



- (51) 국제특허분류:
B22B 3/00 (2006.01) B22F 9/16 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001216
- (22) 국제출원일: 2012년 2월 17일 (17.02.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0036039 2011년 4월 19일 (19.04.2011) KR
10-2012-0005865 2012년 1월 18일 (18.01.2012) KR
10-2012-0005867 2012년 1월 18일 (18.01.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국 과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 대전 유성구 과학로 335, 305-701 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김상옥 (KIM, Sang Ouk) [KR/KR]; 대전 유성구 구성동 한국과학기술원, 305-701 Daejeon (KR). 신동욱 (SHIN, Dong Ok) [KR/KR]; 대전 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재 공학과 연성나노소재연구실, 305-701 Daejeon (KR). 문

정호 (MOON, Jeong Ho) [KR/KR]; 대전 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재공학과 연성나노소재연구실, 305-701 Daejeon (KR). 박수진 (PARK, Soo Jin) [KR/KR]; 울산 울주군 범서읍 굴화리 문수마을 동문굿모닝힐 101동 1502호, 689-853 Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다해 (DAHAI INTERNATIONAL PATENT AND LAW OFFICE); 서울 서초구 서초동 1509-3 아트스페이스빌딩 3층, 137-070 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

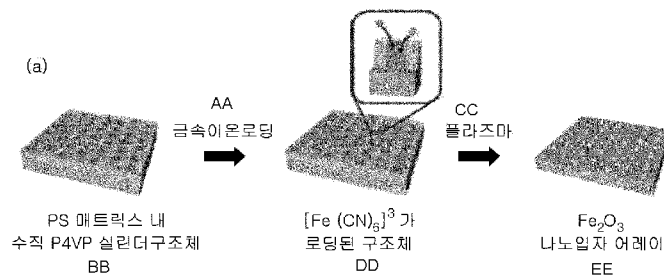
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A NANOPARTICLE ARRAY THE SIZE OF WHICH IS ADJUSTABLE, NANOPARTICLE ARRAY MANUFACTURED THEREBY, AND USES THEREOF

(54) 발명의 명칭: 크기 조절이 가능한 나노입자 어레이 제조방법, 이에 의하여 제조된 나노입자 어레이와 그 응용

[Fig. 1]



AA ... Metal-ion loading
BB ... Vertical P4VP cylindrical structure in a PS matrix
CC ... Plasma
DD ... Structure loaded with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
EE ... Fe_2O_3 nanoparticle array

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a monodisperse nanoparticle array, the size of which is adjustable, to a nanoparticle array manufactured thereby, and to the uses thereof. According to the present invention, the method for manufacturing a size adjustable nanoparticle array, the size of which is adjustable, is characterized by comprising the steps of: self-assembling block copolymers; selectively binding, through electrostatic interaction, a first polymer of the self-assembled block copolymers to metal ions of the nanoparticles to be deposited; and removing the copolymers. According to the present invention, monodisperse nanoparticle arrays can be deposited through a block copolymer lithographic process. Also, since nanoparticle size can be controlled simply by means of adjusting the loading time of metal ions, the present invention can be effectively used for various applied elements such as catalysts.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

크기 조절이 가능한 단분산성 나노입자 어레이 제조방법, 이에 의하여 제조된 나노입자 어레이와 그 응용이 제공된다. 본 발명에 따른 나노입자 어레이 제조방법은 상기 블록공중합체를 자기조립시키는 단계; 상기 자기조립된 블록공중합체 중 제 1 중합체와 상기 증착시키고자 하는 나노입자의 금속이온을 정전기적인 상호작용에 의하여 선택적으로 결합시키는 단계; 및 상기 블록공중합체를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따르면 단분산성의 나노입자 어레이를 블록공중합체 리소그래피 방식으로 증착시킬 수 있다. 또한 금속이온의 로딩 시간에 의하여 나노입자 크기를 간단히 제어할 수 있으므로, 촉매 등의 다양한 응용소자에 효과적으로 적용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 크기 조절이 가능한 나노입자 어레이 제조방법, 이에 의하여 제조된 나노입자 어레이와 그 응용

기술분야

- [1] 본 발명은 크기 조절이 가능한 나노입자 어레이 제조방법, 이에 의하여 제조된 나노입자 어레이와 그 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속이온의 로딩 시간에 의하여 나노입자 크기를 간단히 제어할 수 있으므로, 촉매 등의 다양한 응용소자에 효과적으로 적용될 수 있는, 크기 조절이 가능한 나노입자 어레이 제조방법, 이에 의하여 제조된 나노입자 어레이와 그 응용에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 나노스케일 입자는 나노스케일에 의한 양자 제한 효과와 적은 크기로부터 얻어지는 대용량 표면적을 가지며, 이로부터 크기-의존적인 전기, 자성, 화학, 광학 및 촉매 특성을 나타낸다. 2차원(2D) 어레이로 나노입자를 패터닝하는 것은 센서, 자성 데이터 저장소자, 플래쉬 메모리, 촉매 등으로의 응용 가능성 때문에 이미 상당한 연구가 진행되고 있다. 하지만, 나노입자 합성에 있어서의 활발한 연구에도 불구하고, 원하는 기판 상에 나노입자를 정밀하게 위치, 배열시키고, 이를 고정화(immobilization)시키는 기술은 여전히 기술적 난제로 남아있다. 또한, 원하는 기판에 나노패터닝된 입자를 제어된 방식으로 배열시키는 것은 상당히 중요한데, 만약 나노입자를 위치, 배열시키는 기술의 정확도가 높아지면, 크기가 제어되는 나노입자 어레이가 상술한 다양한 응용소자에 적용될 수 있기 때문이다. 블록공중합체 리소그래피는 종래의 포토리소그래피 공정의 본질적인 해상도 한계를 극복하기 위한 리소그래피 기술로 발전되고 있다. 마이크로상의 분리된 블록공중합체 나노영역(nanodomain)의 수평 자기조립 기술은 30nm 이하 크기로 반복하는 나노리소그래피 마스크를 임의의 대면적 상에 제조할 수 있게 한다. 더 나아가, 최근 외부 전기장 인가, 화학적, 또는 토포그래피 프리패턴(topography prepattern) 방식을 활용한 자기조립, 배향기술은 대면적 상에 수평으로 배열된 나노패턴을 달성하였다. 하지만, 자기조립된 나노영역의 본질적인 다분산특성(polydispersity)은 단분산(monodispersity)으로 나노패터닝된 모폴로지를 제조하는데 있어 여전히 기술적인 난제로 여겨지고 있다. 게다가, 크기가 조절되는 패터닝 전사기술은 현재까지 블록공중합체 리소그래피 기반에서는 달성되지 않은 상태이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 따라서, 본 발명이 해결하려는 과제는 단분산 특성을 가지며, 크기가 제어가능한 나노입자 어레이를 기판상에 제조하는 방법 및 이에 의하여 제조된 나노입자 어레이를 제공하는 것이다. 본 발명이 해결하려는 또 다른 과제는

단분산 특성의 나노입자 어레이를 이용한 응용 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [4] 본 발명은 금속이온 용액에 상기 용액 내에서 상기 금속이온과 정전기적으로 결합하는 전하를 띠는 중합체를 접촉시켜, 상기 중합체에 상기 금속이온을 결합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 어레이 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [5] 본 발명의 일 실시예에 따르면 단분산성의 나노입자 어레이를 블록공중합체 리쓰그래피 방식으로 증착시킬 수 있다. 또한 금속이온의 로딩 시간에 의하여 나노입자 크기를 간단히 제어할 수 있으므로, 촉매 등의 다양한 응용소자에 효과적으로 적용될 수 있다. 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 서로 다른 물성을 갖는 금속을 기판 상에 라인, 점 형태의 어레이로 증착시킬 수 있다. 특히 자기조립 특성의 블록공중합체와, 상기 블록공중합체의 특정 중합체와 금속이온의 선택적인 정전기적인 결합을 통하여 금속 어레이 형태와 금속 종류를 자유로이 결정할 수 있고, 아울러 기판 면적에 대한 제한 또한 없다. 더 나아가, 본 발명에 따르면, 이종의 금속이온의 동시 결합에 따른 합금 어레이 또한 용이하게 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [6] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 공정 모식도이다.
- [7] 도 2는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 공정 모식도이다.
- [8] 도 3 내지 5는 실리콘 기판 상에서 스핀된 후의 PS-b-P4VP 박막 SEM 이미지(도 1b), 용매-어닐링 후의 PS-b-P4VP 박막 이미지(도 1c, 1d)이다.
- [9] 도 6 내지 8은 스핀캐스트-용매 어닐링된 블록공중합체 주형을 금속이온 착화합물이 함유된 수용액에 1분 동안 침지시켜 제조한 Fe₂O₃ 나노입자 어레이의 SEM 이미지이다.
- [10] 도 9 내지 11은 Fe₂O₃ 나노입자 직경의 통계적 분포도이다.
- [11] 도 12는 주형을 금속 착이온 용액에 침지(로딩)시킨 시간에 따라 5시간 용매어닐링된 주형으로부터 얻어진 나노입자 어레이의 성장을 나타내는 SEM 이미지이다.
- [12] 도 13은 금속이온 로딩 시간에 따른 나노입자의 진경 변화를 설명하는 그래프이다.
- [13] 도 14는 산소 플라스마 처리 후 얻어지는 Fe₂O₃ 나노입자 어레이의 XPS 스펙트럼이다.
- [14] 도 15는 수직 성장한 탄소나노튜브의 단면 SEM 이미지이다.
- [15] 도 16은 높은 배율의 탄소나노튜브 아래 부분의 SEM 이미지이다.
- [16] 도 17 및 18은 이중벽, 삼중벽 나노입자 촉매로부터 성장한 탄소나노튜브의 SEM 이미지이다.

- [17] 도 19는 스핀된 상태의 블록공중합체 주형과 5시간 어닐링된 후의 블록공중합체 주형으로부터 제조된 탄소 벽 수를 통계적으로 비교한 결과 그래프이다.
- [18] 도 20은 5시간 어닐링된 블록공중합체 주형으로부터 제조된 단일벽 탄소나노튜브(SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(DWNT), 삼중벽 탄소나노튜브(TWNT) 및 사중벽 이상의 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 상대적인 분율을 착화합물(ion complex) 로딩 시간에 따라 분석한 결과이다.
- [19] 도 21은 나노입자 어레이의 계층적 패터닝과 이에 대응하는 탄소나노튜브 성장의 모식도이다.
- [20] 도 22 내지 25는 본 발명에 따른 방식에 의하여 다양한 형태로 나노입자를 증착하는 방법을 설명하는 도면이다.
- [21] 도 26은 본 발명에 따라 제조된 제 1 블록공중합체 리소그래피에 따라 Pt 라인(34nm 주기, 10 nm 너비)이 형성된 후의 사진이다.
- [22] 도 27은 상기 34 nm 주기 및 10 nm 직경으로 평면에서 돌출된 P4VP 실린더 구조체가 Pt 라인 사이에 정확하게 형성되었음을 나타내는 사진이다.
- [23] 도 28은 10nm 직경의 Pd 나노점이 도 27의 P4VP 실린더 나노도메인의 위치에 형성되었음을 나타내는 사진이다.
- [24] 도 29는 Pt 라인과 Pd 라인이 교차하는 형태로 형성된 나노입자 어레이를 나타내고, 도 30은 점-점 형태를, 도 31 및 32는 Pt 라인과 Pd 점 어레이에 대한 EDS 맵핑 이미지이다.
- [25] 도 33 내지 37은 각각 Pt 라인-Co 점, Pt 라인-Au 점, Pd 라인-Fe₂O₃ 점, Pt 점-Fe₂O₃ 점 및 Pd 라인-Pd 라인의 이미지이다.
- [26] 도 38은 본 발명의 상기 실시예에 따른 복합금속 어레이 제조방법의 단계별 모식도이다.
- [27] 도 39 내지 41은 각각 자기조립된 실린더 구조의 블록공중합체의 SEM 이미지와 크기 분포 그래프, FePt 합금 나노점 어레이 및 크기 분포 그래프, 고온 열처리후의 TEM 이미지 및 크기 분포 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 각 실시예에 따른 아이템 이용 기간 제어 방법 및 이를 위한 서버를 설명하기로 한다. 이하의 설명에서 본 발명에 대한 이해를 명확히 하기 위하여, 본 발명의 특징에 대한 공지 기술에 대한 설명은 생략하기로 한다. 이하의 실시 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 상세한 설명이며, 본 발명의 권리 범위를 제한하는 것이 아님은 당연할 것이다. 따라서, 본 발명과 동일한 기능을 수행하는 균등한 발명 역시 본 발명의 권리 범위에 속할 것이다.
- [29] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위하여, 나노미터 이하 수준으로 크기가 조절될 수 있는 단분산 나노입자 어레이를 블록공중합체 리소그래피로부터

직접 달성하는 방법을 제공한다. 본 발명은 특히 자기조립된 블록공중합체 중 어느 하나의 중합체와 금속이온 사이의 정전기적인 상호작용을 유도함으로써, 단분산 나노입자 어레이를 기판상에서 제조한다. 본 발명에서 진행되는 블록공중합체와 금속이온의 상호작용은 매우 높은 특이성(이것은 정전기적인 상호작용이 크기가 제한된 특정 블록중합체에 대해서만 이루어지기 때문이다)을 가지며, 금속 증착과 함께 특정 방향으로 배향된 구조의 블록공중합체 모폴로지가 가지는 균일성(uniformity)에 따라 단분산 나노입자 어레이를 원하는 크기로 증착할 수 있다.

- [30] 본 발명에 따른 나노입자 어레이 제조방법은 상술한 바와 같이 적어도 다른 두 종류의 중합체, 즉, 제 1 중합체 및 제 2 중합체를 포함하는 블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이를 제조하며, 상기 방법은 블록공중합체를 자기조립시켜 특정 구조의 블록공중합체 주형을 제조하고, 다시 상기 자기조립된 블록공중합체 주형 중 특정 중합체(제 1 중합체)와 상기 제조하고자 하는 나노입자의 금속이온을 정전기적인 상호작용에 의하여 선택적으로 결합시키고, 다시 상기 블록공중합체를 제거한다. 본 발명의 경우, 상기 블록공중합체는 나노입자 어레이 제조를 위한 주형으로 사용되며, 특히 본 발명은 자기조립된 제 1 중합체와 나노입자(금속 나노입자)의 전구체 용액 이온을 특이적으로 결합시키는 방식으로 나노입자 어레이를 제조한다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기기 금속이온과 제 1 중합체 간의 선택적 결합은 자기조립된 상기 블록공중합체를 상기 금속이온이 함유된 상기 용액에 침지되는 방식으로 진행되는데, 이때, 상기 금속이온은 음이온을 띠는 금속착화합물 형태이고, 상기 제 1 중합체는 상기 수용액 상에서 양이온을 띤다. 본 발명의 일 실시예에서는 HCl과 같은 약산 조건에서 양성자화됨으로써 양이온을 띠는 질소 함유기(예를 들면 피리딘)가 결합된 중합체를 제 1 중합체로 사용하고, Fe와 같은 금속을 포함하는 음이온을 상기 제 1 중합체에 결합시켰으며, 이후 중합체를 제거함으로써 금속이온으로부터 얻어지는 금속 나노입자 어레이를 얻을 수 있다.

- [31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 공정의 전체 모식도이다.

- [32] 도 1을 참조하면, 임의의 기판 상에 양친매성인 폴리(스티렌-블록-4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)(PS 블록(제 2 중합체)은 24.0kg/mol, P4VP 블록(제 1 중합체)은 9.5kg/mol) 블록 공중합체 박막을 톨루엔:테트라하이드로퓨란(THF) 혼합용액에 혼합한 후, 스핀-캐스트한 후, 즉시 자기조립하여 PS 매트릭스에 수직인 P4VP 나노실린더 어레이가 형성된, 자기조립 구조를 형성시켰다. 이어서, 톨루엔에서 용매를 어닐링하였는데, THF 혼합 증기는 서서히 시간 경과와 함께 실린더 형상의 나노영역을 옆으로 질서있게 배열되도록 하였다. 이와 같은 수평 배열과 함께, 자기조립된 실린더영역 구조의 크기는 상당히 균일하였다. 따라서, 약 5시간의 어닐링에 따라 매우 좁은 크기 분포를 갖는 수평-배열의 육각 실린더 어레이를

생성시켰다. 이와 같이 높은 질서를 가지며, 수평으로 배열된 나노영역구조를 가지며, 기관상에 증착된 블록공중합체 박막을 1mM $K_3[Fe(CN)_6]$:0.1% HCl 수용액에 침지시켰다. $Fe(CN)_6^{3-}$ 의 음이온성 금속 착화합물은 제 1 중합체인 P4VP 실린더 나노영역(nanodomain)의 양자화된 피리딘 질소(양이온성)와 결합한다. 이후, 전체 면적에 대하여 산소 플라즈마 처리를 실시하여, 유기 블록 중합체 주형을 제거하였는데, 이때 단일분산된 산화철(Fe_2O_3) 나노입자 어레이는 P4VP 실린더의 위치에 잔존하게 된다. 수용액 상의 철 이온 착화합물 로딩 시간(즉, 접촉시간)에 따라, 상기 나노입자 크기는 나노미터-이하로 조절될 수 있다.

- [33] 본 발명에 따라 제조된 Fe_2O_3 나노입자 어레이는 탄소나노튜브(CNT) 성장을 위한 촉매 기능물질로 기능할 수 있다. 하지만, $K_3[Fe(CN)_6]$ 뿐만 아니라, 임의의 다른 이온성 금속 착이온이 사용되어, 다양한 종류의 금속 나노입자 어레이를 임의의 기관 상에 제조, 고정시킬 수 있다. 더 나아가, 본 발명의 하기 실시예는 일종의 금속 이온 착화합물을 사용하였으나, 둘 이상의 이온 착화합물을 혼합, 사용하는 경우, 이종 금속 나노입자 어레이 또한 가능하다. 또한, 제 1 형성된 금속 나노 구조체 위에 또 다시 블록공중합체를 한 번 더 자기조립 시킨 후 제 2 금속을 동일한 방식으로 증착시키는 경우, 점-점, 선-점, 코어-셸 구조의 다층 이종금속 어레이를 형성시킬 수 있다.
- [34] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 산성용액에서 양성자화되는 특정 블록 공중합체(본 발명의 일 실시예에서는 P4VP) 기재만을 산성용액에 침지시키고, 다시 금속 음이온과의 정전기적 작용에 의하여 상기 특정 블록에 금속을 결합시켜 석출한다. 이 경우, 상기 기재의 형태에 따라 다양한 금속층 형성이 가능하다. 예를 들어 상기 공중합체 기재가 브러쉬 형태인 경우, 브러쉬 표면에 금속이 결합, 로드 형태의 금속층이 성장할 수 있다. 이와 달리 박막 형태인 경우, 박막 전체에 금속이 정정전기적으로 결합하므로, 상기 금속층은 막(film)형태가 될 수 있다.
- [35] 도 2는 본 발명의 상기 실시예에 따른 금속층 제조방법의 공정모식도이다.
- [36] 도 2를 참조하면, 실리콘 기관상에 증착된 P4VP 폴리머 기재를 금속음이온(M^-)이 함유된 산성용액에 침지시켜, 양이온이 대전된 상기 폴리머 기재에 금속 음이온을 정전기적으로 결합시켜, 상기 금속 음이온을 폴리머 기재상에 증착시킨다. 이후, 상기 폴리머 기재를 제거하여 상기 폴리머 기재에 대응하는 형태로 증착된 금속층을 제조한다.
- [37] 이하 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자 어레이 제조방법 및 이를 촉매로 이용하는 방법을 상세히 설명한다.
- [38]
- [39] 실시예
- [40] 물질
- [41] 비대칭적인 구조의 블록공중합체인 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-

b -P4VP, 분자량: 24 kg mol⁻¹ PS, 9.5 kg mol⁻¹ P4VP), 옥시아노철 (III) 산칼륨(Potassium ferricyanide), 순 암모니아 및 아세틸렌 가스를 준비하였다.

[42]

[43] 금속 나노입자 어레이 증착

[44] 실리콘 웨이퍼를 피라냐 용액((7:3 H₂SO₄: H₂O₂)에 110°C에서 1시간 침지시키고, 탈이온수로 수 회 세척하였다. PS-b-P4VP 블록공중합체(0.5 중량%)를 톨루엔/THF 혼합액에 용해시키고, 0.5 중량% 톨루엔으로부터 25nm 두께의 PS-b-P4VP 박막을 상기 세척된 실리콘 상에 스핀코팅하였다. 스핀된 필름을 작은 밀폐 용기에서 용매 어닐링시켰는데, 이를 위하여, 먼저 톨루엔과 THF(톨루엔:THF 20:80v/v) 균일 혼합용액을 상기 밀폐용기에 주입하고, 상온(25°C)에서 수 분 동안 용매를 자발적으로 증발시켜, 상기 용기를 증기 포화상태로 만들었다. 이때 톨루엔 증기와 THF 증기의 부피비는 혼합액의 비율과 일치하지 않았는데, 이것은 톨루엔과 THF의 상이한 증기압에 기인한다. 다음, 스핀필름을 0 내지 5시간 동안 어닐링하여, 옆으로 배열된 실린더 형상의 나노영역을 만들었다. 이후, 용매 어닐링된 시료를 1mM K₃[Fe(CN)₆]: 0.1% HCl 수용액에 주어진 시간(로딩시간)동안 침지시켰다. 금속 이온 결합(로딩) 후, 시료를 탈이온수로 수 회 세척하여, 과잉의 금속이온을 제거하고, 이후, 질소로 이를 건조시켰다. 다시 산소 플라즈마 처리를 통하여, 중합체 주형을 제거하여 산화철인 Fe₂O₃ 나노입자 어레이를 실리콘 기판 상에 제조하였다.

[45]

[46] 수직 탄소나노튜브의 PECVD 방식 성장

[47] 본 발명은 상기 제조된 나노입자 어레이의 응용에 중 하나로 촉매를 선택하였다. 이를 위하여 본 발명에 따른 나노입자 어레이를 촉매로 활용, PECVD 방법에 의하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브 성장을 위하여, 먼저 Fe₂O₃ 나노입자 어레이가 제조된 기판을 수소 및 암모니아 혼합 가스를 흘리면서 600°C까지 가열하였다. 수소 및 암모니아 함량은 80:20 부피%이었으며, 전체 혼합 가스 유량은 100sccm으로 유지하였다. 기판 온도가 600°C에 도달함에 따라 상기 기판은 어닐링되어(보통 2분 미만) Fe₂O₃ 나노입자는 Fe 금속입자로 환원되었다. 이후, 챔버 압력을 5 torr까지 증가시켰고, 직류 플라즈마가 470V의 음극 DC 전압 인가에 따라 진행되었다. 다음 서서히 아세틸렌 가스를 5sccm의 유량으로 1 내지 2분간 흘림으로써 밀도있게 수직으로 성장한 탄소나노튜브를 제조하였다.

[48]

[49] 분석[50] 블록공중합체 주형 분석

[51] 도 3 내지 5는 실리콘 기판 상에서 스핀된 후의 PS-b-P4VP 박막 SEM 이미지(도 1b), 용매-어닐링 후의 PS-b-P4VP 박막 이미지(도 1c, 1d)이다. 스핀 후, P4VP 블록중합체의 나노실린더는 수직으로 배향되는 것을 알 수 있는데, 이것은

스핀-캐스트 공정 시 발생하는 높은 방향성의 증기에 기인한다. 하지만, 실린더의 수평방향으로의 배열밀도는 균일하지 못하고, 크기 분포 또한 넓은 것을 알 수 있다(도 3 참조). 하지만, 실린더의 수평 배향 및 크기 균일도는 톨루엔 : THF(20:80 v:v)에서의 상온에서 진행된 용매 어닐링 후 크게 개선된다.

2시간으로 어닐링된 시료는 육각으로 질서있게 배향되며, 상대적으로 작은 알갱이 크기를 나타낸다(도 4 참조). 5시간 어닐링된 시료는 큰 알갱이 크기를 가지는 육각 배향 구조를 나타낸다(도 5 참조).

[52] 고속 푸리에 변환(FFT) 결과는 수평배열 구조의 개선 효과를 잘 설명한다.

[53] 상기 결과를 참조하면, 강한 다중 고차 반사특성을 가지는 6 지점 스폿(spot)은 질서있게 수평 배열된 육각 구조체가 조밀하게 패키징되었다는 것을 나타낸다(도 5에 삽입된 부분).

[54] 도 6 내지 8은 스핀캐스트-용매 어닐링된 블록공중합체 주형을 금속이온 착화합물이 함유된 수용액에 1분 동안 침지시켜 제조한 Fe₂O₃ 나노입자 어레이의 SEM 이미지이다.

[55] 도 6 내지 8을 참조하면, P4VP 수직 실린더 구조는 수용성 착화합물 용액에 바로 노출되므로, 음이온 금속 복합체는 약한 산성 조건에서도 양자화된 피리딘기와 용이하게 결합된다. 따라서, 얻어진 Fe₂O₃ 나노입자 어레이는 블록공중합체 주형의 모폴로지를 정확하게 복제한다. 스핀 후, 또는 불충분하게 어닐링된 블록공중합체 주형으로부터 얻어진 입자는 큰 입경과 넓은 크기 분포(스핀된 후 10.84nm 2.98nm, 2시간 어닐링 후, 8.40nm 1.79nm)를 갖는다. 반대로, 잘 성장된 주형으로부터 얻어진 나노입자는 작은 크기 및 좁은 크기 분포(6.03nm 1.0nm)의 실린더 구조를 갖는다.

[56] 도 9 내지 11은 Fe₂O₃ 나노입자 직경의 통계적 분포도이다.

[57] 도 9 내지 11의 결과뿐만 아니라, 하기 표 1은 도 1의 블록공중합체 나노주형 및 얻어진 나노입자 어레이의 나노크기 특성을 정리한 결과이다.

[58] 표 1

[Table 1]

	블록공중합체 주형		철 산화물 나노입자 어레이	
	평균직경(nm)	평균 중심간 거리(nm)	평균직경 (nm)	평균 중심간 거리(nm)
스핀 후	11.04 ± 3.9	24.58 ± 4.6	10.84 ± 2.98	25.38 ± 6.1
2시간	10.35 ± 2.3	22.39 ± 2.6	8.40 ± 1.79	23.95 ± 4.5
5시간	9.01 ± 1.2	19.23 ± 1.3	6.03 ± 1.0	19.71 ± 1.7

[59] 도 9 내지 11 및 표 1 결과를 참조하면, 나노입자의 평균 직경은 블록공중합체 실린더 직경보다 다소 작아지는데, 이것은 플라즈마 처리에 의한 블록공중합체 제거시 발생하는 입자 밀집화에 따른 것에 기인한다.

[60]

[61] 나노입자 어레이 분석

[62] 도 12는 주형을 금속 착이온 용액에 침지(로딩)시킨 시간에 따라 5시간 용매어닐링된 주형으로부터 얻어진 나노입자 어레이의 성장을 나타내는 SEM 이미지이다.

[63] 도 12를 참조하면, 단분산된 나노입자의 크기는 로딩 시간에 따라 점차 증가한다. 나노미터-이하 크기로 입자 크기를 정밀하게 조절하는 것은 상대적으로 낮은 금속착이온 수용액 농도(1mM K₃[Fe(CN)₆])에서 가능하다. 평균 직경 및 높이의 차이를 로딩 시간에 따라 그래프화하여, 이를 도 13에 나타내었다. 성장 속도는 짧은 로딩 시간에서는 빨랐으나, 점차 둔화된다. 성장 거동은 전형적인 거듭제곱 법칙 곡선(power law curve), $A t^\alpha$ 에 대응될 수 있다. 최소자승법(least square fit)에 따르면, 직경에 있어서 0.16, 높이에 있어서 0.39의 지수 α 를 얻게 한다. 이와 같이 낮은 수치는 금속착이온의 낮은 농도뿐만 아니라 P4VP 나노크기 실린더를 통한 금속이온의 제한된 확산에 기인한다. 즉, 블록공중합체 주형에서 PS 매트릭스는 P4VP 실린더 구조체 주변에서 금속이온 확산에 대한 장벽으로 기능하지만, 점차 로딩 시간이 길어짐에 따라 나노입자는 흡착된다. 도 14는 산소 플라즈마 처리 후 얻어지는 Fe₂O₃ 나노입자 어레이의 XPS 스펙트럼이다. 도 14 결과를 참조하면, 710.5eV의 Fe-2p_{3/2} 피크는 Fe₂O₃ 상태인 Fe가 존재하는 것을 증명한다.

[64]

[65] 탄소나노튜브 분석[66] 단분산 나노입자 어레이의 촉매 기능성을 촉매 기반의 탄소나노튜브 성장 실험을 통하여 분석하였다. 다양한 탄소나노튜브 합성 방법 중, 플라즈마 기상증착방법(PECVD)를 사용하여 수직 배향된 탄소나노튜브 성장을 유도하였다. PECVD는 600°C 미만의 온도에서 저온 성장을 가능하게 하는데, 이것은 소자 집적에 있어 중요한 조건 중 하나이다. 본 발명에서 제조된 Fe₂O₃ 입자 어레이는 탄소나노튜브 성장 전 열적 환원에 의하여 Fe 입자로 변환된다. 즉, 질소, 암모니아 및 아세틸렌 혼합 가스를 천천히 넣어 줌으로써 수직으로 배향된 탄소나노튜브는 높은 수율로 제조되었다(도 15). 이와 같은 탄소나노튜브의 고수율 성장은 본 발명에 따라 제조된 단분산 나노입자 어레이의 고순도 및 고기능성을 증명한다.[67] 본 발명에서는 26.7 μ m 높이의 탄소나노튜브가 최적 조건에서 1분 후 성장되었다. 도 16은 높은 배율의 탄소나노튜브 아래 부분의 SEM 이미지이다. 탄소나노튜브 직경은 5.3nm 수준으로, 이는 8.6nm 수준인 촉매 입자 직경의 2/3에 해당한다. 도 17, 18은 본 발명에 따라 제조된 단분산 촉매입자로부터 성장한 탄소나노튜브의 고해상도 TEM 이미지로서, 상기 이미지를 분석하면, 5.8 및 9.9nm의 평균직경이 나타난다. 탄소나노튜브 직경과 그래파이트 구조에서의 탄소 벽 갯수의 좁은 분포도는 촉매 입자의 단분산 특성에 기인한다. 즉, 5.6nm

촉매 입자로부터 성장한 탄소나노튜브의 88%는 이중벽이었으나, 9.9nm 촉매입자로부터 성장한 탄소나노튜브의 72%는 삼중벽이었다(도 17 참조). 도 18은 스핀된 상태의 블록공중합체 주형과 5시간 어닐링된 후의 블록공중합체 주형으로부터 제조된 탄소 벽 수를 통계적으로 비교한 결과이다. 착이온의 로딩은 5분에서 유지되었다. 스핀된 나노입자 어레이는 넓은 크기 분포를 가지기 때문에, 이로부터 성장한 탄소나노튜브 또한 넓은 탄소벽 수 분포를 나타내었다. 반대로, 5시간 어닐링된 블록공중합체 주형으로부터 얻어진 탄소나노튜브의 탄소벽 수는 훨씬 좁은 분포를 나타내었다.

- [68] 도 19는 5시간 어닐링된 블록공중합체 주형으로부터 제조된 단일벽 탄소나노튜브(SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(DWNT), 삼중벽 탄소나노튜브(TWNT) 및 사중벽 이상의 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 상대적인 분율을 착화합물(ion complex) 로딩 시간에 따라 분석하였다. 각 탄소벽 수의 상대적인 분율은 로딩 시간의 함수로서 촉매 크기와 함께 변화하였다. 이는 NH₃ 환경에서의 탄소나노튜브 성장의 경우, 비록 가장 작은 크기의 입자에서도 단일벽 탄소나노튜브의 성장이 억제되었는데, 이는 질소 도핑 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 도 20에서는 탄소나노튜브의 평균 직경을 이온 로딩 시간에 따라 그래프화하였다. 성장 특성은 촉매 입자 성장과 유사하였는데, 이것은 탄소나노튜브 직경은 촉매 입자 크기와 밀접하게 연관된다는 것을 의미하며, 본 발명에 따른 크기-제어 나노입자증착은 촉매 및 이에 대응되는 탄소나노튜브 어레이의 계층적 패터닝을 가능하게 한다. 도 21은, 블록공중합체의 선택적 증착을 통하여, 원하는 기판 영역에서 탄소나노튜브를 성장시키는 공정을 설명한다.

- [69] 이상 살핀 바와 같이, 본 발명에 따른 단분산성의 나노입자 어레이 증착방법은 크기가 제어가 가능하며, 이는 블록공중합체 리소그래피에 의하여 달성될 수 있다. 수직으로 정렬된 실린더 형상의 블록공중합체 나노영역은 용매 어닐링된 PS-b-P4VP 블록공중합체 박막에 의하여 제조되며, 이를 수용성 이온 금속 착화합물 용액에 침지시킴에 따라, 음이온 금속 착화합물은 P4VP 실린더 코어로 확산되는데, 이것은 매우 특이적인 정전기적 상호작용에 의하여 이루어진다. 나노크기의 한정된 공간에서의 금속이온의 특이적 분산특성은 나노미터 미만 수준으로 옆으로 정렬된 단분산 나노입자 어레이를 원하는 크기로 제조가능하게 한다. 또한 단분산 나노입자 어레이의 촉매기능성은 촉매 PECVD에 의하여 수직 성장한 탄소나노튜브를 통하여 증명하였다. 나노미터 미만 크기로 촉매 입자 크기를 제어하는 본 발명은 특히 탄소 벽 수가 선택적으로 결정될 수 있는 수직 배향의 탄소나노튜브의 성장을 가능하게 한다. 또한 트렌치 내에서도 그래포에피택시(graphoepitaxy) 방식을 통하여 나노입자 어레이를 정렬시킬 수 있다. 즉, 그래포에피택시(Graphoepitaxy)의 경우, 기판에 형성된 트렌치 내에서 블록공중합체를 정렬시키기 때문에 단일 도메인을 가지는 나노 구조를 형성할 수 있으며, 하기 설명되는 다양한 방식에 따라 단일

또는 이중 금속 배열을 원하는 트렌치 구조 내에서 형성시킬 수 있다.

[70] 도 22 내지 25는 본 발명에 따른 방식에 의하여 다양한 형태로 나노입자를 증착하는 방법을 설명하는 도면이다.

[71] 도 22를 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 금속 나노입자 어레이(제 1 금속어레이) 상에 다시 또 다른 이중의 금속을 상기 제 1 금속 어레이 형성 영역이 아닌 영역에 정전기적 상호작용에 의하여 증착시켜, 2 종류 이상의 금속 나노점이 서로 이격된 형태로 구성된 나노입자 박막을 제조하는 단계를 나타낸다.

[72] 도 23을 참조하면, 먼저 블록공중합체를 올린 후, 용매 어닐링을 하거나 열처리를 하여, 기판에 평행한 나노라인을 먼저 형성한다. 이후 형성한 나노라인 위에 블록공중합체를 다시 한 번 더 도포한 후, 본 발명에 따른 방식에 의하여 나노점을 형성한다. 이에 따라 미리 형성된 나노라인의 이격공간 사이에 나노닷이 위치하게 된다.

[73] 도 24는 두 종류의 금속 전구체 용액을 함께 사용하여, 이중 금속의 합금 나노점을 기판에 증착시키는 방법을 나타낸다. 이 경우에도, 상기 이중 금속 전구체 용액은 자기조립된 블록공중합체와 선택적으로 정전기적으로 결합해야 함은 상술한 바와 같다. 즉, 금속 음이온을 로딩할 때, 이중의 시료를 사용함에 따라 합금 나노입자를 얻을 수 있으며, 이를 열처리, 재결정화시킴으로써 합금 나노입자의 특성을 관찰할 수 있다.

[74] 도 25는 본 발명에 따른 나노점 증착방법을 복수 회 진행하여, 제 1 나노점위로 제 2 나노점이 순차적으로 적층된, 소위 코어-셸(core-shell) 구조의 나노입자를 기판상에 증착시키는 방법을 나타낸다. 본 발명의 또 다른 일 실시예에는 이러한 정전기적인 로딩 방식에 따라 이중 금속 어레이를 제조하는 방법을 제공한다.

[75]

[76] 이중 금속어레이 제조

[77] 실리콘 기판 상에 양친매성인 33.5kg/mol 또는 59 kg/mol의 폴리(스티렌-블록-4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP, 0.5 중량%)를 톨루엔:테트라하이드로퓨란(THF) 혼합용액에 용해시킨 후, 제 1 블록공중합체 리소그래피를 수행하기 위하여, 30nm 두께로 상기 PS-b-P4VP 박막을 상기 실리콘 기판 상에 스핀코팅하여 제조하였다. 이후 스핀코팅된 박막은 용매 어닐링되었다. 33.5kg/mol의 PS-b-P4VP 블록공중합체의 경우, 균일한 톨루엔:테트라하이드로퓨란 혼합액(760/30 v/v 또는 80/20 v/v)을 상기 어닐링된 용기에 주입하여, 실린더 어레이의 평면내 구조와 평면 돌출 구조를 각각 유도하였다. 59kg/mol의 PS-b-P4VP 블록공중합체 박막을 THF 증기로 처리하여, 평면 돌출 구조의 실린더 어레이로 조립하였다. 상기 용기는 수분 동안 상온에서 자발적으로 증발하는 용매 증기로 포화된 상태이었다.

[78] 다음, 스핀코팅된 박막을 1 내지 5 시간 동안 어닐링하여, 질서있게 배열된 실린더 형태의 나노도메인을 형성하였다. 상기 용매 어닐링된 샘플을 금속

이온이 함유된 HCl 수용액에 침지시켜, 상기 금속 이온을 상기 박막에 로딩시켰다.

- [79] 본 발명의 일 실시예에서 상기 제 1 금속이온 함유 용액은 2 mM Na_2PdCl_4 / 0.1% HCl 용액이었고, 또 다른 제 2 금속이온 함유 용액은 1 mM Na_2PtCl_4 / 0.1% HCl 이었다. 이로써 Pt와 Pd가 상기 양성자화된 P4VP와 정전기적으로 결합하며, 상기 Pt 및 Pd 어레이의 구조는 P4VP 형태를 따른다.
- [80] 상기 로딩 후, 시료를 탈이온수로 수 회 세척, 과량의 금속 이온을 제거하고, 다시 다시 질소로 상기 박막을 건조하였다. 이후, 전체 면적에 대하여 산소 플라즈마 처리를 실시하여, 상기 블록 중합체 주형을 제거하였다. 이후 제 2 블록공중합체 리쏘그래피 공정을 위하여, 33.5kg/mol의 PS-b-P4VP 블록공중합체 박막을 상기 금속 나노패턴이 형성된 기판 상에 30nm 두께로 스핀코팅하였다. 이후 이어지는 용매 어닐링을 수행하여, 평면층에 포함된 실린더 구조 어레이를 형성하거나, 평면층으로부터 돌출된 실린더 구조의 어레이를 형성하였다. 산소 플라즈마 공정에 따라 상기 제 2층의 블록공중합체 주형을 제거하여, 다양한 복합 다중성분 어셈블리를 기판 상에 제조하였다. 상기 제조된 어셈블리 패턴은 도 1에 도시된 바와 같이, 점-점, 선-선, 점-선 형태가 될 수 있으며, 상기 단계를 반복함에 따라 다양한 종류의 금속을 대면적 기판에 원하는 형태로 형성시킬 수 있다.
- [81] 도 26은 본 발명에 따라 제조된 제 1 블록공중합체 리쏘그래피에 따라 Pt 라인(34nm 주기, 10 nm 너비)이 형성된 후의 사진이고, 도 27은 상기 34 nm 주기 및 10 nm 직경으로 평면에서 돌출된 P4VP 실린더 구조체가 Pt 라인 사이에 정확하게 형성되었음을 나타내는 사진이다. 또한, 도 28은 10nm 직경의 Pd 나노점이 도 27의 P4VP 실린더 나노도메인의 위치에 형성되었음을 나타내는 사진이다.
- [82] 도 26 내지 28을 참조하면, 기판 상에 라인-점의 나노구조체를 금속음이온과 중합체 사이의 정전기적인 인력을 통하여 효과적으로 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [83] 도 29는 Pt 라인과 Pd 라인이 교차하는 형태로 형성된 나노입자 어레이를 나타내고, 도 30은 점-점 형태를, 도 31 및 32는 Pt 라인과 Pd 점 어레이에 대한 EDS 맵핑 이미지이다.
- [84] 도 29 내지 32를 참조하면, 상당히 규칙적으로 배열된 금속 어레이가 기판에 형성될 수 있음을 알 수 있다. 또한 본 발명의 일 실시예에서는 제 1 중합체 리쏘그래피에 의하여 Pt가, 제 2 중합체 리쏘그래피에 의하여 Pd가 증착되었지만, 이는 상이한 금속 이온 로딩 단계를 통하여 달라질 수 있다.
- [85] 도 33 내지 37은 본 발명에 따른 정전기적인 방식으로 기판 상에 제조된 다양한 이종 금속 어레이를 나타내는 것으로, 각각 Pt 라인-Co 점, Pt 라인-Au 점, Pd 라인- Fe_2O_3 점, Pt 점- Fe_2O_3 점 및 Pd 라인-Pd 라인의 이미지이다.
- [86] 도 33 내지 37을 참조하면, 금속 이온의 선택에 따라 다양한 형태의 다중성분의

- 금속 어레이를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [87] 상술한 바와 같이 본 발명은 다단계로 진행되는 블록공중합체 리소그래피와 중합체-금속이온간의 정전기적인 결합을 통하여 다양한 형태와 성분의 금속 어레이를 기판 상에 형성시킬 수 있다.
- [88] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 이러한 다단계로 진행되어 제 1 금속 어레이와 제 2 금속어레이를 상이한 위치로 구성시키는 방식이 아니라, 2 이상의 금속 이온이 함유된 용액에 본 발명에 따른 블록공중합체 주형을 침지시며, 복합 금속 어레이를 형성시킨다.
- [89] 도 38은 본 발명의 상기 실시예에 따른 복합금속 어레이 제조방법의 단계별 모식도이다.
- [90] 도 38을 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 블록공중합체가 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 과 PtCl_4^{2-} 의 혼합 용액에 침지되며, 상기 2 종류의 금속 이온은 상기 블록공중합체 중 양성자화된 중합체와 정전기적으로 결합하여, FePt 합금 패턴이 상기 기판에 형성된다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 합금 패턴은 상기 정전기적으로 결합하는 중합체 패턴에 대응되며, 상기 중합체 패턴이 점 형태인 경우, 상기 합금 패턴은 점 형태가 될 수 있다. 이와 달리 상기 중합체 패턴이 라인 형태인 경우, 상기 합금 패턴은 라인 형태가 될 수 있다.
- [91] 이후 열처리를 통하여 FePt 합금 나노어레이가 형성된다. 도 20에서 도시되는 바와 같이 본 발명의 일 실시예에서는 먼저 기판 위에 형성한 수직한 실린더 PS-b-P4VP 박막을 페리시아나이드(ferricyanide)와 클로로플라티네이트(chloroplatinate) 음이온을 녹인 염산 수용액 내에 침지하면 양성자화된 피리딘의 질소 위치에 금속 착화합물 음이온들이 정전기적 인력에 의해 위치하게 된다. 이를 꺼내어 산소 플라즈마로 고분자만 제거해주면 실린더 블록에 남아있던 금속 시료가 나노입자 형태로 남게 된다. 그리고 그 시편을 수소를 조금 흘려주며 적절한 고온에서 열처리 해주게 되면 응집되어 합금을 이룬 단결정 나노점 배열로 형성되게 된다. 만약, 상기 중합체 패턴이 라인 형태인 경우, 상술한 방법과 동일한 방법을 라인 형태의 합금 어레이가 기판 상에 형성될 수 있다.
- [92] 도 39 내지 41은 각각 자기조립된 실린더 구조의 블록공중합체의 SEM 이미지와 크기 분포 그래프, FePt 합금 나노점 어레이 및 크기 분포 그래프, 고온 열처리후의 TEM 이미지 및 크기 분포 그래프이다.
- [93] 도 39 내지 41을 참조하면, 증착된 합금을 고온에서 열처리함으로써, 상기 금속은 응집되어 단결정 나노점 배열을 이룬다. 또한, 각각의 크기 분포도에서 볼 수 있듯이 약 11~12 나노미터 정도의 실린더 블록에서 8 나노미터 정도의 금속 나노 구조 배열을 얻을 수 있으며 이를 열처리를 통해 약 4.5 나노미터 정도의 좁은 사이즈 분포를 갖는 나노점 배열을 얻을 수 있게 된다. 특히 섭씨 650도 이상에서 진행되는 열처리를 통하여 기판 상에 증착된 합금 입자는 좁은 직경의 나노점으로 성장하는 것을 알 수 있다.

- [94] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 산성용액에서 양성자화되는 특정 블록 공중합체(본 발명의 일 실시예에서는 P4VP) 기재만을 산성용액에 침지시키고, 다시 금속 음이온과의 정전기적 작용에 의하여 상기 특정 블록에 금속을 결합시켜 석출한다. 이 경우, 상기 기재의 형태에 따라 다양한 금속층 형성이 가능하다. 예를 들어 상기 공중합체 기재가 브러쉬 형태인 경우, 브러쉬 표면에 금속이 결합, 로드 형태의 금속층이 성장할 수 있다. 이와 달리 박막 형태인 경우, 박막 전체에 금속이 정정전기적으로 결합하므로, 상기 금속어레이는 응집되어 막(film)형태로 전환될 수 있다.
- [95] 상기 설명된 도 2를 참조하여 본 발명에 따른 다양한 금속어레이 제조방법을 설명하면, 기판(예를 들면 실리콘 기판)상에 증착된 P4VP 중합체 기재를 금속음이온(M-)이 함유된 산성용액에 침지 방식으로 접촉시킨다. 이로써 양이온이 대전된 상기 중합체 기재와 금속 음이온은 정전기적으로 상호작용하여, 결합되며, 이로써 상기 금속 음이온이 폴리머 기재상에 증착되어, 금속 박막이 형성된다. 이후, 상기 폴리머 기재를 제거하여 상기 폴리머 기재에 대응하는 형태로 증착된 금속박막을 제조한다. 상기 중합체는 박막 형태이거나, 또는 정전기적으로 음이온이 차지되는 중합체가 브러쉬 형태를 포함할 수 있다. 이상 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

- [96] 본 발명에 따른 나노입자 어레이는 나노입자 성장을 이용, 촉매 등을 제조할 수 있는 산업상 이용가능성이 있다.

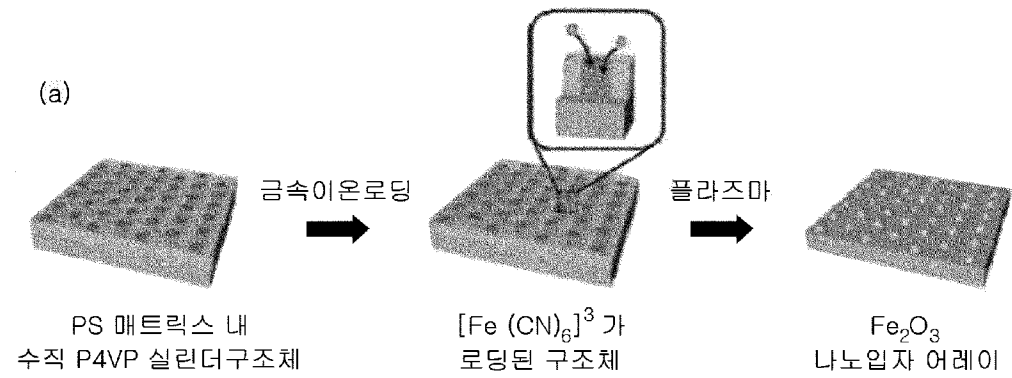
청구범위

- [청구항 1] 금속이온 용액에 상기 용액 내에서 상기 금속이온과 정전기적으로 결합하는 전하를 띠는 중합체를 접촉시켜, 상기 중합체에 상기 금속이온을 결합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 중합체는 둘 이상의 중합체의 블록공중합체이며, 상기 블록공중합체 중 적어도 어느 하나는 상기 용액 내에서 상기 금속이온과 반대되는 전하를 띠는 것을 특징으로 하는 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 방법은 상기 블록공중합체를 자기조립시키는 단계;
상기 자기조립된 블록공중합체를 상기 금속이온 용액에 침지시키는 단계;
상기 금속이온 용액에서 상기 금속이온과 반대되는 전하를 띠는 중합체와 상기 금속이온을 정전기적인 힘으로 결합시키는 단계; 및
상기 블록공중합체를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 중합체 및 제 2 중합체를 포함하는 블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이 제조방법으로, 상기 방법은 상기 블록공중합체를 자기조립시키는 단계; 상기 자기조립된 블록공중합체 중 제 1 중합체와 상기 증착시키고자 하는 나노입자의 금속이온을 정전기적인 상호작용에 의하여 선택적으로 결합시키는 단계; 및 상기 블록공중합체를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서, 상기 제 2 중합체와 상기 금속이온은 정전기적으로 상호작용하지 않는 것을 특징으로 하는 블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 6] 제 4항에 있어서, 상기 금속이온의 선택적 결합은 자기조립된 상기 블록공중합체를 상기 금속이온이 함유된 상기 용액에 침지하는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는, 블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서, 상기 금속이온은 음이온의 금속착화합물 형태이며, 상기 제 1 중합체는 상기 수용액 상에서 양이온을 띠게 되는 것을 특징으로 하는, 블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서, 상기 제 1 중합체는 질소를 포함하며, 상기

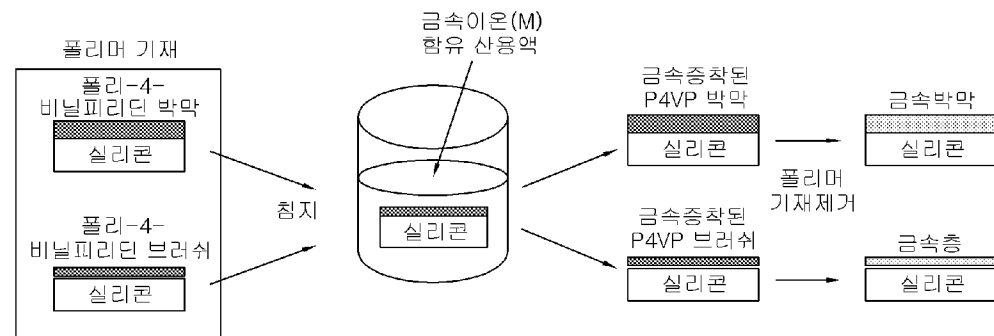
- 수용액은 pH<7의 산성 조건인 것을 특징으로 하는,
블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 9] 제 4항에 있어서, 상기 블록공중합체는
폴리(스티렌-블록-4-비닐피리딘)인 것을 특징으로 하는,
블록공중합체를 이용한 나노입자 어레이 제조방법.
- [청구항 10] 제 4항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된
나노입자 어레이.
- [청구항 11] 제 10항에 따른 나노입자 어레이를 촉매로 이용, 탄소나노튜브를
성장시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조방법.
- [청구항 12] 기관 상에서 적층된 제 1 블록공중합체를 자기조립시키는 단계;
상기 자기조립된 제 1 블록공중합체를 상기 제 1 금속이온 용액에
접촉시키는 단계;
상기 제 1 금속이온 용액에서 상기 제 1 금속이온과 반대되는
전하를 띠는 상기 블록공중합체의 중합체와 상기 금속이온을
정전기적인 힘으로 결합시키는 단계;
상기 제 1 블록공중합체를 제거하여 상기 기관 상에 제 1 금속
어레이를 제조하는 단계;
상기 제 1 금속 어레이가 제조된 기관상에 제 2 블록공중합체를
적층한 후, 상기 제 2 블록공중합체를 자기조립시키는 단계;
상기 자기조립된 제 2 블록공중합체를 상기 제 2 금속이온 용액에
접촉시키는 단계;
상기 제 2 금속이온 용액에서 상기 제 2 금속이온과 반대되는
전하를 띠는 상기 블록공중합체의 중합체와 상기 금속이온을
정전기적인 힘으로 결합시키는 단계; 및
상기 제 2 블록공중합체를 제거하여, 상기 기관 상에 제 1 금속
어레이 및 제 2 금속어레이를 동시에 형성시키는 단계를 포함하는
것을 특징으로 하는 복합 금속 어레이 제조방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서, 상기 단계를 복수 회 반복하여, 복수 종류의
금속 어레이를 상기 기관상에 형성시키는 것을 특징으로 하는
복합 금속 어레이 제조방법.
- [청구항 14] 제 12항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 금속 어레이는 라인 또는 점
형태인 것을 특징으로 하는 복합 금속 어레이 제조방법.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 블록공중합체는 상기
금속이온 용액에서 전하를 띠는 제 1 중합체와 상기 금속이온에서
전하를 띠지 않는 제 2 중합체를 포함하며, 상기 제 1 중합체
영역에서 상기 제 1 및 제 2 금속 어레이가 형성되는 것을 특징으로
하는 복합 금속 어레이 제조방법.
- [청구항 16] 합금 나노입자 어레이 제조방법으로 상기 방법은

- 기관 상에 적층된 블록공중합체를 자기조립시키는 단계;
 상기 자기조립된 블록공중합체를 상기 둘 이상의 금속 이온이
 함유된 금속이온 용액에 침지시키는 단계;
 상기 금속이온 용액에서 상기 금속이온과 반대되는 전하를 띠는
 중합체와 상기 금속이온을 정전기적인 힘으로 결합시키는 단계;
 상기 블록공중합체를 제거하여 상기 기관 상에 합금 패턴을
 형성시키는 단계; 및
 상기 합금 패턴을 열처리하여 상기 합금 어레이를 제조하는
 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 합금 어레이 제조방법.
- [청구항 17] 제 16항에 있어서, 상기 합금 어레이는 나노점 또는 나노선 형태인
 것을 특징으로 하는 합금 어레이 제조방법.
- [청구항 18] 제 17항에 있어서, 상기 열처리는 섭씨 650도 이상에서 진행되는
 것을 특징으로 하는 합금 어레이 제조방법.
- [청구항 19] 금속이온이 함유된 용액에 상기 용액 내에서 상기 금속이온과
 반대되는 전하를 띠는 중합체 박막과 접촉시키는 단계;
 정전기적 상호작용으로 상기 중합체 박막과 금속이온을 결합시켜,
 금속 이온을 상기 중합체 기재에 증착시키는 단계; 및
 상기 중합체 기재를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로
 하는, 금속박막 제조방법.
- [청구항 20] 금속이온이 함유된 용액에 상기 용액 내에서 상기 금속이온과
 반대되는 전하를 띠는 브러쉬를 포함하는 중합체 기재와
 접촉시키는 단계;
 정전기적 상호작용으로 상기 중합체의 브러쉬에 상기 금속이온을
 결합시켜, 금속 이온을 상기 브러쉬에 증착시키는 단계; 및
 상기 브러쉬를 포함하는 중합체 기재를 제거하는 단계를 포함하는
 것을 특징으로 하는, 금속로드 제조방법.

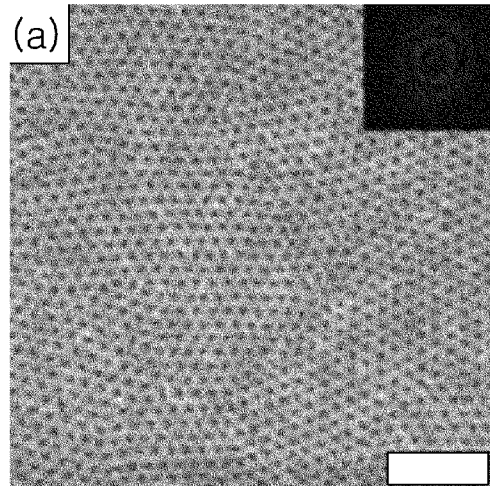
[Fig. 1]



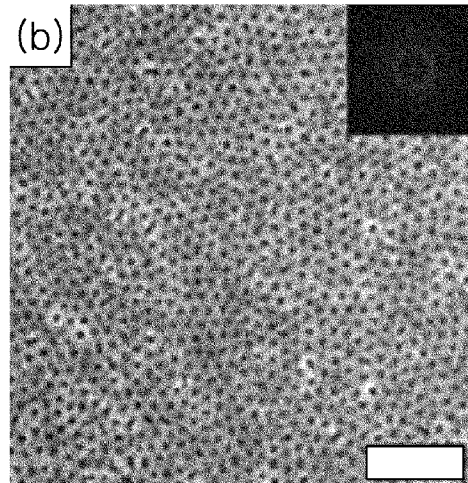
[Fig. 2]



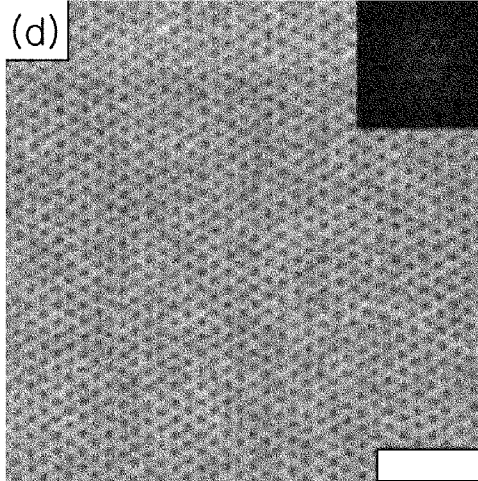
[Fig. 3]



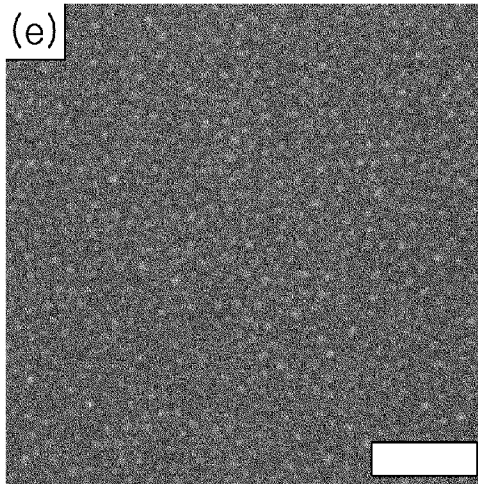
[Fig. 4]



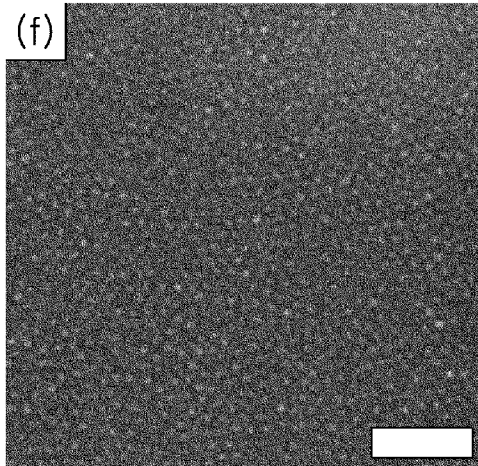
[Fig. 5]



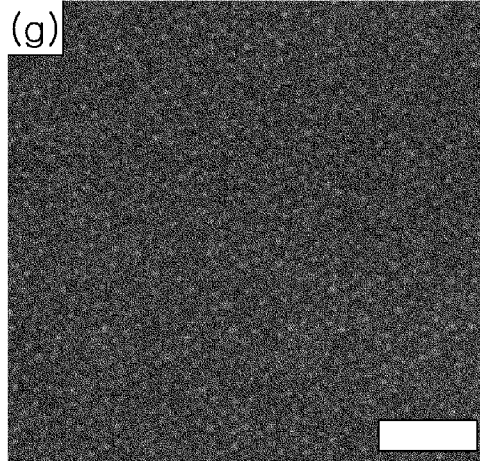
[Fig. 6]



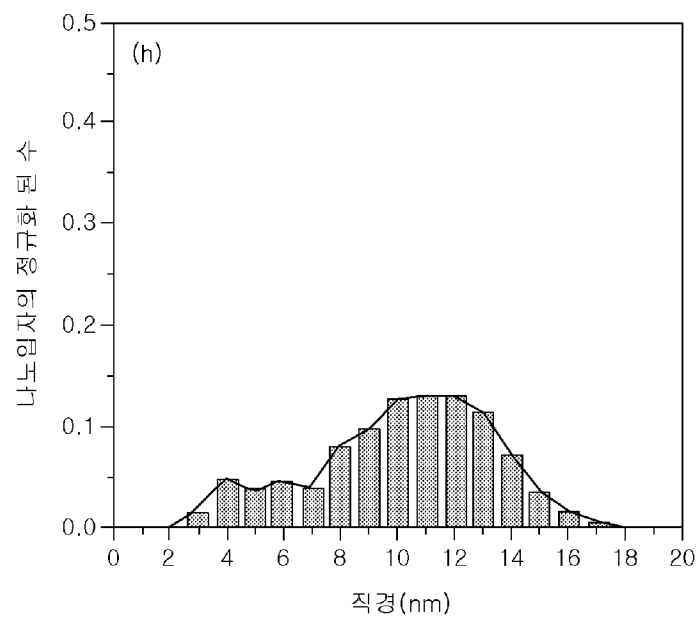
[Fig. 7]



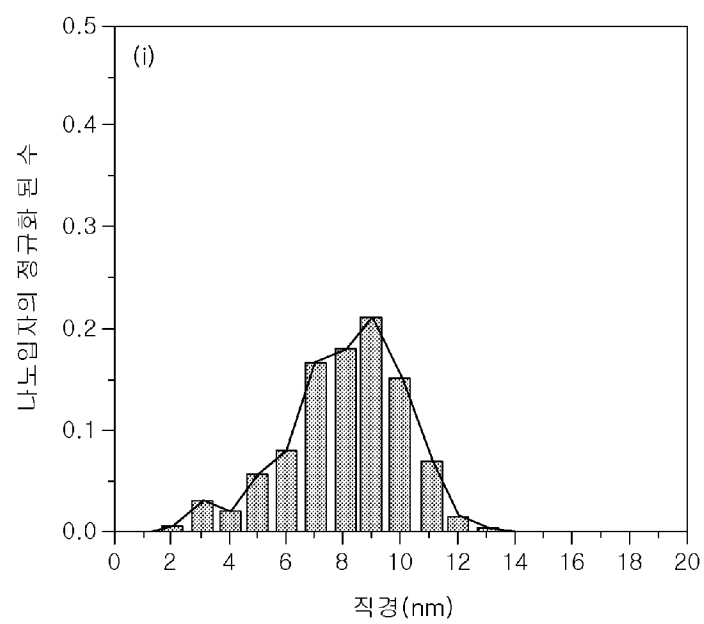
[Fig. 8]



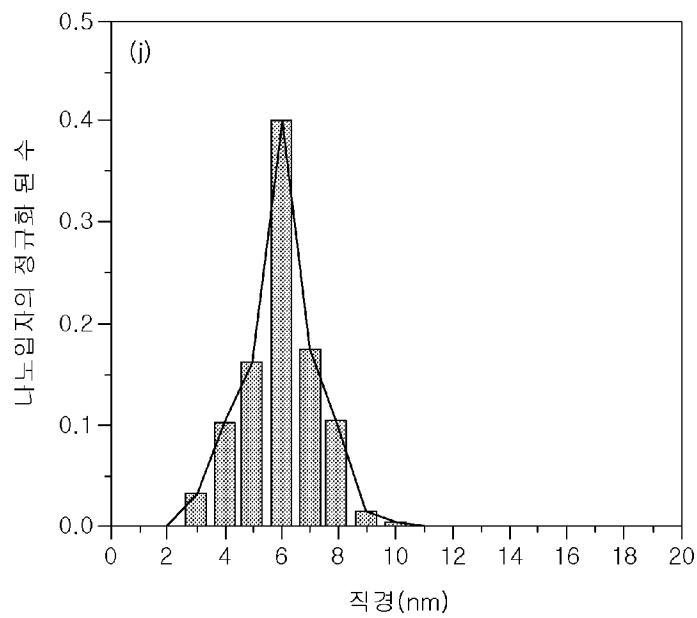
[Fig. 9]



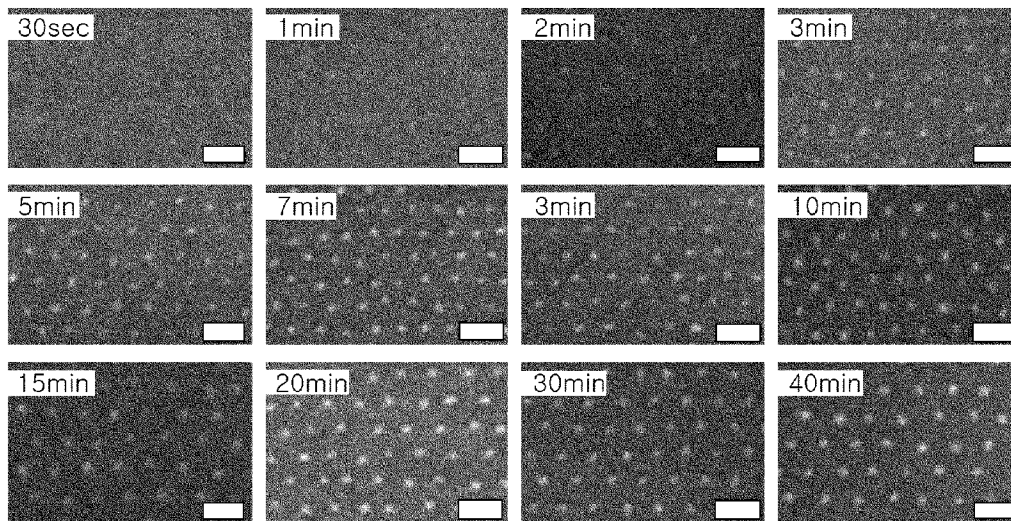
[Fig. 10]



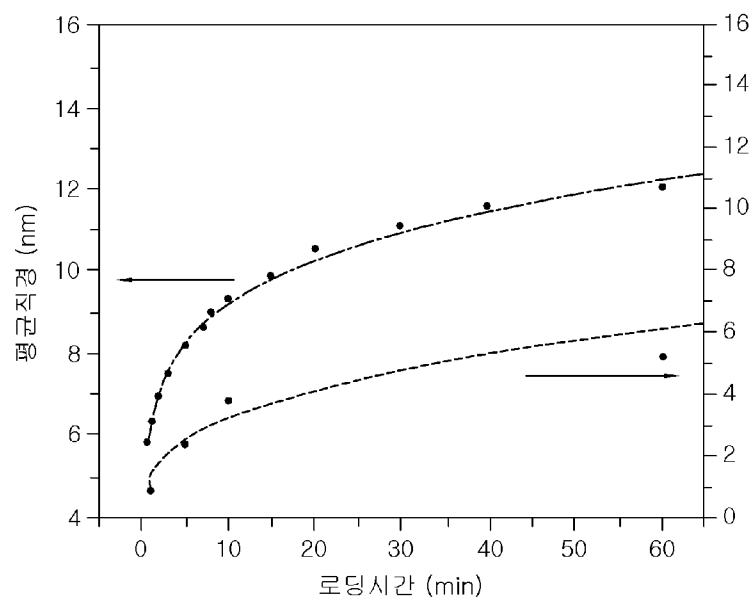
[Fig. 11]



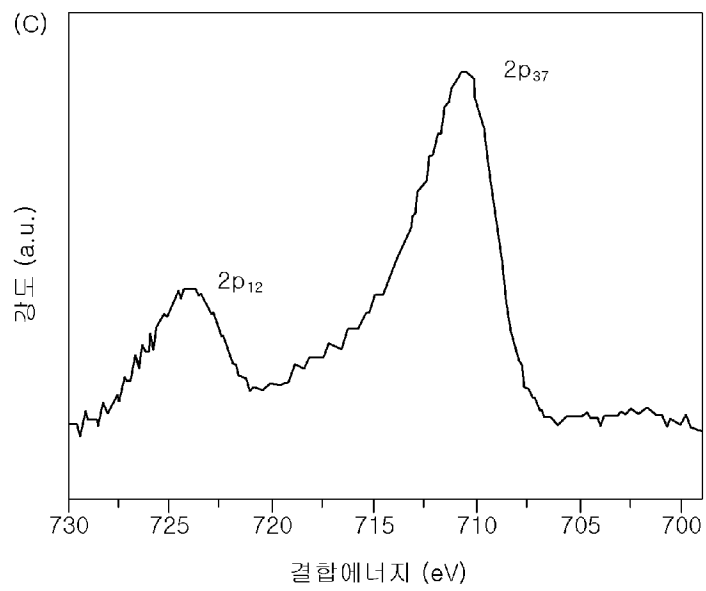
[Fig. 12]



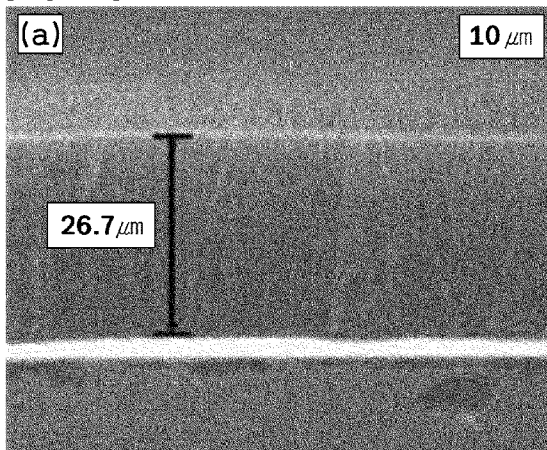
[Fig. 13]



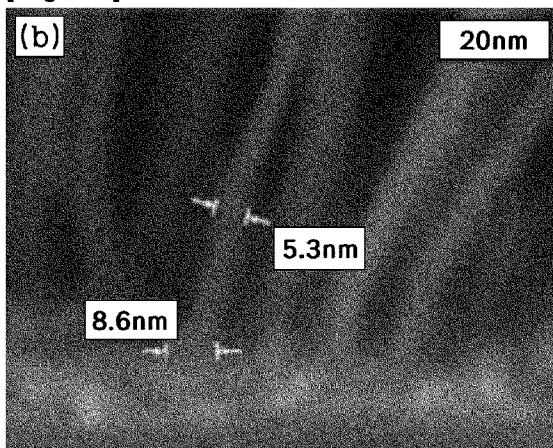
[Fig. 14]



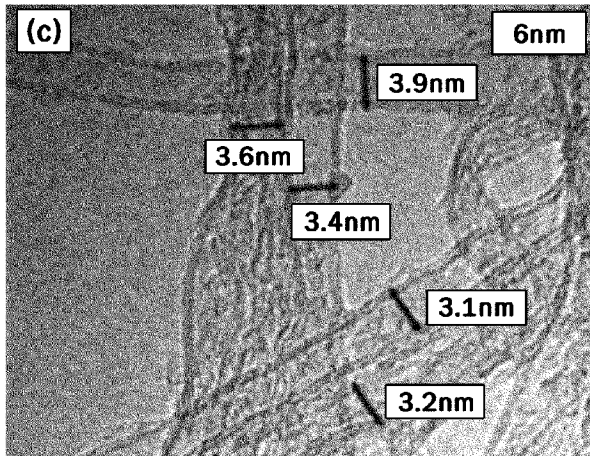
[Fig. 15]



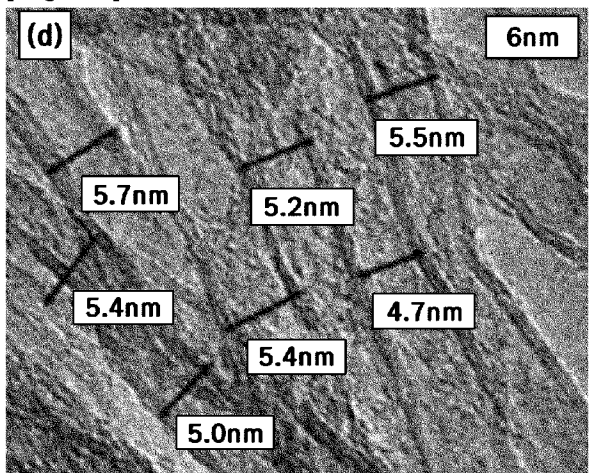
[Fig. 16]



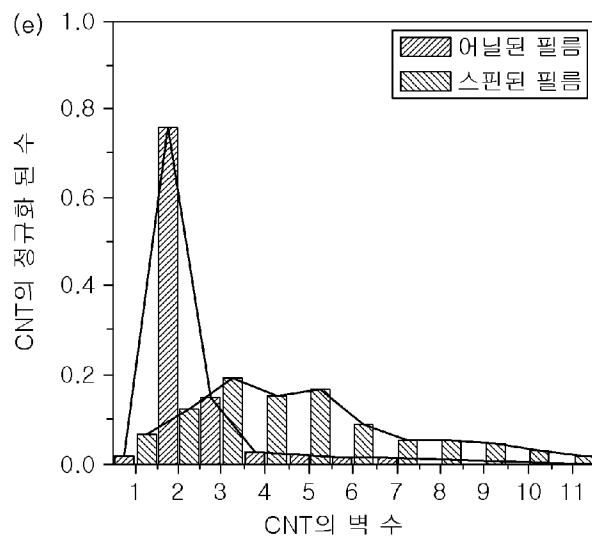
[Fig. 17]



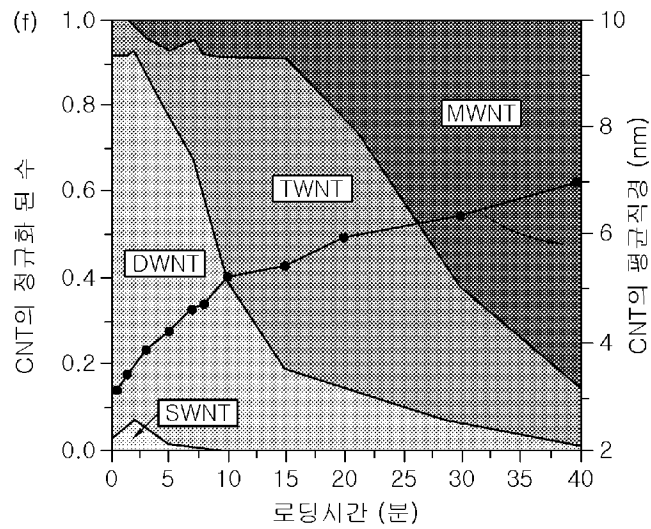
[Fig. 18]



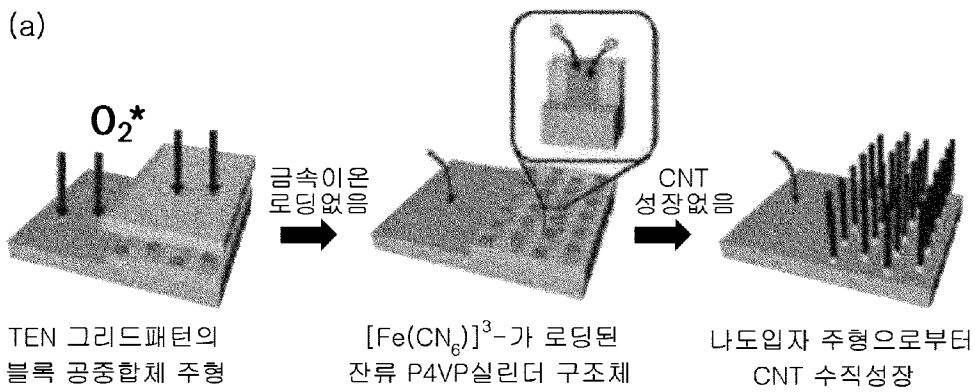
[Fig. 19]



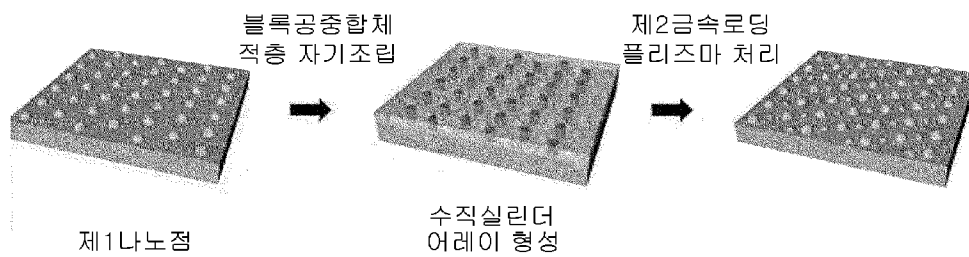
[Fig. 20]



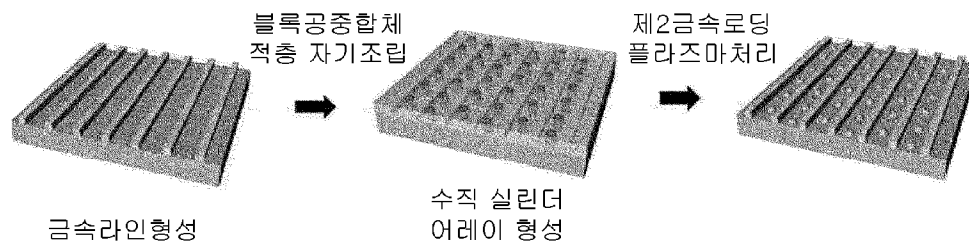
[Fig. 21]



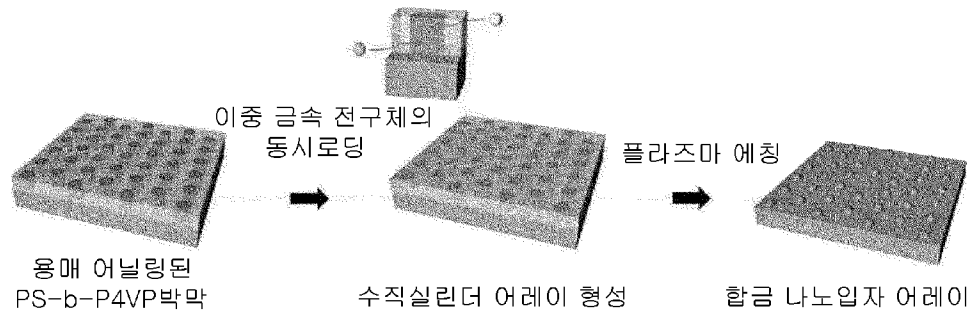
[Fig. 22]



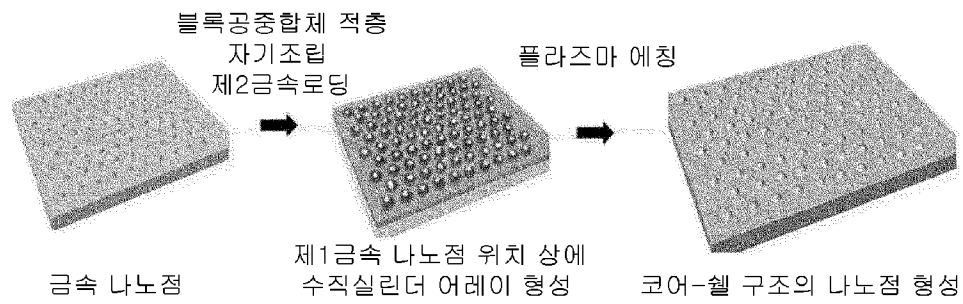
[Fig. 23]



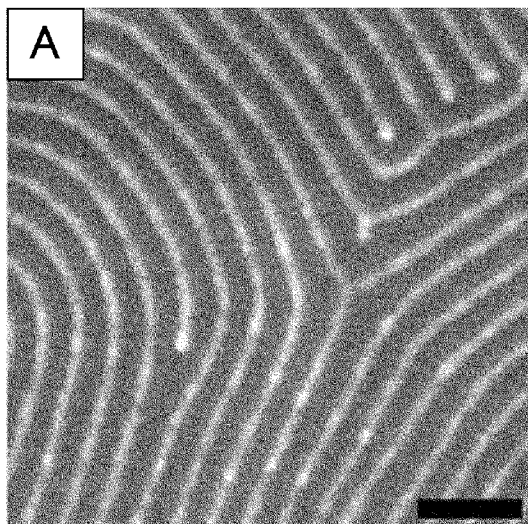
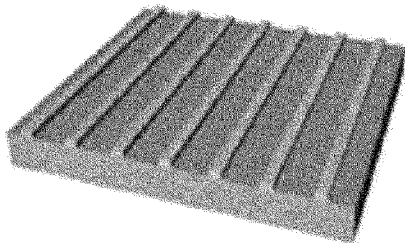
[Fig. 24]



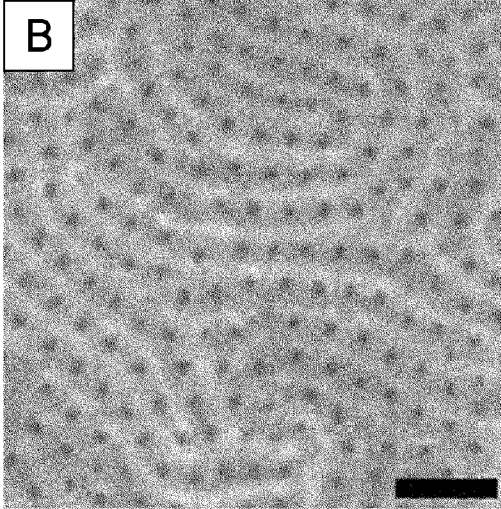
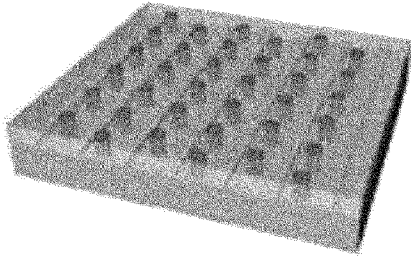
[Fig. 25]



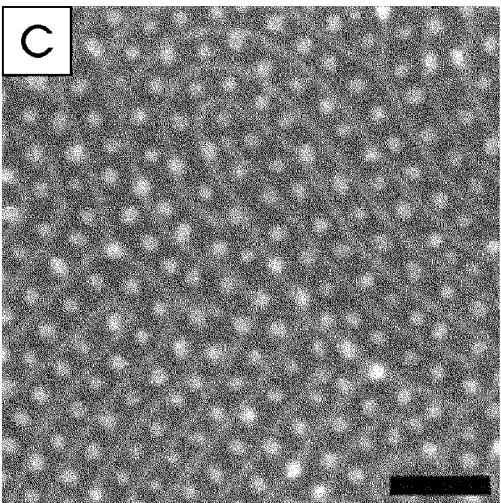
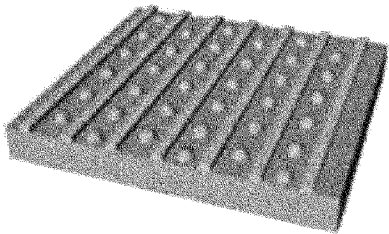
[Fig. 26]



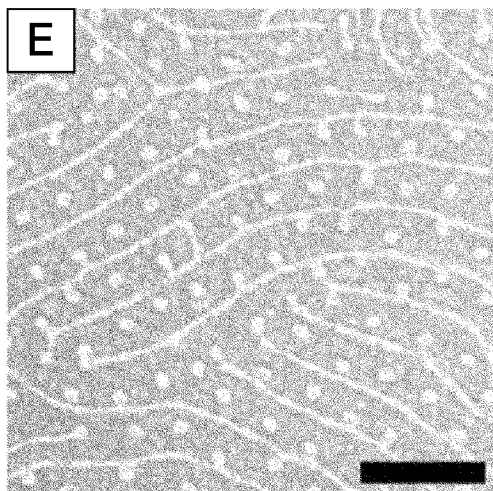
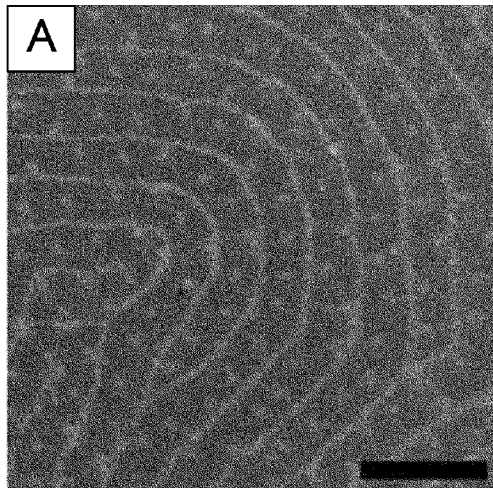
[Fig. 27]



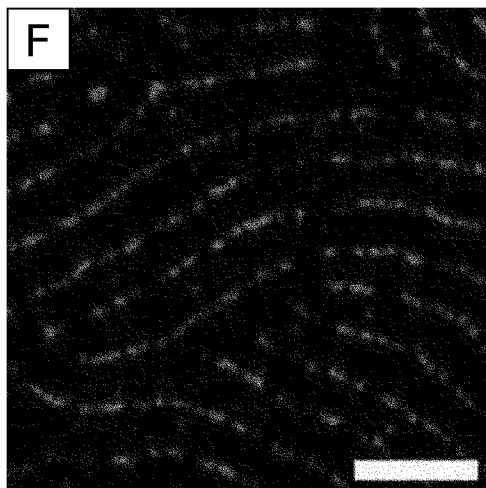
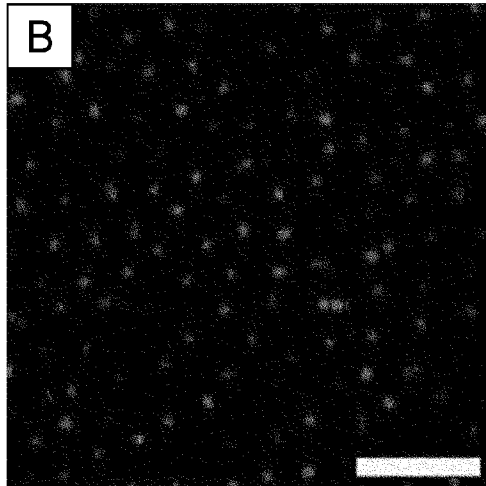
[Fig. 28]



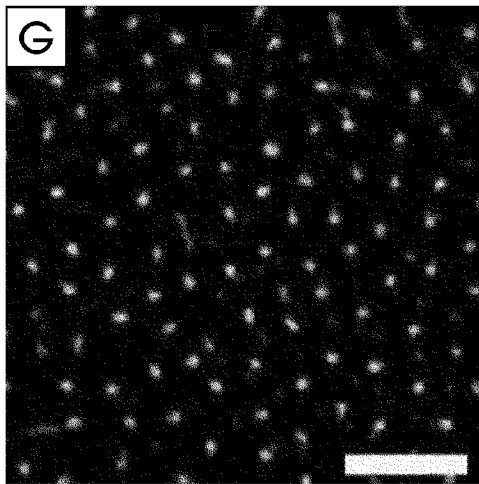
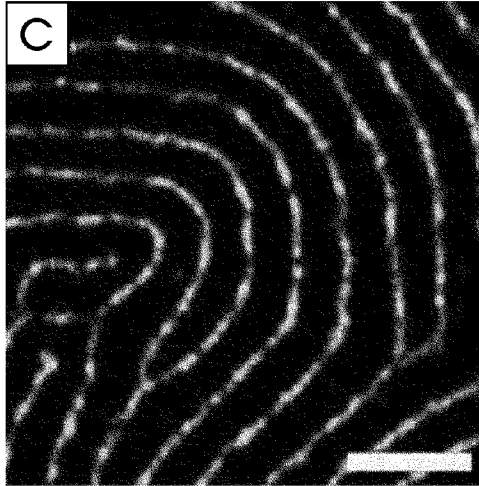
[Fig. 29]



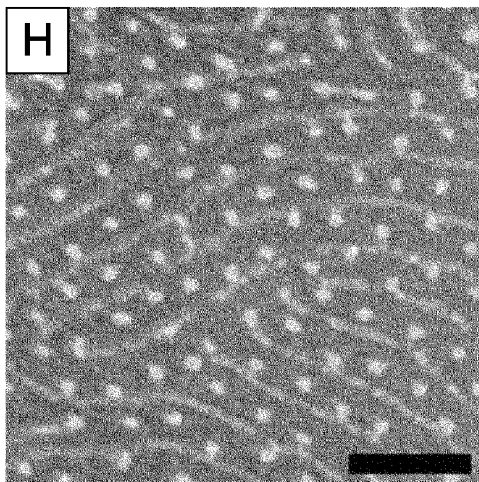
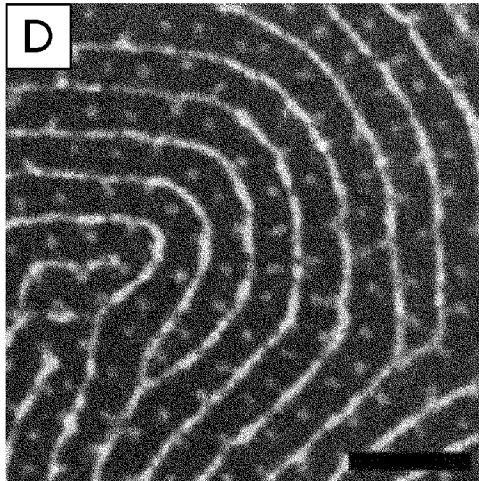
[Fig. 30]



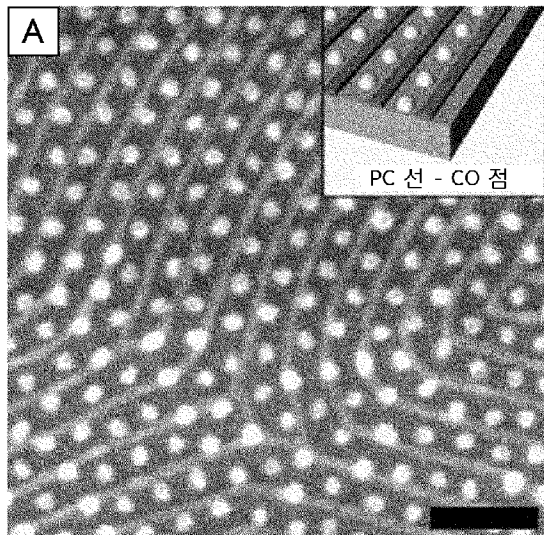
[Fig. 31]



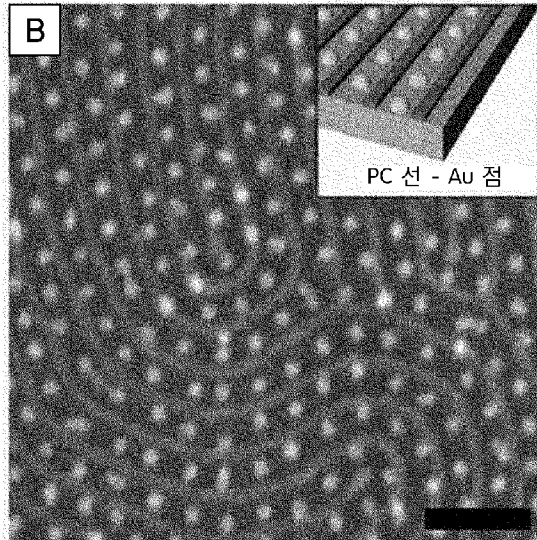
[Fig. 32]



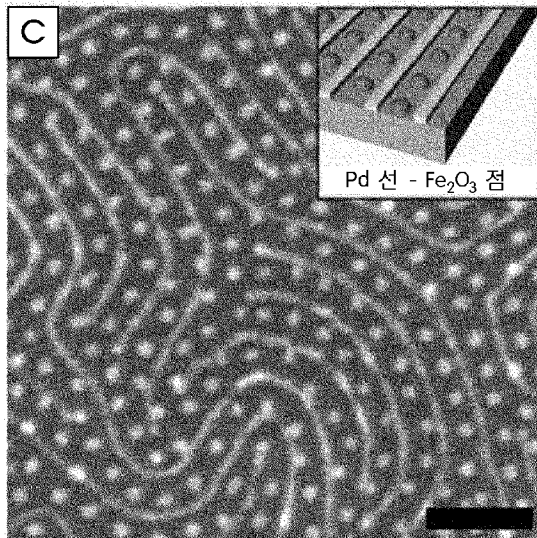
[Fig. 33]



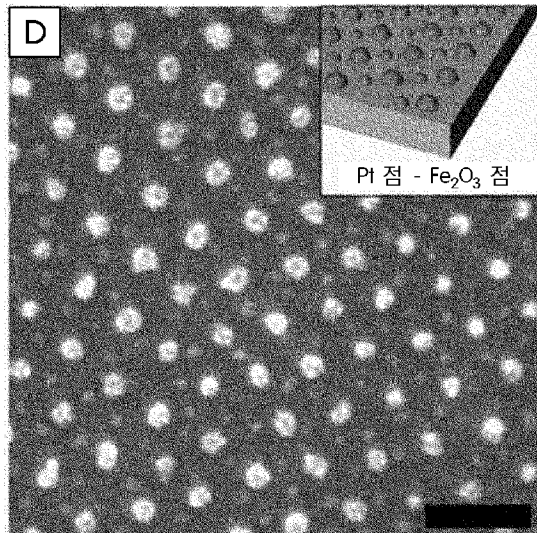
[Fig. 34]



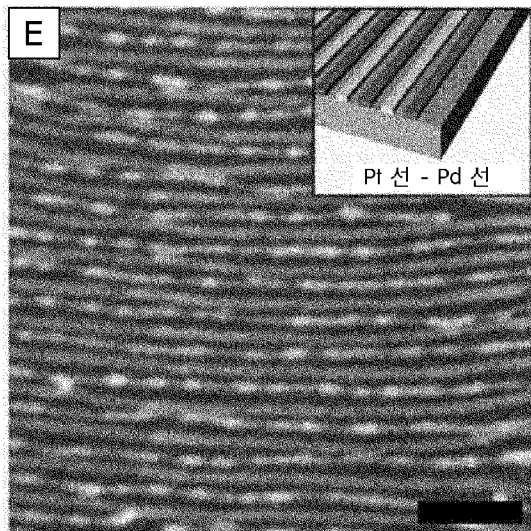
[Fig. 35]



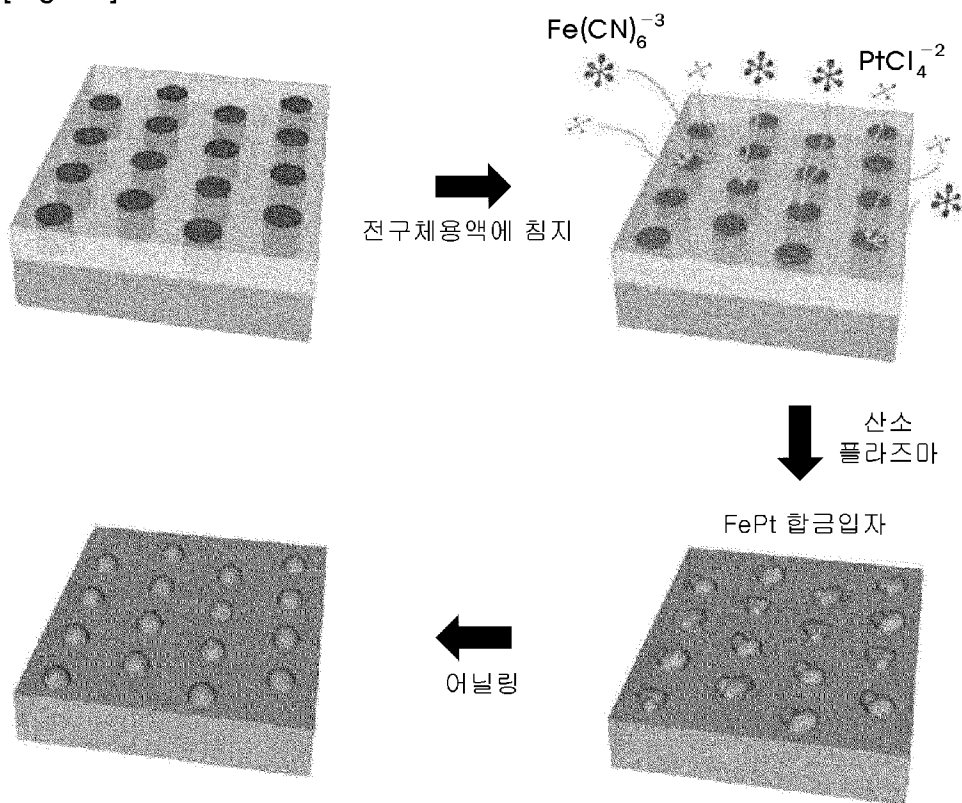
[Fig. 36]



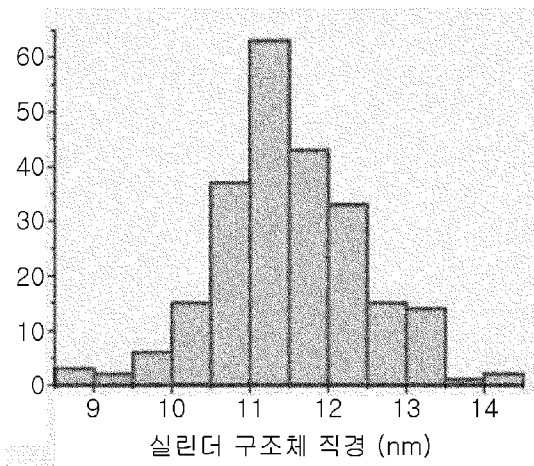
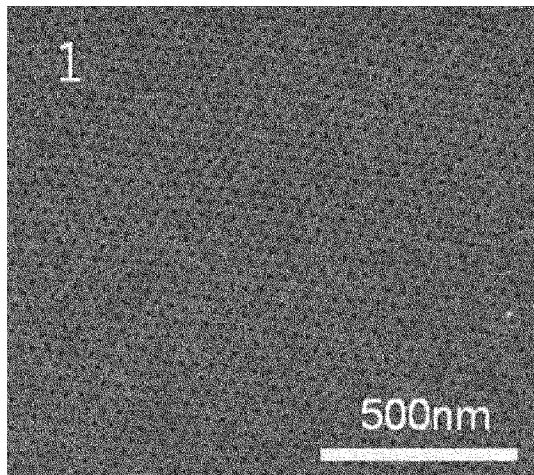
[Fig. 37]



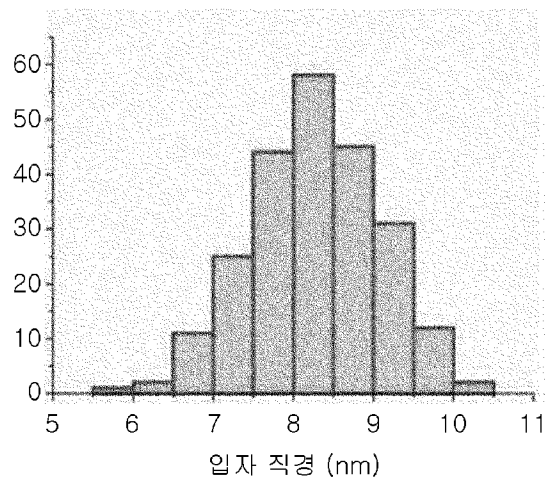
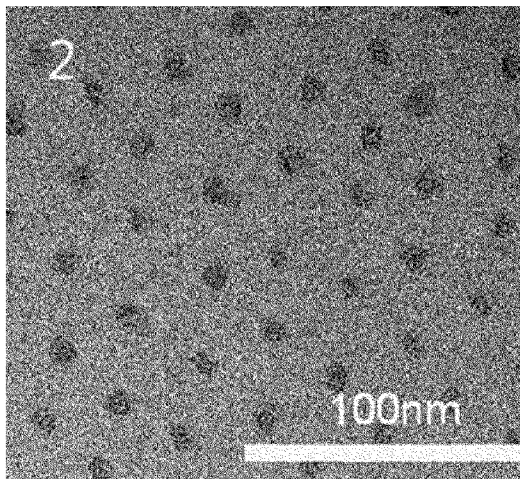
[Fig. 38]



[Fig. 39]



[Fig. 40]



[Fig. 41]

