(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08K 9/04

(11) 공개번호 특2003-0077592
(43) 공개일자 2003년10월01일

(21) 출원번호 10-2003-7009913
(22) 출원일자 2003년07월26일
번역문 제출일자 2003년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/02054
(87) 국제공개번호 WO 2002/58928
(86) 국제출원출원일자 2002년01월23일
(87) 국제공개일자 2002년08월01일

(30) 우선권주장 60/265,169 2001년01월26일 미국(US)
09/818,141 2001년03월27일 미국(US)

(71) 출원인 네오포토닉스 코포레이션
미국 캘리포니아 94538 프리몬트 49040 밀몬트 드라이브

(72) 발명자 감베노부유키
미국캘리포니아주94025먼로파크허버트스트리트840

블럼이갈도
미국캘리포니아주95129새너제이린브룩웨이1192

찰로너-길벤자민
미국캘리포니아주95112새너제이사우쓰식스틴스스트리트79

키루볼루시브쿠마
미국캘리포니아주94089써니베일아파트먼트90와일드우드애비뉴1235

쿠마수지트
미국캘리포니아주94560뉴워크포트레로드라이브39696

맥퀸데이비드브렌트
미국캘리포니아주94019하프문베이크릭사이드드라이브93

(74) 대리인 김성기

심사청구 : 없음

(54) 중합체-무기 입자 복합재

요약

본 발명은 복합재의 성분간의 화학 결합을 포함하는 무기 입자/중합체 복합재에 관한 것이다. 본 발명의 한 구체예에서는, 복합재 조성물이 무기 입자에 화학 결합된 측쇄를 갖는 중합체를 포함한다. 또한, 복합재 조성물은 화학 결합된 무기 입자 및 규칙 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 복합재로부터 각종의 전기, 광학 및 전기광학 장치를 형성할 수 있다.

명세서

관련 출원의 참조

본 출원은 본 명세서에서 참고로 인용하는 '중합체-무기 입자 복합재'의 명칭으로 2001년 1월 26일자로 출원된 미국 가명세서 출원 제60/265,169호를 우선권 주장으로 청구한다.

발명의 배경

본 발명은 무기 입자 및 중합체를 혼합한 복합재에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 기타의 화합물, 특히 중합체에 화학 결합시키기 위하여 작용화된 무기 입자에 관한 것이다.

각종 분야에서의 진보는 다수 유형의 신소재에 대한 수요를 창출하여 왔었다. 특히, 각종의 화합물 분말은 다수의 각종 처리에 사용될 수 있다. 특히, 무기 분말은 평면 패널 디스플레이, 전자 회로 및 광학 및 전자광학 소재와 같은 전자 장치의 제조에 사용될 수 있다.

마찬가지로, 기술의 진보는 공정 변수에 대한 엄격한 허용 오차를 갖는 개선된 소재 처리 공정에 대한 수요를 증대시켜 왔었다. 소형화 추세가 한층더 가속될 수록, 소재 변수는 더욱 엄격한 허용 오차 범위내에 포함되어야만 한다. 현행 집적 회로 기법은 이미 공정 차원에 대한 허용 오차를 서브미크론 단위까지 요구하고 있 다. 자기 조립법이 개발되어 소재의 초박막의 도포를 위한 추가의 선택을 제공하여 왔다. 그러나, 자기 조립법은 일반적으로 특정의 접근법에 의하여 부착될 수 있는 소재의 유형에 대하여서 제한되어 있다.

기계, 전기 및 광학 부품의 통합 장치로의 통합 내지 융합은 소재 처리에 대한 추가의 수요를 창출하였다. 그리하여, 특정의 기능을 수행하기 위하여 기판에 도포되는 특정의 조성물의 형성에 대한 관심이 지대하게 되었다. 이러한 소재로부터 고 품질의 광학 코팅을 지니는 광학 장치를 형성하기 위하여서는 코팅이 매우 균일하게 이루어져야만 한다.

복합재 소재는 개선된 소재를 얻기 위하여 각종의 소재의 바람직한 성질을 통합하는데 사용될 수 있다. 또는, 기타 소재의 바람직한 성질을 지니는 한, 소재와 결합되는 개선되거나 또는 보다 융통성이 큰 처리력을 포착하여야만 복합재 소재가 형성될 수 있다. 그래서, 복합재 소재의 경우, 복합재의 또다른 성분에 의하여 가능한 처리력을 기초로 하여 광범위한 구조체에 한 소재의 바람직한 특성을 추가할 수 있다. 특정 적용예에서 유용할 복합재의 경우 구조적으로 안정하여야만 한다.

발명의 개요

본 발명의 제1의 구체예는 무기 입자에 화학 결합된 측쇄기를 갖는 중합체를 포함하는 복합재 조성물에 관한 것이다. 이러한 중합체는 광범위하게는 올리고머를 포함한다.

본 발명의 제2의 구체예는 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리포 스파젠, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 복소환 중합체, 폴리실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 공액 중합체, 방향족 중합체, 전도성 중합체 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 중합체에 다수의 작용기를 포함하는 결합을 통하여 화학적으로 결합된 무기 입자를 포함하는 복합재 조성물에 관한 것이다. 중합체는 일반적으로 링커 화합물과의 결합에 의하여 작용화되는 무기 입자와 화학 결합될 수 있는 작용성 측쇄기 및/또는 말단 부위를 지닌다.

또한, 본 발명은 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리우레탄, 복소환 중합체, 폴리실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 공액 중합체, 방향족 중합체, 전도성 중합체 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 중합체 및 화학적으로 결합된 무기 입자를 포함하는 복합재 조성물에 관한 것이다. 중합체는 중합체쇄의 말단 부위에서 무기 입자에 화학적으로 결합된다.

본 발명의 제3의 구체예는 금속을 포함하는 무기 입자에 화학적으로 결합된 중합체를 포함하는 복합재 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 아민기, 아미드기, 설피드기, 이설피드기, 알콕시기, 에스테르기, 산 무수물기를 포함하는 화학 결합을 통하여 화학 결합되는 금속/준금속 산화물 또는 금속/준금속 질화물 입자의 수집물에 관한 것이다. 이러한 결합은 중합체와 화학적으로 결합된다.

또한, 본 발명은 화학 결합된 무기 입자 및 별도의 중합체의 혼합물을 포함 하는 복합재 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 제4의 구체예는 표면 및, 표면상의 경계내에 편재된 복합재를 포함하는 구조체에 관한 것이다.

본 발명의 제5의 구체예는 화학 결합된 중합체 무기 입자 복합재를 형성하는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 중합체 단위의 측쇄 작용기를 무기 입자에 결합된 링커 화합물의 작용기에 결합시키는 것을 포함한다.

본 발명의 제6의 구체예는 복합재를 포함하는 광학 장치에 관한 것이다. 복합재는 중합체 및, 이러한 중합체에 화학 결합된 무기 입자를 포함한다.

본 발명의 제7의 구체예는 고형 지지체상에 장치를 형성하는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 복합재를 고형 지지체와 결합시키는 것을 포함한다. 복합재는 무기 입자와 화학적으로 결합된 중합체를 포함한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 중합체/무기 입자 복합재의 구체예의 개략도를 도시한다.

도 2는 가교도가 낮은 망상 구조를 갖는 중합체/무기 입자 복합재의 또다른 구체예의 개략도를 도시한다.

도 3은 복합재내에서 별모양 결합을 형성하기 위하여 다수의 링커에 결합된 무기 입자의 개략도를 도시한다.

도 4는 가교도가 높은 중합체/무기 입자 복합재의 또다른 구체예의 개략도를 도시한다.

도 5는 중합체쇄에 테터링된 (tethered) 입자를 포함하는 중합체/무기 입자 복합재의 구체예의 개략도를 도시한다.

도 6은 중합체/무기 입자 복합재의 부분 테터링된 구체예를 갖는 공중합체의 개략도를 도시한다.

도 7은 가교 테터링된 입자를 갖는 중합체/무기 입자 복합재의 구체예의 개략도를 도시한다.

도 8은 블록 공중합체의 하나의 블록을 포함하는 링커 화합물을 통하여 결합을 형성하는 무기 입자의 개략도를 도시한다.

도 9는 디블록 공중합체의 각종 블록에 결합을 형성하는 2 종의 무기 입자로 형성된 복합재의 개략도를 도시한다.

도 10은 통합 장치의 적어도 일부분이 중합체/무기 입자 복합재를 포함하는 통합 장치의 개략도를 도시한다.

도 11은 중합체/무기 입자 복합재를 포함하는 커플러의 개략도를 도시한다.

도 12는 전기장 효과 트랜지스터의 상면도를 도시한다.

도 13은 도 9의 전기장 효과 트랜지스터의 측면도를 도시한다.

도 14는 티탄 산화물의 제조에 사용되는 레이저 열분해 장치의 사시도를 도시한다.

도 15는 도 14의 레이저 열분해 장치의 횡단면 측면도를 도시한다.

도 16은 도 14의 선 16-16을 따라 취한 도 14의 레이저 열분해 장치의 단면도를 도시한다.

도 17은 3 종의 상이한 TiO_2 분말 샘플 각각의 3 개의 X선 회절도를 도시한다.

도 18은 용매 유전 상수에 대한 분산액을 형성하기 위한 상대적인 순위를 도시한다.

도 19는 에탄올 중의 TiO_2-1의 0.003 중량% 분산액의 파장에 대한 임의의 단위에서의 흡광 스펙트럼을 도시한다.

도 20은 에탄올 중의 TiO_2-2의 0.003 중량% 분산액의 파장에 대한 임의의 단위에서의 흡광 스펙트럼을 도시한다.

도 21은 에탄올 중의 TiO_2-3의 0.003 중량% 분산액의 파장에 대한 임의의 단위에서의 흡광 스펙트럼을 도시한다.

도 22는 에탄올 중의 시판되는 상품명의 TiO_2 의 0.003 중량% 분산액의 파장에 대한 임의의 단위에서의 흡광 스펙트럼을 도시한다.

도 23은 에탄올 중의 시판되는 제2의 상품명의 TiO_2 의 0.003 중량% 분산액의 파장에 대한 임의의 단위에서의 흡광 스펙트럼을 도시한다.

도 24는 폴리아크릴산 단독 및 2 가지 조성의 폴리(아크릴산) 티탄 산화물 복합재에 대한 퓨리에 변환 적외선 흡광 스펙트럼을 도시한다.

도 25는 3 종의 상이한 온도에서 처리한 폴리(아크릴산)-티탄 산화물 복합재에 대한 퓨리에 변환 적외선 흡광 스펙트럼을 도시한다.

도 26은 10 중량% 로딩의 실릴화 입자로 형성된 폴리(아크릴산)-TiO_2 의 일배율에서의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 27은 도 26의 복합재 샘플의 고배율 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 28은 10 중량% 로딩의 미처리 입자로 형성된 폴리(아크릴산)-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 29는 도 28의 복합재 샘플의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 30은 50 중량% 로딩의 실릴화 입자로 형성된 폴리(아크릴산)(2000 MW)-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 31은 도 30의 복합재 샘플의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 32는 50 중량% 로딩의 미처리 입자로 형성된 폴리(아크릴산)(2000 MW)-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 33은 도 32의 복합재 샘플의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 34는 10 중량% 로딩의 실릴화 입자로 형성된 폴리(아크릴산) (250,000 MW)-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 35는 도 34의 복합재 샘플의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도 시한다.

도 36은 10 중량% 로딩의 미처리 입자로 형성된 폴리(아크릴산) (250,000MW)-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 37은 도 36의 복합재 샘플의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 38은 50 중량% 로딩의 실릴화 입자로 형성된 폴리(아크릴산) (250,000MW)-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 39는 도 38의 복합재 샘플의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 40은 50 중량% 로딩의 미처리 입자로 형성된 폴리(아크릴산) (250,000 MW)-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 41은 도 40의 복합재 샘플의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 42는 2 개의 폴리(아크릴산) 샘플 및 2 개의 폴리(아크릴산)-TiO_2 복합재에 대한 차동 주사 열량계 측정치의 그래프를 도시한다.

도 43는 6-아미노-카프르산의 중합 반응로부터 얻은 폴리아미드 중합체 필름의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 44는 도 43의 필름의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 45는 50 중량% 로딩의 미처리 입자로 형성된 폴리아미드-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 46은 도 45의 복합재의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 47은 50 중량% 로딩의 실릴화 입자로 형성된 폴리아미드-TiO_2 복합재의 일배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 48은 도 47의 복합재의 고배율 확대의 주사 전자 현미경 사진을 도시한다.

도 49는 아디프산과 TiO_2 중합체로 형성된 2 종의 복합재에 대한 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼을 도시한다.

구체예의 상세한 설명

복합재 또는 하이브리드 소재는 특정의 구체예에서는 중합체가 무기 입자에 직접 결합하기도 하나, 일반적으로는 링커 화합물을 무기 나노입자 및 단량체/중합체 단위 모두와 화학 결합하여 형성된다. 이러한 링커 화합물을 사용함으로써 무기 입자가 잘 분산된 안정하고 균일한 중합체-무기 입자 복합재가 형성될 수 있다. 구체적으로는 입자가 그 자신에 결합되는 것이 용이하지 않은 기로 작용화되어 경질 응집물이 형성될 수 있다면 입자를 응집시키지 않더라도 높은 입자 로딩을 얻을 수 있게 된다. 복합재는 혼합된 성분의 상승 작용을 나타낼 수 있다. 이러한 조합에 의하면 구조적, 전자적 또는 광학적 잇점을 얻을 수가 있다.

복합재는 각종의 유용한 장치, 특히 광학 장치 및 광 결정의 형성을 위한 지지체상의 층으로서 형성될 수 있다. 마찬가지로, 복합재는 예를 들면 적절한 편재화 메카니즘으로 자동 조립됨으로써 특수 장치로 편재화될 수 있다. 또는 복합재는 예컨대 섬유와 같은 독립형(free standing) 구조체로 형성될 수 있다.

그리하여, 복합재는 무기 입자 및 단량체/중합체를 가교시키는 단량체/중합체 성분, 무기 입자 및 링커 화합물 등이 있다. 링커 화합물에 결합되는 단량체 단위의 경우, 중합체는 복합재의 형성과 함께 형성된다. 표기를 간략히 하기 위하여, 링커와 결합되고 복합재로 조립되는 단량체/중합체 단위는 몇몇의 경우에서는 단량체 또는 중합체, 예컨대 이량체, 삼량체 또는 거대 중합체 구조체가 될 수 있는 단위로 인식되기는 하지만, 일반적으로는 중합체로서 지칭될 것이다.

폴리실록산과 같은 유기 중합체 및 무기 중합체 모두를 비롯한 복합재에 혼입하기에 각종의 중합체가 적절하다. 중합체가 작용화된 무기 입자와 반응하기 이전에 형성될 경우, 중합체의 분자량은 생성된 복합재의 특성을 변형시키도록 선택될 수 있다. 중합체는 링커 화합물의 작용기와 공유 결합을 형성하는 적절한 작용기를 포함하도록 선택되거나 합성된다.

링커 화합물은 2 이상의 작용기를 포함한다. 링커의 하나의 작용기는 무기 입자에 화학 결합을 형성하기에 적절하다. 화학 결합은 광범위하게는 극성 결합을 지니거나 또는 지니지 않고도 특정의 공유 결합 특성을 갖는 결합을 포괄하는 의미로 간주하며, 이는 다양한 정도의 이온 결합과 함께 리간드-금속 결합의 특성을 지닐 수 있다. 작용기는 이하에서 추가로 기재한 바와 같이 무기 입자의 조성을 기준 으로 하여 선택된다. 링커의 또다른 작용기는 중합체와의 공유 결합에 적절하다. 공유 결합은 광범위하게는 σ 결합, π 결합, 기타의 비편재 공유 결합 및/또는 기타의 공유 결합형으로 공유 결합을 형성하는 것을 지칭하며, 이온 결합 성분 등과 함께 또는 이들 없이도 분극화된 결합을 형성할 수 있다. 적절한 링커의 예로는 작용화된 유기 분자 등이 있다.

특정의 구체예에서, 중합체는 중합체 망상 구조에 무기 입자를 혼입한다. 이는 링커 화합물의 작용기를 중합체 분자의 말단기와 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 또는, 무기 입자는 작용화된 무기 입자가, 형성된 그 자체의 중합체 구조체로 직접 혼입되도록 중합 반응 공정 중에 존재할 수 있다. 또다른 구체예에서, 무기 입자는 링커 작용기가 중합체 측쇄 기상의 작용기와 반응함으로써 중합체상에서 그래프트된다. 이들 임의의 구체예에서, 표면 개질된/작용화된 무기 입자는, 충분한 링커 분자가 존재할 경우, 즉 에너지 장벽을 극복하고 중합체에 2 이상의 결합된 링커를 형성하기에 충분한 링커 분자가 존재할 경우 중합체를 가교시킬 수 있다. 일반적으로, 무기 입자는 입자와 연결된 많은 링커를 포함하게 된다. 그래서, 실제로 가교는 중합체-입자 배열, 분자 역학과 화학적 동력학과 조합된 2 개의 가교기의 통계적 상호작용, 중합체-입자 배열에 따라 달라지게 된다.

무기 입자는 다양한 로딩으로 복합재에 혼입될 수 있다. 입자 로딩이 낮은 복합재는 균일도가 높게 생성될 수 있다. 또한, 약 50 중량% 이하 또는 그보다 높은 무기 입자 로딩은 잘 분산된 입자를 사용하여 달성될 수 있다. 또한, 무기 입자에 결합된 링커 화합물의 함량은 중합체를 사용하여 얻은 가교도를 변형시키도록 조절될 수 있다.

무기 입자는 일반적으로 금속 또는 준금속 원소의 원소 형태 또는 화합물 형태를 포함한다. 특히 무기 입자의 예로는

원소 금속 또는 원소 준금속, 즉 비이온화된 원소, 금속/준금속 산화물, 금속/준금속 질화물, 금속/준금속 탄화물, 금속/준금속 설피드, 이의 조합물 등이 있다. 준금속은 금속과 비금속을 포함한 이들 사이에서 중간적인 화학적 성질을 나타내는 원소이다. 준금속 원소의 예로는 규소, 붕소, 비소, 안티몬 및 텔루륨 등이 있다. 바람직한 입자는 평균 직경이 약 500 ㎚ 미만이다. 적절한 나노입자는 예를 들면, 화염 합성, 연소 또는 졸 겔 접근법에 의하여 형성될 수 있다. 입자를 합성하기에 바람직한 방법으로는 레이저 열분해가 있는데, 이는 강력 집속된 소스로부터의 광이 반응을 유도하여 입자를 형성하게 된다. 레이저 열분해는 조성, 결정화도 및 입도에 있어서 매우 균일한 입자를 형성하는데 있어서 유용하다.

소정의 복합재를 형성하기 위하여, 무기 입자는 1 이상의 링커 분자로의 화학 결합에 의하여 이들의 표면에서 개질된다. 무기 입자에 대한 링커 조성물의 비는 무기 입자당 1 이상의 링커 분자인 것이 바람직하다. 링커 분자 표면은 무기 입자를 개질시키는데, 즉 무기 입자를 작용화시킨다. 링커 분자는 무기 입자에 결합되며, 이들은 중합체에 결합되기 이전에 무기 입자에 결합될 필요는 없다. 링커 분자는 우선 중합체에 결합된 후에만 입자에 결합될 수 있다. 또는, 링커 분자는 2 종에 동시에 결합될 수도 있다.

복합재를 합성하는데 바람직한 공정에서의 중요 절차는 액체 중에 무기 입자 를 분산시키는 것을 포함한다. 용매, pH, 이온 강도 및 기타의 첨가제는 입자의 분산을 개선시키기 위하여 선택될 수 있다. 입자의 보다 우수한 분산 및 분산액의 안정도는 생성된 복합재에서의 입자의 응집을 감소시키는데 일조하게 된다.

입자 분산액의 형성중에 또는 형성후, 분산액은 링커 분자 및/또는 중합체와 상호 작용하게 된다. 일반적으로 링커는 무기 입자 분산액 및/또는 중합체 분산액을 형성하는데 사용되는 액체 중에서 가용성이어서 링커는 용액으로부터 결합시 균질하게 용해된다. 혼합된 입자 분산액 및 중합체 분산액/용액에 대한 조건은 링커, 무기 입자 및 중합체간의 결합을 형성하는데 있어서 적절하여야만 한다. 무기 입자 및 중합체에 링커를 첨가하는 순서는 소정의 공정 효율을 얻도록 선택될 수 있다. 일단 복합재의 성분간의 결합을 완료하기 위하여 충분한 시간이 경과되면, 복합재는 추가로 처리될 수 있다.

일단 중합체-무기 입자 복합재가 형성되면, 이 복합재는 또다른 용매로 옮겨지거나 또는 용매로부터 꺼낼 수 있다. 복합재는 성형, 압출, 주조 또는, 각종 형태의 소재를 형성하기 위한 중합체 가공 기법을 사용하여 가공될 수 있다. 또한, 복합재는 복합재의 코팅을 형성하기 위하여 용제계 슬러리로부터 코팅되거나, 스핀 코팅될 수 있다. 코팅을 형성한 후, 임의의 용제를 제거할 수 있다. 코팅은 표준 마스크 기법을 사용하여 구조화될 수 있다. 또한, 자동 조립 기법은 후술하는 바와 같이 지지체상에 구조체를 형성하는 것을 돕기 위하여 복합재의 성분의 성질을 이용할 수 있다.

광범위한 무기 입자 및 중합체가 본 명세서에서 기재된 복합재에 혼입될 수 있기 때문에, 복합재는 광범위한 적용예에 적합하다. 특히, 복합재 소재는 광학 및 전자 분야에 사용될 수 있다. 예를 들면, 무기 입자의 굴절율이 높을 경우 각종의 광학 장치 또는 광학 코팅은 광범위하고 제어 가능한 굴절율 값으로 형성될 수있다. 예를 들면, 복합재는 광섬유상에 고굴절율의 코팅을 형성하기 위하여 사용될 수 있다. 고 굴절율의 소재는 광 전도를 제어하는데 바람직하다. 복합재의 굴절율은 입자 로딩을 조절함으로써 제어될 수 있다.

무기 입자 및 중합체의 기타의 복합재는 특정의 적용예에 대하여 제안되어 왔다. 예를 들면, 본 명세서에서 참고로 인용하는 Dallmann et al.의 미국 특허 제5,698,309호 (발명의 명칭: '공유 결합된 산화물 입자를 포함하는 폴리에스테르로 제조된 성형체')에는 산화물 입자를 포함하는 폴리에스테르 중합체를 포함한 성형품이 개시되어 있다. 유사하게, 본 명세서에서 참고로 인용하는 Kinkel et al.의 미국 특허 제5,494,949호 (발명의 명칭: '표면 개질된 산화물 입자 및 중합체 소재에서의 충전제 및 개질제로서의 용도')에는 폴리에스테르-산화물 입자 복합재가 개시되어 있다. 또한, 본 명세서에서 참고로 인용하는 Khan et al.의 미국 특허 제5,965,299호 (발명의 명칭: '개질된 발연 실리카를 포함하는 복합재 전해질')에는 고형 리튬 전해질이 비닐 중합체 및 규소 산화물 입자의 복합재를 포함하는 것으로 개시되어 있다. 이들 특허 문헌에 기재된 중합체, 무기 입자, 복합재 구조체의 유형 및/또는 결합의 유형은 본 명세서의 각종 구체예에 기재된 해당 복합재 및 이의 성분과는 상이한 것이다. 또한, 중합체/무기 입자 복합재에 관한 각종의 적용예 및 가공법이 개시되어 있다.

중합체 및 무기 입자 복합재

본 명세서에 기재된 중합체-무기 입자 복합재는 중합체에, 바람직하게는 링커 화합물을 통하여 결합된 무기 입자를 포함한다. 링커 화합물은 무기 입자 및 중합체에 모두 화학 결합되어 있는 다가작용성 화합물, 예를 들면 이가작용성 화합물이다. 중합체 및 링커간의 화학 결합은 일반적으로 공유 결합이다. 링커 및 무기 입자 표면간의 화학 결합은 일반적으로 작용성기와 금속 원자간의 결합을 포함하며, 이는 무기 조성물중의 기타의 원자가 개입할 가능성이 있다.

중합체와 무기 입자 모두에 링커를 결합시킨 후, 링커 화합물을 중합체에 결합시킨 작용기, 링커 화합물을 무기 입자에 결합시킨 제2의 작용기를 비롯한 결합이 형성된다. 생성된 작용기는 초기 링커 작용기를 수반하는 반응의 반응 산물이다. 그래서, 링커의 초기 존재는 중합체와 무기 입자간의 결합에서의 다수의 작용기의 존재에 의하여 생성된 복

합재에서 확인할 수 있다. 초기 링커 화합물의 작용기 특성은 생성된 작용기의 특성을 기초로 하여 최종 복합재를 특징적으로 식별할 수 있거나 또는 식별할 수 없다. 다수의 링커 분자가 개입되는 경우, 링커가 2 보다 많은 작용기를 포함하는 경우 또는, 중합체 측쇄가 초기에 1보다 많은 작용기를 포함하는 경우 결합에서 2 이상의 작용기가 존재할 수 있다.

무기 입자는 링커 화합물을 통하여 중합체 구조체에 결합될 수 있거나 또는, 입자는 중합체 측쇄기에 그래프트될 수 있다. 결합된 무기 입자는 대부분의 구체예에서 중합체를 가교시킬 수 있다. 보다 구체적으로는 대부분의 구체예에서, 다수의 중합체기로 단일 무기 입자를 별모양 가교시키는 것을 포함한다. 복합재의 구조체 는 링커의 밀도, 링커의 길이, 커플링 반응의 화학적 반응도, 중합체상에서의 반응기의 밀도 뿐 아니라, 입자의 로딩 및 중합체(즉, 단량체/중합체 단위)의 분자량에 의하여 제어될 수 있다. 또다른 구체예에서, 중합체는 말단 부위에서 또는 측쇄기에서 무기 입자와 직접 결합하는 작용기를 포함한다. 또다른 구체예에서, 중합체는 무기 입자에 결합시키기 위하여 적절한 링커 작용기에 필적하는 작용기를 포함한다.

복합재는 복합재 구조체를 통하여 잘 분산된 안정한 통합 무기 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 방법으로, 복합재내에서 입자가 많이 응고되지 않고서도 높은 로딩의 무기 입자를 얻을 수 있다. 안정한 복합재는 약 50 중량% 초과의 로딩으로 생성될 수 있으며, 이는 80 중량% 초과가 될 수 있다. 당업자라면 소정 수치 이하의 입자 로딩이 본 명세서의 개시 내용에 포함되며, 다양한 로딩에 대하여 적절한 확정 범위값이 된다는 것을 숙지할 것이다. 낮은 로딩, 예컨대 1 또는 2% 이하도 특정의 적용예에 바람직할 것이다.

고 굴절율의 소재를 형성하기 위하여서는 높은 입자 로딩을 사용하는 것이 일반적이다. 복합재의 굴절율은 무기 입자와 중합체의 굴절율의 부피비에 의하여 대략적으로 1차 조합이 될 것으로 예상된다. 나노입자를 사용할 경우, 거대 무기 입자에 비하여 더 높은 투광도 및 감소된 광산란을 갖는 광학 소재에 대하여 잇점을 지니며, 특히 파장이 약 0.8 미크론 내지 약 5.0 미크론인 전자기 스펙트럼의 적외선 부분에서의 산란을 저하시키는데 있어서 효과적이다.

각종의 구조체는 화학 결합된 중합체/무기 입자 복합재를 형성하는 기본적인 개념을 기초로 하여 형성될 수 있다. 그리하여 얻은 구조체는 일반적으로 중합체/단량체, 링커 및 무기 입자의 상대적 함량 뿐 아니라, 합성 공정 자체에 따라 달라지게 된다. 링커는 커플링제 또는 가교제로서 구별될 수 있다. 제1복합재 구조체는 도 1에 도시되어 있다. 복합재(100)는 무기 입자 (102), 중합체 분자 (104) 및 링커 (106)를 포함한다. 이러한 구체예에서, 무기 입자는 대략적으로 입자당 하나의 결합을 포함하는데, 이는 중합체 분자의 말단에 결합된다. 실제로는 입자에 결합하는 중합체의 소정 레벨을 얻기 위하여 다수의 링커가 각각의 입자에 결합하기는 하나, 이러한 구체예는 이와 같은 원리를 단순히 도시하기 위한 것이다. 부분간의 화학 결합/공유 결합 (108)은 점으로 도시하였다.

도 1에 도시한 구조체에서, 일반적으로 중합체쇄에 결합되지 않거나 또는 1 이상의 중합체쇄에 결합하는 무기 입자가 적어도 낮은 비율로 존재하기는 하나, 각각의 무기 입자는 대략적으로 하나의 중합체쇄에 결합된다. 무기 입자 1 개당 평균 1 개의 링커가 존재한다 할지라도, 도 1의 구조체는 형성되지 않을 수도 있다. 무기 입자에 링커를 조합하는 동안의 조건에 따라서, 특정의 무기 입자가 2 이상의 링커에 결합될 수 있으며, 기타의 무기 입자는 임의의 링커에 결합되지 않을 수도 있다.

또한, 상대적 함량의 중합체 및 표면 개질된 입자는 중합체 분자가 무기 분자 및 링커와 양말단에서 또는 단일 말단에서만 결합하는지에 영향을 미친다. 예를 들면, 중합체가 당량/몰이 상당히 높게 존재하는 경우, 대부분의 중합체 분자는 1 이하의 결합된 무기 입자를 포함할 것이다. 그러나, 혼합량 및 기타의 공정 변수는 최종 구조체에 영향을 미칠 수 있다.

일반적으로, 다수의 가교 분자는 각각의 무기 입자에 결합된다. 적정 부분의 링커가 중합체에 결합되며, 결합된 링커를 포함하는 무기 입자는 중합체를 가교시킨다. 예를 들면, 가교된 무기 입자를 포함하는 구조체는 도 2에 도시되어 있다. 이러한 구체예에서, 복합재 (110)는 다수의 링커 (106)에 결합된 다수의 무기 입자 (102)를 포함한다. 링커 개질된 무기 입자는 중합체 분자 (104)를 가교시키는 기능을 한다. 성분 라벨의 대표적인 세트가 도시되어 있다. 생략 부호를 사용하여 계속적인 가교 구조를 나타내었다.

도 1의 구조체 및 도 2의 구조체간의 주된 차이점은 가교의 상대적인 양을 포함한다. 도 1의 구조체는 무기 입자당 약 1 개의 링커 분자를 지니는 반면, 도 2는 무기 입자당 1 보다 많은 링커를 포함한다. 전술한 바와 같이, 무기 입자 1 개당 대략 1 개의 링커를 포함할지라도, 많은 입자가 1 보다 많은 링커 분자에 결합되고 다른 입자는 링커에 결합되지 않는 조건하에서 입자의 표면 개질이 수행될 경우, 표면 개질된 무기 입자는 중합체를 가교시킬 수 있다. 도 2에 도시한 바와 같이 가교된 중합체의 상세한 구조는 링커, 무기 입자 및 중합체 분자 뿐 아니라, 링커의 크기, 링커의 화학적 반응도 및 공정 조건에 따라 달라지게 된다. 링커는 2 보다 많은 작용기를 포함할 수 있어서 링커는 복합재를 가교시킬 수 있다.

바람직한 구체예에서, 링커는 입자의 표면상의 단층의 적어도 상당 부분을 형성하도록 적용된다. 특히, 약 20% 이상

의 단층이 물품에 적용되는 것이 바람직하고, 일반적으로는 약 40% 이상의 단층이 적용된다. 단층은 입자의 표면적 측정치를 기준으로 하여 연산되며, 링커의 분자 반경의 이론치는 원자 반경의 승인치를 기준으로 하여 산정한다. 링커 도포율이 높으며, 링커는 중합체를 사용하여 가교도가 높게 가교된 구조체를 형성하게 될 것이다. 각각의 무기 입자는 별모양 가교 구조체를 형성한다. 이는 도 3에 도시되어 있는데, 여기서 무기 입자(102)는 다수의 링커 (106)에 결합되며, 다시 중합체(104)에 결합된다. 높은 가교도로 가교된 구조체는 무기 입자에서 별모양 결합 주위에 생성된다. 이러한 구조체는 입자 표면으로부터 개시된 중합체 성장 또는 낮은 입자 농도와 관련된 것으로 예상된다.

또다른 복합재 구조체(112)가 도 4에 도시되어 있는데, 여기서는 중합 반응이 표면 개질된 무기 입자의 존재하에서 수행된다. 입자는 중합체 구조체의 일체형 부분이 된다. 다수의 상이한 단량체 단위를 사용할 수 있으며, 그리하여 공중합체가 형성된다. 순차 중합 반응을 형성하는 적절히 선택된 중합 조건 및/또는 작용기를 사용하여 블록 공중합체를 형성할 수 있다. 블록 공중합체 구조체는 후술할 것이다. 도 4의 구체예에서, 무기 입자(102)와 링커 (106)에 대한 단량체(114)의 상대적 함량은 정확한 구조체를 결정한다. 도 4에 도시한 바와 같이, 단량체(114)는 기타의 단량체(114) 또는 링커(106)에 결합된다. 또다른 구체예에서, 단량체는 기타의 단량체가 아니라 단지 링커 분자에 결합되는 작용기를 포함할 수 있다. 이러한 또다른 구조체의 경우, 표면 개질된 무기 입자는, 무기 입자와 링커가 중합체내에서 반복 단위로서 기능하는 중합체 구조체를 형성하는데 있어서 중요한 역할을 한다.

도 4의 복합재 (112)에서의 가교도는 무기 입자와 단량체에 비하여 링커의 상대량에 따라 달라진다. 또한, 단량체는 3 이상의 공유 결합을 형성할 수 있는 능력에 의하여 이들 사이에서 가교될 수 있는 능력을 포함할 수 있다. 그래서, 각종의 구조체가 형성될 수 있다. 도 4에서, 라벨 수의 대표적인 샘플을 간략히 도시하였으며, 생략 표시를 사용하여 추가의 구조체를 나타내었다.

그래프트된 무기 입자를 갖는 복합재의 구체예는 도 5에 도시되어 있다. 복합재(140)는 측쇄 작용기(146)를 갖는 단량체(144)를 포함하는 중합체(142)를 포함한다. 측쇄(146)는 무기 입자(102)에 화학 결합되는 링커(106)에 공유 결합된다. 물론, 충분량의 표면 개질된 무기 입자를 사용할 수 있는 경우 또는 폴리아크릴산과 같이 측쇄기의 빈도가 높은 경우, 모든 측쇄기(146)는 무기 입자(102)에 결합된 링커(106)에 결합되지 않을 수도 있다.

또다른 구체예가 도 6에 도시되어 있다. 도 6의 구체예에서, 복합재(160)는 측쇄 작용기(166)를 갖는 단량체(164) 및, 측쇄 작용기를 갖지 않는 단량체(168)를 포함하는 공중합체(162)를 포함한다. 무기 입자와의 그래프팅 정도는 단량체의 총 갯수에 대한 측쇄 작용기를 갖는 단량체의 상대량에 의하여 제어될 수 있다.

링커 분자의 함량이 증가할 경우, 그래프팅된 무기 입자는 중합체쇄간의 가교를 형성할 수 있다. 도 7을 살펴보면, 복합재(180)는 측쇄 작용기(186)를 갖는 단량체(184) 및, 측쇄 작용기를 갖지 않는 단량체(188)를 포함하는 중합체 분자(182)를 포함한다. 링커(106)를 갖는 무기 입자(102)는 2 개의 측쇄 작용화기의 사이에서 가교될 수 있다. 가교도는 모든 성분의 상대량에 따라 달라진다.

도 1 내지 도 7의 구조체 모두에서는 블록 공중합체를 형성할 능력이 존재하 고 있다. 예를 들면, 링커에 결합하는 중합체쇄는 그 자체가 블록 공중합체가 될 수 있다. 그래서, 생성된 구조체는 무기 입자로 테터링된 블록 공중합체이다. 하나의 형태에서, 링커에 결합된 무기 입자는 도 3의 별모양 결합을 갖는 블록 공중합체를 가교시킬 수 있다. 이러한 블록 공중합체는 도 8에 도시되어 있다. 무기 입자(200)는 링커(202)에 결합된다. 링커(202)는 블록(206, 208)을 갖는 블록 공중합체(204)에 결합된다.

도 8에 도시된 바와 같이, 무기 입자는 공중합체의 측쇄기를 통하여 중합체에 결합됨으로써 복합재를 가교시키게 된다. 일반적으로, 무기 입자는 중합체의 하나의 블록 또는 양블록의 측쇄에 결합될 수 있다. 도 8에 도시한 바와 같이, 무기 중합체는 공중합체(204)의 블록(206)에만 그래프팅된다.

또다른 기타의 구체예에서, 각각의 블록은 상이한 유형의 개질된 무기 입자에 결합될 수 있다. 예를 들면, 한 유형의 무기 입자는 하나의 링커 분자에 결합될 수 있으며, 제2유형의 무기 입자는 제2유형의 링커에 결합된다. 하나의 링커는 블록 공중합체의 하나의 블록과 결합하기에 적절한 작용기를 지니며, 제2링커는 블록 공중합체의 다른 블록과 결합하는 적절한 작용기를 갖는다.

이러한 공중합체는 도 9에 도시한다. 복합재는 제1유형의 무기 입자(220) 및 제2유형의 무기 입자(222)를 포함한다. 상이한 유형의 입자는 조성, 결정 구조 및/또는 물리적 특성이 상이할 수 있다. 무기 입자(220)는 제1링커(224)에 결합되며, 무기 입자(222)는 제2링커(226)에 결합된다. 링커(224)는 블록 공중합체(230)의 제1블록(228)에 결합되며, 링커(226)는 블록 공중합체(230)의 제2블록(232)에 결합 된다.

상이한 블록의 화학 조성을 하전, 극성도, 소수성 등에 따라서 화학적으로 상이하도록 선택할 경우, 블록은 용액 중에서 분리되는 경향을 띨 수 있다. 이러한 분리는 자동 조직화의 형태가 된다. 자동 조직화 특성은 자동 조립을 수행하는데 이용될 수 있다.

각종 구체예간의 특성의 차이는 화학 부분의 세부사항, 성분의 상대적인 함량 및 복합재의 구조에 따라 다르게 된다. 복합재의 대표적인 구체예는 기재되어 있다. 다양한 특징을 혼입한 복합재 구조체에서의 기타의 변형은 기재된 각종의 복합재 구조체의 특징을 합하고 및/또는 변형시킴으로써 구조될 수 있을 것이다. 정확한 복합재 구조체는 중합체와 링커의 특성, 성분의 상대적인 함량 및 공정 조건에 따라 달라지게 된다.

무기 입자는 생성된 복합재 소재에 요구되는 성질을 산출하도록 선택된다. 무기 입자는 예를 들어 광학 특성, 전도도, 전자/자기 특성, 열 특성, 예컨대 열팽창, 발광 또는 촉매 활성을 기초로 하여 선택될 수 있다. 적절한 무기 입자의 예로는 금속/준금속 입자, 금속/준금속 산화물, 금속/준금속 질화물, 금속/준금속 탄화물, 금속/준금속 설피드, 금속/준금속 인산염 및 이의 혼합물 등이 있다. 바람직한 무기 입자를 합성하기 위한 바람직한 접근법 및 특성에 대한 사항은 하기에서 제시될 것이다.

적절한 중합체의 예로는 유기 중합체, 규소계 중합체 및 기타의 무기 중합체 등이 있다. 다수의 상이한 유형의 중합체는 이들이 링커에 결합될 수 있는 말단기 및/또는 바람직하게는 측쇄기를 지니는 한 적절하다. 적절한 유기 중합체는 예를 들면, 폴리아미드 (나일론), 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 복소환 중합체, 폴리에스테르 및 개질된 폴리올레핀 등이 있다. 나일론 중합체, 즉, 폴리아미드와 무기 나노입자로 형성된 복합재는 Nanonylon ™으로 지칭된다. 적절한 중합체의 예로는 중합체 주쇄내의 공액 중합체, 예컨대 폴리아세틸렌, 및 중합체 주쇄내의 방향족 중합체, 예컨대 폴리(p-페닐렌), 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리(페닐렌 설피드), 폴리피롤 및 공중합체 및 이의 유도체 등이 있다. 특정의 중합체는 작용성 측쇄기상의 링커에 결합될 수 있다. 중합체는 본래 소정의 작용기를 포함할 수 있거나, 소정의 작용기를 도입하기 위하여 화학적으로 개질시킬 수 있거나 또는, 소정의 작용기의 일부를 도입하기 위하여 단량체로 공중합 변형될 수 있다. 전도성 중합체는 특정의 적용예에 대하여 특히 유용할 수 있다. 폴리아세틸렌은 전자 수용체, 예컨대 할로겐 또는 전자 공여체, 예컨대 알칼리 금속으로 도핑시 전도체가 된다. 또한, 중합체의 혼합물이 사용될 수 있는데, 대부분의 구체예에서는 상기 중합체 중 하나가 중합체/단량체 조성물의 약 50 중량% 이상, 임의로 약 75 중량% 이상, 그리고 임의로 약 90 중량% 이상으로 존재하기도 한다. 유사하게, 특정의 복합재는 복합재에 결합되는 단일 중합체/단량체 조성물만을 포함한다. 가교된 구조체내에서, 탄화수소쇄가 쇄내에서 약 50개 이상의 탄소-탄소 결합을 또는 반복 측쇄기를 갖지 않을 경우 이를 중합체로 간주하지 않는 탄화수소쇄를 제외하고, 중합체는 쇄를 따라 3 이상의 반복 단위로 구별될 수 있다.

바람직한 규소계 중합체의 예로는 폴리실란 및 폴리실록산 (실리콘) 중합체, 예컨대 폴리(디메틸실록산) (PDMS) 등이 있다. 폴리실록산은 특히 그래프트된 무기 입자로 복합재를 형성하기에 특히 적절하다. 이들 그래프팅된 복합재를 형성하기 위하여, 폴리실록산은 아미노 및/또는 카르복실산기로 개질될 수 있다. 폴리실록산은 가시광선 및 자외선에 대하여 투광성을 지니며 높은 열 안정성, 내산화 분해성 및 이의 소수성으로 인하여 바람직한 중합체가 된다. 기타의 무기 중합체의 예로는 포스파젠 중합체 (포스포니트릴 중합체) 등이 있다.

폴리아미드는 미반응 카르복실산기 또는 아민기가 링커 화합물에 중합체를 공유 결합시키는데 사용될 수 있기 때문에 바람직하다. 각종 폴리아미드는 시판되고 있으며, 기계적 특성이 바람직한데, 이의 예로는 Nylon 6가 있다. 폴리이미드는 구조적 및 열적 특성이 우수하기 때문에 중요하다. 특히, 특정의 폴리아미드는 열 안정성이 매우 높다. 특정의 불소화 폴리이미드는 저온 처리를 위한 자외선광하에서 경화성을 갖는다. 또한, 특정의 폴리이미드는 적외선광에 대하여 적어도 부분적으로 투광성을 갖는다. 또한, 폴리이미드는 액정 특성을 지닐 수 있다. 폴리이미드는 링커의 다수의 작용기에 직접 결합하거나 또는 측쇄 작용기를 통하여 결합될 수 있다.

비닐 중합체는 시판되는 다수의 각종 비닐 중합체로 인하여 소정의 측쇄기 성질을 선택하는 것과 관련하여 비용이 저렴하고 가요성이 있기 때문에 중요하다. 비닐 중합체는 라디칼 개시 반응에 의하여 합성될 수 있다. 아크릴 중합체는 투광성 및 측쇄 작용기로 인하여 매우 중요하다. 또한, 아크릴 중합체는 블록 공중합체로 공중합될 수 있는데, 이는 유기화 나노단위의 구조체를 형성하는데 사용될 수 있다.

링커는 무기 입자에 결합되는 1 이상의 작용기와, 중합체에 결합되는 1 이상의 작용기를 포함하는 다가작용성 분자이다. 작용기는 링커 분자내에 위치하여 무기 입자 및 중합체 모두로의 결합을 입체 방해하지 않도록 하는 것이 바람직하다. 그래서, 링커는 착체 형성을 야기하는 결합 능력을 제공한다. 바람직한 구체예에서, 무기 입자와 결합하고자 하는 작용기는 중합체에 결합되는 작용기와 화학적으로 그리고 작용적으로 구별되어 링커는 복합체를 형성하지 않고 함께 중합체 또는 무기 입자를 가교만시키지 않도록 한다. 링커는 2 이상의 작용기를 포함하여 복합재내에서 화학적 가교를 형성할 수 있다. 또한, 링커는 가능한한 많이 링커의 자기 축합 반응을 감소시키는 방식으로 처리되어야 한다. 이는 특히 멀티-알콕시 또는 멀티-클로로실란의 경우에 중축합되어 올리고머 또는 수지형 가교제를 형성할 수 있는 것과 관련되어 있다.

작용기를 지지하는 링커의 프레임은 실릴 및/또는 실록시 부분을 포함할 수 있기는 하나, 이러한 프레임은 일반적으로 유기 화합물이 된다. 유기 링커 프레임은 예를 들면 직쇄 또는 분지쇄 탄소쇄, 고리형 탄소 부분, 포화 탄소 부분, 불포화 탄소 부분, 방향족 탄소 단위, 할로겐화 탄소기 및 이의 조합물을 비롯한 임의의 적절한 유기 부분을 포함할 수 있다. 링커의 구조는 복합재의 바람직한 특성을 산출하도록 선택할 수 있다. 예를 들면, 링커의 크기는 복합재의 주기

성 및 자동 조직화 특성에 영향을 미칠 수 있는 제어 변수가 된다.

중합체와 결합하기에 적절한 작용기는 중합체의 작용기에 따라 달라진다. 일반적으로, 중합체 및 링커의 작용기는 공지의 결합 특성을 기초로 하여 적절히 선택될 수 있다. 예를 들면, 카르복실산기는 티올, 아민 (1차 아민 및 2차 아민) 및 알코올기에 공유 결합된다. 특정의 예로서, 나일론은 링커에 공유 결합을 형성하는 것이 적절한 미반응 카르복실산기, 아민기 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 또한, 아크릴 중합체에 결합시키기 위하여, 일부의 중합체는 아크릴산 또는 이의 유도체로부터 형성되어 아크릴산의 카르복실산이 링커의 아민 (1차 아민 및 2차 아민), 알코올 또는 티올과 결합을 형성할 수 있도록 한다. 링커의 작용기는 특정 조성을 갖는 입자에만 및/또는 특정의 작용기를 갖는 중합체에만 선택적 결합을 제공할 수 있다. 링커에 적절한 기타의 작용기의 예로는 할로겐, 실릴기 (-$SiR_{3-x}H_x$), 이소시아네이트, 시아네이트, 티오시아네이트, 에폭시, 비닐 실릴, 실릴 수소화물, 실릴 할로겐, 모노-, 디- 및 트리-할로오르가노실란, 포스포네이트, 유기금속 카르복실레이트, 비닐기, 알릴기 및 일반적으로 임의의 불포화 탄소기 (-R'-C=C-R') (여기서, R' 및 R'은 이러한 구조체내에서 결합되는 임의의 기를 지칭함) 등이 있다. 선택적 결합은 자동 조직화를 나타내는 복합재 구조체를 형성하는데 있어서 유용할 수 있다.

중합체 작용기와 링커 작용기의 반응시, 초기 작용기의 식별은 결합된 구조 체내의 생성된 생성물 작용기에 병합된다. 그리하여 중합체로부터 연장되는 결합이 형성된다. 중합체로부터 연장된 결합의 예로는 유기 부분, 실록시 부분, 설피드 부분, 설포네이트 부분, 포스포네이트 부분, 아민 부분, 카르보닐 부분, 히드록실 부분 또는 이의 조합물 등이 있다. 초기의 작용기의 식별은 생성된 작용기에 따라서 명백하거나 또는 명백하지 않을 수도 있다. 생성된 작용기는 일반적으로 예를 들면, 에스테르기, 아미드기, 산 무수물기, 에테르기, 설피드기, 이설피드기, 알콕시기, 히드로카르빌기, 우레탄기, 아민기, 유기실란기, 히드리도실란기, 실란기, 옥시실란기, 포스포네이트기, 설포네이트기 또는 이의 조합물 등이 될 수 있다.

링커 화합물이 사용될 때, 중합체가 링커에 결합되는 경우 하나의 생성된 작용기가 일반적으로 형성되며, 링커가 무기 입자에 결합되는 경우 제2의 생성된 작용기가 형성된다. 무기 입자에서, 작용기의 구별은 특정 원자가 입자 또는 작용기와 관련이 있느냐의 유무에 따라서 달라질 수 있다. 이는 명명법상의 문제이며, 당업자라면, 작용기에 원자를 특정하여 할당하는 것에 관한 우려 없이 생성된 구조체를 구별할 수 있다. 예를 들면, 카르복실산과 무기 입자가 결합하는 것은 입자의 비금속/준금속 원자와의 결합을 포함하는 기를 생성할 수 있으나, 옥소기는 일반적으로 입자의 조성과 무관하에 생성된 작용기에서 존재한다. 마지막으로, 결합은 금속/준금속 원자로 연장될 수 있다.

무기 입자에 결합시키기에 적절한 작용기는 무기 입자의 특성에 따라 달라진다. 본 명세서에서 참고로 인용하는 Kinkel et al.의 미국 특허 제5,494,949호 (발명의 명칭: '표면 개질된 산화물 입자 및 중합체 소재에서의 개질제 및 충전제로서 의 용도)에는 금속/준금속 산화물 입자에 결합시키기 위한 실릴화제의 사용이 개시되어 있다. 입자는 입자에 결합시키기 위한 알콕시 개질된 실란을 포함할 수 있다. 예를 들면, 금속/준금속 산화물 입자에 결합시키기에 바람직한 링커의 예로는 $R^1R^2R^3$-Si-R^4 가 있으며, 여기서, R^1, R^2, R^3 는 가수 분해가 가능하며, 입자와 결합될 수 있는 알콕시기이며, R^4 는 중합체에 결합하기에 적절한 기이다. 트리클로로실리케이트 (-$SiCl_3$) 작용기는 축합 반응에 의하여 금속 산화물 입자 표면에서 히드록실기와 반응할 수 있다.

일반적으로, 티올기는 금속 설피드 입자 및 특정의 금속 입자, 예컨대 금, 은, 카드뮴 및 아연에 결합하는데 사용될 수 있다. 카르복실기는 기타의 금속 입자, 예컨대 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 란탄 및 악티늄에 결합될 수 있다. 유사하게, 아민 및 수산화물기는 전이 금속 원자, 예컨대 철, 코발트, 팔라듐 및 백금 뿐 아니라, 금속 산화물 입자 및 금속 질화물 입자와 결합할 것으로 예상된다.

또한, 무기 입자와 결합하는 링커 작용기의 식별은 무기 입자와 결합하는 특성으로 인하여 개질될 수 있다. 무기 입자의 1 이상의 원자는 링커와 무기 입자 간의 결합을 형성하는데 관여하게 된다. 생성된 결합에서의 원자는 링커 화합물 또는 무기 입자로부터 유래하는 지는 모호할 수 있다, 어떠한 경우에서든, 생성된 생성물의 작용기는 링커 분자 및 무기 입자를 연결되도록 형성된다. 생성된 작용기는 예를 들면 링커를 중합체에 결합시킴으로써 생성된 전술한 작용기 중 하나가 될 수 있다. 무기 입자에서의 작용기는 최종적으로 1 이상의 금속/준금속 원자에 결합하 게 된다.

무기 입자

일반적으로, 임의의 적절한 무기 입자는 복합재를 형성하는데 사용할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 입자는 평균 직경이 약 1 미크론 이하이다. 바람직한 적용예의 경우, 입자의 조성은 복합재에 소정의 특성을 부여하도록 선택된다. 특히, 높은 입자 로딩을 갖는 복합재의 경우, 무기 입자는 복합재의 전체적인 특성에 크게 기여하게 된다. 그래서, 예를 들면 광학 소재의 형성시에, 중합체와 무기 입자 모두의 광학 특성이 중요할 수 있다. 복합재 소재의 굴절율은 대략 무기 입자와 중합체의 굴절율의 부피비를 기준으로 한 1차 조합이 된다.

입자는 레이저 열분해에 의하여 형성되는 것이 바람직한데, 이는 매우 균일한 성질을 갖는 각종의 서브미크론 입자를 형성하는데 사용할 수 있다. 작은 입자는 작은 구조체 및 평활한 표면을 형성하는 것과 관련하여 공정상의 잇점을 제

공할 수 있다. 또한, 작은 입자는 산란 손실을 줄이기 위하여 감소된 산란을 비롯한 바람직한 특성을 갖는다.

해당 입자의 수집물은 일반적으로 1차 입자의 평균 직경이 약 500 ㎚ 미만, 바람직하게는 약 2 ㎚ 약 100 ㎚, 또는 약 2 ㎚ 약 75 ㎚, 또는 약 2 ㎚ 약 50 ㎚이다. 당업자라면, 이러한 특정 범위내의 다른 범위도 본원 발명의 범위에 포함된다는 것을 인지할 것이다. 입자 직경은 투광 전자 현미경 사진으로 평가하였다. 입자는 원소/비이온 금속/준금속, 금속/준금속 산화물, 금속/준금속 질화물, 금속/준금속 설피드, 금속/준금속 탄화물 이의 조합물을 포함하는 것이 바람직하다.

1차 입자는 대략 구형의 거친 외관을 지닐 수 있거나 또는 이는 막대형, 판형 또는 기타의 비-구형 형태를 지닐 수 있다. 보다 세밀히 조사하면, 결정질 입자는 일반적으로 그 아래의 결정 격자에 해당하는 면을 지닌다. 무정형 입자는 일반적으로 구형 양상을 갖는다. 비대칭 입자의 직경 측정은 입자의 주축을 따른 길이 측정의 평균치를 기준으로 한다.

입자의 작은 입도로 인하여, 1차 입자는 이웃하는 입자간의 반데르 발스힘 및 기타의 전자기힘에 의하여 느슨한 응집물을 형성하는 경향이 있다. 이러한 응집물은 이하에 기재된 바와 같이 상당한 정도로 분산될 수 있다. 2차 또는 응집된 입도는, 입자의 초기 형성후 입자의 차후의 공정, 입자의 조성 및 구조에 따라 달라지게 된다. 바람직한 구체예에서, 2차 입자는 평균 직경이 약 2 ㎚ 약 400 ㎚, 바람직하게는 약 2 ㎚ 약 100 ㎚, 또는 약 2 ㎚ 약 50 ㎚가 된다. 당업자라면, 본원 발명의개시에 의하여 이들 특정 범위내의 기타의 범위도 포함된다는 것을 인지할 것이다.

느슨한 응집물로부터의 입자라하더라도, 1차 입자의 나노미터 단위는 입자의 투광 전자 현미경 사진에서 명백하게 관찰할 수 있을 것이다. 이러한 입자는 일반적으로 현미경 사진에서 관찰되는 바와 같은 나노미터 단위의 입자에 해당한다. 또한, 입자는 이의 작은 입도 및 소재 중량당 넓은 표면적으로 인한 독특한 특성을 나타낸다. 예를 들면, 산화바나듐 나노입자는 본 명세서에서 참고로 인용하는 Bi et al.의 미국 특허 제5,952,125호 (발명의 명칭: '전기활성 나노입자를 포함하는 배터리')에 기재된 바와 같이 리튬 배터리에서 에너지 밀도가 상당히 높은 것으로 나타날 수 있다.

1차 입자는 입도의 균일도가 높은 것이 바람직하다. 전술한 바와 같은 레이저 열분해는 일반적으로 입자 직경의 범위가 매우 좁은 입자를 생성한다. 또한, 적절히 온화한 조건하에서의 열 처리는 입자 직경의 매우 좁은 범위를 변경시키지 않게 된다. 레이저 열분해를 위한 반응물의 에어로졸 전달을 사용하면, 입자의 직경 분포는 반응 조건에 따라 매우 민감하게 변화하게 된다. 그럼에도 불구하고, 반응조건을 적절히 조절할 경우, 입자 직경의 매우 좁은 분포는 에어로졸 전달 시스템을 사용하여 얻을 수 있다. 투광 전자 현미경 사진의 조사로부터 결정된 바와 같이, 1차 입자는 일반적으로, 1차 입자의 약 95% 이상, 바람직하게는 99%가 평균 직경의 약 40%보다 크고, 그리고 평균 직경의 약 160% 미만인 직경을 갖도록 하는 입도 분포를 갖는다. 1차 입자는 1차 입자의 약 95% 이상, 바람직하게는 99%가 평균 직경의 약 60% 이상 그리고 평균 직경의 약 140% 미만인 직경을 갖도록 하는 직경 분포를 갖는 것이 바람직하다. 당업자라면, 이러한 특정 범위내의 다른 범위도 본원 발명의 범위에 포함된다는 것을 인지할 것이다.

또한, 바람직한 구체에에서, 평균 직경의 약 4 배, 바람직하게는 평균 직경의 3 배, 더욱 바람직하게는 평균 직경의 2 배보다 큰 평균 직경을 갖는 1차 입자가 존재하지 않는다. 즉, 입도 분포는 상당히 큰 입도를 갖는 소수의 입자를 나타내는 테일부는 갖지 않는다. 이는 작은 반응 구역 및 입자의 해당 신속한 반응 종결에서 비롯된 것이다. 입도 분포의 테일에서의 유효 확정 범위는 106에서의 약 1 미만의 입자가 평균 직경보다 큰 특정의 확정 범위치보다 큰 직경을 갖는다는 것을 나타낸다. 입자 균일도가 높은 것은 각종의 적용예에 이용될 수 있다.

또한, 나노입자는 매우 높은 순도를 갖는 것이 바람직하다. 레이저 열분해에 의하여 생성된 나노입자는 레이저 열분해 반응 및 적절한 경우 결정 형성 공정이 입자로부터 오염물을 배제시키는 경향이 있기 때문에 반응물보다 순도가 높을 것으로 예상된다. 또한, 레이저 열분해에 의하여 생성된 결정질 나노입자는 결정화도가 높다. 유사하게, 열 처리에 의하여 생성된 결정질 나노입자는 결정화도가 높다. 입자의 표면상의 불순물은 높은 결정질 순도 뿐 아니라, 높은 순도를 모두 달성하기 위하여 입자를 가열하여 제거할 수 있다.

레이저 열분해는 평균 입자 직경의 좁은 분포를 갖는 광범위한 나노단위의 입자를 효과적으로 생성하는데 있어서 탁월한 방법이 된다. 특히, 레이저 열분해는 각종 무기 입자, 예컨대 원소 금속/준금속 입자, 금속/준금속 산화물 입자, 금속/준금속 탄화물 입자, 금속/준금속 질화물 입자 및 금속/준금속 설피드 입자를 생성하는데 사용될 수 있다.

대안으로, 서브미크론 입자는 본원에서 참고로 인용하는 Helble 등의 미국 특허 제5,447,708호 (발명의 명칭: '나노단위 세라믹 입자의 생성 장치')에 기술된 장치와 같은 불꽃 발생 장치를 사용하여 제조할 수 있다. 뿐만 아니라 서브미크론 입자는 본원에서 참고로 인용하는 Inoue 등의 미국 특허 제4,842,832호 (발명의 명칭: '금속 산화물의 초미세 구형 입자 및 이의 제조 방법')에 기술된 장치와 같은 열적 반응 챔버를 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 다양한 용액계 방법, 예컨대 졸 겔 기법을 이용하여 서브미크론 입자를 제조할 수 있다.

바람직한 무기 나노입자의 제조를 위한 레이저 열분해의 성공적인 적용의 기본 특징은 금속/반금속 전구체 화합물, 방사선 흡수제, 및 일반적으로 2차 반응물을 함유하는 반응물 스트림을 생성하는 것이다. 2차 반응물은 목적 생성물

에 요구되는 산소와 같은 원자원이거나, 또는 목적 생성물 형성을 유도하는 산화제 또는 환원제일 수 있다. 강한 빛으로 조사하면 전구체가 목적 생성물로 분해된다면 2차 반응물은 필요하지 않다. 유사하게, 금속/반금속 전구체 및/또는 2차 반응물이 적절한 빛 방사선을 흡수한다면 별도의 방사선 흡수제가 필요하지 않다. 반응물 스트림은 강한 광선, 일반적으로 레이저 빔에 의해 열분해된다. 반응물 스트림이 레이저 빔을 벗어남에 따라 입자들은 급속히 반응 종결된다.

레이저 빔 경로에 평행한 방향으로 상당히 연장되는 반응물 유입구를 이용하는, 레이저 열분해에 의해 상업적 양의 입자를 제조하기에 적합한 레이저 열분해 장치가 개발되었다. 이러한 고용량의 레이저 열분해 장치에 대해서는 본원에서 참고로 인용하는 미국 특허 제5,958,348호 (발명의 명칭: '화학 반응에 의한 입자의 유효한 제조')에 기술되어 있다. 레이저 열분해에 의한 입자의 상업적 제조용 에어로졸 전구체의 전달 방법은 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Gardner 등의 미국 특허 출원 번호 제09/188,670호 (발명의 명칭: '반응물 전달 장치')에 기술되어 있다.

레이저 열분해에 의해 제조된 나노입자는 입자의 성질, 예컨대 조성 및/또는 결정도를 변화시키기 위해 추가 가공 처리를 할 수 있다. 예를 들어 나노입자를 사용 전에 기체 대기 중에서 열 처리할 수 있다. 적당히 온화한 조건 하에서의 열 처 리는 초기 입자의 나노단위 크기 또는 좁은 입도 분포를 파괴하지 않고 입자의 특성을 변화시키는 데 효과적이다. 예를 들어 서브미크론 산화바나듐 입자의 열 처리에 대해서는 본원에서 참고로 인용하는 Bi 등의 미국 특허 제5,989,514호 (발명의 명칭: '열을 사용한 바나듐 산화물 입자의 처리')에 기술되어 있다.

상이한 여러 유형의 서브미크론 또는 나노단위 입자가 추가 열 처리를 하거나 하지 않고 레이저 열분해에 의해 제조되었다. 이들 입자들은 일반적으로 전술한 바와 같은 매우 좁은 입도 분포를 갖는다.

구체적으로, 산화바나듐 나노입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하는 Bi 등의 미국 특허 제6,106,798호 (발명의 명칭: '산화바나듐 나노입자')에 기술되어 있다. 유사하게, 은 바나듐 산화물 나노입자는 공계류중이며 공동 양도된, Horne 등의 미국 특허 출원 번호 09/246,076 (현재 미국 특허 제_,__,__호) 및 Reitz 등의 제09/311,506호 (상기 두 출원의 발명의 명칭: '금속 바나듐 산화물 입자')에 기술되어 있으며, 이들 출원은 본원에서 참고로 인용한다.

나노단위 산화망간 입자 역시 레이저 열분해에 의해 제조되었다. 이들 입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Kumar 등의 미국 특허 출원 번호 제09/188,770호 (발명의 명칭: '금속 산화물 입자')에 기술되어 있다. 이 출원에서는 MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4 및 Mn_5O_8 의 제조에 대해 개시한다.

또한, 후속 열 처리를 함께 이용하거나 이용하지 않고 레이저 열분해에 의해 리튬 망간 산화물 나노입자가 제조되었으며, 이에 대해서는 공계류중이며 공동 양 도된, Kumar 등의 미국 특허 출원 번호 제09/188,768호 (발명의 명칭: '복합 금속 산화물 입자') 및 Kumar 등의 제09/334,203호 (발명의 명칭: '3원 입자를 생성하기 위한 반응 방법') 및 Horne 등의 미국 특허 제6,136,287호 (발명의 명칭: 리튬 망간 산화물 및 배터리')에 기술되어 있으며, 상기 세 특허는 모두 본원에서 참고로 인용한다.

산화규소 나노입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Kumar 등의 미국 특허 출원 번호 제09/085,514호 (발명의 명칭: '실리콘 산화물 입자')에 기술되어 있다. 이 특허 출원은 무정형 SiO_2 의 제조에 대해 기술한다. 탄화규소 및 질화규소의 레이저 열분해에 의한 합성에 대해서는 1999년 11월 5일에 출원되어 공계류중이며 공동 양도된, Reitz 등의 미국 특허 출원 번호 제09/433,202호 (발명의 명칭: '입자 분산물')에 기술되어 있으며, 이 출원은 본원에서 참고로 인용한다.

산화티탄 나노입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Bi 등의 미국 특허 출원 번호 제09/123,255호 (발명의 명칭: ' '금속 (규소) 산화물/탄소 복합재')에 기술되어 있다. 구체적으로 이 출원은 예추석 및 금홍석 TiO_2 의 제조에 대해 기술한다. 산화알루미늄 나노입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Kumar 등의 미국 특허 출원 번호 제09/136,483호 (발명의 명칭: '알루미늄 산화물 입자')에 기술되어 있다. 구체적으로 이 출원은 γ-Al_2O_3 의 제조에 대해 개시하였다. 기체상 전달의 충분한 증 기압을 갖는 적절한 액체상 암모늄 전구체의 예로는 알루미늄 s-부톡시드 [$Al(OC_4H_9)_3$]가 있다. 또한, 다수의 적절한 고체상의 알루미늄 전구체 화합물, 예컨대 염화알루미늄 ($AlCl_3$), 알루미늄 에톡시드 ($Al(OC_2H_5)_3$) 및 알루미늄 이소프로폭시드 ($Al[OCH(CH_3)_2]_3$) 등을 이용할 수 있다.

또한 산화주석 나노입자를 레이저 열분해에 의해 제조하였는데, 이것에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Kumar 등의 미국 특허 출원 번호 제09/042,227호 (발명의 명칭: '주석 산화물 입자')에 기술되어 있다. 산화아연 나노입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Reitz 등의 미국 특허 출원 번호 제09/266,202호 (발명의 명칭: '아연 산화물 입자')에 기술되어 있다. 구체적으로 ZnO 나노입자의 제조에 대해서 기술되어 있다.

철 및 탄화철의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하는, Bi 등의 문헌 ['Nanocrystalline α-Fe, Fe_3C, and Fe

$_{7}$C $_{3}$ produced by CO $_{2}$ laser pyrolysis', *J. Mater. Res* . Vol. 8, No. 7, 1666-1674 (July 1993)]에 기술되어 있다. 산화철 나노 입자의 제조에 대해서는 Kambe 등의 미국 특허 제6,080,337호 (발명의 명칭: '철 산화물 입자')에 기술되어 있다. 은 금속 나노입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Reitz 등의 미국 특허 출원 번호 09/311,506 (발명의 명칭: '금속 바나듐 산화물 입자')에 기술되어 있다.

레이저 열분해에 의한 황화철(Fe $_{1-x}$ S) 나노입자의 제조에 대해서는 본원에서 참고로 인용하는 Bi 등의 문헌 [*Material Research Society Symposium Proceedings* , vol. 286, p. 161-166(1993)]에 기술되어 있다. 황화철의 레이저 열분해용 전구체는 철 펜타카르보닐 (Fe(CO) $_{5}$) 및 황화수소 (H $_{2}$ S)였다.

산화세륨 역시 레이저 열분해에 의해 제조할 수 있다. 에어로졸 전달에 적합한 전구체는, 예컨대 질산세륨 (Ce(NO $_{3}$) $_{3}$), 염화세륨 (CeCl $_{3}$) 및 옥살산세륨 (Ce $_{2}$ (C $_{2}$ O $_{4}$) $_{3}$)을 포함한다. 유사하게, 산화지르코늄도 레이저 열분해에 의해 제조할 수 있다. 에어로졸 전달에 적합한 지르코늄 전구체의 예로는 염화지르코닐 (ZrOCl $_{2}$) 및 지르코닐 니트레이트 (ZrO(NO $_{3}$) $_{2}$)를 포함한다.

규산알루미늄 및 티탄알루미늄의 3원 나노입자의 제조는, 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Reitz 등의 미국 특허 출원 번호 제09/311,506호 (발명의 명칭: '금속 바나듐 산화물 입자')에 기술된 은 바나듐 산화물 나노입자의 제조와 유사한 방법에 따라 레이저 열분해에 의해 제조할 수 있다. 규산알루미늄의 제조용으로 적합한 전구체는 증기 전달의 경우에는 염화알루미늄 (AlCl $_{3}$)과 사염화규소 (SiCl $_{4}$)의 혼합물, 에어로졸 전달의 경우에는 테트라(N-부톡시)실란과 알루미늄 이소프로폭시드 (Al(OCH(CH $_{3}$) $_{2}$) $_{3}$)의 혼합물을 포함한다. 유사하게, 티탄알루미늄의 제조에 적합한 전구체는, 에어로졸 전달의 경우에는 황산에 용해된 질산알루미늄 (Al(NO $_{3}$) $_{3}$)과 이산화티탄 (TiO $_{2}$) 분말의 혼합물, 또는 알루미늄 이소프로폭시드와 티탄 이소프로폭시드 (Ti(OCH(CH $_{3}$) $_{2}$) $_{4}$)의 혼합물을 포함한다.

입자 분산물

복합재를 형성하기 위해서는 일반적으로 무기 입자를 액체에 분산시켜서 이것을 중합체/단량체 구성성분 및 링커와 혼합한다. 입자 분산물의 형성은 일반적으로 별개의 공정 단계이다. 중합체 복합재로의 균일한 도입을 위해 나노입자의 집합물을 잘 분산시키는 것이 바람직하다. 액체상 입자 분산물은 바람직한 복합재 구조체의 형성에 사용될 수 있는 작은 2차 입자들의 공급원을 제공할 수 있다.

무기 입자의 액체 분산물의 바람직한 특질은 일반적으로 입자의 농도, 분산물의 조성 및 분산물의 형성에 좌우된다. 구체적으로, 분산 정도는 본질적으로 입자간 상호작용, 입자와 액체의 상호작용 및 입자의 표면 화학 반응에 의해 의존한다. 엔트로피와 에너지 둘다를 고려하는 것이 포함될 수 있다. 분산도 및 분산물의 안정성은 상당히 응집된 입자로부터 큰 영향을 받지 않고 균일한 복합재를 형성하기 위한 중요한 특징이 될 수 있다.

일반적으로 액체 분산물은 입자 농도가 약 80 중량% 미만인 분산물을 칭한다. 입자 분산물의 형성에 있어서 구체적 입자 농도는 선택된 용도에 따라 달라진다. 약 50 중량% 이상의 농도에서는, 형성된 점성 블렌드의 제조 및 특성화에 대하여, 보다 묽은 입자 분산물을 특징짓는 매개변수와는 다른 인자가 중요할 수 있다. 입자 농도는 점성에 영향을 주며, 분산 과정의 효율에 영향을 줄 수 있다. 구체적 으로, 높은 입자 농도는 점성을 증가시킬 수 있으며, 이로 인해, 전단력을 가하여 입자 분산을 촉진시킴에도 불구하고 작은 2차 입자 크기를 얻기 위해 입자를 분산시키는 것이 더 어렵게 된다.

분산물의 조성은 분산제 및 나노입자의 조성에 따라 달라진다. 적합한 분산제의 예로는 물, 유기 용매, 예컨대 알콜 및 탄화수소, 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 바람직한 용매의 선택은 일반적으로 나노입자의 특성에 좌우된다. 따라서 분산제와 나노입자는 잘 분산된 입자의 형성에 적합하도록 선택되어야 한다. 예를 들어 감마 알루미나 입자는 일반적으로 약 3-4의 산성 pH 값에서 잘 분산되며, 실리카 입자는 일반적으로 9-11의 염기성 pH 값에서 잘 분산되고, 산화티탄 입자는 일반적으로 pH 7 부근에서 잘 분산되지만, 바람직한 pH는 결정 구조 및 표면 구조에 따라 달라진다. 일반적으로 표면 전하가 거의 없는 나노입자는 극성이 적은 용매에서 더 잘 분산될 수 있다. 따라서, 소수성 입자는 비수성 용매 또는 극성이 더 적은 공용매를 함유한 수용액 중에 분산될 수 있으며, 친수성 입자는 수성 용매 중에 분산될 수 있다.

다수의 중합체가 유기 용매에 용해될 수 있기 때문에 다수의 구체예는 비수성 분산물의 제조를 포함한다. 유기 용매에서는 분산물 특성이 용매 유전율에 좌우되는 것으로 밝혀졌다. TiO $_{2}$ 의 경우, 용매 유전율/극성의 중간값을 이용하면 우수한 분산물이 형성된다. 이것에 대해서는 하기 실시예에서 추가로 설명한다.

뿐만 아니라 수계 분산물은 추가 조성물, 예컨대 계면활성제, 완충제 및 염 을 포함할 수 있다. 특정 입자의 경우 분산물의 특성을 pH 및/또는 이온 강도를 변화시켜서 조절할 수 있다. 이온 강도는 불활성 염, 예컨대 염화나트륨, 염화칼륨 등을 첨가하여 변화시킬 수 있다. 링커의 존재는 분산물의 특성 및 안정성에 영향을 줄 수 있다. TiO $_{2}$ 에 대한 경

우를 하기 실시예에서 설명한다.

pH는 일반적으로 분산된 입자의 표면 전하에 영향을 준다. 최대 표면 전하는 등전점의 pH 값에서 얻어진다. 표면 전하의 감소는 추가 응집을 초래할 수 있다. 따라서 후속 처리 단계를 기초로 하여 원하는 양의 표면 전하를 얻기 위한 pH를 선택하는 것이 유용할 수 있다. 그러나, 용액의 pH는 링커와의 결합에 영향을 줄 수 있다.

액체는 입자의 분산을 촉진할 수 있도록, 입자에 대하여 용매화형 상호작용의 형태로 물리적/화학적 힘을 가할 수 있다. 용매화형의 상호작용은 성질면에서 에너지 및/또는 엔트로피일 수 있다. 또다른 조성물, 예컨대 계면활성제를 액체에 첨가하여 입자의 분산을 촉진할 수 있다. 적합한 계면활성제의 예로는 옥토크시놀 (Triton ® X로 시판됨), 논크시놀 (Doxfax ® 9N 및 Triton ® N으로 시판됨), 및 도데실트리메틸 암모늄 브로마이드 (C12 TAB, $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$)을 들 수 있다.

분산물의 질은 일반적으로 분산물의 제조 과정에 좌우된다. 분산물에서는, 분산물 중의 분산제 및 기타 화합물에 의해 가해지는 화학적/물리적 힘 외에도 기계적 힘을 이용하여 인접한 입자들간의 반데르발스 힘 및 기타 근거리 전자기력에 의해 결합되어 있는 1차 입자들을 분리시킬 수 있다. 특히, 분산물에 가해지는 기 계적 힘의 강도 및 시간은 분산물의 특성에 중대한 영향을 미친다. 기계적 힘은 용매에 분산시키기 전에 분말에 가할 수 있다. 대안으로, 분말(들) 및 액체(들)를 혼합한 후에 전단 스트레스와 같은 기계적 힘을 혼합, 진탕, 제트류 충돌 및/또는 초음파 처리의 형태로 가할 수 있다.

2차 입자 크기란 액체에 분말을 분산시킨 후에 형성된 입자 응집물의 크기를 말한다. 1차 입자간의 응집력이 더 많이 파괴될수록 2차 입자의 크기가 더 작아진다. 입자간 힘이 충분히 파괴될 수 있다면 적어도 일부 나노입자에 대하여 1차 입자 크기와 동일한 2차 입자 크기를 얻을 수 있다. 계면활성제와 고전단 스트레스는 더 작은 2차 입자 크기를 얻도록 촉진할 수 있다.

액체 분산물 내의 2차 입자 크기는 확립된 방법, 예컨대 동적 광 산란법에 의해 측정할 수 있다. 적합한 입자 크기 분석기의 예로는 동적 광 산란을 기초로 한, 허니웰에서 시판하는 마이크로트랙 (Microtrac) UPA 장치 및 광자 상관 분광법을 기초로 한, 맬버른에서 시판하는 제타사어저 시리즈 (ZetaSizer Series) 장치를 들 수 있다. 액체 중에서의 입자 크기 측정을 위한 동적 광 산란의 원리는 잘 확립되어 있다.

작은 2차 입자 크기의 존재는 균일한 성질을 갖는 복합재의 형성을 위한 분산물의 도포에 있어서 큰 이익을 가져올 수 있다. 예를 들어 더 작은 2차 입자 크기 및 대체로 작은 1차 입자 크기는 복합재를 사용하여 더 평활하고/하거나 더 작고 더 균일한 구조를 형성하도록 촉진할 수 있다. 코팅의 형성에서 더 얇고 더 평활한 코팅은 더 작은 2차 입자를 갖는 무기 입자 분산물로 제조된 복합재로 형성할 수 있다. 바람직한 구체예에서 평균 2차 입자 직경은 약 1000 ㎚ 미만이며, 바람직하게는 약 500 ㎚ 미만이고, 보다 바람직하게는 약 2 ㎚ 약 300 ㎚이며, 더욱 더 바람직하게는 약 2 ㎚ 약 200 ㎚이며, 더욱 더 바람직하게는 약 2 ㎚ 약 100 ㎚이다. 특정 입자 집합물에 대하여 1차 입자 크기는, 물론 2차 입자 크기의 하한치여서, 평균 2차 입자 크기는 바람직하게는 대략 평균 1차 입자 크기이다. 몇몇 입자 분산물의 경우, 2차 입자 크기는 대략 1차 입자 크기일 수 있으며, 이것은 입자가 잘 분산되어 있다는 것을 나타낸다.

일단 분산물이 형성되면, 분산물을 최종적으로 분리시켜서 입자가 기계적 교반 또는 진탕을 계속하지 않아도 용기의 바닥에 쌓이지 않도록 한다. 안정한 분산물은 분산물 밖으로 분리되지 않는 입자를 갖는다. 상이한 분산물은 상이한 정도의 안정성을 갖는다. 분산물의 안정성은 입자의 특성, 분산물 내의 다른 조성물, 분산물을 형성하는 데 사용된 처리 과정 및 안정화제의 존재에 좌우된다. 적합한 안정화제는, 예를 들어 계면활성제를 포함한다. 분산물은 적당히 안정하여서, 분산물이 복합재를 형성하는 후속 처리 단계 중에 유의적으로 분리되지 않고 사용될 수 있는 것이 바람직하다. 다만, 복합재를 형성하기 위한 적절한 처리 과정이 지속적 혼합 등을 확실히 하기 위해, 또는 입자 분산물의 분리를 막기 위해 이용될 수 있다.

<u>복합재의 형성</u>

링커 화합물 및 중합체/단량체 성분을 입자 분산물과 동시에 또는 순차적으로 액체에 첨가할 수 있다. 각종 구성성분을 배합하는 순서는 원하는 결과를 얻도록 선택할 수 있다. 액체 내의 상태는 링커를 사용한 결합 형성 및 경우에 따라 중 합체/단량체 구성성분을 이용하는 다른 결합 형성에 적합한 것이 바람직하다. 일단 복합재가 형성되면 액체를 제거하거나 고화시켜서 복합재로부터 형성된 구조체를 남길 수 있다.

중합체/단량체 조성물을 무기 입자 분산물에 첨가하기 전에 용액/분산물로 형성하거나, 또는 중합체/단량체를 고체로서 입자 분산물에 첨가할 수 있다. 바람직한 구체예에서 중합체/단량체 조성물은 입자 분산물을 형성하는 데 사용된 액체 에 가용성이다. 중합체/단량체가 입자 분산물 중에 가용성/분산성이 아닐 경우, 중합체/단량체 용액 또는 입자 분산물을 반응이 진행되도록 혼합하면서 서로에 천천히 첨가한다. 중합체/단량체가 먼저 가용화되든지 되지 않든지 간에, 무기 입자 분산물로부터의 분리는 중합체/단량체 가용화 키네틱 및 다양한 용액/분산물의 목적 농도에 따라 달

라질 수 있다. 유사하게 결합 키네틱은 혼합 과정의 순서 및 세부 사항에 영향을 줄 수 있다.

링커는 일반적으로 입자 분산물, 중합체/단량체 용액 또는 무기 입자와 중합체/단량체의 혼합물에 첨가될 수 있다. 자가 중합성 링커의 경우, 링커를 입자 분산물에 첨가하여 링커가 스스로 축합되기 보다는 입자 표면에 더 잘 결합하도록 하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 알콕시실란은 가수분해되어 자가 중합되는 형태가 된다. 링커를 첨가하는 순서 및 양은 형성된 복합재 구조의 세부 사항에 영향을 줄 수 있다. 특히, 링커는 무기 입자와 반응할 때 잘 분산되어 무기 입자에 대해 보다 균일한 결합이 일어나도록 하는 것이 바람직하다.

몇몇 구체예에서, 반응 조건 및/또는 촉매 등의 존재는 무기 입자 및/또는 중합체/단량체와 링커의 반응을 개시하는데 필요하다. 이러한 구체예에서는 반응 조건의 조절 전 또는 촉매 첨가 전에 성분들을 혼합할 수 있다. 따라서, 반응 조건의 조절 또는 촉매 첨가 전에 잘 혼합된 용액/분산물을 형성하여 보다 균일한 복합재를 형성할 수 있다.

가공 처리 및 자가 조립

중합체/무기 입자 복합재의 형성 후 이 복합재로 후속 가공 처리를 수행할 수 있다. 본원에서는 편의를 위해 복합재는 용액, 분산물, 코팅 또는 고체 형태로 존재하는, 결합된 무기 입자-링커-중합체/단량체 구조를 말한다. 예를 들어, 복합재를 함유하는 용액/분산물의 특성, 예컨대 농도 및 용매 조성을 변화시켜서, 복합재의 저장 및/또는 편의를 위한 후속 가공 처리를 용이하게 할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 이후에 복합재를 특정 구조체 또는 디바이스에 혼입하여 그 복합재의 성질을 이용하며, 이에 대해서는 아래에서 추가 설명한다. 국소 디바이스로의 형성을 용이하게 하기 위해, 복합재의 국소 구조체로의 자가 조립를 보조하는 자가 조직화 특성에 대해 중합체를 선택할 수 있다. 자가 조립된 구조체는 복합재 내의 중합체의 한 상 또는 다른 상으로 격리된 입자를 사용하여 자가 조립으로부터 형성할 수 있으며, 상기 복합재 내에는 서로 다른 중합체 상이 자가 조직화로 인해 확인된다.

복합재가 형성되어 있는 용액/분산물을 후속 가공 처리에 직접 이용할 수 있다. 또는, 복합재를 액체로부터 제거하거나 또는 다른 액체에 넣을 수 있다. 용액/분산물의 액체는 희석에 의해, 즉 다른 액체를 용액/분산물에 첨가하거나, 복합재 가 투석 관에 의해 보유되기에 충분한 분자량을 갖는다면 액체를 대체하는 투석에 의해, 또는 액체를 제거하고 대체액으로 복합재를 가용화/분산시키는 과정에 의해 변화시킬 수 있다. 다양한 크기의 소공을 갖는 투석 관이 시판된다. 액체를 치환하기 위해 액체 혼합물을 제조할 수 있으며, 이후에 원래 액체를 증발시켜서 제거하는데, 이것은 액체가 공비 혼합물을 형성할 경우 특히 효과적이다. 중합체/무기 복합재는 액체를 증발시켜 액체로부터 제거하거나, 또는 여과 또는 원심분리에 의해 복합체의 분산물을 분리하거나, 또는 액체로부터 복합체의 침전을 유도하기 위해 용액/분산물의 pH, 액체 조성 또는 이온 강도와 같은 특성을 변화시킴으로써 제거할 수 있다.

일반적으로 복합재는 열 처리 및 용매 처리 방법을 비롯하여 표준 중합체 처리 기법을 이용하여 가공 처리할 수 있다. 예를 들어, 중합체/무기 입자 복합재는 압축 성형, 주입 성형, 압출 및 캘린더링에 의해 구조체로 형성할 수 있다. 달리 말해서 복합재를 시이트와 같은 자립 구조체로 형성할 수 있다. 유사하게 복합재를 복합재의 연화된 형태를 압출 또는 연신시키는 것과 같은 기법을 이용하여 섬유 또는 섬유상 층으로 형성할 수 있다. 용액/분산물은 스핀 주조 및 유사한 방법에 의해 필름/코팅으로 형성할 수 있다. 코팅은 다양한 매개변수를 갖도록, 예를 들어 두께가 약 1 마이크론 미만인 얇은 코팅으로 형성할 수 있다.

몇몇 구체예에서 복합재는 자가 조립에 의해 국소 구조체로 형성된다. 복합재의 조성 및/또는 구조는 복합재 자체의 자가 조직화를 촉진하도록 선택할 수 있다. 예를 들어 중합체의 서로 다른 블록이 격리되도록 블록 공중합체를 사용할 수 있으며, 이는 다수의 블록 공중합체의 표준적인 성질이다. 적합한 블록 공중합체의 예로는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌-블록-폴리아크릴아미드, 폴리실록산-블록-폴리아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 블록 공중합체를 링커와 결합하는 적절한 작용기를 포함하도록 개질시킬 수 있다. 예를 들어 폴리아크릴레이트를 가수분해 또는 부분 가수분해시켜서 카르복실산기를 형성하도록 하거나, 또는 산기가 중합을 방해하지 않는다면 중합체 형성 중에 아크릴산부로 아크릴화된 전부 또는 일부를 치환할 수 있다. 대안으로 아크릴레이트의 에스테르기를 디올에 대한 에스테르 결합 또는 디아민과의 아미드 결합으로 치환하여 작용기 중 하나가 링커와 결합하도록 남겨둘 수 있다. 블록의 수가 다르고 중합체 조성의 유형이 다른 블록 공중합체가 사용될 수 있다.

무기 입자는 블록 내의 중합체 조성물 중 단지 한 성분과 결합하여, 무기 입자가 격리 블록 공중합체 내의 중합체 조성물과 함께 격리되도록 할 수 있다. 예를 들어, AB 디-블록 공중합체는 블록 A 내에만 무기 입자를 포함할 수 있다. 무기 입자의 격리는 무기 입자의 특성을 이용한다는 점에서 기능적인 이점을 가질 수 있다. 유사하게, 테터링된 무기 입자는, 무기 입자 및 상응하는 중합체가 상이한 용매화 특성을 갖는다면 블록 공중합체의 서로 다른 블록과 유사하게 중합체에 대하여 분리될 수 있다. 또한, 나노입자 자체는 자가 조직화된 구조를 형성하는 중합체에 대해여 격리될 수 있다.

다른 정렬된 공중합체의 예로는 그래프트 공중합체, 콤 공중합체, 스타-블록 공중합체, 덴드리머, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 모든 유형의 정렬된 공중합 체를, 중합체 구성성분이 서로 화학적으로 결합되어 있는 중합체 블렌드로 간

주할 수 있다. 물리적 중합체 블렌드 역시 사용할 수 있으며, 이는 하기 실시예에 기술된 바와 같이 자가 조직화를 나타낼 수 있다. 중합체 블렌드는 화학적으로 상이한 중합체의 혼합물을 포함한다. 블록 공중합체에 대하여 전술한 바와 같이 무기 입자는 중합체 종의 부분군에만 결합할 수 있다. 물리적 중합체 블렌드는 블록 공중합체와 유사한 자가 조직화를 나타낼 수 있다. 무기 입자의 존재는, 중합체와 무기 입자의 상호작용이 원래 중합체 단독과는 상이한 다른 중합체 종과 물리적으로 상호작용하는 복합재의 특성을 충분히 변화시킬 수 있다.

자가 조직화 메카니즘과는 관계없이 몇몇 자가 조직화된 복합재는 상부구조 또는 상부 결정 구조로 주기성을 갖도록 정렬된 나노입자를 포함한다. 입자는 자체가 결정성일 수도 있고 결정성이 아닐 수도 있으나, 입자의 정렬된 구조로 인한 특성을 나타낸다. 포토닉 결정은 아래에서 더 설명하는 바와 같이 이들 결정 상부구조를 이용한다.

복합재의 자가 조직화 능력을 기판 표면 상에 자가 조립된 구조를 형성하는 데 유용하게 이용할 수 있다. 복합재를 표면에 결합시키기 위해서 중합체를 표면 상에 간단히 코팅하거나, 또는 복합재가 표면과의 화학적 결합을 형성할 수 있다. 예를 들어 중합체는 표면 상의 1 이상의 구조 및/또는 1 이상의 물질에 결합하는 추가 작용기를 포함할 수 있다. 이들 추가 작용기는 자가 조립 과정을 촉진하도록 선택된 기능성 측쇄기일 수 있다.

대안으로, 기판 표면은 복합재가 중합체 또는 무기 입자를 통해 결합되도록 중합체 및/또는 무기 입자에 결합하는 조성, 표면 링커를 보유할 수 있다. 예를 들어, 기판은 1 이상의 작용기, 예컨대 할로겐 (예, Br, CN, $SCOCH_3$, SCN, COOMe, OH, COOH, SO_3, $COOCF_3$), 올레핀 부위, 예컨대 비닐, 아민, 티올, 포스포네이트 및 이들의 조합을 갖는 유기 조성물을 포함할 수 있다. 대안으로, 표면 링커는 중합체 내의 미반응 작용기와 반응하는 작용기를 갖는다. 중합체와 결합하는 표면 링커 내의 적절한 작용기는 중합체와 결합하는 복합재 링커 내의 작용기와 대등하다.

나노입자를 사용한 자가 조립 과정을 포함하는 몇몇 구체예에서 기판 표면의 일부에 소공이 제공되는데, 이 소공은 구멍, 함몰부, 공동 등이 될 수 있다. 소공은 정렬된 어레이 또는 무작위적인 배열로 존재할 수 있다. 소공의 크기는 나노입자의 크기보다 더 커야 한다. 일반적으로 소공은 1 마이크론 미만의 직경을 갖지만, 소공의 바람직한 크기 및 소공의 밀도는 최종 디바이스의 목적하는 구체적 성질에 따라 달라질 수 있다.

소공 내에 복합재를 퇴적시키기 위해 표면을 복합재의 분산물과 접촉시킨다. 그 후 예를 들어 분산물을 복합재에 대하여 탈안정화시켜서 복합재가 표면 위와 소공 내에 침전되게 한다. 분산물은 pH를 변화시켜서, 예컨대 pH를 등전점 쪽으로 조정하거나, 또는 계면활성제로 희석시키거나, 또는 덜 안정한 분산물이 되게 하는 공용매를 첨가함으로써 탈안정화시킬 수 있다. 바람직한 양의 복합재를 퇴적시킨 후 분산물을 제거한다. 그 후 소공 내가 아닌 표면 상에 있는 복합재를 제거할 수 있다. 예를 들어, 표면을 분산제로 살짝 헹구어서 표면 상의 복합재를 제거할 수 있다. 대안으로, 표면을 기계적 연마 또는 화학적-기계적 연마과 같은 연마 작업에 의해 평탄화할 수 있다. 분산제가 복합재를 분산시키기에 충분히 효과적이지 않도록 선택되고 헹굼 작업을 충분히 하지 않을 경우 소공 내의 복합재를 남겨두고 표면 상의 복합재가 우선적으로 제거될 수 있다.

다공성 구조체는 양극산화처리된 산화알루미늄 또는 기타 금속 산화물을 사용하여 형성할 수 있다. 양극산화처리된 산화알루미늄은 고도로 배향된 매우 균일한 소공을 형성한다. 양극산화처리 산화알루미늄 내의 소공은 묽은 산, 예컨대 황산, 인산 또는 옥살산의 용액 중에 알루미늄 애노드를 담구어 형성된다. 알루미늄이 산화됨에 따라 소공과 함께 산화알루미늄이 형성된다. 소공 직경은 적어도 4 200 ㎚로 다양할 수 있다. 소공은 마이크론 크기의 깊이를 갖는다. 다공성 양극산화처리된 산화알루미늄의 형성에 대해서는, 예컨대 D. Al-Mawlawi 등의 문헌 ['Nano-wires formed in anodic oxide nanotemplates', *J. Materials Research* , 9:1014-1018(1994)] 및 D. Al-Mawlawi 등의 문헌 ['Electrochemical fabrication of metal and semiconductor nano-wire arrays', *Proc. Symp. Nanostructured Mater. Electrochem.* , 187th Meeting Electrochem. Soc., Reno. NV, May 21-26, 1995, Electrochem. Soc. 95(8):262-273(1995)]에 기술되어 있다. 실리카로부터 정렬된 소공 어레이를 형성하기 위해 블록 공중합체를 사용하는 방법과, 포토닉 결정을 형성하기 위해 소공을 충전하는 방법에 대해서는 본원에서 참고로 인용하는 Norris 등의 미국 특허 제6,139,626호 (발명의 명칭: '3차원 패턴화 소재 및 나노결정을 사용한 이의 제조 방법')에 기술되어 있다.

표면 상에 다수의 디바이스를 형성하는 데에는 특정 디바이스와 관련된 소정의 경계 내의 디바이스에서 활성을 갖도록 조성물을 국소화할 필요가 있다. 자가 조립에 의해 소정의 경계 내에 구조를 국소화하기 위해서는 전체적인 절차는 일반적으로 경계 내의 디바이스의 조성물과 결합하는 화학적 친화력을 이용하여 구조의 경계를 분리하는 과정과 별도의 자가 조립 과정 모두를 요한다. 경계 한정 과정은 일반적으로 구조 범위를 한정하는 외력을 이용한다. 자가 조립 방법 자체는 일반적으로 구조의 경계를 한정하지 않는다. 자가 조립은 조성물/물질이 결합함에 따라 형성된 구조 내에 자연적 정렬을 유도하는 조성물/물질의 자연적 감각 기능을 기초로 한다. 일반적으로 국소화 단계는 자가 조립 과정 이전 또는 이후에 수행할 수 있으나, 가공 처리 단계의 본질은 특정 순서를 정할 수 있다. 순수한 효과에 의해, 경계 내의 중합체/무기 입자 복합재의 상응하는 커버리지 및 이 커버리지가 없는 경계의 외부 영역을 갖는 자가 조립 구조가 만들어진다.

경계 내에서의 자가 조립 과정을 활성화시키거나 또는 경계 외부 영역을 불활성화시킴으로써 별개의 경계 한정 과정

을 자가 조립 과정과 연결시킨다. 일반적으로 외력을 가하여 활성화 또는 불활성화 과정을 수행한다. 국소화는, 예컨대 마스크 등을 사용하거나, 또는 집속 방사선, 예컨대 전자 빔, 이온 빔 또는 광선 빔을 사용한 무-마스크 리토그래피를 사용하여 수행할 수 있다.

적합한 활성화 또는 불활성화 기법의 확인은 이용된 특정 자가 조립 방법에 따라 달라질 수 있다. 국소화 방법은 일반적으로 자가 조립된 구조체의 배치를 위한 영역을 활성화시키거나 또는 선택된 위치로부터 격리된 위치를 불활성화시키는 단계를 포함한다. 구체적으로 국소화 방법은 자가 조립된 구조체의 형성을 위한 영역을 분리시킨다. 적합한 물리적 힘 또는 화학적 물질을 가하여 활성화/불활성화를 수행한다.

이러한 목적을 위해서, 예를 들어 통상적인 집적 전자 회로 프로세싱 방법을 비롯하여 다양한 방법을 적용할 수 있다. 구체적으로 마스크 기법을 이용하여 활성화/불활성화 과정의 경계를 분리할 수 있다. 방사선 또는 화학적 적용을 마스크에 의해 한정된 영역에서 수행할 수 있다. 유사하게, 집속 빔을 이용하여 국소화를 수행할 수 있다. 표면 변형을 달성하기에 적합한 집속 빔의 예로는 광선 빔, 예컨대 자외광 또는 x-선, 레이저 빔, 전자 빔 또는 이온 빔을 들 수 있으며, 이는 집속되어 선택된 영역에 충돌하여 활성화 또는 불활성화를 수행할 수 있다. 적합한 집속 방법은 당업계에 공지되어 있다.

활성화 과정은 원하는 위치에서 자가 조립을 억제하는 물질 또는 조성물을 제거하거나 또는 원하는 위치에서 특정 물질을 형성하는 것을 포함한다. 구체적으로, 특정 물질을 경계 내에 형성하여 자가 조립 과정이 경계 내에서 일어나도록 하면서 경계 외부의 표면 물질은 자가 조립되지 않도록 할 수 있다. 예를 들어 화학적으로 반응성인 층을 중합체에 결합하는 경계 내부에 형성하면서, 경계 외부의 기판 표면은 중합체에 결합하지 않는 상이한 화학적 작용기를 갖도록 할 수 있다. 유사하게, 경계 내부 영역으로부터 억제성 화합물의 층을 제거하여 자가 조립 과정에 필요한 화합물에 결합하는 표면 물질, 예컨대 표면 링커에 노출시킬 수 있다. 억제 화합물은 어떤 경우에는 자가 조립 과정 전 또는 후에 선택적으로 제거가 가능하며 표면을 물리적으로 차단하는 포토레지스트 화합물일 수 있다. 포토레지스트 또는 기타 억제 화합물의 조성은 자가 조립 과정을 억제하도록 선택하여, 경계 영역 주변의 억제성 화합물에 의해 커버된 영역이 이후에 자가 조립 과정에 관여하지 않도록 한다.

유사하게, 경계 영역의 외부 영역을 불활성화시킬 수 있다. 예를 들어, 자가 조립 과정에 관여한 화합물에 결합하는 조성물을 전체 표면 상에 도포할 수 있다. 그 후 조성물을 자가 조립 과정을 위해 선택된 경계 영역의 외부로부터 제거할 수 있다. 그 후 자가 조립 과정은 경계 영역 내부에서만 일어난다. 또한, 억제제 물질은 경계 영역의 외부에 특이적으로 퇴적되어서 자가 조립 과정이 억제성 물질이 제거된, 경계 영역 내에서만 일어나도록 할 수 있다. 유사하게, 방사선을 이용하여 경계 영역 외부에 있는 화합물을 불활성화 또는 분리시킬 수 있다. 전술한 마스크 및/집속 빔 방법을 이용하여 불활성화 과정을 수행할 수 있다. 전술한 바와 같이, 스트라타 또는 층을 가공 처리하여 3차원 집적 구조를 형성할 수 있다.

자가 조립과 함께 이용되는 국소화 과정에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Kambe 등의 미국 특허 출원 번호 제09/558,266호 (발명의 명칭: '자동 조립 구조체')에 기술되어 있다.

<u>복합재의 용도</u>

중합체/무기 입자 복합재 재료는 매우 광범위한 재료를 혼입한 디바이스의 효율적 제조에 적합하다. 복합재는 전술한 매우 균일한 다양한 나노입자 중 1 이상을 혼입할 수 있는 것이 바람직하다. 특정 복합재의 특정 디바이스로의 선택적 혼 입은 복합재의 선택에 의하여 디바이스의 원하는 기능을 확립할 수 있다.

바람직한 구체예에서, 구조는 완전한 집적 물품을 형성하도록 집적된 2차원 또는 3차원 형상을 갖는 미시적 구조체를 형성한다. '나노스코픽'이란 용어는 개개의 자가 조립 디바이스 내의 구조체를 칭하는 데 사용된다. 형성된 3차원 구조체는 초격자 또는 상부구조체를 형성한다. 또한, 복합재를 이용하여 형성된 섬유는, 예를 들어 광섬유나, 또는 전기 또는 광전자 디바이스로서 사용될 수 있다.

중합체/무기 입자 복합재를 혼입한 기판과 함께 배치된 구조체의 예가 도 10에 도시되어 있다. 도 10에서는 기판(200)이 복합재 재료를 갖는 구조체 또는 섬 (202, 204, 206, 208, 210, 212)을 포함한다. 집적된 자가 조립 구조체에 대해서는 본원에서 참고로 인용하고 공계류중이며 공동 양도된, Kambe 등의 미국 특허 출원 번호 제09/558,266호 (발명의 명칭: '자동 조립 구조체')에 기술되어 있다. 구조체 (202, 204, 206, 208, 210, 212) 내의 복합재 각각은 다른 구조체와 동일한 조성 또는 상이한 중합체 조성 및/또는 무기 입자를 포함할 수 있다. 바람직한 나노단위 입자는, 예컨대 레이저 열분해에 의해 형성된 전술한 나노입자와 같은 1차 입자의 좁은 입도 분포를 갖는다. 유사하게, 바람직한 나노단위 입자는, 일반적으로 바람직한 입자 분산물을 사용하여 얻어지는 작은 평균 2차 입자 크기를 갖는다.

나노입자 또는 기타 자가 조립 조성물을 혼입한 적합한 디바이스의 예로는 에너지원, 예컨대 배터리; 포토닉 결정; 능동 전기 또는 전기 광학 소자, 예컨대 전계 방출 디바이스; 및 수동 소자, 예컨대 전기적 인터커넥트, 차단층 및 절연층

을 포함한다. 전극은 자가 조립된 전기활성 입자와 전기 전도성 입자를 함께 사용 하여 형성할 수 있다. 유사하게, 전극은 전기적 전도성 중합체 및 적합한 무기 입자를 사용하여 복합재를 형성하여 제조할 수 있다.

포토닉 결정은 약 1/4 약 1 광학 파장 범위의 포토닉 결정의 단위 셀 크기를 갖는 복합 조성물의 정렬된 어레이이다. 물질의 굴절률은 빛의 파장에 따라 달라진다. 예를 들어, 공기 중의 가시광은 파장이 약 380 ㎚ 약 780 ㎚이다. 일반적으로, 중요한 포토닉 결정의 크기는 약 100 ㎚ 약 1000 ㎚이다. 입자는 굴절률의 교호 영역을 갖는 결정 상부구조를 형성한다. 포토닉 결정은, 예를 들어 금속, 실리카, 질화규소, 산질화규소, 티타니아 또는 산화아연의 나노입자의 정렬된 어레이로부터 형성할 수 있다. 정렬된 어레이의 크기로 인해 포토닉 결정은 임의의 방향으로 빛을 전파시키는 것을 막는 포토닉 밴드 갭을 가질 수 있다. 따라서 포토닉 결정은 자발적 방출을 제어하고 빛을 매우 급격히 굴절시키는 데 이용될 수 있다. 자가 조립은, 전술한 바와 같이, 정렬된 어레이를 형성하는 데 이용될 수 있다.

전기적 인터커넥트는 전기 전도성 입자, 예컨대 금속 나노입자, 예컨대 은 및 금 나노입자로부터 제조할 수 있다. 유사하게, 광학 인터커넥트는 디바이스간에 빛을 전달한다. 집적 광학 인터커넥트는 적당한 굴절률을 갖는 물질로부터 제조할 수 있다. 가시광을 전달하기 위해, 예를 들어 실리카, 알루미나 및 산화아연을 이용할 수 있다. 예컨대, 더 큰 굴절률을 갖는 물질 아래에 산화규소 입자로 차단층을 형성할 수 있다. 절연층은, 예컨대 이산화규소 나노입자로부터 형성할 수 있다. 디스플레이용 전계 방출 디바이스는 산화아연 또는 도핑된 산화아연과 같은 인광 입자를 혼입시킬 수 있다.

도 11에는 커플러/디바이더가 도시되어 있다. 커플러/디바이더(250)는 커플링된 암(252)과 두개의 분지(254)를 포함한다. 커플러/디바이더(250)는 전기적 전달 또는 광학적 전달에 의해 다수의 디바이스를 연결하는 데 사용될 수 있다. 전기적 및 광학적 전달에 적합한 물질에 대해서는 전술하였다.

도 12 및 13에는 전계 효과 트랜지스터(FET)가 도시되어 있다. FET(300)는 소스 전극(302), 드레인 전극(304), 채널(306) 및 게이트 전극(308)을 포함한다. 자가 조립 물질을 사용하고 전술한 방법을 이용하여 1 이상의 소자를 제조할 수 있다. 특히, 전극(302, 304, 308)은 전술한 바와 같이 전기 전도성 금속을 사용하여 제조할 수 있다. 채널(306)은 전기 절연 물질로부터 제조할 수 있다.

구체적으로, 중합체/무기 입자 복합재를 사용하는 것이 선택된 유전율/굴절률을 갖는 디바이스를 제조하는 데 특히 유용하다. 굴절률 조작을 통해 물질을 특정 용도에 특이적으로 디자인할 수 있다. 굴절률의 적절한 선택은 전기적 또는 광학적 물질의 제조에 중요한 것일 수 있다. 굴절률은 대략, 광학적 손실이 없을 때의 유전율의 제곱근이어서, 굴절률의 조작은 유전율의 조작에 상응한다. 따라서, 굴절률/유전율은 특정 물질의 광학적 및 전기적 반응 모두와 관련이 있다. 굴절률 조작은, 특히 광학적 또는 전기적 인터커넥트의 디자인에 있어서 매우 유용할 수 있다.

광학적 물질의 경우 계면에서의 빛의 전달 및 광학적 성질은 적절한 굴절률의 선택에 직접 좌우된다. 특히, 물질의 굴절성 및 굴절 광학적 성질은 굴절률과 직접적인 관계에 있다. 예를 들어 굴절률이 높은 물질은 굴절률이 더 낮은 물질와 의 계면에서 빛을 굴곡시키기 때문에 빛을 집속하는 마이크로렌즈를 제조하는 데 이용될 수 있다. 이러한 렌즈를 그레이디드 인덱스 렌즈라 부를 수 있다. 빛의 굴곡 각은 스넬의 법칙에 따라서 $n_1 \sin\Theta_1 = n_2 \sin\Theta_2$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 n_1 및 n_2 는 각 물질 1 및 2의 굴절률이며, Θ_1 및 Θ_2 는 각각의 각이다. 복합체 굴절률의 허수부는 빛의 흡수와 관련이 있다.

또한, 물질의 전기적 성질은 유전율에 좌우될 수 있다. 예를 들어, 물질의 전기 용량은 그 물질의 유전율에 직접 비례한다. 집적 회로 내의 전기 인터커넥트의 전기 용량을 감소시키기 위해서는 낮은 유전율을 갖도록, 바람직하게는 2 미만의 유전율을 갖도록 하는 것이 바람직하다. 따라서 집적 회로에는 저유전율 물질이 요망된다.

뿐만 아니라, 물질의 전기적 반응에 대한 시간 상수는 유전율과 관련이 있다. 전도성 매체는 일반적으로 전기장에 반응하여 $e^{-gt/K}$ [t는 시간이고, g는 상수이며, K는 유전율임]에 비례하는 속도로 정전 평형에 도달한다. 따라서, K가 클수록, 전도체는 평형에 더 천천히 도달한다. 전계 효과 트랜지스터에서는 유전율이 큰 물질을 채널에 인접하도록 하는 것이 바람직하다. 도 12 및 13에 도시된 구체예에서 채널(306)은 소스 전극(302)과 드레인 전극(308)을 연결한다. 채널에 인접한 고유전율 물질의 사용은 누전을 감소시킨다.

레이저 열분해는 광범위한 무기 입자/분말의 합성을 위한 탄력적인 방법이기 때문에 이러한 입자들이 원하는 유전율을 갖도록 선택할 수 있다. 구체적으로 TiO_2 는 일반적으로 높은 굴절률 값을 가지며, 그 범위는 약 2.5 약 2.9이다. SiO_2 는 일반적으로 비교적 낮은 굴절률을 가지며, 그 범위는 약 1.45 약 1.5이다. 중합체는 일반적으로 약 1.3 약 1.6의 낮은 굴절률을 갖는다. 고굴절률 복합재는 약 1.8 이상의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 저굴절률 복합재는 약 1.5 미만의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다.

실시예

실시예 1 - 산화티탄 입자의 제조

금홍석 TiO_2, 예추석 TiO_2 및 산소 부족 청색 TiO_2 입자를 레이저 열분해에 의해 제조하였다. 반응은 도 14 16에 도시된 챔버와 유사한 챔버에서 수행하였다.

도 14 도 16에서 열분해 반응 시스템(400)은 반응 챔버(402), 입자 수집 시스템(404) 및 레이저(406)를 포함한다. 반응 챔버(402)는 반응 챔버(402)의 저부에 반응물 유입구(414)를 포함하며, 이 유입구에서 반응물 전달 시스템(408)은 반응 챔버(402)와 연결된다. 이러한 구체예에서 반응물은 반응 챔버의 저부로부터 전달되고 생성물은 반응 챔버의 상부로부터 수집된다.

차폐 기체 도관(416)은 반응물 유입구(414)의 전면과 이면에 위치한다. 불활성 기체는 포트(418)를 통해 차폐 기체 도관(426)으로 전달된다. 차폐 기체 도관은 반응 챔버(402)의 벽을 따라 차폐 기체를 유도하여 반응물 기체 또는 생성물과 벽이 결합되는 것을 막는다.

반응 챔버(402)는 도 14에 도시된 한 방향을 따라 'w'만큼 연장된다. 레이저 빔 경로(420)는 주 챔버(426)로부터 튜브(424)를 따라 전치된 윈도(422)를 통해 반응 챔버로 진입하여 반응 챔버(402)의 연장 방향을 횡단한다. 레이저 빔은 튜브(428)를 통과하여 윈도(430)를 빠져 나간다. 바람직한 한 구체예에서 튜브(424) 및 (428)은 윈도(422) 및 (430)를 주 챔버로부터 약 11 인치 전치시킨다. 레이저 빔은 빔 덤프(432)에서 종결된다. 작동시 레이저 빔은 반응물 유입구(414)를 통해 형성된 반응물 스트림을 가로지른다.

주 챔버(426)의 상부는 입자 수집 시스템(404)으로 개방된다. 입자 수집 시스템(404)은 주 챔버(426)로부터 나오는 유출물을 수용하는, 주 챔버(426)의 상부로 연결되는 유출구 덕트(434)를 포함한다. 유출구 덕트(434)는 생성물 입자를 반응물 스트림에서 벗어나 실린더형 필터(436)로 수송한다. 필터(436)는 한쪽 말단에 캡(438)을 가지고 있다. 필터(436)의 다른쪽 말단에 디스크(440)가 고정되어 있다. 배출구(442)는 디스크(44)의 중앙에 고정되어 필터(436) 중앙으로의 진입로를 제공한다. 배출구(442)는 덕트에 의해 펌프에 부착된다. 따라서, 생성물 입자는 반응 챔버(402)로부터 펌프로의 흐름에 의해 필터(436) 상에 포집되게 된다.

사염화티탄(매릴랜드주 뉴버리포트 소재의 스트렘 케미칼 인코포레이티드) 전구체 증기를 실온 용기 내에서 Ar 기체를 $TiCl_4$ 액체에 버블링함으로써 반응 챔버로 수송하였다. C_2H_4 기체는 레이저 흡수 기체로 사용하였고, 아르곤은 불활성 기체로 사용하였다. O_2 는 산소원으로 사용하였다. 추가 아르곤을 불활성 희석 기체로 사용하였다. $TiCl_4$, Ar, O_2 및 C_2H_4 를 함유하는 반응물 기체 혼합물을 반응물 챔버로의 주입을 위한 반응물 기체 노즐에 도입하였다.

금홍석 TiO_2 입자 및 예추석 TiO_2 입자의 제조를 위한 대표적인 반응 조건을 표 1에 제시하였다. 청색 산소 부족 금홍석 TiO_2 (TiO_2 -2)는 표 1의 예추석 TiO_2 입자(TiO_2 -1)와 동일한 조건으로부터 얻었으나, 단 이들은 입자 수집기의 배치에 따라 반응 구역에 더 가깝게 수집되었다. 낮은 챔버 압력 및 낮은 산소 부분압은 형성된 TiO_2 에서의 산소 부족도에 기여한다. 공기 중에서 입자를 약간 가열하면 청색이 사라지고 금홍석 구조가 형성된다.

[표 1]

	TiO_2 -1	TiO_2 -3
상	금홍석 TiO_2	예추석 TiO_2
BET 표면적(m^2/g)	64	57
압력(Torr)	110	150
Ar-희석 기체(slm)	4.2	8.4
Ar-Win.(slm)	10.0	10.0
Ar-Sld.(slm)	2.8	2.8
에틸렌(slm)	1.62	1.25
캐리어 기체 - Ar(slm)	0.72	0.72
산소(slm)	2.44	4.5
레이저 전력 - 입력(와트)	1400	1507
레이저 전력 - 출력(와트)	1230	1350

sccm = 분당 표준 입방 센티미터
slm = 분당 표준 리터
아르곤-Win. = 유입구(490,492)를 통한 아르곤 흐름
아르곤-Sld. = 슬롯(554,556)을 통한 아르곤 흐름

표 1의 조건에서 제조된 생성물 나노입자의 x-선 회절 기록이 도 17에 도시되어 있다. 샘플 TiO_2-1은 금홍석 TiO_2에 상응하는 x-선 회절 기록을 나타내었다. 샘플 TiO_2-2는 샘플 TiO_2-1과 유사한 x-선 회절 기록을 나타내었다. 샘플 TiO_2-3는 예추석 TiO_2에 상응하는 x-선 회절 기록을 나타내었다. 도 17에서의 피크의 광폭은 샘플 1이 다른 두 샘플보다 결정도가 낮다는 것을 나타낸다. 샘플 TiO_2-1의 스펙트럼의 몇몇 피크는 무정형 상에서 유래된 것으로 보인다.

실시예 2 - 입자 현탁액의 형성

이 실시예는 실시예 1에서 기술한 바와 같이 레이저 열분해에 의해 제조된 산화티탄 나노입자의 잘 분산된 희석액의 제조 방법에 대해 설명한다.

현탁액은 실시예 1에 기술된 3가지 유형의 TiO_2 입자를 각각 사용하여 제조하였다. 3가지 분말을 개별적으로 물, 에탄올, 디메틸 설폭시드(DMSO), 시클로헥산, 시클로헥사논 및 펜티드론(1,2,3,4-테트라히드로-9-플루오렌, THF)에 현탁시켰다. 13 그램의 액체 중의 9.75 밀리그램(㎎)의 TiO_2 분말을 사용하여 0.075 중량%의 TiO_2를 포함하는 현탁액을 제조하였다. 이 샘플을 초음파 처리 배스에서 각각 2 시간 동안 초음파 처리하였다. 그 후 모든 샘플의 상대적 침전도를 2 주간 동일한 방식으로 시각적으로 조사하였다.

그 결과는 하기 표 2에 제시한다. 모든 샘플의 상대적 침전도는 2주 후, 그리고 수개월 후에 관찰하여 그 값을 괄호 안에 표시하였으며, 1은 최악이고 7은 최상이다.

[표 2]

용매	TiO_2-1	TiO_2-2	TiO_2-3
물	매우 불량(3) 100% 침전됨	매우 불량(1) 100% 침전됨	매우 불량(2) 100% 침전됨
시클로헥사논	매우 양호(4) 90% 현탁됨	매우 양호(5) 85% 현탁됨	우수함(7) 100% 현탁됨
시클로헥산	매우 불량(2) 100% 침전됨	매우 불량(2) 100% 침전됨	매우 불량(3) 100% 침전됨
에탄올	우수(6) 95% 현탁됨	양호(4) >75% 침전됨	우수(6) 90% 현탁됨
THF	우수(5) 95% 현탁됨	우수(7) >30% 침전됨*	매우 불량(4) 100% 침전됨
DMSO	매우 양호(7) 80% 현탁됨*	매우 양호(6) >50% 침전됨*	불량(5) >70% 침전됨
톨루엔	매우 불량(1) 100% 침전됨	매우 불량(3) 100% 침전됨	매우 불량(1) 100% 침전됨
* 현탁된 입자는 수개월간 현탁된 상태로 남아 있었다.			

단기간 동안의 최상의 현탁액 (즉, 2주 후 최소 침전이 관찰된 것)은 시클로헥사논 및 에탄올을 사용한 경우에 형성되었다. THF 역시 샘플 중 하나를 매우 잘 현탁시켰다. 이들 현탁액은 2주 후에도 입자를 전혀 퇴적시키지 않거나, 아

니면 약간만 퇴적시켰다. 2주 후에 관찰하여, 유전율(K)의 함수로서 나타낸 상대적 등급 그래프를 도 18에 도시하였다. 이 그래프는 중간 극성을 갖는 용매/분산제가 최상의 현탁액을 제공하는 반면, 매우 낮은 또는 매우 높은 유전율을 갖는 용매는 적합하지 않다는 것을 제시한다.

현탁액 중의 2차 입자 크기를 호리바 입자 크기 분석기(일본 교토 소재의 호리바 제품)를 사용하여 평가하였다. 입자 크기 분석기에 의한 분석 결과는 입자를 잘 현탁시킨 모든 분산제에 대하여 우수한 분산도/낮은 응집도를 나타내었다. 일반적으로 현탁된 모든 입자들은 크기가 80 ㎚ 이하이며, 더 작은 평균 입도를 가지고 더 넓은 분포를 갖는다.

입자 크기 분석기의 검출 컷-오프가 30 ㎚이기 때문에, 내부 기준을 사용하여 직경이 30 ㎚ 미만인 입자의 수를 추정하였다. 특성이 잘 규명된 시판되는 TiO_2 분말(Al_2O_3의 코팅을 갖는 평균 입자 크기가 0.36 마이크론인 R706, 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰 제품)을 나노입자와 1 대 1의 중량비로 혼합하였다. 형성된 현탁액을 호리바 입자 크기 분석기를 사용하여 분석하였다. 약 10% 미만의 나노입자가 관찰되었다. 따라서 나노입자의 대부분은 직경이 약 30 미만인 입자 크기 분석기에 의해 검출되지 않는다. 그러나, 입자 크기 분석기에 의해 측정된 경향은 응집도의 지표가 되었다. 구체적으로, 양호한 분산물은 입자를 현탁시킬 때 효율적으로 작용한 용매를 사용하여 제조하였다.

0.003 중량% 농도의 에탄올 중의 산화티탄 입자에 대한 흡수 스펙트럼을 얻었다. TiO_2-1, TiO_2-2 및 TiO_3-3 샘플에 대한 스펙트럼이 각각 도 19 도 21에 도시되어 있다. 비교를 위해 유사한 스펙트럼을 에탄올 중에 0.0003 중량%의 농도로 분산시킨 2종의 시판 TiO_2 분말에 대하여 얻었으며, 이를 도 22 및 도 23에 도시하였다. 제1 시판 분말(도 22)은 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에사 인코포레이티드로부터 입수한 것으로, 평균 입자 크기가 0.17 마이크론이었다. 제2의 시판 분말(도 23)은 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수한 것으로, 평균 입자 크기가 0.26 마이크론이었다.

도 23의 TiO_2의 흡수 스펙트럼은 스펙트럼의 가시광선 영역과 적외선 영역에 서의 흡수도가 큰 벌크 TiO_2의 대표적인 예이다. 이와는 달리, 도 19 도 22의 분말의 흡수 스펙트럼은 스펙트럼의 가시광선 영역과 적외선 영역에서의 흡수가 매우 적고 자외선 영역에서의 흡수가 증강되었다. 흡수 스펙트럼의 이러한 이동 및 폭 감소는 입자의 크기 감소에 의한 것이다. 도 19 도 21의 레이저 열분해 물질의 스펙트럼은 도 22에 도시된 스펙트럼을 생성하는 분말에 비해 더욱 더 감소된 가시광선 흡수와 더 좁고 증강된 자외선 흡수를 나타내었다.

실시예 3 - 산화티탄 입자의 표면 처리

아미노프로필 트리에톡시 실란(APTES)을 실릴화제로서 사용하여 3가지 유형의 TiO_2 입자의 표면 처리를 수행하였다. APTES는 하기 반응에 의해 입자에 결합하는 것으로 생각된다.

입자-Ti-OH + $((CH_3CH_2O)_3-SiCH_2CH_2CH_2NH_2$ o

입자-Ti-O-$Si(OCH_2CH_3)_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

에톡시기의 추가적인 연속 가수분해는 에테르형 결합을 통해 입자에 추가 Si 결합을 형성할 수 있다. 특히 과량의 실릴화제 및 물이 존재할 경우 실릴화제의 일부 자가 중합이 일어날 수도 있다.

입자의 BET 표면적 측정값을 기초로 하여 링커의 단층에 대한 입자 표면의 APTES 1/2, 1 및 2의 양을 계산하였다. 모든 실릴화제가 결합하는 것은 아니기 때문에 과량의 실릴화제를 첨가하였으며, 실릴화제의 일부 자가 중합이 발생할 수 있다. 커버리지를 계산하기 위해 표면에 수직으로 입자에 결합하는 APTES를 추정하였 다. 그 후 분자의 크기에 대해 추정치를 결정하였다. 이러한 계산은 커버리지의 개략적인 추정치만을 제공한다. 후술하는 바와 같이, 이러한 계산으로부터 추정된 것보다 더 큰 커버리지가 입자의 표면 상에 위치할 수 있다는 것을 실험적으로 알게 되었다.

입자의 코팅을 관찰하기 위한 실험을 수행하였다. 하기 실시예에서 기술하는 바와 같이, 이후에 이들 실릴화된 입자들을 중합체 복합재를 형성하는 데 사용하였다. 이러한 복합재 형성시, 중합체를 용액으로부터 제거하지 않고 코팅된 입자와 반응시켰다. 해당 중합체인 폴리아크릴산은 시클로헥사논보다 에탄올에 더 잘 용해되기 때문에 에탄올을 용매로서 사용하였다. 게다가, 에탄올은 수분을 더 잘 흡수하며, 수분은 에톡시기의 가수분해를 촉진하기 위해 필요하였다.

실릴화 입자를 제조하기 위해 50% 커버리지, 100% 커버리지 및 200% 커버리지에 적합한 양으로, 미량의 물의 함유하는 신선한 에탄올 중의 APTES 용액을 제조하였다. 일부 반응제는 용액 중에 그대로 남아 있으며, 계산된 커버리지 값은 단지 개략적인 추정치라고 가정하여 추가 반응제를 사용하였다. TiO_2-3 100 mg 및 용액 4 g을 함유하는 바이알을 건조 박스 밖에서 준비하여 수분이 흡수되게 하였다. 그러나, 물에 장시간 노출시키는 것은 피하였으며, 바이알은 용매 첨가 후에 밀봉하였다. 밀봉된 바이알을 초음파 처리한 후 약 72 시간 동안 방치하였다.

바이알의 바닥에 분말이 침전되었다. 투명한 상청액, 즉 침전된 입자 위의 용액을 피펫으로 제거하여 새 에탄올을 첨가하였다. 그 후 분말을 잘 현탁시켰다. 상청액은 미반응 실리화제를 함유하는 것으로 확인되었다. 50% 커버리지, 100% 커버리지 및 200% 커버리지에 충분한 추정량의 APTES로 제조된 샘플에서, 상청액과 함께 제거된 초기 APTES의 비율은 각각 44.7%, 28.7% 및 32.4%였다. 따라서, 계산된 추정치는 APTES의 입자 상 커버리지의 측면에서 낮은 것으로 보이며, 이는 초기 용액이 200% 커버리지에 대한 추정량을 가질 때 100% 이상의 커버리지가 얻어졌으며, 50% 미만이 회수되었기 때문이다.

현탁된 실리화 입자와 폴리아크릴산간의 상호작용에 대해서는 하기 실시예에서 설명한다.

실시예 4 - 폴리(아크릴산)/산화티탄 입자 복합재의 형성

본 실시예에서는 실란계 링커를 사용하여 폴리(아크릴산) 및 TiO_2-3 분말과의 복합재를 제조하는 것에 대해서 설명한다. 실시예 3에서 기술한, 잘 현탁된 APTES 코팅된 TiO_2-3 입자를 이 실험에 사용하였다.

폴리아크릴산은 카르복실산기에 의해 실릴화제의 1차 아민과 반응하여 아미드 결합을 형성하는 것으로 생각된다. 중합체와 표면 처리된 입자간의 1차 상호작용은 카르복실산과 1차 아민의 염 형성을 포함한다. 그 후 140 160°C의 온도에서 염 단위를 축합시켜서 아미드 결합을 형성한다. 이 반응을 개략적으로 나타내면 다음과 같다.

중합체-COOH + H_2N-...-Si-O-Ti-입자o

중합체-CONH-...Si-O-Ti-입자

복합재의 푸리에 변형 적외선 스펙트럼은, 아미드 결합의 특징적인 주파수인 1664 cm^{-1} 에서 적외선 흡수 대역을 갖는다. 2000 MW 중합체로 제조된 복합재에 대한 이러한 적외선 흡수 스펙트럼 및 TiO_2-3 입자의 단층량의 두배를 A로 표시하여 도 24에 도시하였다. 비변형 입자로 제조된 복합재의 상응하는 스펙트럼은 도 24에 도시되어 있으며, B로 표시되어 있다. 산화티탄 입자를 함유하지 않는 중합체에 대한 적외선 흡수 스펙트럼을 도 24에 C로 표시하여 도시하였다. 도 24의 B 및 C로 표시된 스펙트럼은 아미드 흡수 대역이 없다.

도 24에 A로 표시한 스펙트럼은 구성성분을 배합한 후 160°C에서 처리한 복합재를 포함한다. 이 스펙트럼 역시 A로 표시하여 도 25에 도시하였다. 120°C에서 처리된 복합재의 스펙트럼은 도 25에 B로 표시하여 도시되어 있으며, 이는 아미드 결합의 형성이 덜 두드러짐을 보여준다. 도 25에 C로 표시하여 도시한, 230°C에서 처리한 복합재의 스펙트럼은 아미드 결합 구조가 증가하였음을 보여준다.

2종의 상이한 중합체 분자량과 2종의 상이한 입자 장입량을 갖는 복합재를 제조하였다. 폴리(아크릴산)(PAA) 역시 실릴화제로 변형시키지 않은 입자의 분산물에 첨가하였다. 현탁 및 처리된 입자를 동일한 샘플로 분리하여 상이한 복합재를 제조하였다. 50 중량%의 입자를 갖는 복합재를 제조하기 위하여 산화티탄 입자 1개당 1 당량의 PAA를 사용하여 입자 장입량이 더 많은 샘플을 제조하였다. 10 중량%의 입자를 갖는 복합재를 제조하기 위하여 산화티탄 입자 1개당 9 당량의 PAA를 사용하여 입자 장입량이 더 적은 샘플을 제조하였다. 저분자량 중합체는 평균 분자량 이 2,000 달톤이었으며, 고분자량 중합체는 평균 분자량이 250,000 달톤이었다. 따라서, 4가지 유형의 샘플 모두를 작용기화된 TiO_2-3 입자를 사용하여 제조하였고, 4개의 대조군 샘플은 미처리 TiO_2-3 입자를 사용하여 제조하였다.

복합재를 코팅으로서 도포한 후 처리된 입자로 제조된 샘플과 미처리 입자로 제조된 샘플간에 미세구조에 있어서 현저한 차이가 관찰되었다. 코팅은 표면 위에 소적을 떨어뜨려서 형성하였다. 소적은 표면 상에서 퍼졌으며 이를 건조시켰다. 건조된 복합재로 추가 분석을 실시하였다. 구체적으로, 비작용기화 입자보다 작용기화된 입자로부터 훨씬 더 평활한 물질이 형성되었다. 유사하게, 고분자량 중합체를 사용하여 제조한 샘플과 저분자량 중합체를 사용하여 제조한 샘플간에는 현저한 차이가 관찰되었다. 더 작은 분자량의 중합체는 더 평활한 물질을 형성하였다.

실릴화된 입자를 갖는 복합재과 미처리 입자를 갖는 복합재로 형성된 코팅에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 얻었다. 분자량이 2000인 중합체로 10% 입자 장입량을 갖는 실릴화된, 즉 처리된 입자 및 미처리 입자에 대한 2배 확대한 SEM 사진을 도 26 도 29에 도시하였다. 처리된 입자(도 26 및 도 27)를 갖는 복합재는 미처리 입자(도 28 및 도 29)로 제조된 복합재보다 평활하고 더 균일한 물질을 형성하는 것으로 보인다. 유사하게, 처리 및 미처리 입자가 50 중량% 장입된 복합재에 대한 2배 확대 SEM 사진을 도 30 33에 도시하였다. 처리된 입자(도 30 및 도 31)를 갖는 코팅은 평활하고 균일한 코팅을 형성한 반면, 미처리 입자(도 32 및 도 33)를 갖는 복합재는 응집과 거친 표면을 나타낸다.

분자량 250,000 달톤의 중합체를 사용하여 제조한 복합재에 대해 유사한 사진을 얻었다. 10 중량%의 입자 장입량을 갖는 복합재의 2배 확대 SEM 사진을 도 34 37에 도시하였다. 처리된 입자(도 34 및 도 35)에 대하여 미처리 입자(도 36 및 도 37)를 포함한 복합재보다 더 적은 응집이 관찰된다. 50 중량%의 입자 장입량을 갖는 복합재에 대한 SEM

사진은 도 38 도 41에 도시되어 있다. 역시, 처리된 입자로 제조된 복합재(도 38 및 도 39)은 미처리 입자로 제조된 복합재(도 40 및 도 41)보다 더 균일하고 덜 응집된 막을 형성한다.

시차 주사 열량계를 이용하여 복합재의 열 안정성을 조사하였다. 샘플을 먼저 고진공하 60℃에서 건조시켰다. 결과는 도 42에 그래프로 나타내었으며, (1)은 실란 링커 및 PAA(2000 MW)로 변형시킨 TiO_2의 50% 장입에 대한 것이고, (2)는 비변형 TiO_2 및 PAA(2000 MW)의 50% 장입에 대한 것이고, (3)은 에탄올로부터 고화시킨 PAA(2000 MW)에 대한 것이며, (4)는 제조업자로부터 입수한 PAA(2000 MW)에 대한 것이다. 작용기화된 입자로부터 형성된 복합재는 현저히 더 우수한 열 안정성을 나타내었다.

실시예 5 - 폴리에틸렌 글리콜을 첨가할 경우의 가능한 자가 조직화에 대한 증거

실시예 4에서 기술한, 실릴화 작용기화 TiO_2 입자 및 PAA로 제조한 복합재를 폴리에틸렌 글리콜과 추가 혼합하여 형성된 구조체를 관찰하였다.

PAA(2000 MW) 중에 TiO_2가 50%(1:1) 장입된, 실시예 4의 TiO_2-PAA 복합재를 에탄올 중의 폴리에틸렌 글리콜(PEG)과 블렌딩하였다. 이 블렌드는 90 중량%의 PEG 및 10 중량%의 TiO_2-PAA 복합재를 함유하였다. PEG-TiO_2-PAA 복합재는 복합재를 표면에 적하하여 물질을 건조시킴으로써 코팅으로 형성하였다. 대안으로, 복합재를 필름으로 주조하였다. 상기 두 방법에 의해 동일한 결과가 얻어졌다. 비교를 위해 TiO_2 입자를 전혀 함유하지 않는 중합체 블렌드를 제조하였다. 이러한 중합체 블렌드는 점착성의 표면을 형성하였고 평활한 표면을 형성하지 못하였다.

미처리 TiO_2 입자를 복합재를 제조하는 데 사용할 경우, PEG를 첨가한 후에 얻어진 혼합물은 중합체 필름 내에 균일하게 분산된 입자를 가졌다. 약간의 무작위적 그레인이 관찰되었고 약간의 줄무늬가 관찰되었다. 그러나 실릴화 작용기화 입자를 갖는 복합재를 사용할 경우 도메인으로 격리되지 않았다. 구체적으로, 현저한 줄무늬가 관찰되지 않았다. 기하학적 패턴으로의 조직화는 자가 조직화의 직접적인 증거가 된다.

실시예 6 - 폴리아미드를 함유하는 복합재

이 실시예는 산화티탄/나일론 복합재의 제조에 관한 것이다. 이러한 복합재는 실릴화된 산화티탄과 6-아미노-카프론산을 반응시켜서 제조하였다. 이 실시예는 무기 화학종의 중합과 동시에 복합재를 형성됨을 보여준다.

6-아미노-카프론산은 자가 중합하여 폴리아미드를 형성할 수 있다. 자가 중합 후에, 형성된 폴리아미드의 코팅은 작고 정확한 날개 모양의 패턴을 형성한다. 산화티탄 입자가 없는 대응하는 2배 SEM 현미경 사진이 도 43 및 도 44에 도시되어 있다. 미처리 입자를 폴리아미드와의 복합재를 제조하는 데 이용할 경우, 입자들은 중합체 내에서 격리되어 균일한 복합재를 형성하지 못하였다. 이것은 도 45 및 도 46에 도시된 2배 확대 SEM 사진에서 분명하게 관찰된다. 이러한 물질의 기본 구조는 폴리아미드 중합체만의 구조와 유사한 패턴을 형성한다. 그러나, 복합재가 처리된, 즉 실릴화된 TiO_2-3 입자로 형성될 경우 이 복합재는 중합체만으로 형성된 결정화 패턴과는 상이한 결정화 패턴을 형성하였다. 구체적으로, 복합재는 더욱 긴 범위의 정렬로 패턴을 형성하였고 다양한 범위의 규모로 다수의 분지와 정렬을 나타내었다. 입자 장입량이 50 중량%인 복합재에 대한 2배 확대 SEM 사진이 도 47 도 48에 도시되어 있으며, 이 사진은 입자들이 고도로 정렬된 구조로 혼입되어 있음을 입증한다.

실시예 7 - 아디프산과의 복합재

이 실시예는 단량체 단위로부터 형성된 복합재의 제조에 대해 설명한다. 이 경우 단량체는 자가 중합되지 않는다. 단량체는 작용기화된 TiO_2 입자와 상호작용하여 입자 자체가 전체 중합체 구조 내에 별형 결합을 형성하고 있는 중합체를 형성한다.

단량체 단위는 아디프산, 즉 $HOOC(CH_2)_6COOH$이다. 아디프산은 각 카르복실산 작용기를 이용하여 실릴화제의 1차 아민에 결합할 수 있다. 따라서, 망상조직 내의 중합체는 최종 중합체에서 단량체 단위로서 작용하는 실릴화된 입자 및 아디프산에 의해 형성된다. 푸리에 변형 적외선 측정법은 아디프산이 작용기화된 입자와 반응 할 경우 아미드 결합이 형성된다는 증거를 제공한다. 아미드 결합을 갖는 실릴화된 입자(A) 및 미처리 입자(B)를 갖는 복합재의 적외선 스펙트럼은 도 49에 도시되어 있다.

미처리 TiO_2 입자를 사용하여 제조한 최종 TiO_2-중합체 복합재는 패턴이 없는 균일한 코팅을 형성한다. 실릴화된 TiO_2 입자를 사용하여 제조한 복합재에서는 검사시 뚜렷하게 관찰되는, 단일 띠를 형성하는 입자들의 가시적 응집이 존재한다.

전술한 구체예는 예시를 목적으로 한 것으로 제한적인 것이 아니다. 또다른 구체예도 청구의 범위에 속한다. 본 발명

은 바람직한 구체예를 참조로 하여 기술하였으나, 당업자라면 본 발명의 발명 사상과 범위를 벗어나지 않으면서 형태와 세부 사항에 변화가 이루어질 수 있음을 알 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
무기 입자에 화학 결합된 측쇄기를 갖는 중합체를 포함하는 복합재 조성물.

청구항 2.
제1항에 있어서, 무기 입자는 금속/준금속 입자, 금속/준금속 산화물, 금속/준금속 질화물, 금속/준금속 탄화물, 금속/준금속 설피드, 금속/준금속 인산염 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 3.
제1항에 있어서, 중합체는 유기 부분, 실록시 부분, 설피드 부분, 황산염 부분, 인산염 부분, 아민 부분, 카르복실 부분, 히드록실 부분 또는 이의 조합물을 포함하는 측쇄기를 통하여 복합재에 결합되는 것인 복합재 조성물.

청구항 4.
제1항에 있어서, 화학 결합된 측쇄기는 에테르기, 에스테르기, 카보네이트기, 아미드기, 이미드기, 아민기, 우레탄기, 우레에이트기, 무수물기, 설피드기, 이설피드기, 히드로카르빌기, 알콕시기, 히드리도실란기, 유기실란기, 실란기, 실록산기, 실라존기, 포스포네이트기 또는 이의 조합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 5.
제4항에 있어서, 측쇄기는 측쇄기에서 직접 무기 입자에 결합되는 것인 복합재 조성물.

청구항 6.
제4항에 있어서, 측쇄기는 무기 입자에 연결된 결합을 따라 1 이상의 탄소 원자에도 결합되어 것인 복합재 조성물.

청구항 7.
제1항에 있어서, 측쇄기는 옥시실란기, 포스포네이트기, 설피드기, 아민기, 설포네이트기 또는 옥소기를 포함하는 작용기에서 무기 입자에 결합되어 있는 것인 복합재 조성물.

청구항 8.
제1항에 있어서, 중합체는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드 또는 폴리실록산을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 9.
제1항에 있어서, 약 6 중량% 초과의 무기 입자를 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 10.
제1항에 있어서, 약 25 중량% 초과의 무기 입자를 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 11.
제1항에 있어서, 무기 입자는 평균 입도가 약 100 ㎚ 미만인 것인 복합재 조성물.

청구항 12.
제1항에 있어서, 무기 입자는 평균 입도가 약 50 ㎚ 미만인 것인 복합재 조성물.

청구항 13.
폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 복소환 중합체, 폴리실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 공액 중합체, 방향족 중합체, 전도성 중합체 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 중합체에 다수의 작용기를 포함하는 결합을 통하여 화학 결합된 무기 입자를 포함하는 복합재 조성물.

청구항 14.
제13항에 있어서, 1 이상의 작용기는 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 아민기, 우레탄기, 우레에이트기, 카보네이트기, 무수물기, 설피드기, 이설피드기, 히드로카르빌기, 알콕시기, 히드리도실란기, 유기실란기, 실란기, 실록

산기, 실라존기, 포스포네이트기, 설포네이트기 또는 이의 조합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 복합재 조성물.

청구항 15.
제14항에 있어서, 작용기 중 하나 이상이 실록시기인 것인 복합재 조성물.

청구항 16.
제14항에 있어서, 작용기 중 하나 이상이 에테르기, 에스테르기, 아미드기 또는 산 무수물기인 것인 복합재 조성물.

청구항 17.
제14항에 있어서, 입자는 금속/준금속 산화물, 금속/준금속 탄화물, 금속/준금속 질화물, 금속/준금속 설피드, 금속/준금속 인산염 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 18.
제14항에 있어서, 중합체는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리실록산 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 것인 복합재 조성물.

청구항 19.
제14항에 있어서, 중합체는 공액 중합체 주쇄를 갖는 중합체, 방향족 중합체 주쇄를 갖는 중합체 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 20.
제14항에 있어서, 중합체는 전도성 중합체를 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 21.
제14항에 있어서, 무기 입자는 평균 입도가 약 500 ㎚ 미만인 것인 복합재 조성물.

청구항 22.
제14항에 있어서, 무기 입자는 평균 입도가 약 100 ㎚ 미만인 것인 복합재 조성물.

청구항 23.
제14항에 있어서, 무기 입자는 평균 입도가 약 50 ㎚ 미만인 것인 복합재 조 성물.

청구항 24.
폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리우레탄, 복소환 중합체, 폴리실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 공액 중합체, 방향족 중합체, 전도성 중합체 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 중합체 및 화학 결합된 무기 입자를 포함하며, 여기서 중합체는 중합체쇄의 말단 부위를 통하여 무기 입자에 화학 결합되어 있는 것인 복합재 조성물.

청구항 25.
제24항에 있어서, 중합체는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리우레탄 및 이의 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 26.
금속을 포함하는 무기 입자에 화학 결합된 중합체를 포함하는 복합재 조성물.

청구항 27.
제26항에 있어서, 복합재는 약 6 중량% 이상의 무기 입자를 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 28.
제26항에 있어서, 금속은 금, 은, 구리, 백금 또는 팔라듐을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 29.
제26항에 있어서, 다수의 작용기를 포함하는 결합은 중합체와 무기 입자를 화학 결합시키는 것인 복합재 조성물.

청구항 30.
제26항에 있어서, 설피드기는 무기 입자에 결합된 것인 복합재 조성물.

청구항 31.
제26항에 있어서, 약 25 중량% 이상의 무기 입자를 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 32.
아민기, 아미드기, 설피드기, 이설피드기, 알콕시기, 에스테르기, 산 무수물기를 포함하는 화학 결합 (이 결합은 중합체와 결합됨)을 통하여 화학 결합되는 금속/준금속 산화물 또는 금속/준금속 질화물 입자의 수집물.

청구항 33.
제32항에 있어서, 입자는 규소 산화물, 규소 질화물 또는 규소 옥시질화물을 포함하는 것인 수집물.

청구항 34.
제32항에 있어서, 입자는 TiO_2, 아연 산화물, 주석 산화물 또는 알루미늄 산화물을 포함하는 것인 수집물.

청구항 35.
제32항에 있어서, 결합은 실록산 작용기, 포스포네이트 작용기 또는 옥소 작용기를 통하여 입자에 결합되는 것인 수집물.

청구항 36.
화학 결합된 무기 입자 및 별개의 중합체의 혼합물을 포함하는 복합재 조성물.

청구항 37.
제36항에 있어서, 별개의 중합체의 혼합물은 규칙 공중합체를 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 38.
제37항에 있어서, 규칙 공중합체는 블록 공중합체인 것인 복합재 조성물.

청구항 39.
제38항에 있어서, 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌-블록-폴리아크릴아미드, 폴리실록산-블록-폴리아크릴레이트/폴리아크릴산 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 40.
제37항에 있어서, 규칙 공중합체는 그래프트 공중합체, 빗모양(comb) 공중합체, 별모양(star) 블록 공중합체, 덴드리머 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 41.
제36항에 있어서, 별개의 중합체의 혼합물은 화학적 별개의 중합체의 물리적 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 42.
제36항에 있어서, 무기 입자는 별개의 중합체 혼합물의 별개의 중합체 서브세트에 화학 결합되어 있는 것인 복합재 조성물.

청구항 43.
제36항에 있어서, 복합재는 지지체 표면상의 경계내에 편재되어 있는 것인 복합재 조성물.

청구항 44.
제36항에 있어서, 무기 입자는 금속/준금속 입자, 금속/준금속 산화물, 금속/준금속 질화물, 금속/준금속 탄화물, 금속/준금속 설피드, 금속/준금속 인산염 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 복합재 조성물.

청구항 45.
제36항의 복합재를 포함하는 구조체.

청구항 46.
제45항에 있어서, 상기 구조체는 섬유를 포함하는 것인 구조체.

청구항 47.
제45항에 있어서, 상기 구조체는 필름을 포함하는 것인 구조체.

청구항 48.
제46항에 있어서, 무기 입자는 필름상의 경계내에 편재되어 있는 것인 구조체.

청구항 49.
표면과, 이 표면상의 경계내에 편재되어 있으며 중합체에 결합된 무기 입자를 포함하는 복합재를 포함하는 구조체.

청구항 50.
제49항에 있어서, 구조체는 섬유인 것인 구조체.

청구항 51.
중합체 단위의 측쇄 작용기를 무기 입자에 결합된 링커 화합물의 작용기에 결합시키는 것을 포함하는, 화학 결합된 중합체 무기 입자 복합재의 형성 방법.

청구항 52.
중합체 및, 이 중합체에 화학 결합된 무기 입자를 포함하는 복합재를 포함하는 광학 장치.

청구항 53.
제52항에 있어서, 복합재는 굴절율이 약 1.8 이상인 것인 광학 장치.

청구항 54.
제52항에 있어서, 복합재는 굴절율이 약 1.5 이하인 것인 광학 장치.

청구항 55.
제52항에 있어서, 복합재는 약 5 중량% 이상의 무기 입자를 포함하는 것인 광학 장치.

청구항 56.
제52항에 있어서, 복합재를 포함하는 섬유를 포함하는 것인 광학 장치.

청구항 57.
제52항에 있어서, 복합재를 포함하는 필름을 갖는 지지체를 포함하는 것인 광학 장치.

청구항 58.
복합재를 고형 지지체와 결합시키는 것을 포함하며, 이 복합재는 무기 입자와 화학 결합된 중합체를 포함하는 것인 고형 지지체상에 장치를 형성하는 방법.

청구항 59.
제58항에 있어서, 복합재는 고형 지지체면상에서 특정 구역에 편재되어 있는 것인 방법.

청구항 60.
제58항에 있어서, 무기 입자는 금속/준금속 입자, 금속/준금속 산화물, 금속/준금속 질화물, 금속/준금속 탄화물, 금속/준금속 설피드, 금속/준금속 인산염 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 61.
제58항에 있어서, 중합체는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리실록산 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

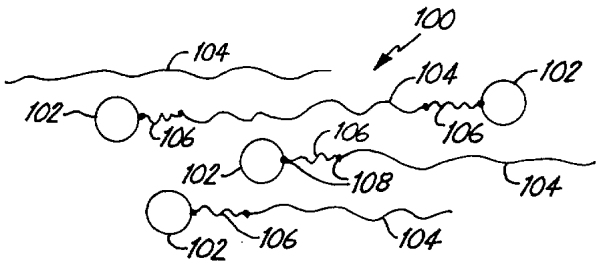
청구항 62.
제58항에 있어서, 중합체는 공액 중합체 주쇄를 갖는 중합체, 방향족 중합체 주쇄를 갖는 중합체 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 63.
제58항에 있어서, 중합체는 전도성 중합체를 포함하는 것인 방법.

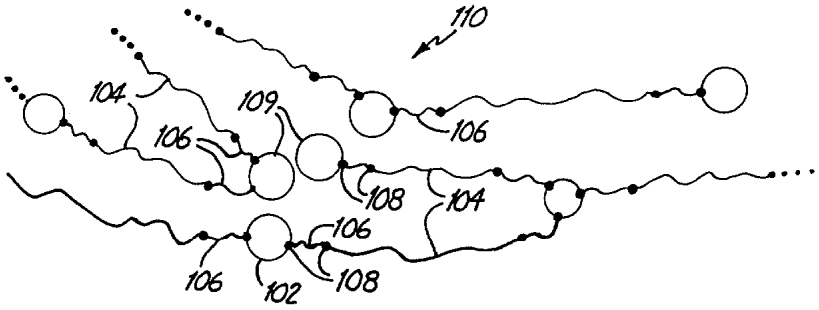
청구항 64.
제58항에 있어서, 복합재는 약 25 중량% 이상의 무기 입자를 포함하는 것인 방법.

도면

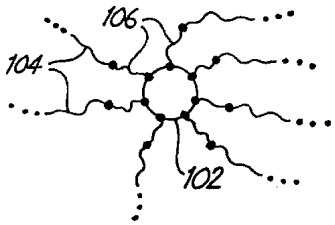
도면1



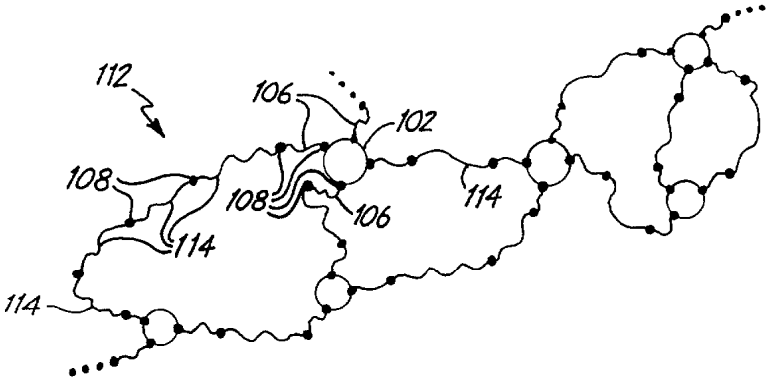
도면2



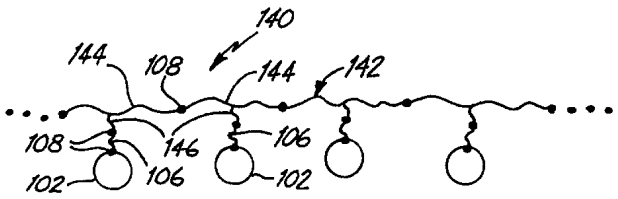
도면3



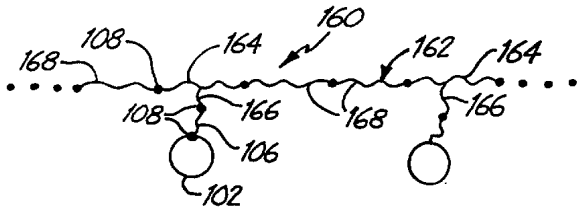
도면4



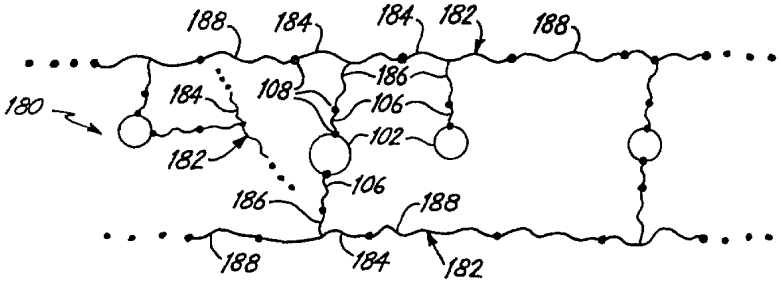
도면5



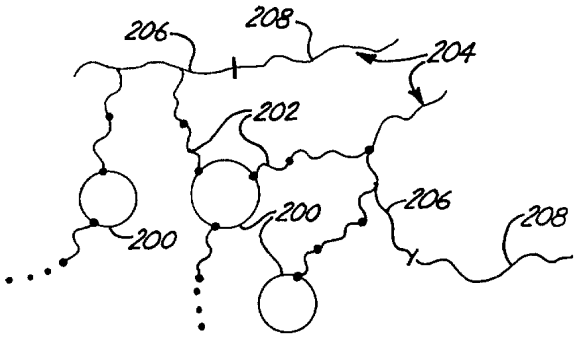
도면6



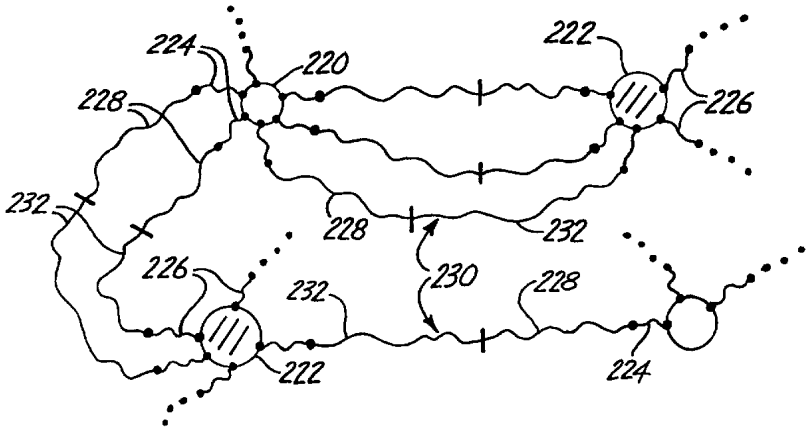
도면7



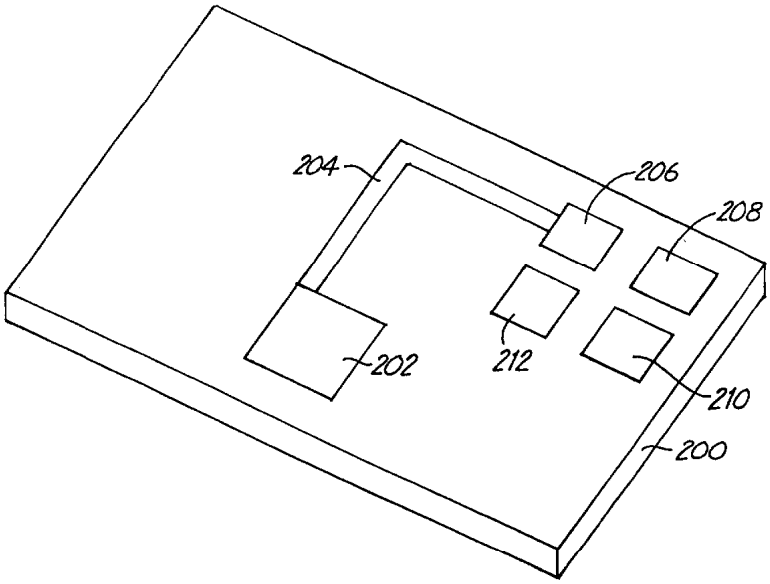
도면8



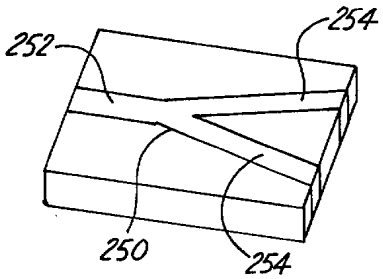
도면9



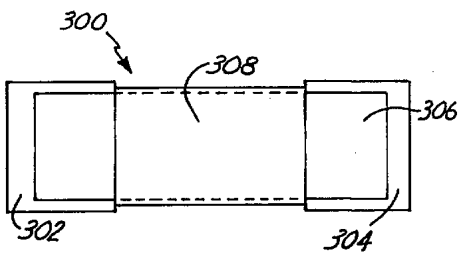
도면10



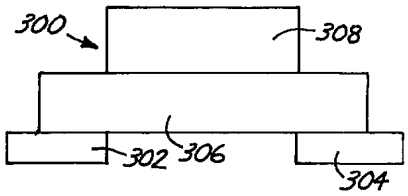
도면11



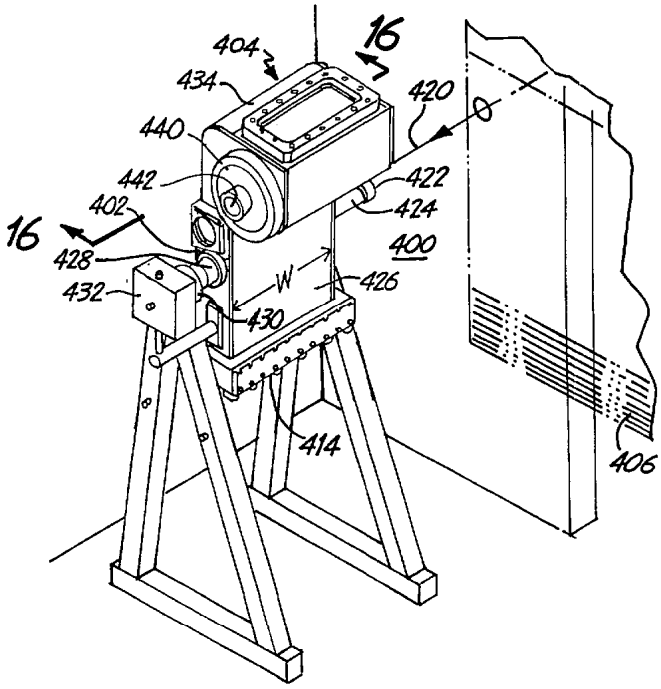
도면12



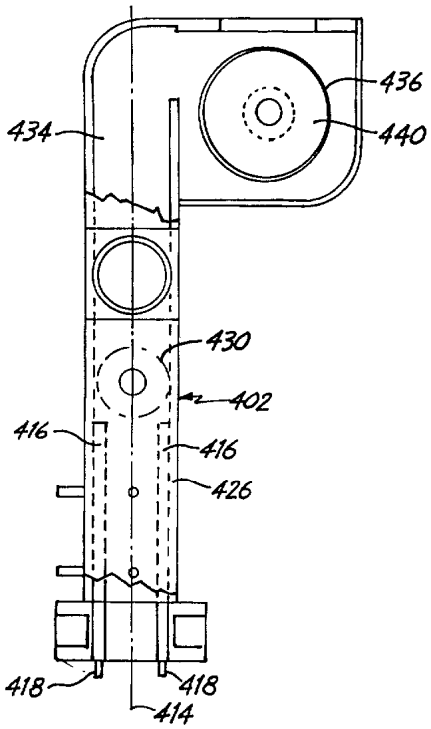
도면13



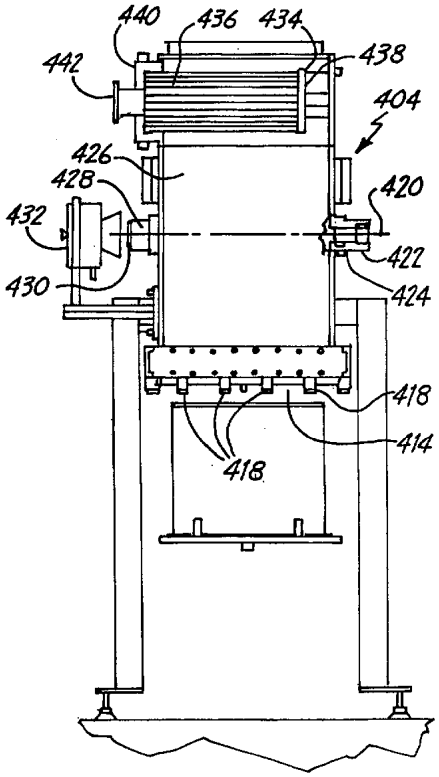
도면14



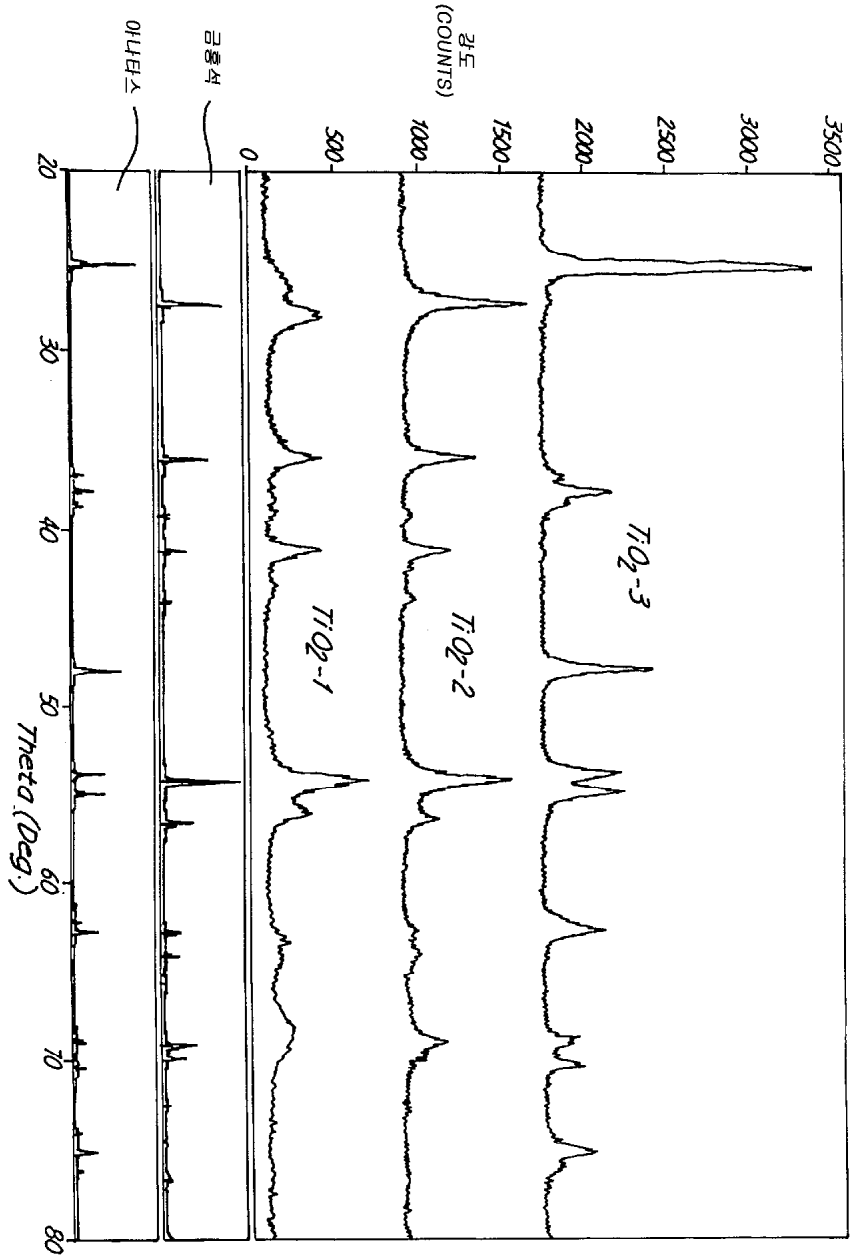
도면15



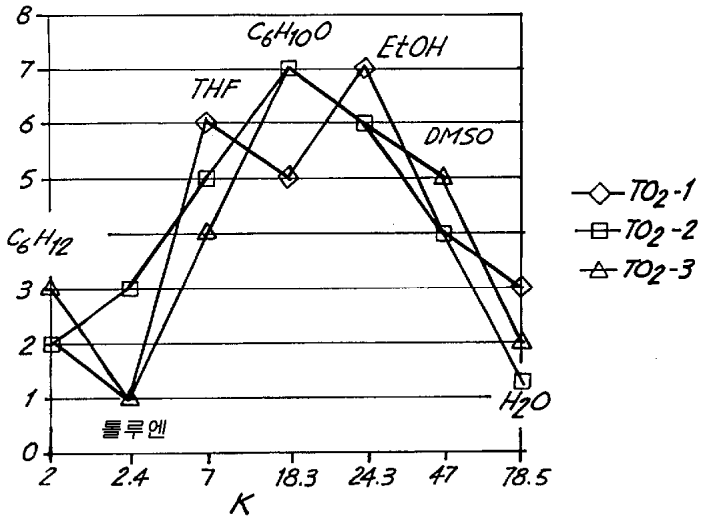
도면16



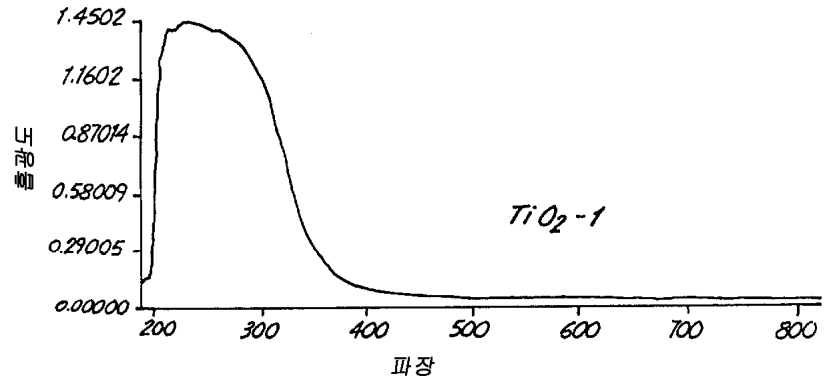
도면17


아나타스
금홍석
강도
(COUNTS)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
20
30
40
50
60
70
80
Theta (Deg.)
TiO2-1
TiO2-2
TiO2-3

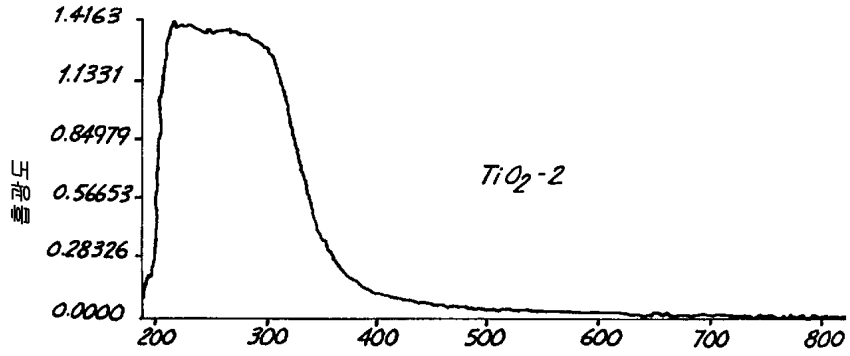
도면18


8
7
6
5
3
2
1
0
C6H10O
EtOH
THF
DMSO
C6H12
H2O
톨루엔
2
2.4
7
18.3
24.3
47
78.5
K
TO2-1
TO2-2
TO2-3

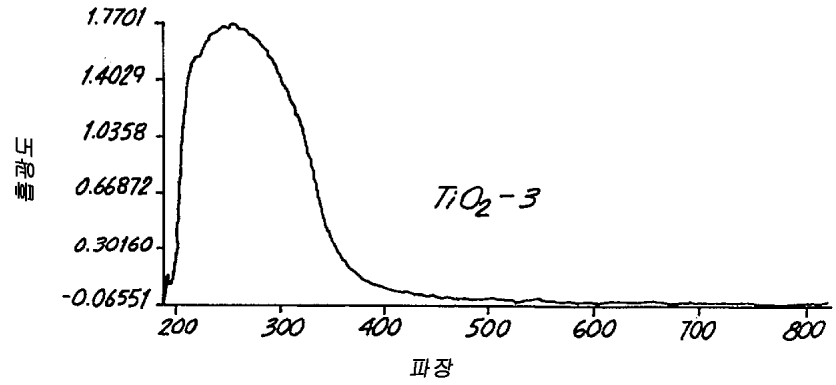
도면19



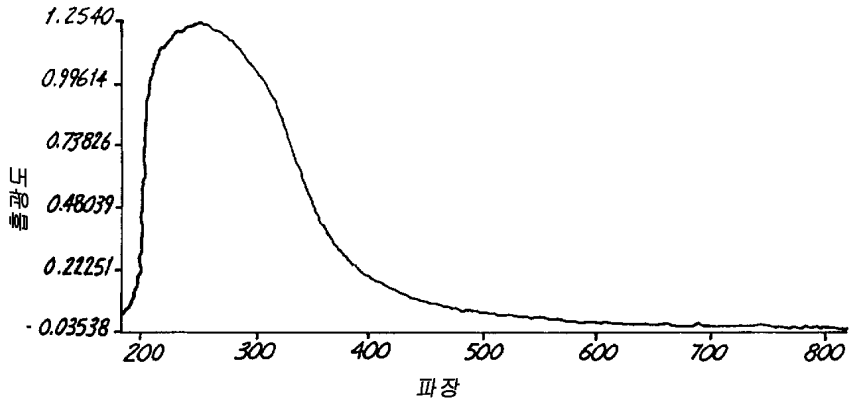
도면20



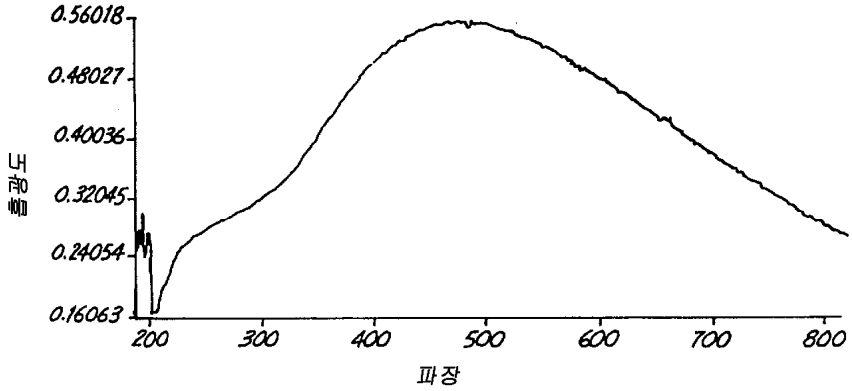
도면21



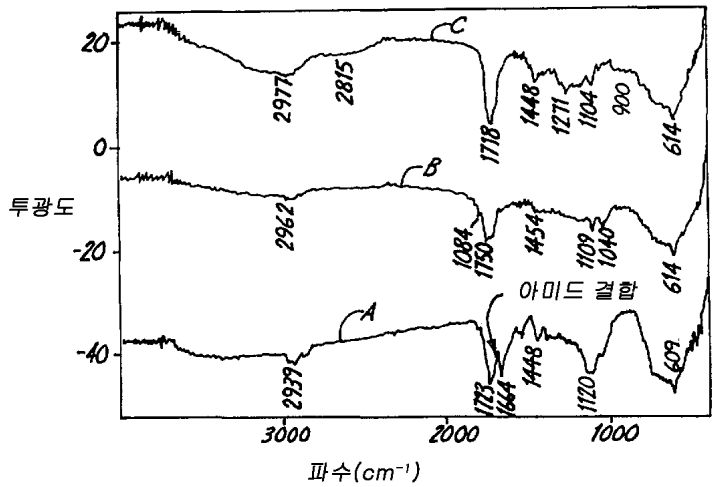
도면22



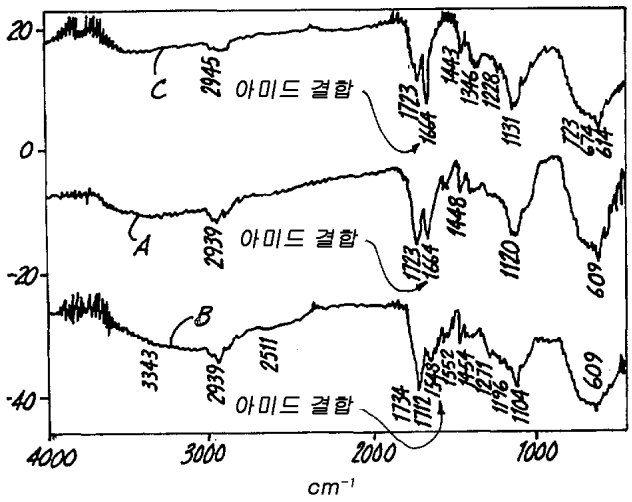
도면23



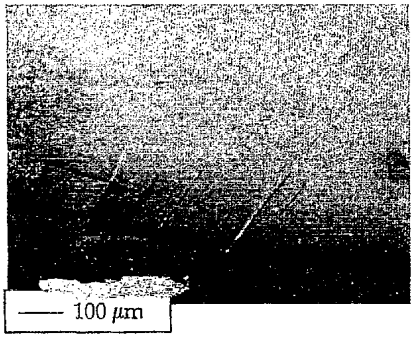
도면24



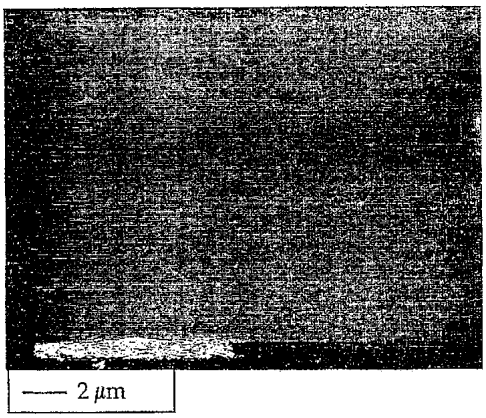
도면25



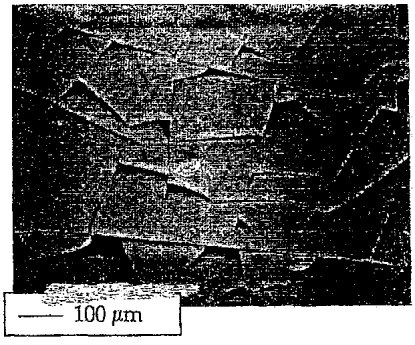
도면26



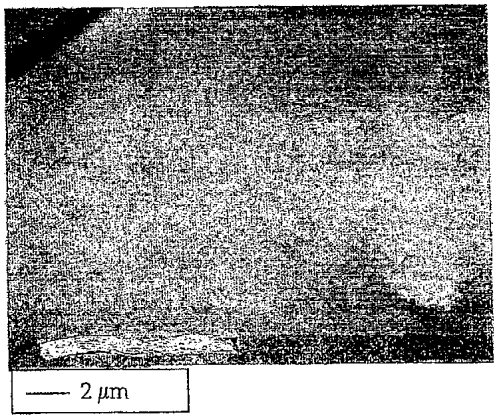
도면27



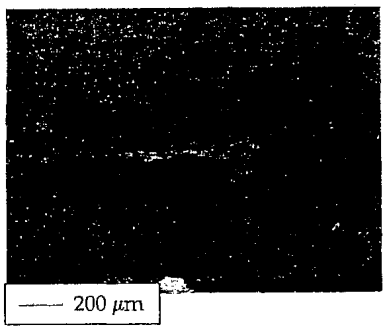
도면28



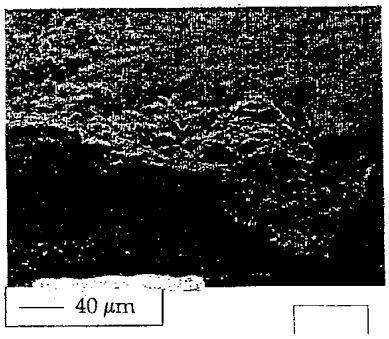
도면29



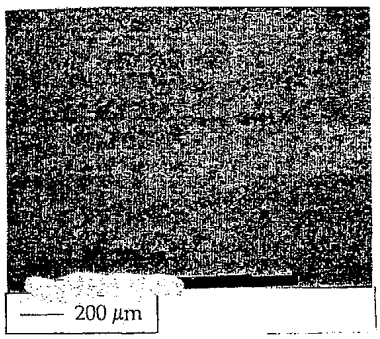
도면30



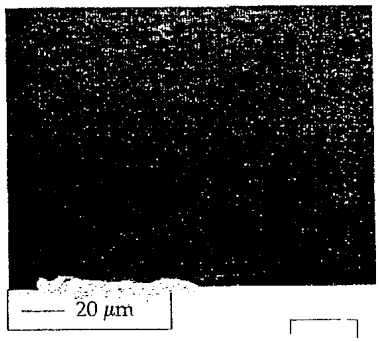
도면31



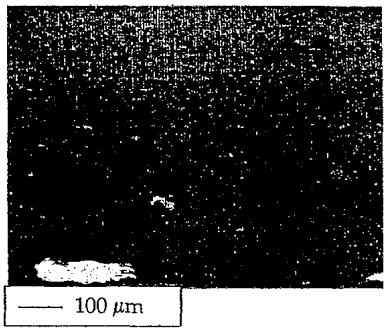
도면32



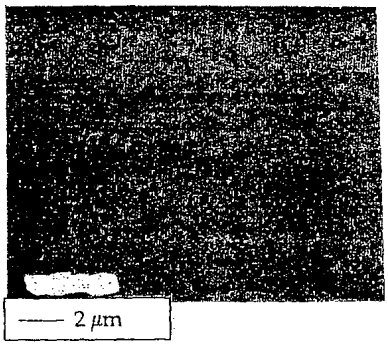
도면33



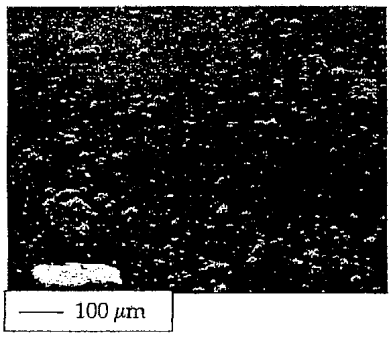
도면34



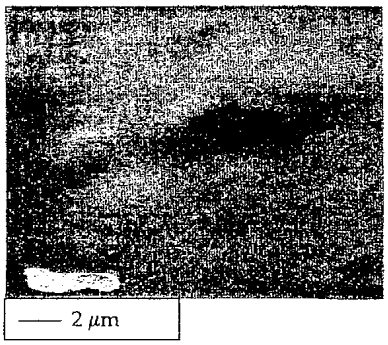
도면35



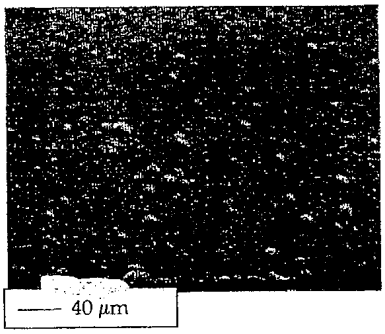
도면36



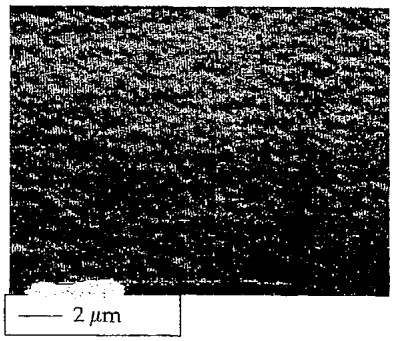
도면37



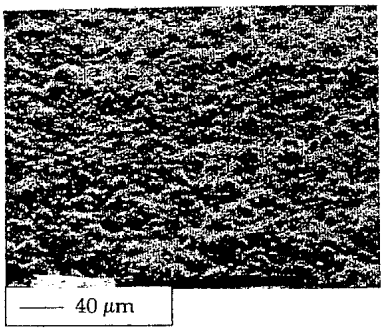
도면38



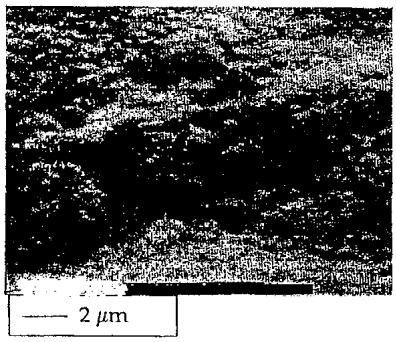
도면39



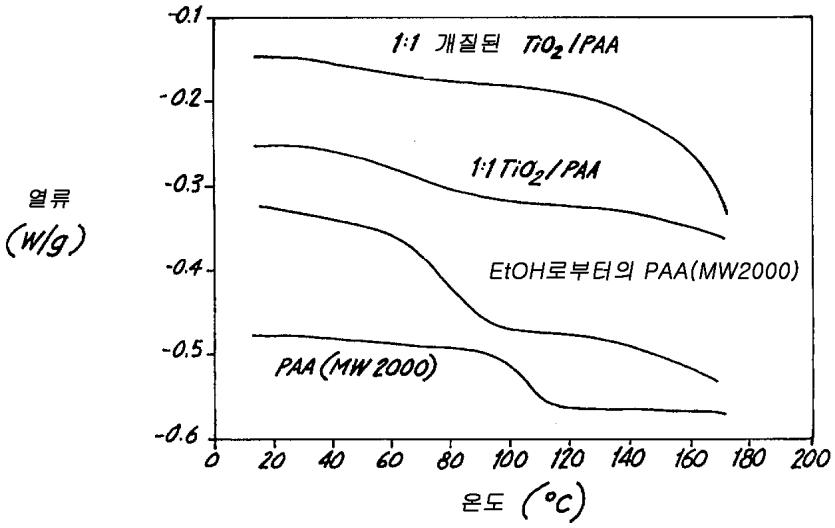
도면40



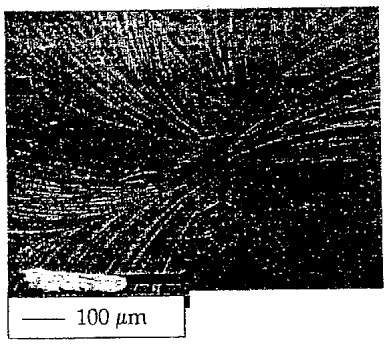
도면41



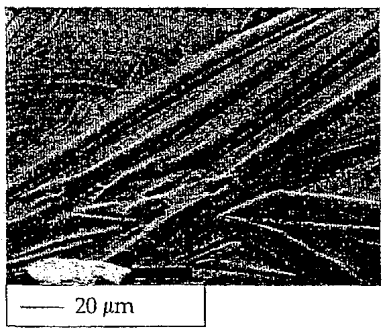
도면42



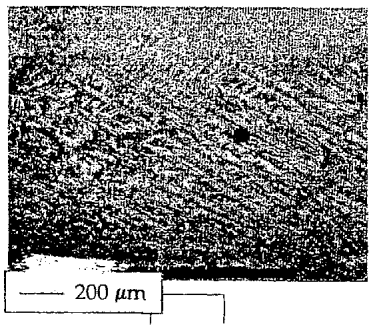
도면43



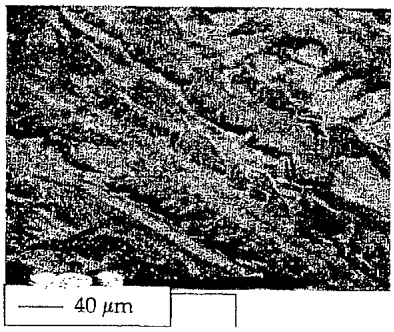
도면44



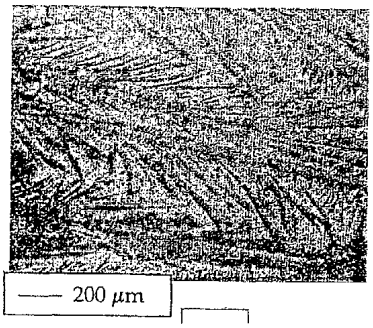
도면45



도면46



도면47



도면48

