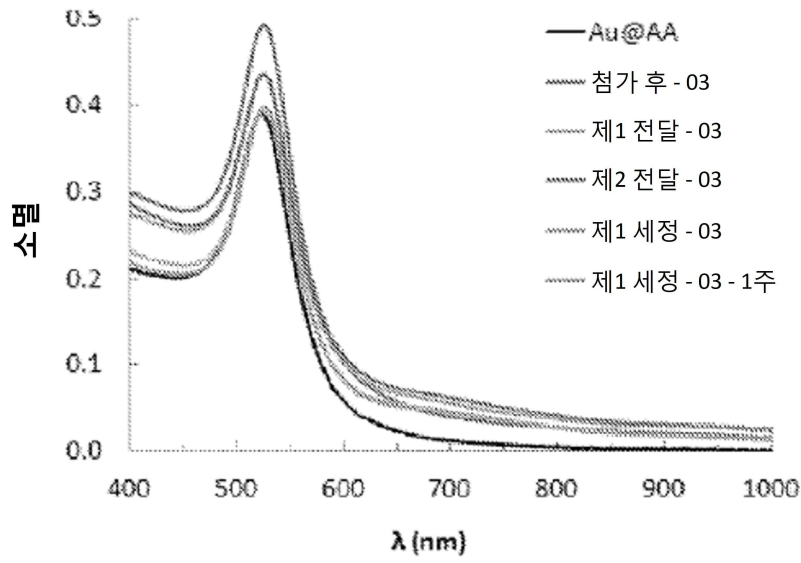
도면28



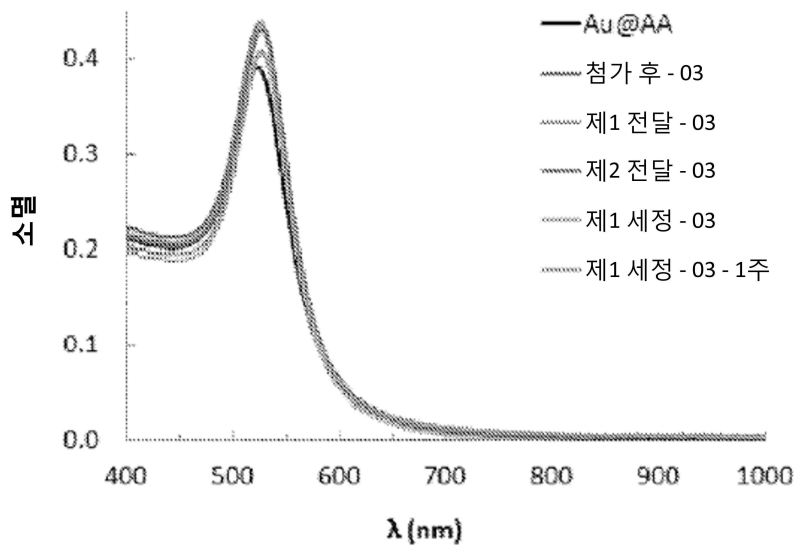
도면29



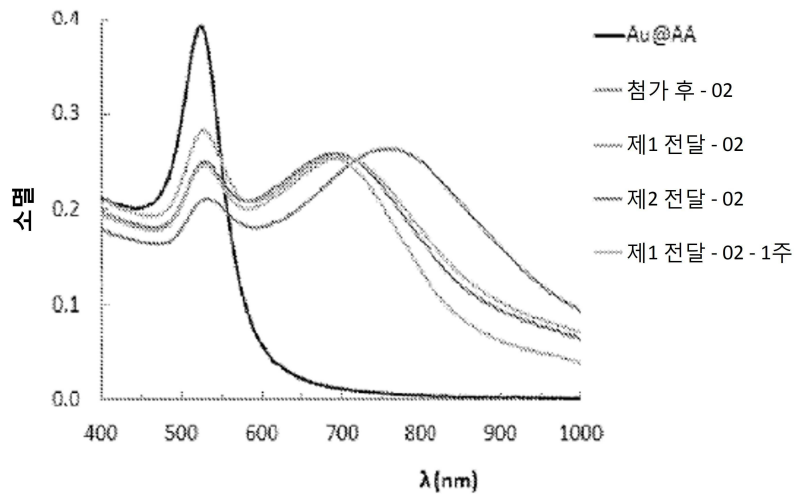
도면30



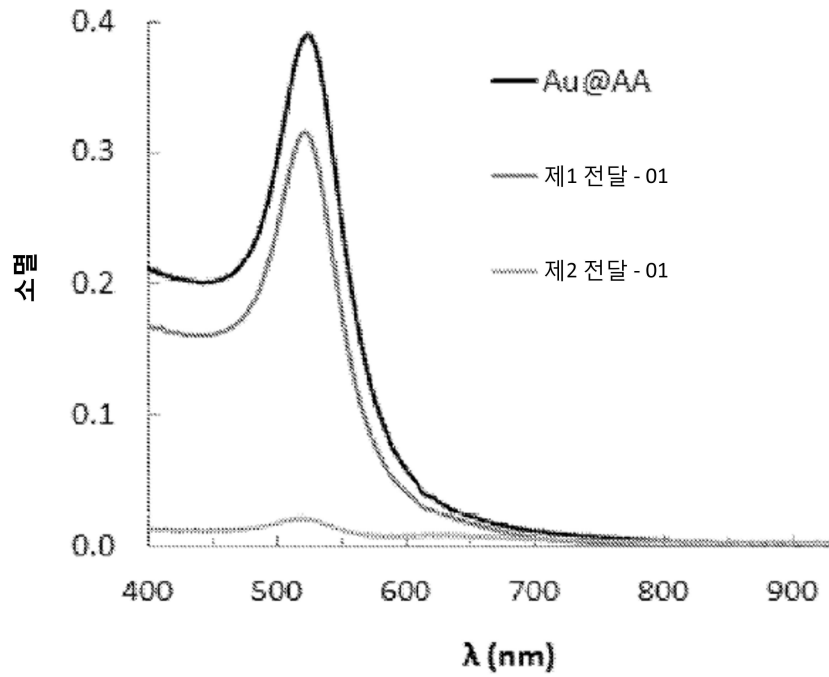
도면31



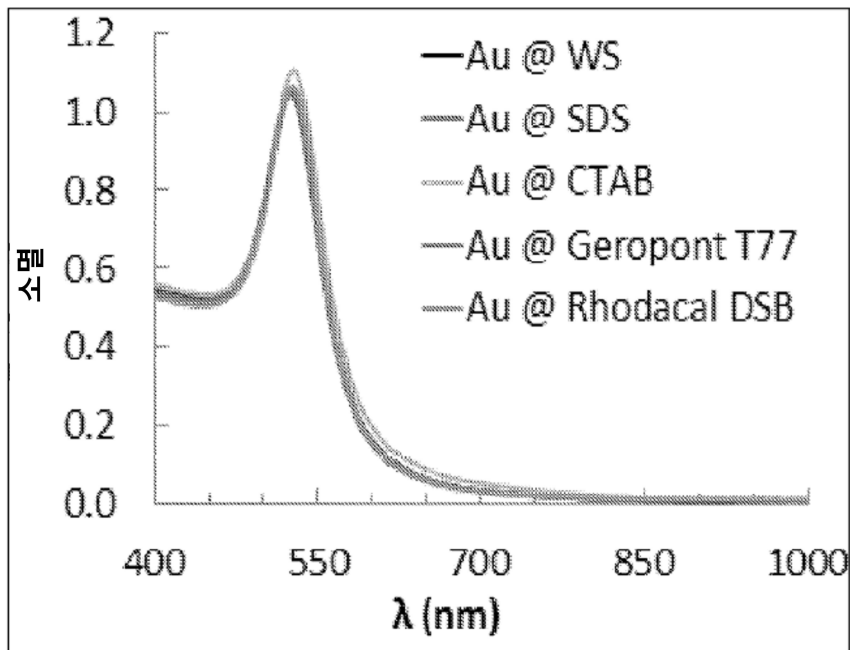
도면32



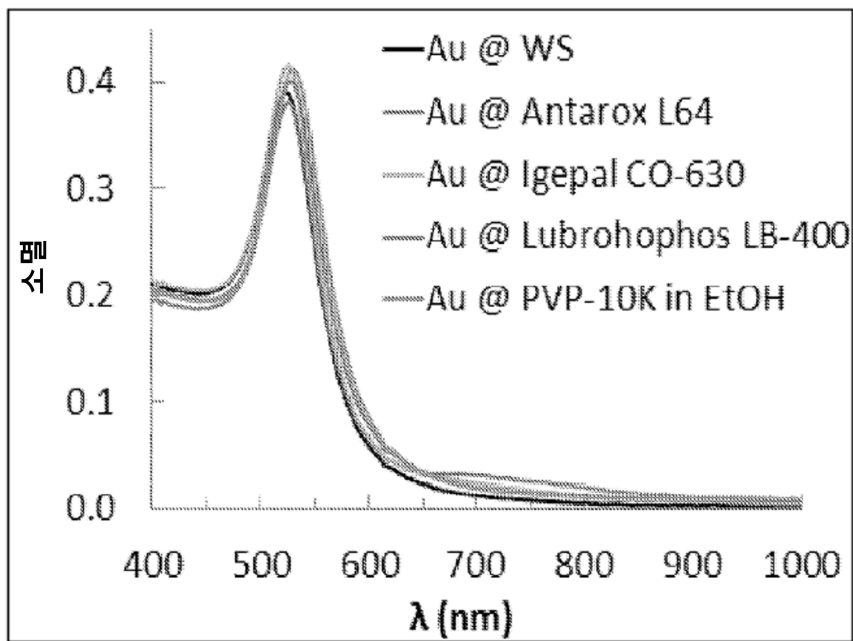
도면33



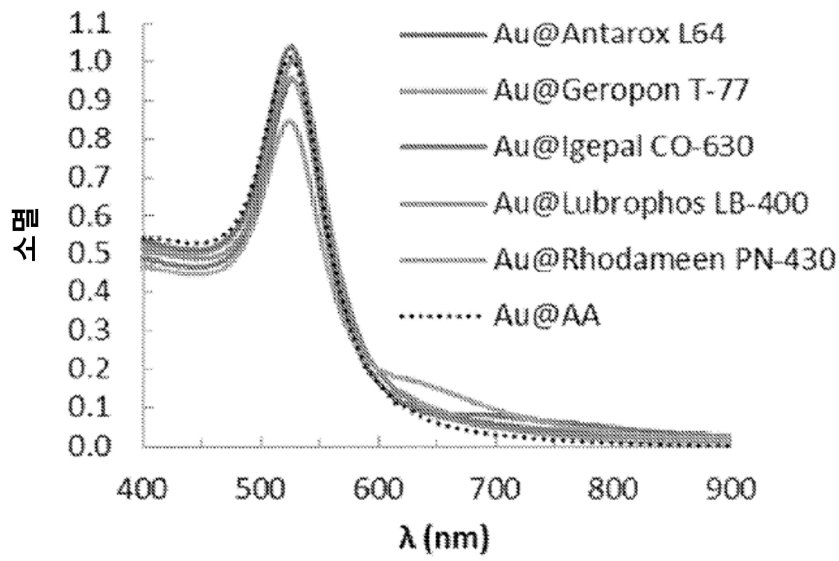
도면34



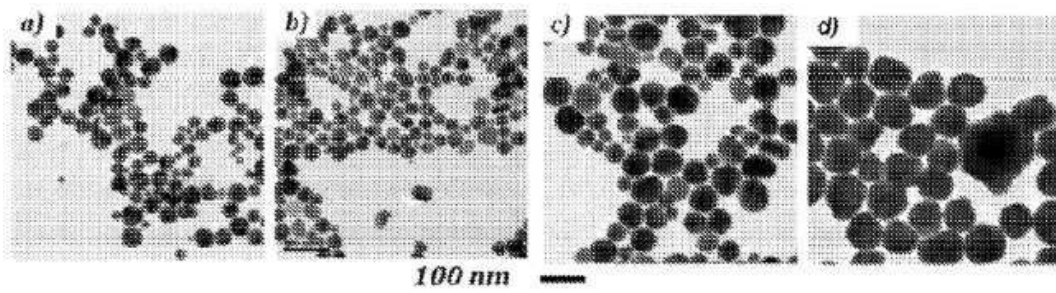
도면35



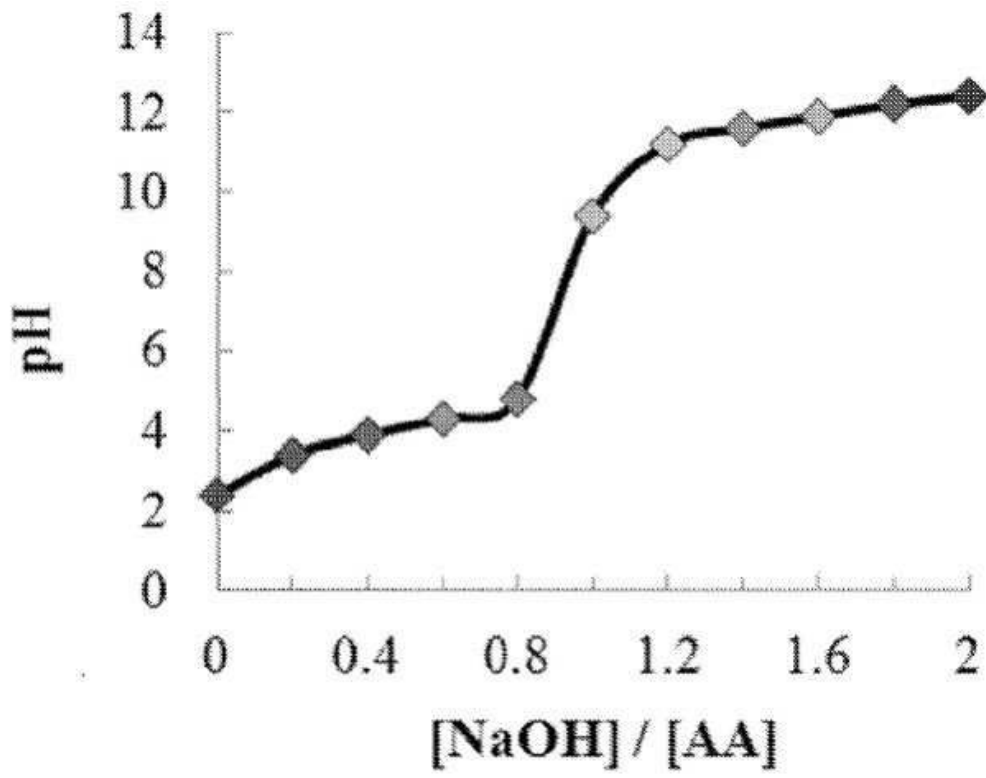
도면36



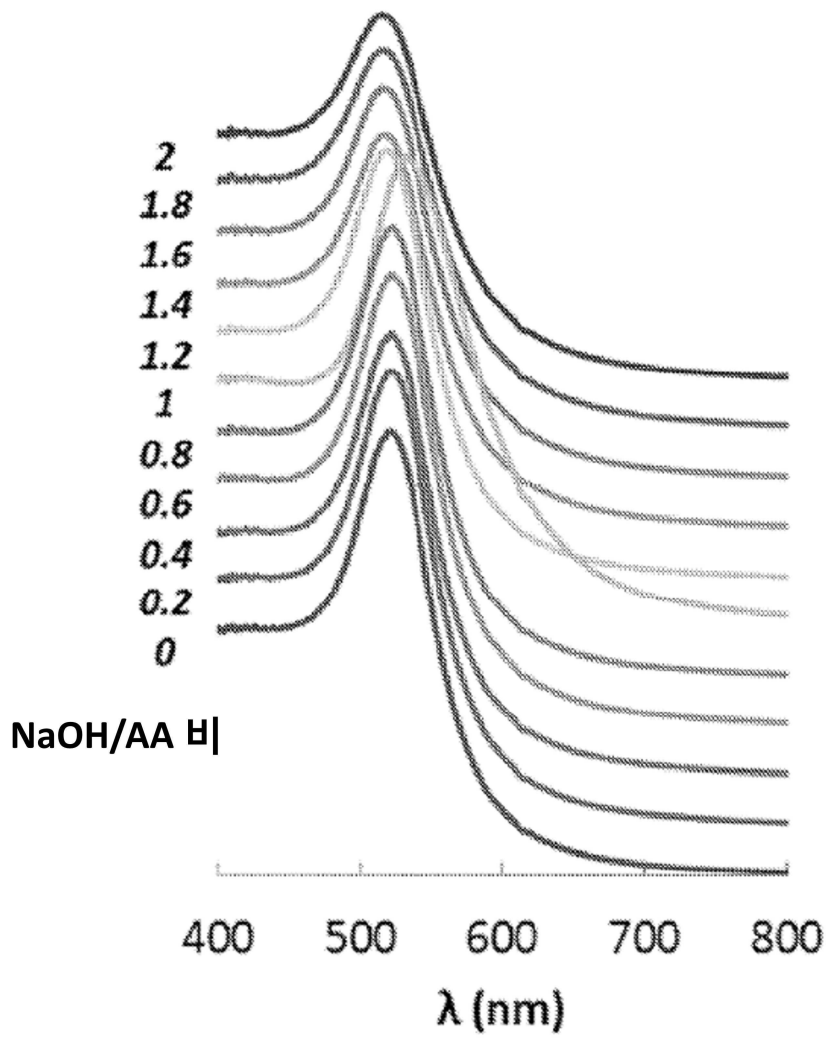
도면37



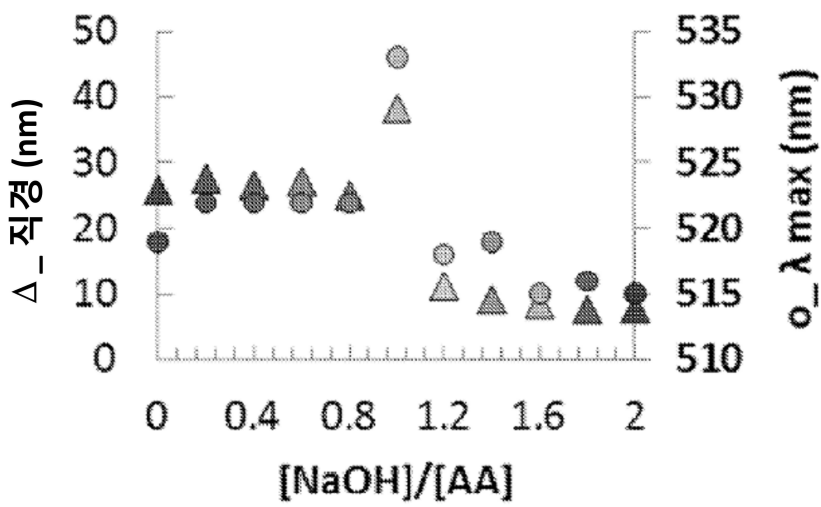
도면38



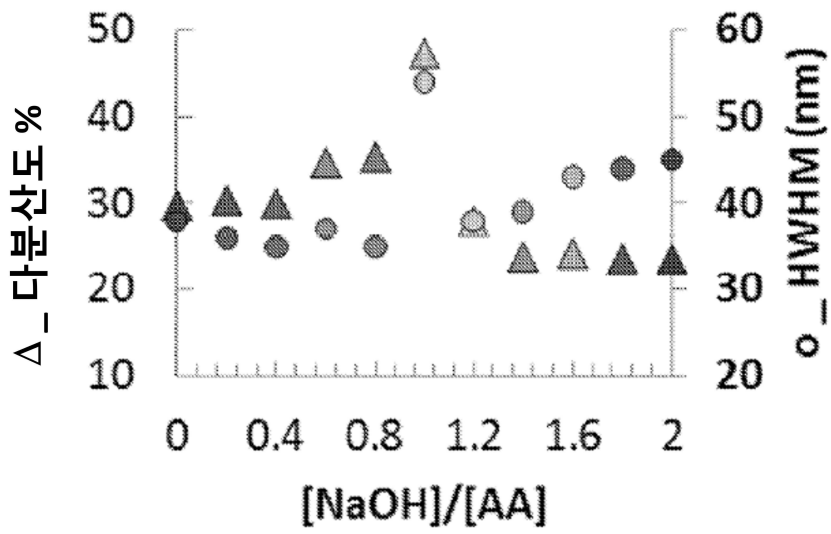
도면39



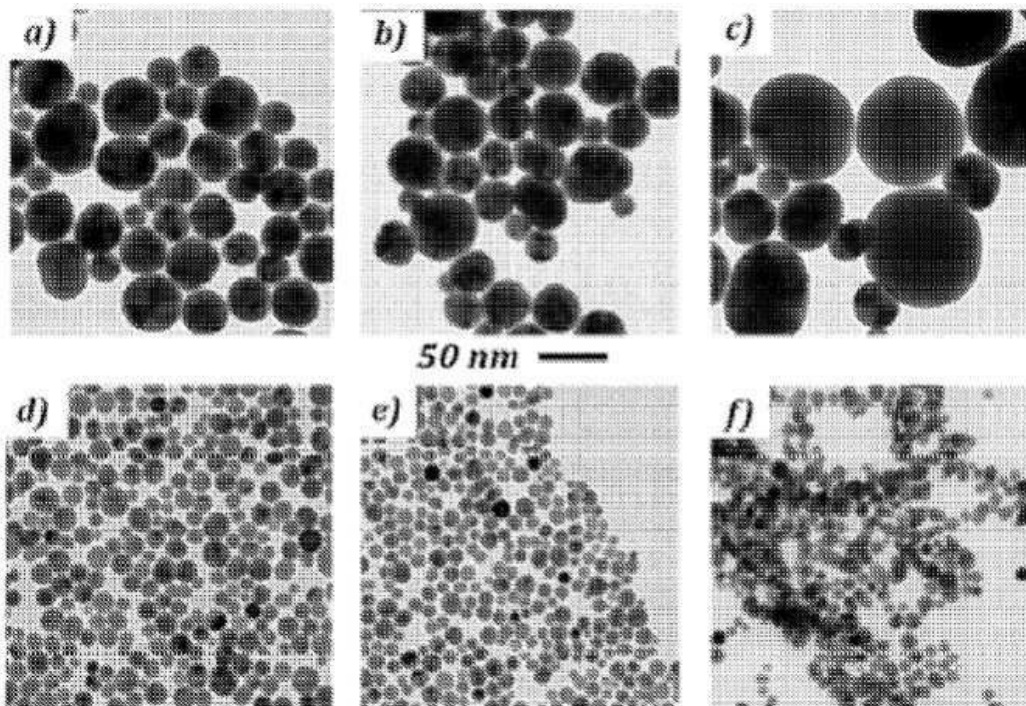
도면40



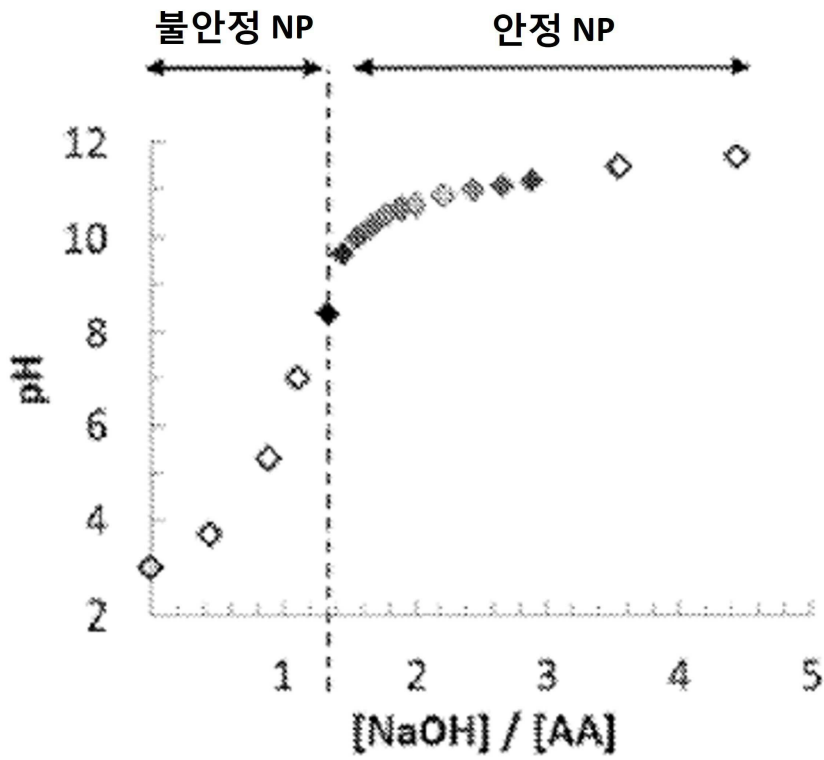
도면41



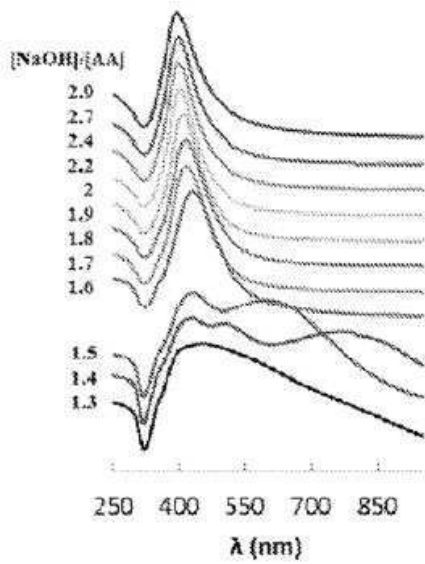
도면42



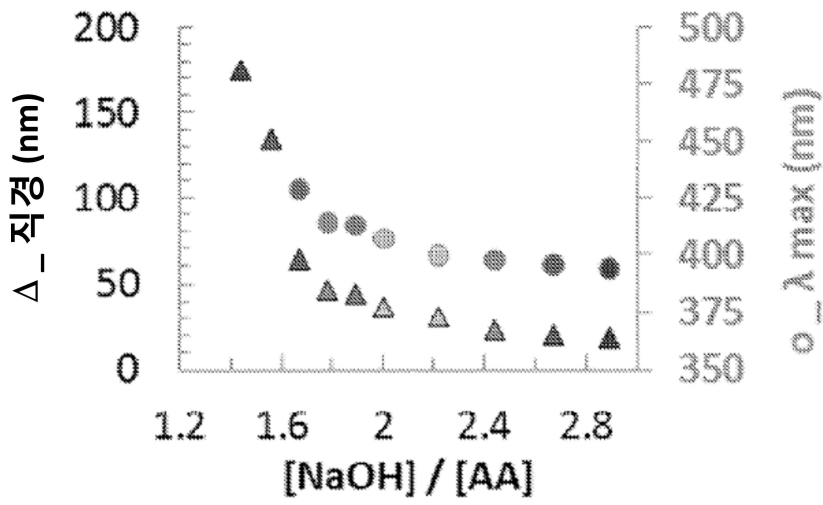
도면43



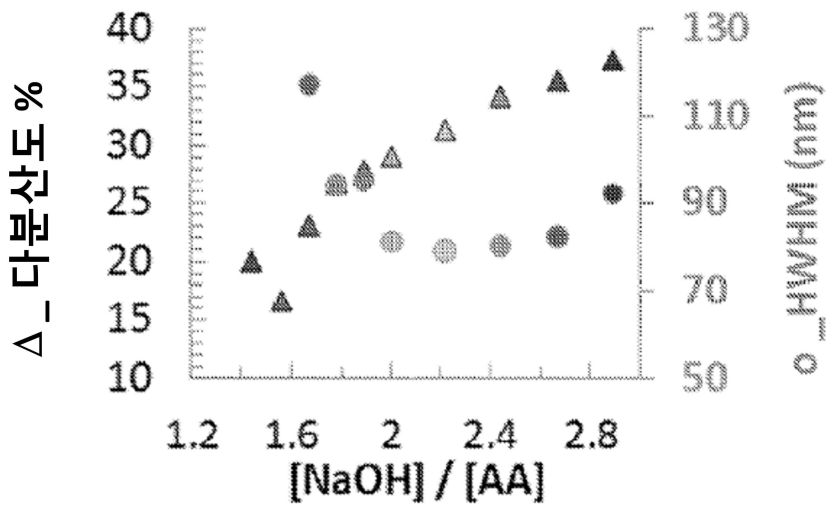
도면44



도면45



도면46



도면47

