



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월16일
 (11) 등록번호 10-1342316
 (24) 등록일자 2013년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7000521
 (22) 출원일자(국제) 2008년06월27일
 심사청구일자 2011년01월10일
 (85) 번역문제출일자 2011년01월10일
 (65) 공개번호 10-2011-0085964
 (43) 공개일자 2011년07월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/RU2008/000398
 (87) 국제공개번호 WO 2009/157794
 국제공개일자 2009년12월30일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100583364 B1*
 KR1019940703573 A
 KR1020040059588 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그레베니코브, 에프게니 파블로프
 러시아 105425 55/1-22 모스크바, 유엘. 5-야 파코바야
아다모프, 그리고리 에프게네비치
 러시아 300026 툴라 디. 135, 케이브이. 71 피알-티 레니나
데브야트코브, 알렉산드르 게오르기예비치
 러시아 125151 모스크바 쿠투조프스키 피알-티, 디. 21, 케이브이. 71
 (72) 발명자
그레베니코브, 에프게니 파블로프
 러시아 105425 55/1-22 모스크바, 유엘. 5-야 파코바야
데브야트코브, 알렉산드르 게오르기예비치
 러시아 125151 모스크바 쿠투조프스키 피알-티, 디. 21, 케이브이. 71
아다모프, 그리고리 에프게네비치
 러시아 300026 툴라 디. 135, 케이브이. 71 피알-티 레니나
 (74) 대리인
특허법인정지과특허, 특허법인 정안

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 **나노 복합 재료**

(57) 요약

본 발명은 나노테크놀러지에 관한 것으로서, 상세하게는 광학기록 수단 등을 설계하기 위해 비-선형 광학 또는 정보공학에 사용될 수 있으며, 효과적으로 제어가능한 광학 특성을 갖는 나노 복합 재료를 제공한다. 본 발명에 따른 나노 복합 재료는 나노 입자, 외부의 광에 노출시에 자체의 공간 배열이 변화되는 입자인 결합중개 분자, 및 상기 나노 입자에 근사치의 광학 특성을 갖는 입자인 결합성 분자를 추가로 포함하고, 상기 나노 입자, 결합중개 분자 및 결합성 분자가 연속적으로 연결되어 3차원 클러스터 구조를 형성한다. 또한, 외부의 광에 노출시에 자체의 공간 배열이 변화되는 입자인 상기 결합중개 분자는 결합 특성을 증대시킬 수 있는 보조제 및 관능적 치환기를 포함할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

나노 입자를 포함하는 나노 복합 재료로서,
 외부의 광에 노출시에 자체의 공간 배열이 변화되는 결합중개 분자(intermediate bonding molecule), 및
 나노 입자의 표면 부근의 전자기장에 의해 그리고 나노 입자의 표면으로부터의 자체의 거리에 의해 결정되는 광학적 특성을 갖는 결합성 분자(bondable molecule)를 추가로 포함하며,
 변화되지 않은 공간 배열 및 변화된 공간 배열의 결합중개 분자가 나노 입자에 직접적으로 연결되며, 결합성 분자가 3차원 클러스터 구조를 형성하는, 나노 복합 재료.

청구항 2

제 1항에 있어서, 외부의 광에 노출시에 자체의 공간 배열이 변화되는 결합중개 분자가 결합중개 분자의 결합 특성을 증대시키는 관능적 치환기를 포함하는, 나노 복합 재료.

청구항 3

제 2항에 있어서, 관능적 치환기가 아미노기(-NH₂), 알데히드기(-CHO), 티오기(-SH), 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH) 또는 이러한 기들을 함유한 다른 기들 중 하나 이상인, 나노 복합 재료.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 결합중개 분자가 특정 파장대의 외부 광에 노출시 자체의 공간 배열을 변화시키는, 탄소-탄소, 탄소-질소, 또는 질소-질소 타입의 이중결합을 가지는 유기분자이거나 시스-트랜스 이성화될 수 있는 분자를 포함하는, 나노 복합 재료.

청구항 5

제 4항에 있어서, 결합중개 분자가 광색성(photochromic) 아조 염료 분자인, 나노 복합 재료.

청구항 6

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 결합성 분자가 발광성, 광색성, 편광성, 또는 나노 입자에 근접하도록 효과적으로 구현 또는 변성되는 다른 광학적 성질을 갖는, 나노 복합 재료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 비선형 광학, 정보 기술, 광메모리 매체 설계 등에 사용될 수 있으며, 효과적으로 조절 가능한 물성을 갖는 나노 복합 재료의 생성에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 결합 성분들(RU 2224710 C2, B82B3/00, 2004; RU 2233791, B82B3/00, 2004; RU 2288167 C2, B82B1/00, 2004)과 결합된 나노 입자들을 기반으로 하는 나노 복합 재료들이 본 기술의 분야에 공지되어 있다. 그러나, 공지된 나노 복합 재료의 구성성분에 관한 정성적 조성에는 변성 가능한 광학 입자가 포함되어 있지 않기 때문에, 예를 들어 발광성과 같은 자체의 광학적 특성을 제어할 수 없으며, 나노 복합 재료의 관능적 및 제조가공 가능성을 제한하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 관능적 가능성(functional possibility), 즉 외부로부터의 영향, 주로 광선의 조사 형태에 따라 자체의 광학적 특성을 효과적으로 변성시키는 능력이 확대된 나노 복합 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 이와 같은 본 발명의 목적은, 나노 입자를 기반으로 하는 나노 복합 재료에 있어서, 나노 복합 재료의 구조에 추가로 결합중개 분자(intermediate bonding molecule), 즉 외부로부터의 광에 노출되면 자체의 공간 배열이 변성되는 입자와, 결합성 분자(bondable molecule), 즉 나노 입자와 근사한 광학 특성을 가지는 분자를 포함하고, 상기 나노 입자, 결합중개 분자 및 결합성 분자가 연속적으로 연결되어 3차원 클러스터 구조를 형성하게 되는 본 발명에 따른 나노 복합 재료를 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0005] 또한, 상기 결합중개 분자, 즉 외부의 광에 노출시에 자체의 공간 배열을 변성시키는 나노 복합 재료의 입자는 자체의 결합 특성을 증대시키는 보조제(inclusions) 및/또는 관능적 치환기를 추가로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0006] 본 발명은 광메모리 매체 등을 설계하기 위해 비-선형 광학 또는 정보공학에 사용될 수 있는 효과적으로 제어 가능한 광학 특성을 갖는 나노 복합 재료를 제공하며, 상기 나노 복합 재료는 광학적 특성을 효과적이고 포인트-와이즈(point-wise) 방식으로 제어할 수 있어서 광 기록 및 정보판독 수단으로 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명에 따라 관능적 가능성(functional possibility), 즉 외부 광에 노출시 자체의 광학 특성을 효과적으로 변성시키는 능력이 확장된 나노 복합 재료의 개발을 완성시키(고, 이에 따라 나노 복합 재료의 특정 목적을 위한 기술적 수단의 확장을 달성하)는 기술적 결과는 결코 공지의 기술로부터 도출된 것이 아니며, 이는 나노 복합 재료에 결합중개 분자-특정 과장대의 광선에 노출되었을 때 자체의 공간적 배열, 즉 길이가 변화하여, 나노 입자들간의 거리가 긴밀해져서 국소화된 강력한 전자기장이 형성된다-가 존재하는가, 그리고 결합성 분자-광학 특성이 상기 나노 입자에 밀접하도록 효과적으로 구현/변성된 입자-가 존재하는가의 여부에 따라 결정될 수 있는 것이다. 이와 동시에, 광학적 특성을 가진 입자들의 여기된 원자와 분자들의 수명에 변화를 일으키는 분포의 변화-광학적 특성을 갖는 입자인 결합분자의 전자기장의 왜곡-가 발생하여, 광선의 흡수 및 자발적 조사 과정을 통제하는 전자전달 속도에 영향을 미침으로써, 전체적으로는 상기 나노 복합 재료의 분광특성 및 광학 특성의 가역적 변화를 유도하게 된다.

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 구형, 타원형, 침상, 막대형, 피라미드형 또는 결합분자의 특성에 가장 효과적으로 변성을 제공할 수 있는 기타 형태의 금속(예를 들어 금), 반도체 또는 절연성 나노 입자는, 적용되는 방법의 구현에 있어서 나노 복합 재료의 나노 입자로서 사용될 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 발광성, 광색성, 편광성, 또는 나노 입자(예를 들어 셀렌화 카드뮴)에 근접하도록 효과적으로 구현/변성되는 기타의 광학적 특성을 갖는 입자들을 결합분자로 사용할 수 있다.

[0010] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 특정 과장대의 외부 광에 노출시(광유도 전이) 자체의 공간 배열을 변화(예를 들어 이성화)시키는 입자 - 기본적으로 탄소-탄소, 탄소-질소, 또는 질소-질소 타입의 이중결합을 가지는 유기 분자, 및 기타 시스-트랜스 이성화될 수 있는 분자(예를 들어 아조 염료 분자) - 또는 전자기장에 노출시 자체의 공간 배열을 변화(예를 들어 이성화)시키는(통전변색성(electrochromic)) 입자는 결합분자(bonding molecule)로서 사용될 수 있으며, 이 분자들은 화학결합 형성을 거쳐서 나노구조의 안정성을 제공하게 된다.

[0011] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 예를 들어 아미노기(-NH₂), 알데히드기(-CHO), 티오기(-SH), 카복실(-COOH), 히드록실(-OH), 또는 이러한 기들을 함유하는 다른 기와 같이 결합중개 분자들의 결합특성을 증대시키는 관능적 치환기들을 추가의 보조제로 사용할 수도 있다.

- [0012] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 나노 복합 재료는 다음과 같은 방법으로 얻을 수 있다:
- [0013] 2개의 티오기를 함유하는 분자인 아조 염료 입자 4,4'-디티오메틸 아조벤젠은 365nm 파장의 광 조사에 노출시에 트랜스(trans) 상태에서 시스(cis) 상태로 전이가 이루어지고, 435nm 파장의 가시광에 노출시에 역전이가 이루어지는 결과로서, 자체의 공간 배열이 변화하는데, 이때 분자-아조 염료 입자-의 길이는 9.5nm에서 5.5nm까지, 또는 그 반대로 변화하고, 예를 들어 직경 12-15nm인 금 콜로이드 나노 입자와 1:12 비율로 수성 현탁액에 도입될 수 있다. 혼합시에, 결합 분자인 아조염료 입자의 리간드 엔벨로프(ligand envelope)는 금 나노 입자의 표면에 형성된다.
- [0014] 이렇게 얻어진 시스템에, 금 나노 입자에 대하여 동일하게 1:12의 비율로 결합성 분자, 즉 셀렌화 카드뮴 콜로이드 입자(CdSe)의 수성 현탁액을 첨가함으로써, 광학적 특성에 있어서 금 나노 입자가 유효한 영향을 발휘할 수 있도록 하였다(CdSe 입자와 금 나노 입자간의 거리는 10nm 이하까지에서는 CdSe 입자의 광루미네선스(photoluminescence)가 최대 5배까지 강화되었고, 2-5nm 수준의 작은 거리에서는 CdSe 광-여기 양자 입자로부터 금속 입자, 즉 금 나노 입자로 전달되는 흥성에너지 때문에 광루미네선스가 억제된다). 공정 중에, 금 나노 입자의 리간드 엔벨로프의 티오기 위에 결합성 분자인 셀렌화 카드뮴 입자의 증착(deposition)이 일어나서 거대 분자가 형성되어 나노 복합 재료의 3차원 클러스터 구조가 생겨나게 된다. 제조된 나노 복합 재료의 현탁액은 거울 유리 지지체상에 놓아 두고 나노 복합 필름이 형성될 때까지 건조시켰다.
- [0015] 광학적 특성을 제어하는 과정에서, 얻어진 나노 복합 재료에 365nm 파장을 몇초간 조사하면, 모든 결합 분자들, 아조 염료 입자를 시스 상태로 변환시켜서 금 나노 입자들과 결합성 분자들, 즉 셀렌화 카드뮴(CdSe) 입자들간의 거리가 9.5nm가 된다. 이렇게 되면, 530nm 파장의 광에 의해 나노 복합 재료가 여기(조사)될 때, 약 670nm의 파장에서 강렬한 적색광이 발생되며, 이는 결합성 분자인 셀렌화 카드뮴(CdSe) 입자의 밴드(band)간 직접 전이에 해당한다. 광학적 특성을 변성시키기 위해, 강렬한 발광을 일으킬 수 있는 나노 복합 재료에 435nm에 근접한 피크 방사를 하는 광선을 몇초간 조사하면, 결합 분자인 아조염료 입자의 이성체화가 유도되고(이렇게 해서, 분자 상태인 아조 염료 입자가 트랜스 상태로 변환된다), 금 나노 입자와 결합성 분자인 셀렌화 카드뮴(CdSe) 입자간의 거리가 5.5nm로 감소한다. 여기서, 530nm 파장의 광선으로 나노 복합 재료를 다시 여기시키면 발광이 일어나지만, 그 강도는 수십가지 요인에 의해 감소한다. 365nm 파장의 광선으로 조사를 반복하면, 나노 복합 재료가 530nm 파장의 방사에 노출되었을 때 강렬한 적색광을 발산하는 능력이 완전히 복원된다.
- [0016] 본 발명에 따른 나노 복합 재료는 다음과 같은 방식으로 광학적 특성을 효과적이고 포인트-와이즈(point-wise) 방식으로 제어할 수가 있어서 광 기록 및 정보관독 수단으로 사용될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 나노 복합 재료를 435nm 파장의 광으로 사전에 균일하게 조사하면, 결합성 분자인 아조염료 입자가 트랜스 상태로 변환된다. 그 다음으로, 발광 강도가 낮은 특징을 가지는 이 나노 복합 재료를, 예를 들어 직경 0.3mm의 오프닝들이 형성된 마스크를 통해 파장 365nm로 조준식 방사에 의해 1/10초간 포인트-와이즈 플래시 노출로 조사하면, 결합 분자인 아조 염료 입자를 상기 마스크의 오프닝이 분포된 지점에 해당되어 광의 조사가 이루어진 곳에서만 시스 상태로 변환이 일어나게 된다. 530nm 파장의 광으로 나노 복합 재료를 균일하게 여기시키면, 발광의 포인트 패턴이 나타나서 정밀하게 마스크를 모사하게 된다. 이와 같이 마스크를 모사하는 발광의 포인트 패턴은 무제한적 시간동안 암흑상태로 보관되었다가 언제든지 530nm 파장광의 여기작용에 의해 재현될 수도 있고, 365nm 또는 435nm 파장의 방사로 균일한 플래시 노출에 의해 소거시킬 수도 있다.