	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0035685 (43) 공개일자 2008년04월23일
(51) Int. Cl. <i>B82B 1/00</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>B22F 9/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 나노시스, 인크. 미국 캘리포니아 (우편번호 94304) 팔로 알토 하 노버 스트리트 2625
(21) 출원번호 10-2008-7005733		(72) 발명자 관가나탄, 스리칸트 미국 캘리포니아주 94043 마운틴 뷰 아파트먼트 102 웨스트미들필드 로드 1555 베르나티스, 폴 미국 캘리포니아 94086 써니베일 아파트먼트 153 사우스 메이리아버뉴 107 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자 2008년03월07일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2008년03월07일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/032345 국제출원일자 2006년08월18일		(74) 대리인 김성기, 김진희
(87) 국제공개번호 WO 2007/024697 국제공개일자 2007년03월01일		
(30) 우선권주장 60/709,561 2005년08월19일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 142 항

(54) 전자 등급의 금속 나노구조체

(57) 요약

본 발명은 낮은 레벨의 오염물을 포함하는 전자 등급의 금속 나노구조체의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 전자 등급의 나노구조체를 포함하는 단층 어레이, 모집단 및 장치에 관한 것이다. 또한, 10족 금속 나노구조체의 제조를 위한 그리고 루테튬 나노구조체의 제조를 위한 신규한 방법 및 조성물, 현탁액으로부터 나노구조체를 회수하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

가모라스, 조엘

미국 캘리포니아주 94590 발레쵸 히치본 스트리트
300

리오우, 차오

미국 캘리포니아주 95129 새너제이 비아 비코 웨이
7295

팔스, 제이 월레스

미국 캘리포니아주 94306 팔로 알토 로스 로블스
애버뉴 754

특허청구의 범위

청구항 1

금속 원자를 포함하는 나노구조체에서, 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과인 금속 나노구조체의 모집단(population).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 또는 K를 제외한 것인 모집단.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 W, Ta, Ru, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf 및 Nb로 구성된 군으로부터 선택된 것인 모집단.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속 원자는 Ru인 것인 모집단.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택된 것인 모집단.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 원자는 Pd인 것인 모집단.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 Pd 대 Ni의 비는 1,000:1 초과, 5,000:1 초과, 10,000:1 초과, 50,000:1 초과 또는 100,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 1,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 5,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 5,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 5,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 10,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 10,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 10,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 100,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 100,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 100,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu의 비는 100,000:1 초과이고, 금속 원자 대 Fe의 비는 100,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Na의 비는 100,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 21

제16항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 K의 비는 100,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Fe의 비는 10,000:1 초과이고, 금속 원자 대 Zn의 비는 10,000:1 초과이며, 금속 원자 대 Cu의 비는 50,000:1 초과이며, 금속 원자 대 K의 비는 50,000:1 초과인 것인 모집단.

청구항 23

제1항에 있어서, 상기 나노구조체는 실질적으로 구형인 나노결정 또는 양자점을 포함하는 것인 모집단.

청구항 24

제1항의 모집단을 포함하는 장치.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 장치는 전하 축적 장치, 메모리 장치 또는 광전지 장치를 포함하는 것인 장치.

청구항 26

금속 원자를 포함하는 금속 나노구조체의 단층 어레이에서의 금속 원자의 밀도는 1×10^{15} 원자/ cm^2 초과이고, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 금속 원자를 포함하는 금속 나노구조체의 단층 어레이.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 금속 원자는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 또는 K를 제외한 것인 단층 어레이.

청구항 28

제26항에 있어서, 상기 금속 원자는 W, Ta, Ru, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf 및 Nb로 구성된 군으로부터 선택된 것인 단층 어레이.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 금속 원자는 Ru인 것인 단층 어레이.

청구항 30

제26항에 있어서, 상기 금속 원자는 Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택된 것인 단층 어레이.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 금속 원자는 Pd인 것인 단층 어레이.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 어레이에서의 Ni 원자의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 33

제26항에 있어서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상 원자 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 34

제26항에 있어서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 3 이상 원자의 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 35

제26항에 있어서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 4 이상 원자의 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 36

제26항에 있어서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자의 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 37

제26항에 있어서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K의 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 38

제26항에 있어서, 상기 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 1 이상의 원자는 Cu 및 Fe를 포함하는 것인 단층 어레이.

청구항 39

제26항에 있어서, 상기 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 1 이상의 원자는 Na를 포함하는 것인 단층 어레이.

청구항 40

제26항에 있어서, Cu는 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이며, K는 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 41

제26항에 있어서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{10} 원자/ cm^2 미만인 것인 단층 어레이.

청구항 42

제26항에 있어서, 상기 나노구조체는 실질적으로 구형인 나노결정 또는 양자점을 포함하는 것인 단층 어레이.

청구항 43

제26항에 있어서, 상기 어레이는 밀도가 약 1×10^{11} 나노구조체/ cm^2 초과 또는 약 1×10^{12} 나노구조체/ cm^2 초과인 것인 단층 어레이.

청구항 44

제26항의 단층 어레이를 포함하는 장치.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 장치는 전하 축적 장치, 메모리 장치 또는 광전지 장치를 포함하는 것인 장치.

청구항 46

금속 원자를 포함하는 전구체를 제공하는 단계; 및

상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과인, 금속 나노구조체의 제조 방법.

청구항 47

제46항에 있어서, 상기 금속 원자는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 또는 K를 제외한 것인 방법.

청구항 48

제46항에 있어서, 상기 금속 원자는 W, Ta, Ru, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf 및 Nb로 구성된 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 49

제46항에 있어서, 상기 금속 원자는 Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택된 10족 원자인 것인 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 금속 원자는 Pd인 것인 방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 Pd 대 Ni의 비는 1,000:1 초과, 5,000:1 초과, 10,000:1 초과, 50,000:1 초과 또는 100,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 52

제49항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 산화 상태가 +2인 것인 방법.

청구항 53

제52항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 1 이상의 산소 원자에 결합되는 것인 방법.

청구항 54

제53항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 1 이상의 카르복실레이트 또는 베타 디케톤 부분에 결합되는 것인 방법.

청구항 55

제54항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 1 이상의 아세테이트, 부티레이트 또는 옥사닐레이트 부분에 결합되는 것인 방법.

청구항 56

제55항에 있어서, 상기 전구체는 아세트산팔라듐(II)인 것인 방법.

청구항 57

제46항에 있어서, 상기 금속 원자는 Ru인 것인 방법.

청구항 58

제57항에 있어서, 상기 전구체는 루테튬(III) 아세틸아세토네이트 또는 염화루테튬인 것인 방법.

청구항 59

제57항에 있어서, 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 산화제, 염기, 카르복실레이트 또는 아세트산염의 존재하에서 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 60

제59항에 있어서, 상기 전구체는 질산암모늄, 질산, 과산화수소, 아세트산암모늄, 아세트산테트라메틸암모늄, 수산화암모늄 또는 수산화테트라메틸암모늄의 존재하에서 반응되는 것인 방법.

청구항 61

제46항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 62

제46항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 1,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 63

제46항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 5,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 64

제63항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 5,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 65

제63항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 5,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 66

제46항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 10,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 67

제66항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 10,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 68

제66항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 10,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 69

제46항에 있어서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 100,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 70

제69항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 100,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 71

제69항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 100,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 72

제69항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu의 비는 100,000:1 초과이고, 금속 원자 대 Fe의 비는 100,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 73

제69항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Na의 비는 100,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 74

제69항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 K의 비는 100,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 75

제46항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 금속 원자 대 Fe의 비는 10,000:1 초과이며, 금속 원자 대 Zn의 비는 10,000:1 초과이며, 금속 원자 대 Cu의 비는 50,000:1 초과이며, 금속 원자 대 K의 비는 50,000:1 초과인 것인

방법.

청구항 76

제46항에 있어서, 상기 나노구조체는 실질적으로 구형인 나노결정 또는 양자점을 포함하는 것인 방법.

청구항 77

제46항에 있어서, 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 계면활성제의 존재하에서 전구체를 반응시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 78

제77항에 있어서, 상기 계면활성제는 포스핀 또는 티올을 포함하는 것인 방법.

청구항 79

제46항에 있어서, 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 비-배위 용매의 존재하에서 상기 전구체를 반응시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 80

제79항에 있어서, 상기 비-배위 용매는 알칸을 포함하는 것인 방법.

청구항 81

제46항에 있어서, 상기 방법은 상기 전구체중에, 계면활성제중에 및/또는 비-배위 용매중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 82

제46항에 있어서, 상기 방법은 나노구조체에 존재하는 금속 원자, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 83

제46항에 있어서, 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 1 이상의 반응 용기중에서 상기 전구체를 반응시키는 것을 포함하며, 상기 방법은 반응 용기중에서 전구체를 반응시키기 이전에, 반응 용기를 처리하여 반응 용기중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K의 함량을 최소로 하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 84

제83항에 있어서, 상기 1 이상의 반응 용기는 석영 유리를 포함하는 것인 방법.

청구항 85

제83항에 있어서, 상기 반응 용기를 처리하는 것은 상기 반응 용기를 산으로 세정하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 86

금속 원자를 포함하는 전구체 및 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 1 ppm 미만을 포함하는 전구체를 제공하는 단계;

Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 1 ppm 미만을 포함하는 계면활성제를 제공하는 단계; 및

계면활성제의 존재하에서 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 제공하는 단계를 포함하는, 금속 나노구조체의 제조 방법.

청구항 87

제86항에 있어서, 상기 금속 원자는 Pd, Pt, Ni, W, Ta, Ru, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf 및 Nb로 구성된 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 88

제86항에 있어서, 상기 전구체는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각 1 ppm 미만을 포함하는 것인 방법.

청구항 89

제86항에 있어서, 상기 전구체는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각 1 ppm 미만을 포함하는 것인 방법.

청구항 90

제86항에 있어서, 상기 방법은 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 100 ppb 미만을 포함하는 비-배위 용매를 제공하는 것을 포함하며; 계면활성제의 존재하에서 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 91

제86항에 있어서, 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 1 이상의 반응 용기중에서 상기 전구체를 반응시키는 것을 포함하며, 상기 방법은 반응 용기중에서 상기 전구체를 반응시키기 이전에, 반응 용기를 처리하여 반응 용기중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K의 함량을 최소로 하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 92

제91항에 있어서, 상기 1 이상의 반응 용기는 석영 유리를 포함하는 것인 방법.

청구항 93

제91항에 있어서, 상기 반응 용기의 처리는 반응 용기를 산으로 세정하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 94

제86항에 있어서, 상기 방법은 나노구조체를 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 100 ppb 미만을 포함하는 1 이상의 용매로 세정하는 것을 포함하는 방법.

청구항 95

제86항에 있어서, 상기 방법은 나노구조체에 존재하는 금속 원자, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함하는 방법.

청구항 96

Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택되고, 산화 상태가 +2이고, 1 이상의 산소 원자에 결합된 10족 원자를 포함하는 전구체를 제공하는 단계; 및

계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 형성하는 단계를 포함하는 10족 금속 나노구조체의 제조 방법.

청구항 97

제96항에 있어서, 상기 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 단계는 전구체 및 계면활성제를 혼합한 후, 상기 전구체 및 계면활성제를 비-배위 용매와 혼합하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 98

제96항에 있어서, 상기 계면활성제는 포스핀 또는 티올을 포함하는 것인 방법.

청구항 99

제98항에 있어서, 상기 계면활성제는 트리-n-알킬포스핀 또는 알킬 티올을 포함하는 것인 방법.

청구항 100

제96항에 있어서, 상기 비-배위 용매는 알칸을 포함하는 것인 방법.

청구항 101

제96항에 있어서, 상기 비-배위 용매의 부피는 계면활성제 부피의 약 10 배 이상 더 큰 것인 방법.

청구항 102

제96항에 있어서, 상기 10족 원자는 Pd인 것인 방법.

청구항 103

제96항에 있어서, 상기 나노구조체는 실질적으로 구형인 나노결정 또는 양자점을 포함하는 것인 방법.

청구항 104

제96항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 2 개의 산소 원자에 결합되는 것인 방법.

청구항 105

제96항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 1 이상의 카르복실레이트 또는 베타 디케톤 부분에 결합되는 것인 방법.

청구항 106

제105항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 1 이상의 아세테이트, 부티레이트 또는 옥사닐레이트 부분에 결합되는 것인 방법.

청구항 107

제106항에 있어서, 상기 전구체는 아세트산팔라듐(II)인 것인 방법.

청구항 108

제96항에 있어서, 상기 방법은 전구체중에, 계면활성제중에 및/또는 비-배위 용매중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 109

제96항에 있어서, 상기 방법은 나노구조체중에 존재하는 Pd, Pt, Ni, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 중 1 이상의 함량을 측정하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 110

제96항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 10족 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과인 것인 방법.

청구항 111

제96항에 있어서, 상기 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 1 이상의 반응 용기중에서 전구체를 반응시키는 것을 포함하며, 상기 방법은 반응 용기중에서 전구체를 반응시키기 이전에, 반응 용기중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K의 함량을 최소로 하기 위하여 반응 용기를 처리하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 112

Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택되고, 산화 상태가 +2이고, 1 이상의 산소 원자에 결합된 10족 원자를 포함하는 전구체; 계면활성제; 및 비-배위 용매를 포함하는 조성물.

청구항 113

제112항에 있어서, 상기 계면활성제는 포스핀 또는 티올을 포함하는 것인 조성물.

청구항 114

제113항에 있어서, 상기 계면활성제는 트리-n-알킬포스핀 또는 알킬 티올을 포함하는 것인 조성물.

청구항 115

제112항에 있어서, 상기 비-배위 용매는 알칸을 포함하는 것인 조성물.

청구항 116

제112항에 있어서, 상기 비-배위 용매의 부피는 상기 계면활성제의 부피의 약 10 배 이상인 것인 조성물.

청구항 117

제112항에 있어서, 상기 10족 원자는 Pd인 것인 조성물.

청구항 118

제112항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 2 개의 산소 원자에 결합되어 있는 것인 조성물.

청구항 119

제112항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 1 이상의 카르복실레이트 또는 베타 디케톤 부분에 결합되어 있는 것인 조성물.

청구항 120

제119항에 있어서, 상기 전구체에서 10족 원자는 1 이상의 아세테이트, 부티레이트 또는 옥사닐레이트 부분에 결합되어 있는 것인 조성물.

청구항 121

제120항에 있어서, 상기 전구체는 아세트산팔라듐(II)인 것인 조성물.

청구항 122

제112항에 있어서, 1 이상의 10족 금속 나노구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 123

제122항에 있어서, 상기 나노구조체는 실질적으로 구형인 나노결정 또는 양자점을 포함하는 것인 조성물.

청구항 124

제122항에 있어서, 상기 나노구조체중에서 10족 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과인 것인 조성물.

청구항 125

루테늄(III) 아세틸아세토네이트를 제공하는 단계; 및

상기 루테늄(III) 아세틸아세토네이트를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 단계를 포함하는, 루테늄 나노구조체의 제조 방법.

청구항 126

제125항에 있어서, 상기 방법은 산화제, 카르복실레이트, 아세트산염 및 염기로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 제공하는 것을 포함하며, 여기서 상기 루테늄(III) 아세틸아세토네이트를 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것은 루테늄(III) 아세틸아세토네이트를 첨가제의 존재하에서 반응시켜 나노구조체를 생성하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 127

제126항에 있어서, 상기 첨가제는 질산암모늄, 질산, 과산화수소, 아세트산암모늄, 아세트산테트라메틸암모늄, 수산화암모늄 및 수산화테트라메틸암모늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 128

루테늄(III) 아세틸아세토네이트; 및 1 이상의 루테늄 나노구조체를 포함하는 조성물.

청구항 129

루테늄 나노구조체의 모집단은 나노구조체의 평균 직경의 30% 미만인 나노구조체의 직경에서의 표준 편차를 나타내며, 상기 루테늄 나노구조체는 실질적으로 나트륨을 포함하지 않는 것인, 루테늄 나노구조체의 모집단을 포함하는 조성물.

청구항 130

제129항에 있어서, 상기 표준 편차는 평균 직경의 20% 미만인 것인 조성물.

청구항 131

제129항에 있어서, 상기 나노구조체는 양자점인 것인 조성물.

청구항 132

- a) 용매중에 현탁된 나노구조체를 포함하는 제1의 용액을 제공하는 단계;
- b) 상기 제1의 용액에 염을 첨가하여 염이 용매에 용해된 제2의 용액을 생성하는 단계; 및
- c) 상기 나노구조체를 상기 용매로부터 분리하는 단계를 포함하는, 현탁액으로부터 나노구조체의 회수 방법.

청구항 133

제132항에 있어서, 상기 나노구조체를 상기 용매로부터 분리하는 것은 선택된 촉진 요인에서 선택된 시간 동안 상기 제2의 용액을 원심분리하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 134

제133항에 있어서, 선택된 촉진 요인에서 선택된 시간 동안 상기 제2의 용액의 원심분리후 용매중에 5% 이하의 나노구조체가 잔존하는 것인 방법.

청구항 135

제133항에 있어서, 선택된 촉진 요인에서 선택된 시간 동안 상기 제1의 용액의 원심분리후 용매중에 60% 이상의 나노구조체가 잔존하는 것인 방법.

청구항 136

제132항에 있어서, 상기 용매는 메탄올을 포함하는 것인 방법.

청구항 137

제132항에 있어서, 상기 염은 NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^+ , Ca^+ 및 Ba^+ 로 구성된 군으로부터 선택된 양이온을 포함하는 것인 방법.

청구항 138

제132항에 있어서, 상기 염은 구연산염, 인산염, 황산염, 아세트산염, 염화물, 질산염, 티오시안산염 및 탄산염으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온을 포함하는 것인 방법.

청구항 139

제132항에 있어서, 상기 염은 탄산암모늄, 아세트산암모늄 또는 염화암모늄을 포함하는 것인 방법.

청구항 140

제132항에 있어서, 상기 염은 휘발성 염인 것인 방법.

청구항 141

제132항에 있어서, 상기 나노구조체를 새로운 용매중에서 재현탁시키고, 단계 a) 내지 c)를 반복하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 142

제132항에 있어서, 상기 단계 c) 이후에, 상기 나노구조체와 결합된 잔존하는 임의의 염의 적어도 일부분을 제거하는 것을 포함하는 것인 방법.

명세서

<1> 관련 출원의 참조

<2> 본 출원은 본 명세서에서 참고로 인용하는 2005년 8월 19일자로 출원된 "전자 등급의 금속 나노구조체"라는 명칭의 미국 가출원 제USN 60/709,561호(Srikanth Ranganathan et al.)를 우선권주장으로 한다.

기술분야

<3> 본 발명은 나노기술 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 금속 나노구조체의 제조 방법 및 처리 방법, 금속 나노구조체의 제조에 유용한 조성물 및 금속 나노구조체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경기술

<4> 금속 나노구조체는 촉매 및 흡착제 내지는 각종 광전자 장치의 부품까지의 용도를 갖는다. 이러한 나노구조체의 성질(예를 들면, 이의 촉매 반응성 또는 이의 전기 및 광학적 성질)은 예를 들면 이의 조성, 크기 및 형상에 따라 달라진다. 금속 나노구조체, 예를 들면 각종 크기 및/또는 형상을 갖는 금속 나노구조체를 단순하게 그리고 재현가능하게 제조하는 방법이 바람직하다. 또한, 바람직하지 못한 오염물을 최소 정도로 포함하는 금속 나노구조체를 단순하게 그리고 재현가능하게 제조하는 방법에 관한 것이다. 기타의 구체예중에서, 본 발명은 상기 방법을 제공한다. 본 발명은 하기를 숙독하면 완전하게 이해할 수 있을 것이다.

<5> 발명의 개요

<6> 낮은 정도의 오염물을 포함하는 금속 나노구조체의 제조 방법이 제공된다. 상기 나노구조체를 포함하는 단층 어레이 및 모집단에 관한 것이다. 또한, 10족 금속 나노구조체 및 루테튬 나노구조체의 제조를 위한 신규한 방법 및 조성물, 현탁액으로부터 나노구조체를 회수하는 방법에 관한 것이다.

<7> 제1의 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 제조 방법에 관한 것이다. 금속 원자를 포함하는 전구체를 제공하며, 이는 반응하여 나노구조체를 생성한다. 생성된 나노구조체에서, 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과이다.

<8> 금속 원자는 실질적으로 임의의 소정의 금속 원자가 될 수 있다. 한 유형의 실시양태에서, 금속 원자는 10족 원자, 예컨대 Pd, Pt 또는 Ni이거나 또는, W, Ru, Ta, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf 및 Nb로 구성된 군으로부터 선택된다. 그리하여, 금속 나노구조체는 실질적으로 Pd, Pt, Ni, W, Ru, Ta, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf, Nb 또는 이의 합금을 비롯한 임의의 소정의 금속이 될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 금속 원자는 통상적으로 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 또는 K는 제외한다.

- <9> 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과가 될 수 있다. 추가로, 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 임의로 1,000:1 초과이다.
- <10> 금속 원자 대 소정의 오염물의 비는 임의로 1,000:1 초과이다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각)의 비는 5,000:1 초과이다. 임의로, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 5,000:1 초과이다. 또다른 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각)의 비는 10,000:1 초과이다. 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 임의로 10,000:1 초과이다. 또다른 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각)의 비는 100,000:1 초과이다. 임의로, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 100,000:1 초과이다.
- <11> 실질적으로 오염 원자의 임의의 소정의 조합은 실질적으로 임의의 소정의 레벨로 한정될 수 있다. 그래서, 하나의 예시의 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu의 비는 100,000:1 초과이고, 금속 원자 대 Fe의 비는 100,000:1 초과이다. 유사하게는, 예시의 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Fe의 비는 10,000:1 초과, 금속 원자 대 Zn의 비는 10,000:1 초과, 금속 원자 대 Cu의 비는 50,000:1 초과 및 금속 원자 대 K의 비는 50,000:1 초과이다. 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Na의 비는 100,000:1 초과이다. 특정의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 K의 비는 100,000:1 초과이다. 추가의 오염 금속의 레벨은 요구되는 바와 같이 한정될 수 있다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 금속 원자는 Pd이고, Pd 나노구조체에서 Pd 대 Ni의 비는 1,000:1 초과, 5,000:1 초과, 10,000:1 초과, 50,000:1 초과 또는 100,000:1 초과이다.
- <12> 나노구조체 합성을 위한 각종 전구체 및 기법은 당업계에 공지되어 있으며, 본 발명의 실시예에 응용될 수 있다. 10족 금속 나노구조체의 합성을 위한 전구체의 예로는 10족 원자의 산화 상태가 +2인 전구체가 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 10족 원자는 1 이상의 산소 원자, 예를 들면 1 이상의 카르복실레이트 또는 베타 디케톤 부분(예를 들면 1 이상의 아세테이트, 부티레이트 또는 옥사닐레이트 부분)에 임의로 결합된다. 한 유형의 실시양태에서, 전구체는 아세트산팔라듐(II)이다. 루테튬 나노구조체의 합성을 위한 전구체의 예로는 루테튬(III) 아세틸아세토네이트 및 염화루테튬 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 전구체는 산화제, 염기, 카르복실레이트 또는 아세트산염(예, 질산암모늄, 질산, 과산화수소, 아세트산암모늄, 아세트산테트라메틸암모늄, 수산화암모늄 또는 수산화테트라메틸암모늄)의 존재하에 임의로 반응하여 Ru 나노구조체를 생성한다.
- <13> 나노구조체를 생성하기 위하여, 전구체는 계면활성제, 예를 들면 포스핀, 티올 또는 카르복실산의 존재하에 반응시킬 수 있다. 유사하게는, 전구체는 비-배위 용매, 예를 들면 알칸 또는 비반응성 방향족 탄화수소의 존재하에 임의로 반응시킬 수 있다.
- <14> 생성된 나노구조체중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na, K 및/또는 기타의 오염물의 함량을 최소화하기 위하여, 나노구조체의 합성 및 처리에 사용되는 전구체 및 임의의 기타의 제제의 함량은 최소화되는 것이 바람직하다. 따라서, 한 유형의 실시양태에서, 상기 방법은 전구체중에, 계면활성제중에, 비-배위 용매중에 및/또는 나노구조체의 합성 또는 처리에 사용된 임의의 기타의 제제(들)중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다. 유사하게는, 하나의 구체예에서, 상기 방법은 나노구조체중에 존재하는 금속 원자, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다.
- <15> 또한, 생성된 나노구조체중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K의 함량은 제제 및/또는 나노구조체와 접촉하는 임의의 유리기구 또는 기타의 기구의 적절한 처리에 의하여 최소화될 수 있다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 전구체는 1 이상의 반응 용기중에서 반응시켜 나노구조체를 생성하며, 상기 반응 용기는, 반응 용기중에서 반응시키기 이전에 반응 용기중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K의 함량을 최소로 하도록 상기 전구체를 처리한다. 예를 들면 반응 용기는 산으로 세정하여 오염 금속을 제거할 수 있다. Na 및 기타의 원소는 불규산염 유리로부터 침출될 수 있기 때문에, 특정 오염물의 레벨은 석영 유리제품을

사용하여 추가로 감소시킬 수 있다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 1 이상의 반응 용기는 석영 유리를 포함한다.

- <16> 생성된 나노구조체(예, 나노결정)는 실질적으로 구형인 나노결정(예, 나노점 또는 양자점), 나노로드 또는 분지된 나노구조체(예, 바이포드, 트리포드 또는 나노테트라포드)를 비롯한 실질적으로 임의의 크기 및/또는 형상을 지닐 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <17> 제2의 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 제조 방법을 제공한다. 이러한 방법에서, 전구체 및 계면활성제를 제공한다. 상기 전구체는 금속 원자를 포함하며, 상기 전구체는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 1 ppm 미만을 포함한다. 유사하게는, 계면활성제는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 1 ppm 미만을 포함한다. 전구체는 계면활성제의 존재하에서 반응하여 나노구조체를 생성한다.
- <18> 전구체 및/또는 계면활성제는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각 1 ppm 미만을 임의로 포함한다. 한 유형의 실시양태에서, 전구체 및/또는 계면활성제는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각 1 ppm 미만을 포함한다.
- <19> 상기 방법은 비-배위 용매를 제공하는 것을 임의로 포함하며, 상기 비-배위 용매는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 100 ppb 미만을 포함하며, 전구체를 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에 반응시켜 나노구조체를 생성한다. 상기 방법은 나노구조체를 1 이상의 용매로 세정하는 것을 임의로 포함한다. 1 이상의 용매는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 100 ppb 미만을 포함하는 것이 바람직하다. 한 유형의 실시양태에서, 상기 방법은 나노구조체중에 존재하는 금속 원자, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다.
- <20> 상기의 방법에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 금속 원자의 유형에 관하여 나노구조체, 전구체, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매, 반응 용기 및/또는 등등의 처리 및/또는 조성에 적용된다.
- <21> 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 모집단을 제공한다. 나노구조체는 금속 원자를 포함하며, 나노구조체에서, 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과이다.
- <22> 상기의 방법에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 금속 원자의 유형에 관하여 오염물 레벨 및 제한된 오염물의 수, 나노구조체의 유형 및/또는 등등을 제한한다. 나노구조체의 모집단은 장치(예, 전하 축적 장치, 메모리 장치 또는 광전지 장치)에 임의로 포함된다.
- <23> 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 단층 어레이를 제공한다. 나노구조체는 금속 원자를 포함하며, 어레이에서의 금속 원자의 밀도는 1×10^{15} 원자/ cm^2 초과이다. Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이다.
- <24> 한 유형의 실시양태에서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이다. 임의로, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이다.
- <25> 어레이중에서의 1 이상의 오염물의 밀도는 임의로 훨씬 더 낮다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자) 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{10} 원자/ cm^2 미만이다. 임의로, 어레이중에서의 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 밀도는 1×10^{10} 원자/ cm^2 미만이다.
- <26> 오염 원자의 실질적으로 임의의 소정의 조합은 실질적으로 임의의 소정의 레벨로 한정될 수 있다. 그래서, 하나의 예시의 유형의 실시양태에서, 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 1 이상의 원자는 Cu 및 Fe를 포함한다. 유사한 예시의 유형의 실시양태에서, 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만인 1 이상의 원자는 Na를 포함한다. 임의로, Cu는 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이며, 및/또는 K는 어레이에서의 밀도가 $1 \times$

10^{11} 원자/ cm^2 미만이다. 추가의 오염 금속의 레벨은 필요한 정도에 따라 제한될 수 있다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 금속 원자는 Pd이고, Pd 나노구조체의 어레이중에서의 Ni 원자의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이다.

- <27> 어레이를 포함하는 나노구조체(예, 나노결정)는 실질적으로 구형인 나노결정(예, 나노점 또는 양자점), 나노로드 또는 분지된 나노구조체(예, 바이포드, 트리포드 또는 나노테트라포드)를 비롯한 실질적으로 임의의 크기 및/또는 형상을 지닐 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 어레이는 통상적으로 고 밀도 어레이이다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 어레이는 밀도가 약 1×10^{11} 나노구조체/ cm^2 초과 또는 약 1×10^{12} 나노구조체/ cm^2 초과이다.
- <28> 상기의 실시양태에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 금속 원자의 유형, 장치에서의 어레이의 포함 및/또는 등등에 적용된다.
- <29> 여전히 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 10족 금속 나노구조체의 제조 방법을 제공한다. 상기의 방법에서, Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택되며, 산화 상태가 +2이고, 1 이상의 산소 원자에 결합된 10족 원자를 포함하는 전구체가 제공된다. 전구체는 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 반응되어 나노구조체를 생성한다. 예를 들면 전구체 및 계면활성제를 혼합한 후, 전구체 및 계면활성제를 비-배위 용매와 혼합될 수 있다. 전구체의 반응은 임의로 외생 환원제를 첨가하지 않고 실시한다.
- <30> 전술한 바와 같이, 전구체중의 10족 원자는 1 이상의 산소 원자, 예를 들면 2 개의 산소 원자에 결합된다. 그래서, 전구체의 예로는 10족 원자가 1 이상의 카르복실레이트 또는 베타 디케톤 부분(예, 카르복실레이트 또는 케톤 부분의 산소 원자)에 결합된 전구체를 포함한다. 예를 들면 10족 원자는 1 이상의 아세테이트, 부티레이트, 옥사닐레이트 또는 아세틸아세토네이트 부분(예, 2 개의 상기 부분)에 결합될 수 있다. 하나의 유형의 실시양태에서, 전구체는 아세트산팔라듐(II)이다. 또다른 유형의 실시양태에서, 전구체는 팔라듐 (II) 아세틸아세토네이트이다.
- <31> 상기 방법은 오염물의 레벨이 낮은 전자 등급의 나노구조체를 생성하는데 사용될 수 있다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 10족 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과이다. 상기 방법은 전구체중, 계면활성제중 및/또는 비-배위 용매중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 임의로 포함한다. 유사하게는, 상기 방법은 나노구조체중에 존재하는 Pd, Pt, Ni, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함할 수 있다.
- <32> 상기의 방법에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 오염물 레벨 및 제한된 오염물의 수, 반응 용기의 처리 및/또는 조성, 나노구조체의 세정, 장치중의 나노구조체의 포함, 계면활성제 및 비-배위 용매의 유형 및/또는 등등에 적용된다. 비-배위 용매는 과량의 계면활성제중에 임의로 존재하는 것이 중요하며, 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 비-배위 용매의 부피는 계면활성제의 부피의 약 10 배 이상(예, 약 20 배 이상) 더 크다.
- <33> 여전히 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 루테튬 나노구조체(예, 나노결정)의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법에서, 루테튬(III) 아세틸아세토네이트를 제공하며, 이는 반응하여 나노구조체를 생성한다. 산화제, 카르복실레이트, 아세트산염 및 염기로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제는 임의로 제공되며, 루테튬(III) 아세틸아세토네이트는 첨가제의 존재하에서 반응하여 나노구조체를 생성한다. 첨가제의 예로는 질산암모늄, 질산, 과산화수소, 아세트산암모늄, 아세트산테트라메틸암모늄, 수산화암모늄 및 수산화테트라메틸암모늄 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 생성된 나노구조체는 임의로 좁은 크기 분포(예, 나노구조체의 평균 직경의 30% 미만인 직경에서의 표준 편차)를 갖고 및/또는 낮은 레벨의 오염물을 갖는다.
- <34> 상기의 실시양태에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 나노구조체, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매의 유형, 나노구조체의 순도 및/또는 등등에 적용된다.
- <35> 또한, 상기 방법을 실시하는데 유용하거나 또는 이에 의하여 생성된 조성물은 본 발명의 특징이 된다. 그래서, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 전구체, 계면활성제 및 비-배위 용매를 포함하는 조성물을 제공한다. 전구체는 Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택된 10족 원자를 포함하며; 10족 원자는 산화 상태가 +2이고, 1 이상의 산소 원자에 결합된다. 조성물은 임의로 1 이상의 10족 금속 나노구조체를 포함한다. 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 루테튬(III) 아세틸아세토네이트 및 1 이상의 루테튬 나노구조체를 포함하는 조성물을 제공한다.

다. 조성물은 산화제, 카르복실레이트, 아세트산염 및 염기로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 임의로 포함한다. 여전히 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 루테튬 나노구조체의 모집단(예, Ru 양자점)을 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 모집단은 Ru 나노구조체의 직경에서의 표준 편차가 나노구조체의 평균 직경의 30% 미만(예, 20% 미만)이며, 나노구조체는 실질적으로 나트륨을 포함하지 않는다.

<36> 상기의 실시양태에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 나노구조체, 전구체, 첨가제, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매의 유형, 나노구조체의 순도 및/또는 등등에 적용된다.

<37> 여전히 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 현탁액으로부터 나노구조체의 회수 방법을 제공한다. 상기 방법에서, 용매중에 현탁된 나노구조체를 포함하는 제1의 용액이 제공된다. 제1의 용액에 염을 첨가하여 제2의 용액을 생성하고, 상기 제2의 용액에서 염을 용매에 용해시킨다. 나노구조체는 예를 들면 제2의 용액을 소정의 촉진 요인에서 소정의 시간 동안 원심분리하여 용매로부터 분리한다.

<38> 나노구조체의 거의 전부를 용액으로부터 회수하는 것이 바람직하다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 소정의 촉진 요인에서 소정의 시간 동안 제2의 용액을 원심분리한 후 용매중에는 나노구조체의 5% 이하가 잔존한다. 통상적으로, 소정의 촉진 요인에서 소정의 시간 동안 제1의 용액을 원심분리한 후 용매중에는 나노구조체의 60% 이상이 잔존한다.

<39> 한 유형의 실시양태에서, 상기 염은 NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^+ , Ca^+ , Ba^+ 및 포스포늄 이온으로 구성된 군으로부터 선택된 양이온을 포함한다. 한 유형의 실시양태에서, 상기 염은 구연산염, 인산염, 황산염, 아세트산염, 염화물, 질산염, 티오시안산염, 탄산염 및 테트라페닐붕산염으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온을 포함한다. 상기 염의 예로는 탄산암모늄, 아세트산암모늄 및 염화암모늄 등이 있다. 특징의 실시양태에서, 휘발성 염, 예컨대 탄산암모늄 또는 아세트산암모늄이 바람직하다. 상기 방법은 원심분리 단계후 나노구조체와 결합된 상태로 잔존하는 임의의 염의 적어도 일부분을, 예를 들면 휘발성 염의 기화에 의하여 제거하는 것을 임의로 포함한다. 나노구조체를 새로운 용매중에 임의로 재현탁시키고, 상기 염 첨가 및 원심분리 단계를 반복한다.

발명의 상세한 설명

<75> 금속 나노구조체, 예를 들면 10족 금속, 예컨대 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt)을 포함하는 나노구조체의 콜로이드 합성 방법은 기재되어 있다. 이들 방법의 일부는 금속-산소 결합을 포함하는 전구체, 예를 들면 비스(아세틸아세토나토)팔라듐(II)[Pd(acac)₂], Kim et al. (2003) "Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles", *Nano Letters* 3:1289-1291을 사용한다. 기타의 방법은 할로젠 함유 금속 화합물, 예컨대 H_2PdCl_4 , K_2PtCl_4 또는 H_2PtCl_6 의 환원을 포함한다[Yee et al. (1999) One-phase synthesis of thiol-functionalized platinum nanoparticles", *Langmuir* 15:4314-4316; Ingelsten et al. (2001) "Kinetics of the formation of nano-sized platinum particles in water-in-oil microemulsions" *J Colloid Interface Science* 241: 104-111; Ahmadi et al. (1996) "'Cubic' colloidal platinum nanoparticles", *Chem Mater* 8: 1161-1163; 및 Ahmadi et al. (1996) "Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles", *Science* 272:1924-1926]. 합성 반응은 통상적으로 계면활성제, 예컨대 트리옥틸포스핀(TOP) 또는 옥타데칸티올 및/또는 중합체를 포함한다[예를 들면 상기 문헌, Son et al. (2004) "Facile Synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through understanding of coordination chemistry of the nanoparticles", *Nano Letters* 4:1147-1151 및 Thomas and Kulicarni (2003) "From colloids to nanotechnology: Investigations of magic nuclearity palladium nanocrystals", *Curr Sci* 85:1760-1766]. 그러나, 이와 같은 콜로이드 합성 방법은 허용 불가능 정도로 높은 레벨의 오염물을 포함하는 나노구조체가 생성될 수 있다. 예를 들면 문헌[Magnusson et al. (1999) "Gold nanoparticles: Production, reshaping, and thermal charging", *J. Nanoparticles Res.* 1:243-251].

<76> 각종 적용예에 사용하기 위한 금속 나노구조체는 낮은 레벨의 오염물을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면 전자 장치에 혼입하고자 하는 금속 나노구조체는 고온에서 절연체, 예컨대 SiO_2 를 통하여 확산되는 금속 및 금속에서의 전자-구멍 재조합을 확실히 하는 낮은 레벨의 오염물, 예컨대 전이 금속을 포함하는 것이 바람직한데, 이는 상기 오염물이 상기 생성된 장치의 성능을 저하시키거나 및/또는 장치가 제조되는 클린룸을 오염시킬 수 있기 때문이다.

- <77> 하나의 구체예에서, 본 발명은 매우 낮은 레벨의 오염물을 포함하는 금속 나노구조체를 생성하는 방법을 제공하여 전술한 난점을 극복한다. 또한, 낮은 레벨의 오염물만을 포함하는 전자 등급의 나노구조체는 상기 나노구조체를 혼입시킨 어레이 및 장치인 것으로 기재되어 있다. 또한, 10족 금속 나노구조체의 제조 및 루테튬 나노구조체의 제조를 위한 신규한 방법 및 조성물 그리고, 현탁액으로부터 나노구조체를 회수하는 방법이 제공된다.
- <78> 전자 등급의 나노구조체의 합성
- <79> 본 발명의 한 구체예는 매우 낮은 기타의 오염 금속을 포함하는 나노구조체, 특히 금속 나노구조체의 합성 방법을 제공한다. 이들 전자 등급의 나노구조체는 예를 들면 임의의 각종 전자 장치에 혼입하기 위하여(또는 금속 나노구조체가 요구되는 실질적으로 임의의 기타의 적용예에) 혼입하기에 적절하다. 낮은 오염물 레벨로 인하여, 상기 전자 등급의 나노구조체는 통상의 반도체 제조 기법을 사용하여 간편하게 처리될 수 있다.
- <80> 그래서, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 제조 방법을 제공한다. 상기의 방법에서, 금속 원자를 포함하는 전구체가 제공되며, 이는 반응하여 나노구조체를 생성한다. 생성된 나노구조체에서, 금속 원자 대 구리(Cu), 철(Fe), 크롬(Cr), 아연(Zn), 티탄(Ti), 망간(Mn), 금(Au), 나트륨(Na) 및 칼륨(K)으로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과이다.
- <81> 금속 원자는 실질적으로 임의의 소정의 금속 원자가 될 수 있다. 예를 들면 금속 원자는 전자 산업에서 유용한 금속, 예를 들면 클린룸에서의 처리에 대하여 허용 가능하며, 바람직한 작업 기능을 지니며, 반도체와의 우수한 전기 접촉을 형성할 수 있으며 및/또는 기타 등등인 금속이 될 수 있다. 한 유형의 실시양태에서, 금속 원자는 10족 원자, 예컨대 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 또는 니켈(Ni)이거나 또는, 텅스텐(W), 루테튬(Ru), 탄탈륨(Ta), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 로듐(Rh), 하프늄(Hf) 및 니오븀(Nb)으로 구성된 군으로부터 선택된다. 금속 원자는 통상적으로 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 또는 K를 제외하며, 임의로 마그네슘(Mg), 리튬(Li), 알루미늄(Al) 또는 갈륨(Ga)을 제외한다.
- <82> 전술한 바와 같이, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과이다. 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중의 제시된 금속중 임의의 하나의 함량은 작다. 또는, 1 초과인 오염물의 레벨은 나노구조체에서 제한되어 있다. 그래서, 예를 들면 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과가 될 수 있다. 몇 개의 예에서와 같이, 금속 원자 대 Cu 및 K 각각, Cu, Au, Na 및 K 각각, Cu, K, Fe 및 Zn 각각 또는 Cu, K, Au, Na, Fe 및 Zn 각각의 비는 1,000:1 초과가 될 수 있다. 추가로, 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 임의로 1,000:1 초과이다.
- <83> 금속 원자 대 소정의 오염물의 비는 임의로 1,000:1 초과이다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각)의 비는 5,000:1 초과이다. 임의로, 예를 들면 금속 원자 대 Cu 및 K 각각, Cu, Au, Na 및 K 각각, Cu, K, Fe 및 Zn 각각 또는 Cu, K, Au, Na, Fe 및 Zn 각각의 비는 5,000:1 초과이다. 임의로, 나노구조체중에서의 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 5,000:1 초과이다. 또다른 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각)의 비는 10,000:1 초과이다. 몇개의 예에서와 같이, 금속 원자 대 Cu 및 K 각각, Cu, Au, Na 및 K 각각, Cu, K, Fe 및 Zn 각각 또는 Cu, K, Au, Na, Fe 및 Zn 각각은 10,000:1 초과가 될 수 있다. 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 임의로 10,000:1 초과이다. 또다른 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각)의 비는 50,000:1 초과이다. 예를 들면 금속 원자 대 Cu 및 K 각각, Cu, Au, Na 및 K 각각, Cu, K, Fe 및 Zn 각각 또는 Cu, K, Au, Na, Fe 및 Zn 각각의 비는 임의로 50,000:1 초과이다. 임의로, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 50,000:1 초과이다. 또다른 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각)의 비는 100,000:1 초과이다. 예를 들면 금속 원자 대 Cu 및 K 각각, Cu, Au, Na 및 K 각각, Cu, K, Fe 및 Zn 각각 또는 Cu, K, Au, Na, Fe 및 Zn 각각의 비는 임의로 100,000:1 초과이다. 임의로, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 비는 100,000:1 초과이다. 특정의 실시양태에서,

금속 원자 대 오염물중의 1 이상의 비는 200,000:1 초과 또는 심지어 400,000:1 초과이다.

- <84> 실질적으로 오염 원자의 임의의 소정의 조합은 실질적으로 임의의 소정의 레벨로 한정될 수 있다. 그래서, 하나의 예시의 유형의 실시양태에서, 금속 원자 대 제시된 오염물중 2 이상 각각의 비는 100,000:1 초과이고, 2 이상 오염물은 Cu 및 Fe를 포함한다. 그래서, 이러한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Cu의 비는 100,000:1 초과이고, 금속 원자 대 Fe의 비는 100,000:1 초과이다. 유사하게는, 예시의 유형의 실시양태에서, 금속 원자 대 제시된 오염물중 1 이상의 각각의 비는 100,000:1 초과이고, 1 이상의 오염물은 Na를 포함한다. 그래서, 이러한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Na의 비는 100,000:1 초과이다. 한 유형의 실시양태에서, 금속 원자 대 K의 비는 100,000:1 초과이다. 또다른 예로서, 금속 원자 대 Cu, Fe 및 Na 각각의 비는 100,000: 1 초과가 될 수 있다. 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 금속 원자 대 Fe의 비는 10,000:1 초과이고, 금속 원자 대 Zn의 비는 10,000:1 초과이며, 금속 원자 대 Cu의 비는 50,000:1 초과이고, 금속 원자 대 K의 비는 50,000:1 초과(예, 100,000:1 초과)이다.
- <85> 추가의 오염 금속의 레벨은 요구되는 바와 같이 제한될 수 있다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 금속 원자는 Pd이고, Pd 나노구조체중에서 Pd 대 Ni의 비는 1,000:1 초과, 5,000:1 초과, 10,000:1 초과, 50,000:1 초과 또는 100,000:1 초과이다. 유사하게는, 또다른 유형의 실시양태에서, 금속 원자는 Pd이고, Pd 나노구조체중에서 Pd 대 Co의 비는 1,000:1 초과, 5,000:1 초과, 10,000:1 초과, 50,000:1 초과 또는 100,000:1 초과이다.
- <86> 나노구조체 합성을 위한 각종 전구체 및 기법은 당업계에서 공지되어 있으며, 본 발명의 실시로 응용할 수 있다. 예를 들면 10족 금속 나노구조체의 합성을 위한 예시의 전구체는 본 명세서의 "10족 나노구조체의 합성"이라는 표제의 부분에 제시되어 있다. 10족 금속 나노구조체의 합성을 위한 추가의 전구체는 본 명세서 및 2004년 12월 16일자로 출원된 "10족 금속 나노구조체의 합성 방법 및 이를 이용하여 생성된 조성물"이라는 명칭의 미국 특허 출원 제60/637,409호(Jeffery A. Whiteford, et al.) 및 이에 인용된 문헌에 참고로 기재되어 있으며, 당업계에서 공지되어 있다[예를 들면 Bock et al. (2004) "Size-selected synthesis of PtRu nanocatalysts: reaction and size control mechanism" *J. Am. Chem. Soc.* 126:8028-8037]. 또다른 예로서, 루테튬 나노구조체의 합성을 위한 예시의 전구체는 본 명세서에서 "루테튬 나노구조체의 합성"이라는 표제의 부분에 제시되어 있다. 1 초과와 전구체를 반응에 임의로 사용한다. 금속 나노구조체의 제조 방법은 임의의 특징의 유형의 전구체의 사용에 제한되는 것이 아님이 자명하며, 금속 원자는 산화 상태가 0 내지 +7(예, 산화 상태가 0, +2, +3 또는 + 4)인 금속 원자를 포함하는 전구체를 비롯한 당업계에서 공지된 임의의 다양한 전구체를 본 방법에 사용할 수 있다.
- <87> 다수의 변수는 나노구조체 성장에 영향을 미칠 수 있으며, 생성된 나노구조체의 크기 및/또는 형상 분포를 조절하기 위하여 독립적으로 또는 조합하여 조절될 수 있다. 이러한 변수의 예로는 온도(예, 나노구조체 핵화 및/또는 성장의 온도), 전구체 조성물, 시간-의존성 전구체 농도, 계면활성제 조성물, 계면활성제 농도, 계면활성제의 수 및 계면활성제(들) 대 서로에 대하여 및/또는 전구체에 대한 비를 들 수 있다. 예를 들면 전구체 농도는 예를 들면 반응이 진행됨에 따라 추가의 새로운 전구체를 투입하여 초기에 제공된 전구체의 함량 또는 기타 등등을 증가 또는 감소시킴으로써 생성된 나노구조체의 형상에 영향을 미치도록 조절될 수 있다. 또다른 예로서, 온도를 조절하여 상기 생성된 나노구조체의 형상 및/또는 크기 분포를 조절하며, 예를 들면 나노구조체 성장은 제1의 핵화 온도에서 핵화시킬 수 있으며, 제2의 성장 온도에서 지속시킬 수 있다.
- <88> 전술한 바와 같이, 나노구조체를 생성하기 위하여, 전구체를 계면활성제(예를 들면 2 이상 계면활성제의 혼합물을 포함)의 존재하에서 반응시킬 수 있다. 계면활성제는 예를 들면 생성된 나노구조체의 형상 및/또는 크기의 조절을 도울 수 있으며, 용해도를 유지하며, 나노구조체의 응집을 감소시키거나 및/또는 기타 등등을 실시할 수 있다. 전구체는 비-배위 용매(예를 들면 2 이상 비-배위 용매의 혼합물 포함)의 존재하에서 임의로 반응시킨다. 한 유형의 실시양태에서, 전구체는 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 반응시킨다. 예를 들면 전구체는 계면활성제와 함께 혼합된 후, 비-배위 용매와 혼합될 수 있다(예를 들면 도 1에 개략적으로 도시된 바와 같은 팔라듐 나노구조체를 형성하기 위한 TOP 및 옥타데칸의 존재하에서의 아세트산팔라듐의 예시의 반응을 참조한다). 예시의 계면활성제 및 비-배위 용매는 하기의 "계면활성제 및 비-배위 용매"라는 표제하의 부분에 제시되어 있다.
- <89> 생성된 나노구조체중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na, K 및/또는 기타의 오염물의 함량을 최소화하기 위하여, 나노구조체의 합성 및 가공에 사용되는 전구체 및 임의의 기타의 제제중에 존재하는 이들 원소의 함량은 최소로 하는 것이 바람직하다. 따라서, 한 유형의 실시양태에서, 상기 방법은 전구체중에, 계면활성제중에, 비-배위 용매중에 및/또는 나노구조체를 합성 또는 가공하는데 사용되는 임의의 기타의 제제(들)(예, 나노

구조체를 세정 또는 침전시키는데 사용된 용매, 예를 들면 2004년 9월 2일자로 출원된 "나노결정 및 조성물의 처리 방법, 이를 포함하는 장치 및 시스템"이라는 명칭의 미국 특허 출원 제10/933,827호(Erik Scher, et al.)에 기재된 것)중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다. 전구체, 계면활성제, 비-배위 용매 또는 기타의 제제중의 각종 오염물에 대한 허용 가능한 한계치는 합성 반응식, 생성된 나노구조체중의 오염물의 목적하는 한계치 및/또는 등등에 의존한다. 그러나, 통상적으로, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K중 각각 100 ppb 미만(또는 50 ppb 미만 또는 심지어 10 ppb 미만)을 포함하는 시판중인 전자 등급의 용매가 사용하기에 적절하다. 고 품질 전구체 및 계면활성제는 입수 또는 합성이 가능하며, 제제는 필요에 따라 (예, 증류 또는 결정화에 의하여) 정제될 수 있다. 상기 방법은 임의로 전구체, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매중에 존재하는 것으로 측정된 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K의 함량이 소정의 한계치 이하(예, 10 ppm 미만, 1 ppm 미만, 100 ppb 미만, 50 ppb 미만 또는 심지어 10 ppb 미만)라는 것을 확인하는 것을 포함한다. 조작은 예를 들면 전자 등급의 물질 작업에 기여하며 그리고 Schlenk 기법 및/또는 등등을 사용하여 외래 금속에 의하여 오염되지 않은 글로브박스내에서 실시될 수 있다. 물질(예, 합성에 사용되는 제제)은 임의로 플라스틱, Teflon(등록상표)(폴리테트라플루오로에틸렌) 및/또는 산 세정한 유리기구와 임의로 접촉된다

<90> 유사하게는, 하나의 구체예에서, 상기 방법은 나노구조체중에 존재하는 금속 원자, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다. 제제(예, 전구체, 계면활성제 및 용매) 및/또는 나노구조체는 당업계에 공지된 임의의 각종 기법에 의하여 각종 원소의 존재에 대하여 분석할 수 있다. 이러한 기법의 예로는 유도 결합 플라즈마 질량 분석(ICP-MS, 예를 들면 임의의 소정의 금속 원자(들)의 검출을 위하여), 전반사 형광 X선 분석(TXRF, 예를 들면 Na 또는 K를 제외한 금속의 검출을 위하여), 표면 2차 이온 질량 분광법(표면 SIMS, 예를 들면 Na 또는 K의 검출을 위하여) 및 유도 결합 플라즈마 광학 방출 분광법(ICP-OES) 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

<91> 또한, 생성된 나노구조체중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K의 함량은 제제 및/또는 나노구조체와 접촉하는 임의의 유리기구 또는 기타의 기구의 적절한 처리에 의하여 최소화될 수 있다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 전구체는 1 이상의 반응 용기중에서 반응하여 나노구조체를 생성하며, 상기 전구체를 반응 용기중에서 반응시키기 이전에, 반응 용기중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및/또는 K의 함량을 최소로 하기 위하여 반응 용기를 처리한다. 예를 들면 반응 용기는 산으로 세정하여 (예, 당업계에 공지되어 있는 바와 같이 왕수를 사용함) 오염 금속을 제거할 수 있다. Na 및 기타의 원소는 봉구산염 유리로부터 침출될 수 있기 때문에, 특정의 오염물의 레벨은 석영 유리제품을 사용하여 추가로 제거될 수 있다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 1 이상의 반응 용기는 석영 유리를 포함한다.

<92> 생성된 나노구조체(예, 나노결정)는 실질적으로 구형인 나노결정(예, 나노점 또는 양자점), 나노로드 또는 분지된 나노구조체(예, 바이포드, 트리포드 또는 나노테트라포드)를 비롯한 실질적으로 임의의 크기 및/또는 형상을 지닐 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 방법은 전하 축적 장치, 메모리 장치(예, 플래시 메모리 장치) 또는 광전지 장치(예, 다층 광전지 장치중의 제조층 층)을 비롯한 장치, 나노복합체 및/또는 단층 어레이에 나노구조체를 임의로 혼입시키는 것을 포함하며, 예를 들면 2003년 9월 4일자로 출원되고 "나노복합체"라는 명칭의 미국 특허 출원 제10/656,916호(Mihai Buretea et al.), 2005년 6월 7일자로 출원되고 "나노구조체 단층을 형성하기 위한 방법 및 장치 및, 이러한 단층을 포함하는 장치"라는 명칭의 미국 특허 출원 제11/148,001호(David L. Heald, et al.), 2004년 2월 11일자로 출원되고 "나노구조체 및 나노복합체 조성물 및 광전지 장치"라는 명칭의 미국 특허 출원 제10/778,009호(Erik Scher et al.) 및 2004년 12월 21일자로 출원되고 "나노-가능한 메모리 장치 및 이방성 전하를 수반하는 어레이"라는 명칭의 미국 특허 출원 제11/018,572호(Xiangfeng Duan et al.)를 참조한다.

<93> 전술한 바와 같이, 낮은 레벨의 오염물을 포함하는 나노구조체는 약간의 오염물을 포함하는 계면활성제, 용매 등의 존재하에서 낮은 레벨의 오염물을 포함하는 전구체로부터 나노구조체의 합성에 의하여 생성될 수 있다. 따라서, 제2의 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 생성 방법을 제공한다. 이러한 방법에서, 전구체 및 계면활성제를 제공한다. 전구체는 금속 원자를 포함하며, 전구체는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 1 ppm 미만(예, 100 ppb 미만)을 포함한다. 유사하게는, 계면활성제는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 1 ppm 미만(예, 100 ppb 미만)을 포함한다. 전구체는 계면활성제의 존재하에서 반응하여 나노구조체를 생성한다.

<94> 전구체 및/또는 계면활성제는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각 1 ppm 미만(예, 100 ppb 미만)을 임의로 포함한다

다. 하나의 유형의 실시양태에서, 전구체 및/또는 계면활성제는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각 1 ppm 미만(예, 100 ppb 미만)을 포함한다. 나노구조체 합성 반응에 첨가하기 이전에 가장 순수하게 입수 가능한 형태(예, 구입, 합성, 증류 및/또는 결정화한 상태)의 전구체 또는 계면활성제의 경우, 전구체 및/또는 계면활성제 중의 오염 금속(들)의 함량은 예를 들면 전술한 기법에 의하여 측정할 수 있다.

<95> 상기 방법은 임의로 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 100 ppb 미만(예, 10 ppb 미만)을 포함하는 비-배위 용매를 제공하는 것을 포함하며, 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 전구체를 반응시켜 나노구조체를 생성한다. 비-배위 용매는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각 100 ppb 미만 또는, 심지어 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각 100 ppb 미만을 임의로 포함한다.

<96> 상기의 방법에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 금속 원자의 유형, 나노구조체, 전구체, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매, 반응 용기의 처리 및/또는 조성 및/또는 등등에 관하여 적용한다.

<97> 상기 방법은 나노구조체를 1 이상의 용매로 세정하는 것을 임의로 포함하는 것이 중요하다. 1 이상의 용매는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각 100 ppb 미만(예, 50 ppb 미만 또는 10 ppb 미만)을 포함하는 것이 바람직하다. 용매는 임의로 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자 각각 100 ppb 미만 또는, 심지어 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각 100 ppb 미만을 포함한다. 한 유형의 실시양태에서, 상기 방법은 나노구조체 중에 존재하는 금속 원자, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다. 상기 방법은 나노구조체를 전술한 바와 같은 나노복합체, 어레이(예, 단층 어레이) 및/또는 장치에 혼입시키는 것을 임의로 포함한다.

<98> 나노구조체 및 관련 조성물 및 장치

<99> 본 발명의 방법 중 임의의 것에 의하여 생성 및/또는 처리된 나노구조체는 본 발명의 또다른 특징을 형성한다. 제시된 바와 같이, 상기 나노구조체의 예를 들면 나노결정, 실질적으로 구형인 나노결정, 나노로드, 분지된 나노구조체 및/또는 나노테트라포드 또는 실질적으로 임의의 기타 유형의 나노구조체 등이 있다. 또한, 이와 같은 나노구조체를 포함하는 조성물 및 장치는 본 발명의 특징이 된다.

<100> 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 모집단을 제공한다. 나노구조체는 금속 원자를 포함하며, 나노구조체 중에서 금속 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과이다.

<101> 상기의 방법에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 금속 원자의 유형, 오염물 레벨에서의 한계치 및 제한된 오염물의 수, 나노구조체의 유형 및/또는 등등을 적용한다. 나노구조체는 실질적으로 임의의 크기를 지닐 수 있다. 하나의 예시의 유형의 실시양태에서, 평균 직경은 10.0 nm 미만이며, 임의로 5.0 nm 미만 또는 심지어 4.0 nm 미만이다. 유사하게는, 나노구조체는 실질적으로 임의의 형상을 지닐 수 있다. 하나의 바람직한 유형의 실시양태에서, 나노구조체는 거의 구형이다. 나노구조체의 모집단은 통상적으로 10 이상의 나노구조체를 포함하며, 보다 통상적으로 100 이상, 10^3 이상, 10^4 이상, 10^5 이상, 10^{10} 이상 또는 10^{15} 이상의 나노구조체를 포함한다. 나노구조체의 모집단은 임의로 1 이상의 용매 중에 분산되며, 고체 지지체상에 배치되며, 어레이(예, 단층 어레이)로 형성되며, 기타의 (금속 또는 비금속) 나노구조체를 포함하는 조성물에 포함되며, 나노복합체에 포함되며 및/또는 장치(예, 전하 축적 장치, 메모리 장치 또는 광전지 장치)에 포함된다.

<102> 또다른 일반적인 유형의 실시양태는 금속 나노구조체의 단층 어레이를 제공한다. 나노구조체는 금속 원자를 포함하며, 어레이에서의 금속 원자의 밀도는 1×10^{15} 원자/ cm^2 초과(예, $2-4 \times 10^{15}$ 원자/ cm^2 이상)이다. Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이다.

<103> 한 유형의 실시양태에서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 중 임의의 하나의 함량은 1×10^{11} 원자/ cm^2 미만이다. 또는, 1 초과 오염물의 레벨은 어레이 중에서 한정될 수 있다. 그래서, 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이

상, 7 이상 또는 8 이상의 원자의 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/cm² 미만이다. 임의로, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K의 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{11} 원자/cm² 미만이다.

<104> 어레이중의 1 이상의 오염물의 밀도는 임의로 훨씬 더 낮다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자) 각각의 어레이에서의 밀도는 5×10^{10} 원자/cm² 미만이다. 임의로, 어레이에서의 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 밀도는 5×10^{10} 원자/cm² 미만이다. 또다른 예로서, 한 유형의 실시양태에서, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자(예, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상 또는 8 이상의 원자) 각각의 어레이에서의 밀도는 1×10^{10} 원자/cm² 미만이다. 임의로, 어레이에서의 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 각각의 밀도는 1×10^{10} 원자/cm² 미만이다. 어레이에서의 오염 원자 각각의 밀도는 임의로 단층 어레이를 통상의 반도체 컴플라이언트 클린룸 또는 기타의 제조 시설에서 처리할 수 있도록 충분히 낮다.

<105> 실질적으로 오염 원자의 임의의 소정의 조합은 실질적으로 임의의 소정의 레벨로 한정될 수 있다. 그래서, 하나의 예시의 유형의 실시양태에서, 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/cm² 미만인 1 이상의 원자는 Cu 및 Fe를 포함한다(즉, 어레이에서의 Cu의 밀도는 1×10^{11} 원자/cm² 미만이고, 어레이에서의 Fe의 밀도는 1×10^{11} 원자/cm² 미만이고; 기타의 오염물의 밀도는 임의로 1×10^{11} 원자/cm² 미만이다). 유사한 예시의 유형의 실시양태에서, 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/cm² 미만인 1 이상의 원자는 Na를 포함한다(즉, 어레이에서의 Na 및 임의로 기타의 오염 원자(들)의 밀도는 1×10^{11} 원자/cm² 미만이다). 또다른 예로서, Cu, Fe 및 Na의 밀도는 각각 어레이에서 1×10^{11} 원자/cm² 미만일 수 있다. 임의로, Cu는 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/cm² 미만이고 및/또는 K는 어레이에서의 밀도가 1×10^{11} 원자/cm² 미만이다.

<106> 추가의 오염 금속의 레벨은 요구되는 바와 같이 한정될 수 있다. 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 금속 원자는 Pd이고, Pd 나노구조체의 어레이에서의 Ni 원자의 밀도는 1×10^{11} 원자/cm² 미만(예, 5×10^{10} 원자/cm² 미만 또는 심지어 1×10^{10} 원자/cm² 미만)이다.

<107> 어레이를 포함하는 나노구조체(예, 나노결정)는 실질적으로 구형인 나노결정(예, 나노점 또는 양자점), 나노로드 또는 분지된 나노구조체(예, 바이포드, 트리포드 또는 나노테트라포드)를 비롯한 실질적으로 임의의 크기 및/또는 형상을 지닐 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 나노구조체의 단층 어레이의 형성 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들면 미국 특허 출원 제11/148,001호(상동)에 기재되어 있다. 어레이는 예를 들면 규칙 또는 불규칙일 수 있으며, 실질적으로 임의의 소정의 크기 및/또는 형상을 지닐 수 있다. 예를 들면 각각의 나노구조체 어레이는 면적이 약 $10^4 \mu\text{m}^2$ 이하, 약 $10^3 \mu\text{m}^2$ 이하, 약 $10^2 \mu\text{m}^2$ 이하, 약 $10 \mu\text{m}^2$ 이하, 약 $1 \mu\text{m}^2$ 이하, 약 10^5 nm^2 이하, 약 10^4 nm^2 이하 또는 심지어 약 $4,225 \text{ nm}^2$ 이하, 약 $2,025 \text{ nm}^2$ 이하, 약 $1,225 \text{ nm}^2$ 이하, 약 625 nm^2 이하 또는 약 324 nm^2 이하가 될 수 있다. 각각의 나노구조체 어레이는 임의로 약 $45 \times 45 \text{ nm}$ 이하, 약 $35 \times 35 \text{ nm}$ 이하, 약 $25 \times 25 \text{ nm}$ 이하 또는 약 $18 \times 18 \text{ nm}$ 이하이다.

<108> 어레이는 통상적으로 고 밀도 어레이이다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 어레이는 밀도가 약 1×10^{11} 나노구조체/cm² 초과 또는 약 1×10^{12} 나노구조체/cm² 초과 또는 심지어 약 1×10^{13} 나노구조체/cm² 초과이다. 예를 들면 어레이의 밀도는 약 2 내지 4×10^{12} 나노구조체/cm²이 될 수 있다. 어레이에서의 나노구조체의 밀도, 나노구조체의 크기 및 어레이에서의 금속 원자의 밀도는 상관 관계를 갖는 것이 명백하다. 예를 들면 Pd 양자점이 약 4×10^{12} 도트/cm²의 밀도에서 존재하는 단층 어레이는, 각각의 도트가 약 1,000 개의 Pd 원자를 포함하는 경우 약 4×10^{15} Pd 원자/cm²의 밀도에 해당한다.

<109> 상기의 실시양태에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 금속 원자의 유형, 장치에서의 어레이의 포함 및/또는 등등을 적용한다.

- <110> 10족 나노구조체의 합성
- <111> 기타의 구체예중에서, 본 발명은 10족 금속 나노구조체의 합성 방법을 제공한다. 10족 나노구조체는 전자 등급의 나노구조체가 될 수 있으나, 반드시 그러한 것은 아니다. 또한, 관련 조성물을 설명한다.
- <112> 그래서, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 10족 금속 나노구조체의 제조 방법을 제공한다. 이러한 방법에서, Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택되며, 산화 상태가 +2이고, 1 이상의 산소 원자에 결합된 10족 원자를 포함하는 전구체가 제공된다. 전구체는 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 반응하여 나노구조체를 생성한다. 예를 들면 전구체 및 계면활성제를 혼합한 후, 전구체 및 계면활성제는 비-배위 용매와 혼합할 수 있다. 전구체의 반응은 외생 환원제를 첨가하지 않고 임의로 실시된다.
- <113> 전술한 바와 같이, 전구체중의 10족 원자는 1 이상의 산소 원자, 예를 들면 2 개의 산소 원자에 결합된다. 그리하여 예시의 전구체는 10족 원자가 1 이상의 카르복실레이트 또는 베타 디케톤 부분(예, 카르복실레이트 또는 케톤 부분의 산소 원자)에 결합된 전구체를 포함한다. 예를 들면 10족 원자는 1 이상의 아세테이트, 부티레이트, 옥사닐레이트 또는 아세틸아세토네이트 부분(예, 2 개의 상기 부분)에 결합될 수 있다. 한 유형의 실시양태에서, 전구체는 아세트산팔라듐(II)이다. 또다른 유형의 실시양태에서, 전구체는 팔라듐 (II) 아세틸아세토네이트이다.
- <114> 예시의 계면활성제 및 비-배위 용매는 하기 "계면활성제 및 비-배위 용매"라는 표제의 부분에서 설명한다. 비-배위 용매는 과량의 계면활성제중에 임의로 존재하며; 예를 들면 한 유형의 실시양태에서, 비-배위 용매의 부피는 계면활성제의 부피의 약 10 배 이상(예, 약 20 배 이상) 더 크다. 생성된 나노구조체(예, 나노결정)는 예를 들면 실질적으로 구형인 나노결정(예, 나노점 또는 양자점), 나노로드 또는 분지된 나노구조체(예, 바이포드, 트리포드 또는 나노테트라포드)를 비롯한 실질적으로 임의의 크기 및/또는 형상을 지닐 수 있다.
- <115> 전술한 바와 같이, 상기 방법은 낮은 레벨의 오염물을 갖는 전자 등급의 나노구조체를 생성하는데 임의로 사용된다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 10족 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 1,000:1 초과이다. 상기 방법은 임의로 전구체중에, 계면활성제중에 및/또는 비-배위 용매중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K의 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다. 유사하게는, 상기 방법은 나노구조체중에 존재하는 Pd, Pt, Ni, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K 중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함할 수 있다.
- <116> 상기의 방법에 대하여 나타난 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 오염물 레벨에 대한 한계치 및 제한된 오염물의 수, 반응 용기의 처리 및/또는 조성, 나노구조체의 세정, 장치중의 나노구조체의 포함 및/또는 등등을 적용한다.
- <117> 또한, 상기 방법을 실시하여 생성되거나 또는 실시에 유용한 조성물은 본 발명의 특징이 된다. 그리하여, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 전구체, 계면활성제 및 비-배위 용매를 포함하는 조성물을 제공한다. 전구체는 Pd, Pt 및 Ni로 구성된 군으로부터 선택된 10족 원자를 포함하며; 상기 10족 원자는 산화 상태가 +2이고, 1 이상의 산소 원자에 결합된다. 상기 조성물은 1 이상의 10족 금속 나노구조체를 임의로 포함한다.
- <118> 상기의 실시양태에 대하여 나타난 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 나노구조체, 전구체, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매의 유형, 나노구조체의 순도 및/또는 등등을 적용한다.
- <119> 루테튬 나노구조체의 합성
- <120> 하나의 구체예에서, 본 발명은 루테튬 나노구조체의 합성 방법을 제공한다. 루테튬 나노구조체는 전자 등급의 나노구조체가 될 수 있으나, 반드시 그러한 것은 아니다. 또한, 관련 조성물을 제공한다.
- <121> 그래서, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 루테튬 나노구조체(예, 나노결정)의 제조 방법을 제공한다. 이러한 방법에서, Ru 원자(예, 루테튬(III) 아세틸아세토네이트, 염화루테튬 또는 루테노센)를 포함하는 전구체를 제공하며, 이는 통상적으로 첨가제, 예컨대 산화제, 염기 또는 카르복실레이트(예, 아세트산염)의 존재하에서 반응하여 나노구조체를 형성한다.
- <122> 한 유형의 실시양태에서, 루테튬(III) 아세틸아세토네이트를 제공하며, 반응하여 나노구조체를 생성한다. 산화제, 카르복실레이트, 아세트산염 및 염기로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 임의로 제공하며, 루테튬(III) 아세틸아세토네이트는 첨가제의 존재하에 반응하여 나노구조체를 생성한다. 첨가제의 예로는 질산암모늄, 질산, 과산화물, 과산화수소, 아세트산암모늄, 아세트산테트라메틸암모늄, 수산화암모늄 및 수산화테트라메틸암모늄 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 실시양태의 경우, 전구체는 계면활성제 및/또는 비-배위 용매의 존

재하에서 반응하여 나노구조체를 생성할 수 있다.

- <123> 생성된 나노구조체(예, 나노결정)는 예를 들면 실질적으로 구형인 나노결정(예, 나노점 또는 양자점), 나노로드 또는 분지된 나노구조체(예, 바이포드, 트리포드 또는 나노테트라포드)를 비롯한 실질적으로 임의의 크기 및/또는 형상을 지닐 수 있다. 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체는 평균 직경이 약 1 내지 4 nm이고, 및/또는 좁은 크기 분포를 갖는다.
- <124> 전술한 바와 같이, 상기 방법은 낮은 레벨의 오염물을 갖는 전자 등급의 Ru 나노구조체를 생성하는데 사용할 수 있다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 나노구조체중에서 Ru 원자 대 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 원자 각각의 비는 전술한 바와 같이 1,000:1 초과, 5,000:1 초과, 10,000:1 초과 또는 100,000:1 초과이다. 상기 방법은 임의로 전구체중에 그리고, 임의의 첨가제, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매중에 존재하는 Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함한다. 유사하게는, 상기 방법은 나노구조체중에 존재하는 Ru, Ni, Cu, Fe, Cr, Zn, Ti, Mn, Au, Na 및 K중 1 이상의 함량을 측정하는 것을 포함할 수 있다.
- <125> 상기의 방법에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 오염물 레벨에 대한 한계치 및 제한된 오염물의 수, 반응 용기의 처리 및/또는 조성, 나노구조체의 세정, 장치중의 나노구조체의 포함 및/또는 등등을 적용한다.
- <126> 또한, 상기 방법을 실시하여 생성되거나 또는 실시에 유용한 조성물은 본 발명의 특징이 된다. 그리하여, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 루테튬(III) 아세틸아세토네이트 및 1 이상의 루테튬 나노구조체를 포함하는 조성물을 제공한다. 사의 조성물은 산화제, 카르복실레이트, 아세트산염 및 염기로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 임의로 포함한다.
- <127> 상기의 실시양태에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 나노구조체, 전구체, 계면활성제 및/또는 비-배위 용매의 유형, 나노구조체의 순도 및/또는 등등을 적용한다.
- <128> 본 발명의 방법 중 임의의 것에 의하여 생성된 나노구조체는 본 발명의 또다른 특징을 형성한다. 전술한 바와 같이, 상기 나노구조체는 예를 들면 나노결정, 실질적으로 구형인 나노결정, 나노로드, 분지된 나노구조체 및/또는 나노테트라포드가 될 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 본 발명의 방법은 좁은 크기 분포를 갖는 나노구조체를 생성하는데 사용될 수 있다. 또한, 나노결정은, 합성이 아세트산나트륨의 첨가를 수반하는 문헌[Viau et al. (2003) "Ruthenium nanoparticles: Size, shape, and self-assemblies" *Chem. Mater.* 15:486-494]에 기재된 나노입자와 달리, 나트륨을 임의로 거의 포함하지 않는다.
- <129> 그래서, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 루테튬 나노구조체의 모집단을 포함하는 조성물을 제공한다. 이러한 모집단은 Ru 나노구조체의 직경에서의 표준 편차가 나노구조체의 평균 직경의 30% 미만으로 나타난다. 표준 편차는 임의로 평균 직경의 20% 미만 또는 심지어 평균 직경의 10% 미만이다. 모집단의 크기 분포는 단일모드형인 것이 바람직하다. 루테튬 나노구조체는 실질적으로 나트륨을 포함하지 않으며, 예를 들면 나노구조체는 예를 들면 Na 함량의 측정하기 위한 나노결정의 SIMS 분석 및 계산 또는, Ru 레벨을 측정하기 위한 Rutherford 역산란 기법에 의하여 측정된 바와 같이 5×10^4 개의 Ru 원자당 약 1 개 이하의 Na 원자, 바람직하게는 1×10^5 개의 Ru 원자당 약 1 개 이하의 Na 원자를 갖는다. 본 명세서에서 설명한 바와 같이, 나노구조체는 임의로 1 이상의 추가의 오염물(예, K 등)을 거의 포함하지 않는다.
- <130> 나노구조체는 실질적으로 임의의 크기를 지닐 수 있으나, 평균 직경은 임의로 10 nm 미만, 5 nm 미만, 예를 들면 약 1.0 nm 내지 약 4.0 nm이다. 유사하게는, 나노구조체는 실질적으로 임의의 형상을 지닐 수 있다. 하나의 바람직한 유형의 실시양태에서, 나노구조체는 양자점이다.
- <131> 다시, 상기의 실시양태에 대하여 나타낸 특징의 거의 전부는 관련된 바와 같이 상기 실시양태뿐 아니라, 예를 들면 나노구조체의 유형, 나노구조체의 순도 및/또는 등등을 적용한다.
- <132> 나노구조체의 침전
- <133> 용액중의 나노구조체의 조작후(예, 나노구조체, 리간드 교환 등의 콜로이드 합성후), 나노구조체는 원심분리에 의하여 용액으로부터 용이하게 회수될 수 있다. 그러나, 나노구조체를 고 순도(예, 전자 등급) 용매중에서 합성 및/또는 처리할 경우, 나노구조체는, 더 많은 불순물(예, 용매를 분자체로 건조시켜 투입되는 오염물)을 포함하는 용매중에서 나노구조체를 합성 및/또는 처리하는 경우보다 원심분리에 의하여 회수하는 것이 더욱 곤란할 수 있다. 이러한 곤란점은 원심분리 이전에 용액에 소량의 염을 첨가하여 극복될 수 있다.

- <134> 따라서, 하나의 일반적인 유형의 실시양태는 현탁액으로부터 나노구조체를 회수하는 방법을 제공한다. 이러한 방법에서, 용매중에 현탁된 나노구조체를 포함하는 제1의 용액이 제공된다. 염을 제1의 용액에 첨가하여 제2의 용액을 생성하고, 제2의 용액에서 염은 용매에 용해된다. 나노구조체는 예를 들면 제2의 용액을 소정의 촉진 요인에서 소정의 시간 동안 원심분리하여 용매로부터 분리한다.
- <135> 거의 모든 나노구조체를 용액으로부터 회수하는 것이 바람직하다. 그래서, 한 유형의 실시양태에서, 제2의 용액을 소정의 촉진 요인에서 소정의 시간 동안 원심분리한 후 5% 이하(예, 1% 이하 또는 실질적으로 없음)의 나노구조체가 용매중에 잔존한다. 상기에 나타낸 바와 같이, 염을 첨가하여 용액의 이온 강도를 증가시키는 것은 원심분리에 의하여 나노구조체의 회수를 촉진한다. 염을 첨가한 후, 나노구조체는 염을 첨가하기 이전에 나노구조체의 펄트를 형성하기에 불충분한 속도에서 원심분리에 의하여 용액으로부터 실질적으로 완전하게 회수될 수 있다. 그래서, 제1의 용액을 소정의 촉진 요인에서 소정의 시간 동안 원심분리후 통상적으로 60% 이상(예, 70% 이상, 80% 이상 또는 90% 이상)의 나노구조체가 용매중에 잔존한다. (상기 방법의 통상의 실시에서, 제1의 용액은 통상적으로 염의 첨가 이전에 원심분리하지 않는 것이 명백하다).
- <136> 용매는 실질적으로 임의의 용매(예를 들면 2 이상 용매, 예컨대 가용화 용매 및 극성이 더 큰 침전 용매의 혼합물 포함)가 될 수 있다. 용매의 예로는 유기 용매, 예컨대 알콜(예, 메탄올 또는 에탄올), 케톤 및 기타의 이중 원자-함유 유기 분자 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- <137> 예를 들면 단순, 이중 및 복합 염 및/또는 정염, 산염 및 염기성 염 등을 비롯한 각종 염은 당업계에 공지되어 있으며, 본 발명의 실시예에 적용될 수 있다. 한 유형의 실시양태에서, 상기 염은 NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^+ , Ca^+ , Ba^+ 및 포스포늄 이온으로 구성된 군으로부터 선택된 양이온을 포함한다. 한 유형의 실시양태에서, 상기 염은 구연산염, 인산염, 황산염, 아세트산염, 염화물, 질산염, 티오시안산염, 탄산염 및 테트라페닐붕산염으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온을 포함한다. 염의 예로는 탄산암모늄, 아세트산암모늄 및 염화암모늄 등이 있다.
- <138> 실질적으로 용매중에서 특정의 용해도를 갖는 임의의 염을 사용할 수 있다. 그러나, 특정의 실시양태에서, 휘발성 염(예, 탄산암모늄 또는 아세트산암모늄)이 바람직하다. 휘발성 염은 예를 들면 진공하에서 펄트가 형성된 나노구조체로부터 제거될 수 있으며, 그리하여 회수된 나노구조체를 오염시키지 않는다. 상기 방법은 원심분리 단계 이후에 나노구조체와 결합된 상태로 잔존하는 임의의 염의 적어도 일부분을 제거하는 것을 임의로 포함한다.
- <139> 염의 선택은 예를 들면 나노구조체의 의도하는 용도에 의하여 영향을 받을 수 있는 것이 자명할 수 있으며; 통상적으로 나노구조체로부터 거의 완전하게 제거될 수 있거나 또는 이의 존재가 나노구조체의 의도하는 적용예를 방해하지 않는 염을 사용하기 위하여 선택된다. 예를 들면 전자 등급의 나노구조체의 처리의 경우, 양이온으로서 암모늄 이온 및/또는 음이온으로서 구연산염, 황산염, 아세트산염, 염화물, 질산염, 티오시안산염 또는 탄산염 이온을 비롯한 염을 임의로 사용한다. 나노구조체로부터의 용이한 제거로 인하여, 휘발성 염, 예컨대 탄산암모늄 및 아세트산암모늄이 전자 등급의 나노구조체의 처리에 사용하기 위하여 특히 바람직하다.
- <140> 제1의 용액에 첨가되는 염의 함량은 실험에 의하여 결정될 수 있다. 통상적으로 구조체의 회수를 촉진하기에 충분한 용매의 이온 강도를 조절하기 위하여서는 적은 염이 요구된다. 예를 들면 염, 예컨대 아세트산암모늄을 800 내지 1,000 ppm으로 용매, 예컨대 메탄올에 첨가하는 것이 통상적으로 충분하다.
- <141> 나노구조체는 임의로 새로운 용매에 재현탁시키고, 염 첨가 및 원심분리 단계를 반복하여 나노구조체로부터 과잉의 계면활성제를 제거한다. 상기 단계는 1회(즉 2회 실시) 또는 2, 3, 4 회 이상 반복할 수 있다.
- <142> 계면활성제 및 비-배위 용매
- <143> 전술한 바와 같이, 1 이상의 계면활성제는 나노구조체 합성 반응에 통상적으로 사용되어 생성된 나노구조체의 형상 및/또는 크기를 조절하는 것을 돕고, 용해도를 유지하며, 나노구조체의 응집을 방해하는 하거나 및/또는 기타 등등에 사용된다. 다수의 적절한 계면활성제가 본 명세서에 기재되어 있으며 및/또는 당업계에 공지되어 있으며, 단독으로 또는 다양한 조합으로 사용할 수 있다. 이의 예로는 포스핀, 티올, 포스핀 옥사이드(예, 트리-n-알킬 포스핀 옥사이드), 설포네이트, 아민(예, 올레일아민), 디올(예, 프로판디올) 및 카르복실산 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- <144> 포스핀의 적절한 예로는 트리-n-알킬 포스핀, 예컨대 트리옥틸포스핀(TOP) 및 트리-n-부틸 포스핀(TBP) 등이 있

다. 또한, 포스핀의 적절한 예로는 트리알킬아릴포스핀, 예컨대 도데실벤질포스핀; 트리-알킬아릴포스핀 계면활성제에서, 포스핀은 "소프트" 리간드이고(상기 소프트 리간드는 "소프트" 금속에 대하여 통상적으로 바람직함), 아릴기는 금속으로부터 π -백본드를 형성할 수 있으며, 상기 알킬기는 유기 용매중에서의 용해도에 기여할 수 있다. 또한, 포스핀의 예로는 2자리 리간드 포스핀, 예를 들면 디페닐포스피노알칸, 예컨대 디페닐포스피노프로판(DPPP) 및 디페닐포스피노에탄(DPPE) 등이 있다. 2자리 리간드 포스핀의 기타의 예로는 DPPB, BDPP, BIPHEP, (-)-DIOP, (-)-BINAP 및 (R5R)-NORPHOS 등이 있다[예를 들면 Son et al. (2004) "Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through understanding of coordination chemistry of the nanoparticles", *Nano Letters* 4:1147- 1151].

<145> 계면활성제로서 사용될 수 있는 티올은 예를 들면 모노티올, 디티올을 비롯한 알킬 티올, 아릴 티올 및 알킬아릴 티올 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 티올, 예를 들면 알킬 티올, 아릴 티올 또는 알킬아릴 티올을 계면활성제로서 사용하는 것이 특정의 실시양태에서는 바람직하며; 티올기는 "소프트" 리간드이어서, 통상적으로 "소프트" 금속에 대하여 바람직하며, 상기 아릴기는 금속으로부터 π -백본드를 형성할 수 있거나 및/또는 상기 알킬기는 유기 용매중에서의 용해도에 기여할 수 있다. 예를 들면 문헌[Adams et al. (1932) *Org Syn Collect* 1:504] 및 문헌[Pirmettis et al. (1996) "Synthesis and characterization of oxotechnetium(V) mixed-ligand complexes containing a tridentate N-substituted bis(2-mercaptoethyl)amine and monodentate thiol", *Inorg Chem* 35:1685-1691]. 게다가, 티올 계면활성제의 사용은 포스핀 계면활성제를 사용할 경우 생성될 수 있는 바람직하지 못한 금속 포스피드의 형성 가능성을 배제한다. 다면체 올리고머 실세스퀴녹산, 예를 들면 티올 또는 기타의 나노구조체 결합기를 포함하는 것은 계면활성제로서 사용될 수 있다(2005년 6월 7일자로 출원되고, "나노구조체의 후-증착 캡슐화: 이를 혼입한 조성물, 장치 및 시스템"이라는 명칭의 미국 특허 출원 제11/147,670호(Jeffery A. Whiteford, et al.)를 참조한다).

<146> 소정의 전구체와 함께 사용하기 위한 적절한 계면활성제(또는 계면활성제의 조합)은 당업계에서 공지된 바와 같이 실험에 의하여 결정될 수 있다. 계면활성제(들)의 선택에 영향을 미치는 요인의 예로는 반응 온도, 전구체의 선택 및 생성하고자 하는 나노구조체의 소정의 크기 및 형상 등이 있다. 전술한 바와 같이, 2 이상 계면활성제는 소정의 합성 반응에 사용될 수 있으며, 예를 들면 전구체는 TOP에 용해되고, 가열된 도데실벤질포스핀의 더 큰 부피로 투입되어 나노구조체의 성장을 개시할 수 있다. 또다른 예로서, 하나의 구체예에서, 전구체는 알킬 티올(예, 도데칸티올) 및, 티올기를 포함하는 다면체 올리고머 실세스퀴녹산의 존재하에서 반응시킨다. 나노구조체의 합성후, 계면활성제 코팅 나노구조체는 기타의 계면활성제 또는 표면 리간드에 대하여 임의로 교환된다. 예를 들면 미국 특허 출원 제11/147,670호(상동), 2004년 8월 26일자로 출원되고, "나노구조체로의 또는 나노구조체로부터의 전하 전달을 촉진하는 유기 중"이라는 명칭의 미국 특허 출원 제10/928,625호(Jeffrey A. Whiteford et al.) 및, 2006년 7월 24일자로 출원되고, "나노결정 도핑된 매트릭스"라는 명칭의 미국 특허 출원 제11/492,717호(J. Wallace Parce et al.)를 참조한다. 나노구조체가 성장하는 계면활성제와 같이, 기타의 계면활성제 또는 표면 리간드는 낮은 레벨의 오염물을 임의로 포함한다.

<147> 하나의 구체예에서, 전구체를 1 이상의 비-배위 용매의 존재하에 반응시켜 나노구조체를 합성한다. 예를 들면 전구체는 계면활성제 및 비-배위 용매의 존재하에서 반응시킬 수 있으며; 비-배위 용매의 사용은 예를 들면 이로울 수 있는 계면활성제의 더 작은 함량 및/또는 더 낮은 농도의 사용을 가능케 할 수 있다. 비-배위 용매는 과량의 계면활성제중에 임의로 존재하며; 예를 들면 비-배위 용매의 부피는 계면활성제 부피의 5 배 이상, 10 배 이상, 15 배 이상, 20 배 이상 또는 25 배 이상이 될 수 있다. 비-배위 용매의 적절한 예로는 알칸(특히 장쇄 알칸), 알칸 치환된 아릴 유도체, 미반응성 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 예를 들면 옥타데칸, 헥사데칸, 페닐도데칸, 페닐테트라데칸(또한 테트라데실벤젠으로서 공지됨) 또는 페닐헥사데칸을 사용할 수 있다.

실시예

<148> 본 명세서에서 설명한 실시예 및 실시양태는 단지 예시를 위하여 제시하며, 이의 각종 변형예 또는 수정예는 당업자에 의하여 제안될 것이며, 이는 본 출원의정신 및 권한 그리고 하기에 첨부한 청구의 범위의 범위에 포함시키고자 한다. 따라서, 하기의 실시예는 본원 발명을 예시하기 위하여 제공한 것이지, 이로써 제한하고자 하는 것이 아니다.

<149> 실시예 1: 팔라듐 나노결정의 합성

<150> 하기는 전구체, 계면활성제 및 비-배위 용매의 신규한 조합을 사용한 팔라듐 나노구조체의 합성을 예시하는 일련의 실험을 설명한다. 생성된 팔라듐 나노결정은 예를 들면 낮은 레벨의 기타의 오염 금속을 포함한다.

<151> 아세트산 팔라듐 전구체로부터의 합성

<152> 일반적인 방법

<153> 모든 조작은 아르곤의 불활성 대기하에서 Schlenk 기법을 사용하여 공기 및 수분을 엄격하게 배제하여 실시한다. 용매 및 제제를 보관하고, 글로브 박스 내에서 취급한다. 트리옥틸포스핀(TOP), min 97%은 알파 에이서로부터 입수하며, 증류에 의하여 정제한 후, 0.2 미크론의 PTFE 필터를 사용하여 여과하였다. 옥타데칸은 알드리치로부터 입수하며, 사용전 0.2 미크론 PTFE 필터로 여과하였다. 아세트산팔라듐은 스트렘 케미칼즈, 인코포레이티드(미국 매사추세츠주 뉴버리포트 소재)로부터 입수하였다. 용매는 전자 등급의 것이다. 유리 기구는 사용전 왕수로 산 세정하고, 용매 및 제제만이 상기 산 세정된 유리기구, 플라스틱 및/또는 Teflon(등록상표)과 접촉한다.

<154> Pd 나노결정의 합성

<155> Pd 나노결정의 합성은 도 1에 개략적으로 도시한다. 글로브 박스내에서, 0.2245 g의 아세트산팔라듐 및 1.0 ml의 트리옥틸포스핀(TOP)을 8 ml의 바이알에서 혼합하였다. 생성된 TOP-Pd 용액을 약 2 시간 동안 또는 용해될 때까지 70℃에서 교반하면서 가열하였다. 그후, 용액을 16 게이지 니들이 장착된 3 ml 주사기로 빼내었다.

<156> 긴 응축기가 장착된 50 ml 3-목 둥근 바닥 플라스크를 Schlenk 라인에 장착하고, 불활성 기체하에 두었다. 플라스크에 열전쌍을 장착하고, 이를 반응 용액에 침지시켜 용액의 온도를 모니터하였다. 플라스크에 20 ml의 옥타데칸을 첨가하였다. 옥타데칸을 100℃로 설정된 온도 조절기로 가열한 후, 이를 100℃에서 진공하에 20 분 동안 교반하면서 유지한 후, 불활성 기체하에 두었다. 온도 조절기를 320℃로 조정하였다.

<157> TOP-Pd 용액을 포함하는 주사기를 글로브 박스로부터 꺼내고, TOP-Pd를 315℃에서 플라스크에 즉시 투입하였다. 온도 조절기를 300℃로 조정하였다. 투입후 1 분 경과시, 열원을 반응 플라스크로부터 제거하고, 반응 용액이 냉각되도록 하였다. 용액 온도가 약 60℃에 도달될 경우, 5 ml 헥산을 첨가하고, 생성물을 주사기로 불활성 바이알에 옮긴 후, 세정을 위하여 글로브 박스로 옮겼다.

<158> Pd 나노결정의 세정

<159> 반응 용액의 절반을 8 개의 바이알로 옮기고, 바이알 각각에는 약 1.6 ml의 반응 용액을 넣었다. 글로브 박스내에서, 5.0 ml 에탄올을 각각의 바이알에 첨가하였다. 용액을 강하게 와동 처리하고, 50℃에서(약 2 분 동안) 가열한 후, 5 분간 원심분리하였다. 상청액은 약간 착색되었으며, 침전물은 유상이며; 침전물이 용액중에 현탁될 경우, 상청액을 주사기로 제거하였다. 침전물을 보존하였다. 5.0 ml 에탄올을 각각의 바이알에 첨가하고, 와동 처리하고, 원심분리하고, 침전물을 보존하는 것을 4회 반복하였다. 최종 침전 단계후, 침전물을 2 ml 톨루엔과 함께 하나의 8 ml 바이알에서 합하였다.

<160> Pd 나노결정의 분석

<161> 예시의 Pd 나노결정의 투과 전자 현미경사진을 도 2에 도시하였다. 오염물 레벨의 측정의 경우, 나노결정을 용매, 예컨대 톨루엔 또는 클로로벤젠에 현탁시킨 후, 0.2 미크론 PTFE 필터를 통하여 여과하였다. 나노결정중에 존재하는 Fe, Zn, Cu, Au 및 Na의 함량은 표면 SIMS(Na의 경우) 및 TXRF(기타의 금속의 경우)에 의하여 측정하고, 이를 하기 표 1에 제시한다. TXRF 분석의 경우, 그리드상에서의 3 내지 5 개의 위치에서 측정을 통상적으로 실시하여 평균을 구한다. 본 실시예 샘플에서의 팔라듐 양자점의 밀도는 약 2×10^{12} 원자/cm²이었다. 각각의 도트는 Pd의 약 1,000 개의 원자를 포함하며, 팔라듐의 밀도는 약 2×10^{15} 원자/cm²이었다. 전술한 바와 같이, 오염물 레벨은 석영 유리제품의 사용에 의하여 추가로 감소될 수 있다.

표 1

Pd 양자점에서의 오염 레벨	
오염물	레벨(원자 $\times 10^{10}$ /cm ²)
철	<1
아연	22
구리	<3
금	1.5
나트륨	17

<163> 팔라듐 아세틸아세토네이트 전구체로부터의 합성

<164> Pd 나노결정의 합성

<165> 테트라데실 벤젠(TDB) 스톱 용액중의 하기의 Pd-티올은 불활성 대기하에서 글로브 박스내에서 20 ml 바이알중에서 생성하였다: 팔라듐 아세틸아세토네이트, 304 mg(1.0 mM); 시클로헥실 모노티올 POSS(다면체 올리고머 실세스퀴옥산), 536.5 mg(0.5 mM), 예를 들면 미국 특허 출원 제11/147,670호의 화합물 13 참조; 1-도데칸 티올, 303.0 mg(1.5 mM); 및 테트라데실 벤젠, 10.0 ml. 교반 바아를 첨가하고, TDB-Pd/티올 착체를 30 분 동안 100 °C에서 혼합하면서 가열하였다. 온도를 60°C로 감온시키고, 용액은 또다른 30 분 동안 혼합되도록 하였다. 용액을 16 게이지 니들이 장착된 10.0 ml 주사기로 빼내었다.

<166> 응축기가 장착된 250 ml 3-목 둥근 바닥 플라스크를 Schlenk 라인에 장착하고, 반응기를 불활성 기체하에 두었다. 50 ml의 99% 테트라데실 벤젠을 250 ml 3-목 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 테트라데실 벤젠을 120°C로 설정한 온도 조절기를 사용하여 가열한 후, 이를 120°C에서 진공하에 20 분 동안 교반하면서 유지한 후, 불활성 기체하에 두었다. 온도 조절기를 290°C로 설정하였다.

<167> TDB-Pd/티올 착체를 포함하는 주사기를 글로브 박스로부터 꺼내고, TDB-Pd/티올 착체를 290°C에서 플라스크에 즉시 투입하였다. 온도 조절기를 280°C로 설정하였다. 투입후 10 분 경과후, 열원을 반응 플라스크로부터 제거하고, 반응 용액이 냉각되도록 하였다. 용액 온도가 약 60°C에 도달될 경우, 생성물을 주사기로 불활성 바이알로 옮긴 후, 즉시 세정을 위하여 글로브 박스로 옮겼다.

<168> Pd 나노결정의 세정

<169> 나노구조체를 글로브 박스내에서 세정하였다. 모든 용매는 전자 등급이며 및/또는 증류시키는 것에 유의한다. 깨끗한 250 ml 폴리프로필렌 용기중의 반응 용액(약 60 ml, 이론적 수율 106 mg)에 50/50 비의 90 ml 이소프로필 알콜/90 ml 메탄올을 첨가하고; 혼합물을 와동 처리하고, 원심분리하고, 상청액을 기울려 따랐다. (침전물은 유상일 수 있으며, 용액중에 현탁될 수 있다. 이러한 경우, 상청액을 주사기로 제거한다). 이소프로필 알콜/메탄올 침전을 3회 또는 고체 펠릿이 얻어질 때까지 반복하였다. 펠릿을 30 ml의 헥산으로 재현탁시켰다. Teflon (등록상표)(30 ml) 초원심분리관에 상기 현탁된 Pd 나노구조체를 채우고, 내용매성 o-링 캡을 씌우고, 70 Ti 회전중에서 20 시간 동안 20,000 rpm에서 원심분리하고, 글로브 박스로 옮겼다. 상청액을 주사기로 팔라듐의 레벨로 제거하였다. 동일한 시험관내의 나노구조체에 20 ml의 메탄올을 첨가하고, 시험관을 와동 처리하고, 원심분리(3,000 rpm, 5 분)하고, 상청액을 기울려 따랐다. 메탄올 세정을 반복하고, 나노구조체는 부착을 위하여 방치한다.

<170> Pd 나노결정의 분석

<171> 나노결정중에 존재하는 Na, K, Cu, Zn, Fe 및 Ni의 함량은 표면 SIMS 및 TXRF에 의하여 측정하고, 하기 표 2에 제시한다. 팔라듐 밀도의 이론치는 6.9×10^{15} 원자/cm³이다.

표 2

<172>

Pd 양자점에서의 오염 레벨	
오염물	레벨(원자 $\times 10^{10}$ /cm ²)
Na	14
K	1.7
Cu	3.9
Zn	23
Fe	33
Ni	<2.5

<173> 실시예 2: 루테튬 나노결정의 합성

<174> 하기의 실시예는 신규한 전구체를 사용하여 1 그램 규모로 루테튬 나노구조체의 합성을 예시하는 일련의 실험을 설명한다. 생성된 루테튬 나노결정은 예를 들면 낮은 레벨의 기타의 오염 금속을 포함한다.

<175>

일반적인 방법

<176>

조작은 깨끗한 클린룸에서 실시하였다. 사용한 유리기구 및 기타의 부속품은 1 ℓ 3목 석영 플라스크, 석영 응축기, 응축기를 위한 Teflon(등록상표) 슬리브, 석영 열전쌍 어댑터, 교반 바아, 가열 맨틀, 열전쌍 및 온도 조절기, 0.2 μm 공기 필터를 갖는 응축기용 어댑터, 플라스크의 세번째 목을 밀봉시키기 위한 고무 격막(메탄올로 세정함) 및 5×250 ml Teflon(등록상표) 병이다. 모든 유리기구 및 Teflon(등록상표)-용기는 ChromeEtch 배쓰(Chromium Photomask Etchant CR14-S, 시안테크 코포레이션으로부터 입수)를 사용하여 세정한 후, 50% 질산 배쓰로 세정하고, 다량의 탈이온수로 배쓰 사이에서 그리고 질산 배쓰 이후에 세정하였다.

<177>

사용한 화학약품 및 용매는 MV 랩스로부터 입수한 Ru(III) 아세틸아세토네이트 $[Ru(acac)_3]$ 99.99%; 시그마-알드리치로부터 입수한 질산암모늄 99.999%; 알드리치로부터 입수하고 증류에 의하여 정제한 도데칸 티올 min. 98%; 헨츠만으로부터 입수한 1,2-프로판디올 E-등급; 시그마-알드리치로부터 입수한 아세트산암모늄 99.999%; 에어 프로덕츠로부터 입수한 전자 등급의 메탄올; 및 HTP로부터 입수한 전자 등급의 톨루엔이다.

<178>

합성 절차

<179>

나노결정을 합성하기 위하여, 6.3 g의 $Ru(acac)_3$ 및 1.53 g의 질산암모늄을 석영 플라스크로 평량하고, 700 ml의 1,2-프로판디올을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 교반 판 위의 가열 맨틀에 장착하고, 80℃에서 60 분간 교반하에 가열하였다. 80℃에서 1 시간 후, 반응 포트를 17℃로 가열한 후, 175℃에서 75 분 동안 유지하였다. 175℃에서 75 분후, 열을 제거하고, 반응이 실온으로 냉각되도록 하고, 에어건을 사용하여 플라스크를 냉각시켰다.

<180>

대부분의 1,2-프로판디올을 제거하기 위한 초기 세정

<181>

약 50 ml의 반응 혼합물을 2 개의 250 ml Teflon(등록상표) 병 각각으로 옮겼다. 약 200 ml 메탄올을 병 모두에 첨가하였다. 병을 잘 흔들고, 원심분리하여 Ru 도트(예, 4,000 rpm에서 7 분간)를 침전시켰다. 상청액을 버리고, 50 ml 이상의 반응 혼합물을 Teflon(등록상표) 병에 첨가하였다. 메탄올을 첨가하고, 상청액의 원심분리 및 제거 단계를 반복하였다. 이러한 과정은 약 50 ml의 반응 혼합물이 플라스크에 잔존하며, 대부분의 도트가 Teflon(등록상표) 병에 있을 때까지 반복하였다. 손실을 피하기 위하여 트랜스퍼 피펫을 사용하여 침전물(도트)을 Teflon(등록상표) 병으로부터 다시 잔류 반응 혼합물을 포함하는 석영 플라스크로 옮기는데 메탄올을 사용하였다.

<182>

리간드 교환

<183>

모든 도트를 플라스크로 옮긴 후, 240 ml의 톨루엔 및 185 ml의 증류된 도데칸 티올을 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 70℃에서 1 시간 동안 교반하에 가열한 후, 이를 에어건을 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 플라스크의 내용물을 3×250 ml Teflon(등록상표) 병으로 옮기고, 예를 들면 4,000 rpm에서 5 분 동안 원심분리하였다. 원심분리 단계는 톨루엔 및 프로판디올 상을 분리하여야만 하며, 톨루엔 층은 우수한 도트를 지니는 것에 유의하며, 병의 바닥에서의 응집물은 세정하면서 버린다. 최종 세정 이전의 저장에 필요할 경우, 병을 질소 대기를 포함하는 글로브 박스로 옮겼다.

<184>

최종 세정

<185>

약 75 ml의 교환된 반응 혼합물은, 상청액만을 제거하기 위한 세정된 주사기 및 니들을 사용하여 2 개의 깨끗한 250 ml Teflon(등록상표) 병 각각으로 옮겼다. (1차 병중의 임의의 침전물을 버리고, 이는 세정을 위하여 옮기지 않았다). 각각의 병의 목의 부근까지 메탄올을 첨가하고, 2 내지 3 ml의 30,000 ppm 아세트산암모늄 용액을 첨가하였다. 병을 잘 흔든 후, 예를 들면 4,000 rpm에서 5 분 동안 원심분리하였다. 약 75 ml 이상의 교환된 반응 혼합물을 동일한 병으로 옮기고, 메탄올 및 염 용액을 첨가하고, 교반 및 원심분리 단계를 반복하였다. 이러한 과정은 교환된 혼합물로부터의 모든 용액을 Teflon(등록상표) 병으로 옮기고, 침전될 때까지 반복하였다.

<186>

침전물을 50 ml의 톨루엔에 용해시키고, 잘 흔들었다. 메탄올 및 염 용액을 첨가하고, 혼합물을 흔들고, 원심분리하였다. 10 ml 부분의 톨루엔을 사용하여 병중 하나의 내용물을 또다른 병으로 옮겼다(총 50 ml 톨루엔중에 사용함). 메탄올 및 염 용액을 첨가하고, 혼합물을 흔들고, 원심분리하였다. 침전물을 50 ml의 톨루엔에 용해시키고, 교반하고, 메탄올 및 염 용액을 첨가하고, 혼합물을 흔들고, 원심분리하였다. 침전물을 보유하고, 메탄올(250 ml)만으로 1회 세정하였다. 메탄올을 버리고, 도트를 젖은 펠릿으로서, 예를 들면 질소 대기를 포함하는 글로브 박스내에서 저장하였다.

<187> Ru 나노결정의 분석

<188> 예시의 Ru 나노결정의 전자 현미경 사진을 도 3에 제시한다. 나노결정은 크기가 2.58 ± 0.43 nm이고; 나노구조체의 직경에서의 표준 편차는 이의 평균 직경의 17% 미만이다.

<189> 오염물 레벨을 측정하기 위하여, 세정한 Ru 양자점을 탈기시킨 전자 등급의 크실렌중에 현탁시켜 약 1.5 mg/ml의 농도를 얻고, TXRF 웨이퍼상에서 코팅하기 이전에 이를 0.2 μ m 필터를 통하여 여과시켰다. 존재하는 Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Na 및 K의 함량은 SIMS(Na 및 K의 경우) 및 TXRF(기타의 금속의 경우)에 의하여 측정하고, 하기 표 3에 제시하였다. 루테튬의 밀도 이론치는 2.4×10^{15} 원자/cm³이다.

표 3

<190>

Ru 양자점에서의 오염 레벨	
오염물	레벨(원자 $\times 10^{10}$ /cm ²)
Ca	<13
Ti	<5
Cr	<3
Mn	<2
Fe	13
Ni	<1.4
Cu	3.5
Zn	15
Na	1.0
K	0.18

<191> 실시예 3: 니켈 나노결정의 합성

<192> 하기는 예를 들면 낮은 레벨의 기타의 오염 금속을 포함하는 니켈 양자점의 합성을 예시하는 일련의 실험을 설명한다.

<193> 조작은 불활성 대기중에서 실시하였다. 730 mg의 니켈 시클로옥타디엔을 30 ml의 증류된 올레일아민에 100℃에서 용해시켰다. 100 ml의 증류된 디페닐 에테르를 20 분 동안 100℃에서 탈기시킨 후, 260℃로 질소 대기하에서 가열하였다. 이 온도에서, 올레일 아민에 용해된 니켈 전구체를 투입하고, 반응물이 255℃가 되도록 하였다. 열원을 제거하고, 반응 혼합물을 포함하는 플라스크를 에어건으로 120℃ 이하로 냉각시켜 이 시점에서 반응을 중지시켰다. 반응 혼합물을 글로브 박스로 세정을 위하여 옮겼다.

<194> 탈기된 톨루엔 및 메탄올을 사용하여 세정을 실시하였다. 약 8 ml의 반응 혼합물을 25 ml Teflon(등록상표) 시험관으로 옮기고, 메탄올을 약 1 ml의 30,000 ppm 염 용액(아세트산암모늄)과 함께 첨가하였다. 혼합물을 와동 처리하고, 원심분리하여 나노구조체(예, 4,000 rpm에서 5 분 동안)를 침전시켰다. 상청액을 기울려 따르고, 더 많은 반응 혼합물을 동일한 시험관으로 옮기고, 세정 절차를 지속하였다. 통상적으로, 복수개의 시험관을 사용하여 전체 반응 혼합물을 처리하는데 소요되는 시간을 줄였다. 일단, 반응 혼합물중의 모든 도트가 시험관(들)중에 침전되는 경우, 침전물을 약 6 ml의 톨루엔에 용해시키고, 와동 처리하고, 메탄올 및 1 ml의 염 용액을 첨가하고, 와동 처리하고, 원심분리하고, 상청액을 버렸다. 이 절차는 시험관중의 펠릿의 부피가 세정으로 변경되지 않을 때까지(통상적으로 5 내지 6 회의 세정) 반복하였다. 그후, 침전물을 추가의 처리를 위하여 크실렌에 가할 수 있다.

<195> Ni 나노결정의 분석

<196> Ni 양자점중에 존재하는 Na, K, Cu, Zn 및 Fe의 함량은 표면 SIMS으로 측정하고, 이를 하기 표 4에 제시한다. 또한, 도트중에 존재하는 Ni의 함량은 표면 SIMS에 의하여 측정하고, 이는 6.9×10^{15} 원자/cm³이었다.

표 4

<197>

Ni 양자점에서의 오염 레벨	
오염물	레벨(원자 $\times 10^{10}/\text{cm}^2$)
Na	92
K	1.8
Cu	5.6
Zn	12
Fe	1.7

<198>

상기에서는 본 발명의 명료성 및 이해를 위하여 구체적으로 설명하기는 하였으나, 형태 및 세부사항에서의 각종 변경은 본 발명의 진정한 범위로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 것은 본 개시의 숙독으로부터 당업자에게는 명백할 것이다. 예를 들면 상기에 기재한 모든 기술 및 장치는 여러 가지 조합으로 사용될 수 있다. 본 출원에서 인용한 모든 공보, 특허, 특허 출원 및/또는 기타의 문헌은 각각의 개별적인 공보, 특허, 특허 출원 및/또는 기타의 문헌이 모든 목적을 위하여 참고로 개별적으로 인용되도록 표시하는 경우와 동일한 정도로 모든 목적에 대하여 이들 전체를 참고로 인용한다.

도면의 간단한 설명

<40>

도 1은 아세트산팔라듐으로부터 팔라듐 나노구조체의 합성을 개략적으로 예시한다.

<41>

도 2는 팔라듐 나노결정의 투과 전자 현미경사진을 도시한다.

<42>

도 3은 루테튬 나노결정의 전자 현미경사진을 도시한다.

<43>

정의

<44>

특별히 정의되지 않았다면, 본 명세서에서 사용한 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 관련된 분야에서의 당업자에 의하여 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 하기의 정의는 당업계의 정의를 보충하며, 통상의 적용에 관한 것이며, 임의의 관련되거나 또는 관련되지 않은 경우, 예를 들면 임의의 공동 소유된 특허 또는 출원에 귀속시키지는 않는다. 본 명세서에 기재된 것과 유사하거나 또는 이와 등가의 임의의 방법 및 물질을 본 발명의 테스트를 위한 실시예에 사용할 수 있기는 하나, 바람직한 물질 및 방법을 본 명세서에 설명하고자 한다. 따라서, 본 명세서에서 사용한 용어는 특정의 실시양태만을 설명하기 위한 것이며, 이로써 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다.

<45>

발명의 상세한 설명 및 첨부한 청구의 범위에서 사용한 바와 같이, 단수 형태 "하나의" 및 "상기"("a," "an" 및 "the")는 명세서에서 명백하게 지시하지 않는 한 복수의 지시물을 포함한다. 그래서, 예를 들면 "하나의 나노구조체"에 관한 언급은 복수의 상기 나노구조체 등을 포함한다.

<46>

본 명세서에서 사용한 바와 같은 용어 "약"은 소정 함량의 수치가 상기 수치의 $\pm 10\%$ 또는 임의로 상기 수치의 $\pm 5\%$ 또는 특정의 실시양태에서는 기재한 바와 같은 수치의 $\pm 1\%$ 로 변경될 수 있다는 것을 나타낸다.

<47>

2 개의 원자는 화학 결합, 예를 들면 공유 결합, 극성 공유 결합 또는 이온 결합을 공유할 경우 서로 "결합된다".

<48>

"알킬기"라는 것은 직쇄형(n-알킬), 분지형 또는 고리형 포화 탄화수소 부분을 지칭하며, 모든 위치 이성체를 포함한다. 알킬기는 예를 들면 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있다.

<49>

용어 "아릴기"라는 것은 방향족 기를 포함하거나 또는 이로 구성된 화학 치환체를 지칭한다. 아릴기의 예로는 페닐기, 벤질기, 톨릴기, 크실릴기, 알킬-아릴기 또는 등이 있다. 아릴기는 다수의 방향족 고리(예, 디페닐기, 등)를 임의로 포함한다. 아릴기는 예를 들면 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있다. "치환된 아릴기"에서, 1 이상의 수소는 1 이상의 기타의 원자로 치환된다.

<50>

용어 "알킬-아릴기"라는 것은 알킬 및 아릴 부분을 포함하는 기를 지칭한다.

<51>

"케톤기"는 말단이 아닌 카르보닐기이다. 케톤은 화학식 $R(CO)R'$ 을 가지며, 여기서 R 및 R'은 독립적인 유기기이다. "베타 디케톤 부분"은 2 개(또는 이상)의 케톤기를 포함하며, 여기서 2 개의 케톤기는 하나의 탄소상에서

이격되어 있다.

- <52> "티올"은 화학식 RSH 를 가지며, 여기서 R은 유기기이다. 이의 예로는 R이 알킬기인 "알킬 티올", R이 아릴기인 "아릴 티올" 또는 R이 알킬아릴기인 "알킬아릴 티올" 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- <53> "포스핀"은 화학식 $\text{PRR}'\text{R}''$ 을 가지며, 여기서 R, R' 및 R''은 독립적으로 알킬기, 아실기, 아릴기(예, 알킬아릴기), 알케닐기, 알키닐기, 에스테르기, 수소, 할로젠화물 등이다.
- <54> "트리-n-알킬 포스핀"은 화학식 PR_3 을 가지며, 여기서 R은 n-알킬기이다.
- <55> "트리-알킬아릴 포스핀"은 화학식 PR_3 을 가지며, 여기서 R은 알킬아릴기이다.
- <56> "이종원자"는 탄소 또는 수소 원자가 아닌 임의의 원자를 지칭한다. 이의 예로는 산소, 질소, 황, 인 및 붕소 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- <57> "나노구조체"는 치수가 약 500 nm 미만, 예를 들면 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만 또는 심지어 약 20 nm 미만인 1 이상의 구역 또는 특징적 치수를 갖는 구조체이다. 통상적으로, 구역 또는 특징적 치수는 구조체의 최소 축을 따른 것이다. 이러한 구조체의 예로는 나노선, 나노로드, 나노튜브, 분지된 나노구조체, 나노테트라포드, 트리포드, 바이포드, 나노결정, 나노점, 양자점, 나노입자 등이 있다. 나노구조체는 예를 들면 거의 결정형, 거의 단결정형, 다결정형, 무정형 또는 이의 조합이 될 수 있다. 하나의 구체예에서, 나노구조체의 3개의 치수 각각은 치수가 약 500 nm 미만, 예를 들면 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만 또는 심지어 약 20 nm 미만이다.
- <58> "가로세로비"는 나노구조체의 제1의 축의 길이를 나노구조체의 제2의 축 및 제3의 축의 길이의 평균으로 나눈 것이며, 여기서 제2의 축 및 제3의 축은 길이가 서로 거의 동일한 2 개의 축이다. 예를 들면 완전한 로드의 가로세로비는 이의 장축의 길이를 상기 장축에 수직인(직각을 이루는) 단면의 직경으로 나눈다.
- <59> 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 나노구조체의 "직경"이라는 것은 나노구조체의 제1의 축에 대하여 수직을 이루는 단면의 직경을 지칭하며, 여기서 제1의 축은 제2의 축 및 제3의 축에 대하여 길이가 최대 상이하다(상기 제2의 축 및 제3의 축은 길이가 서로에 대하여 거의 동일한 2 개의 축임). 제1의 축이 반드시 나노구조체의 가장 긴 축일 필요는 없으며; 예를 들면 디스크 형상의 나노구조체의 경우, 단면은 디스크의 짧은 종축에 대하여 수직인 거의 원형인 단면이 된다. 단면이 원형이 아닌 경우, 직경은 상기 단면의 장축 및 단축의 평균이다. 세 정형 또는 높은 가로세로비의 나노구조체, 예컨대 나노선 또는 나노로드의 경우, 직경은 통상적으로 나노선 또는 나노로드의 최장축에 대하여 수직인 단면에 걸쳐 측정한다. 구형 나노구조체, 예컨대 양자점의 경우, 직경은 한면으로부터 다른면까지 구체의 중심을 통하여 측정한다.
- <60> 용어 "결정형" 또는 "거의 결정형"을 나노구조체에 대하여 사용할 경우, 나노구조체는 구조체의 1 이상의 치수에 걸쳐서 긴 범위의 규칙을 나타낸다는 사실을 지칭한다. 용어 "긴 범위의 규칙"은 단일 결정에 대한 규칙이 결정의 경계를 넘어서 연장될 수 없기 때문에, 특정의 나노구조체의 절대 크기에 의존한다는 것을 당업자라면 이해하게 될 것이다. 이러한 경우, "긴 범위의 규칙"은 나노구조체의 적어도 대부분의 치수에 걸쳐 실질적인 규칙을 의미한다. 특정의 경우에서, 나노구조체는 옥사이드 또는 기타의 코팅을 지닐 수 있거나 또는 코어 및 1 이상의 셸로 이루어질 수 있다. 이와 같은 경우에서, 산화물, 셸(들) 또는 기타의 코팅은 이와 같은 규칙을 나타낼 필요는 없는 것으로 이해한다(예를 들면, 이는 무정형, 다결정형 또는 기타가 될 수 있다). 이와 같은 경우에서, 용어 "결정형," "거의 결정형," "거의 단결정형" 또는 "단결정형"이라는 것은 나노구조체의 중앙 코어(코팅 층 또는 셸은 제외시킴)를 지칭한다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 용어 "결정형" 또는 "거의 결정형"이라는 것은, 구조체가 실질적으로 긴 범위 규칙(예를 들면 나노구조체 또는 이의 코어의 1 이상의 축의 길이의 약 80% 이상에 걸친 규칙)을 나타내는 한, 각종 결함, 적층 결점, 원자 치환 등을 포함하는 구조체를 포함시키 고자 한다. 게다가, 나노구조체의 외부와 코어 사이의 계면 또는, 코어와 이웃하는 셸 사이의 계면 또는, 셸과 제2의 이웃하는 셸 사이의 계면은 비-결정형 구역을 포함할 수 있으며, 심지어 무정형이 될 수 있는 것으로 이해한다. 이는 나노구조체가 본 명세서에서 정의된 바와 같이 결정형 또는 거의 결정형이 되는 것을 방지하지는 않는다.
- <61> 용어 "단결정형"을 나노구조체와 관련하여 사용할 경우 나노구조체는 거의 결정형이며, 거의 단일 결정을 포함하는 것을 나타낸다. 코어 및 1 이상의 셸을 포함하는 나노구조체 헤테로구조체와 관련하여 사용할 경우, "단결정형"은 코어가 거의 결정형이며, 거의 단일 결정을 포함한다는 것을 나타낸다.
- <62> "나노결정"은 거의 단결정형인 나노구조체이다. 그래서, 나노결정은 1 이상의 구역 또는 특징적 치수를 지니며,

치수는 약 500 nm 미만, 예를 들면 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만 또는 심지어 약 20 nm 미만이다. 용어 "나노결정"은 각종 결함, 적층 결점, 원자 치환 등을 포함하는 거의 단결정형 나노구조체뿐만 아니라, 상기의 결함, 적층 결점, 원자 치환이 없는 거의 단결정형인 나노구조체를 포괄하고자 한다. 코어 및 1 이상의 셸을 포함하는 나노결정 헤테로구조체의 경우, 나노결정의 코어는 통상적으로 거의 단결정형이지만, 셸(들)은 반드시 그럴 필요는 없다. 하나의 구체예에서, 나노결정의 3 개의 치수 각각은 약 500 nm 미만, 예를 들면 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만 또는 심지어 약 20 nm 미만의 치수를 갖는다. 나노결정의 예로는 실질적으로 구형인 나노결정, 분지된 나노결정 및 거의 단결정형 나노선, 나노로드, 나노점, 양자점, 나노테트라포드, 트리포드, 바이포드 및 분지된 테트라포드(예, 무기 덴드리머) 등이 있으나, 한정되지는 않는다.

<63> "실질적으로 구형인 나노결정"은 가로세로비가 약 0.8 내지 약 1.2인 나노결정이다.

<64> "나노로드"는 하나의 주축이 나머지 2 개의 주축보다 더 긴 나노구조체이다. 그 결과, 나노로드는 가로세로비가 1 초과이다. 본 발명의 나노로드는 통상적으로 가로세로비가 약 1.5 내지 약 10이지만, 가로세로비는 약 10 초과, 약 20 초과, 약 50 초과 또는 약 100 초과 또는 심지어 약 10,000 초과일 수 있다. 더 긴 나노로드(예, 가로세로비가 약 10 초과인 것)는 때때로 나노선으로도 지칭된다. 나노로드의 직경은 통상적으로 약 500 nm 미만, 바람직하게는 약 200 nm 미만, 더욱 바람직하게는 약 150 nm 미만, 가장 바람직하게는 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만 또는 약 25 nm 미만 또는 심지어 약 10 nm 미만 또는 약 5 nm 미만이다. 나노로드는 가변 직경을 지닐 수 있거나 또는 거의 균일한 직경, 즉 가변성이 가장 큰 구역에 걸쳐 분산이 약 20% 미만(예, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 1% 미만)인 것으로 나타난 직경을 지닐 수 있다. 나노로드는 통상적으로 거의 결정형 및/또는 거의 단결정형이지만, 예를 들면 다결정형 또는 무정형이 될 수 있다.

<65> "분지된 나노구조체"는 3 이상의 아암을 갖는 나노구조체가 되며, 여기서 각각의 아암은 2 이상 아암을 갖는 나노로드 또는 나노구조체의 특징을 지니며, 각각의 아암은 나노로드의 특징을 지니며, 상기 아암과는 상이한 결정 구조를 갖는 중앙 구조으로부터 발생된다. 이의 예로는 바이포드, 트리포드 및 나노테트라포드(테트라포드) 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

<66> "나노테트라포드"는 중앙 구역 또는 코어로부터 발생된 4 개의 아암을 갖는 일반적인 사면체 분지된 나노구조체이며, 여기서 임의의 2 개의 아암 사이의 각도는 약 109.5°이다. 통상적으로, 코어는 결정 구조를 지니며, 아암은 또다른 결정 구조를 갖는다.

<67> "나노구조체 어레이"는 나노구조체의 집합이다. 이러한 집합은 공간에서 규칙("규칙 어레이") 또는 불규칙("불규칙 어레이")이 될 수 있다. 나노구조체의 "단층 어레이"에서, 나노구조체의 집합은 단층을 포함한다.

<68> 나노구조체 합성 반응에서의 "전구체"는 예를 들면 또다른 전구체와 반응하여 1 이상의 원자가 반응에 의하여 생성된 나노구조체에 기여하게 되는 화학 물질(예, 화합물 또는 원소)이다.

<69> "계면활성제"는 나노구조체를 생성하는데 사용되는 1 이상의 전구체와 및/또는 나노구조체의 1 이상의 면과 (약하게 또는 강하게) 상호작용할 수 있는 분자이다.

<70> "비-배위 용매"는 나노구조체를 생성하는데 사용되는 1 이상의 전구체와 및/또는 나노구조체의 1 이상의 면과 상호작용하지 않는 것이다. 통상의 약하게 결합하는 계면활성제는 유리(계면활성제내에서 결합되지 않음) 전자쌍을 갖는 이종원자를 포함하며, 통상의 비-배위 용매는 이종원자 및 유리 전자쌍을 포함하지 않는다.

<71> "산화제"는 산화 환원 반응에서 1 이상의 전자를 얻는 물질이다.

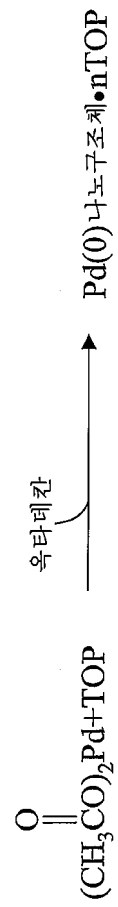
<72> "염기"는 양성자 수용체로서 작용하며 및/또는 히드록실 이온을 제공할 수 있는 물질이다.

<73> "카르복실레이트"는 카르복실산의 염 또는 음이온이다. 이의 예로는 아세트산염 및 글리콜레이트 또는 디올 산화의 기타의 카르복실레이트 생성물 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

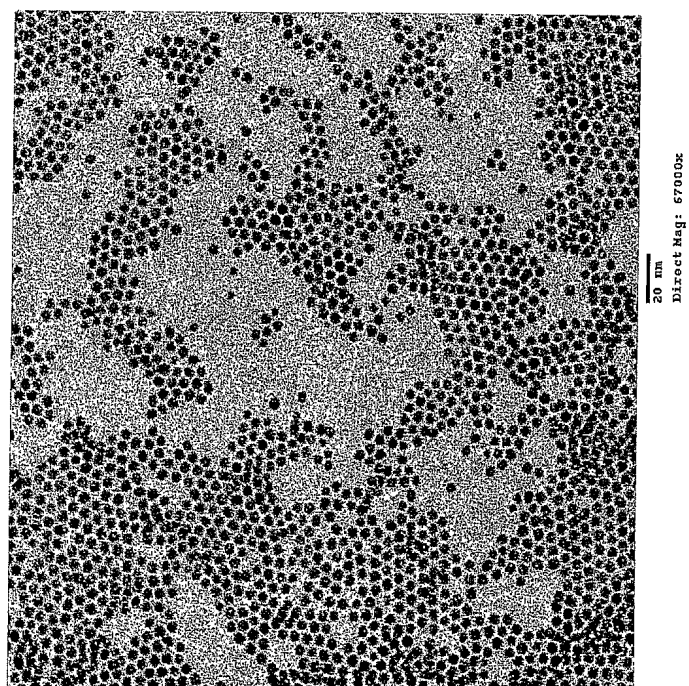
<74> 각종 추가의 용어는 본 명세서에서 정의되거나 또는 특성화되어 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

