

Thio기의 화학흡착을 이용한 구리 나노입자의 제조

김정택 · 주창식[†]

부경대학교 응용화학공학부
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2008년 10월 30일 접수, 2008년 11월 26일 채택)

Preparation of Copper Nanoparticles Protected by Chemisorption via Thiol Group

Jung-Teag Kim and Chang-Sik Ju[†]

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-Dong, Nam-Gu, Busan 608-739, Korea
(Received 30 October 2008; accepted 26 November 2008)

요 약

구리 나노입자의 표면에 화학흡착한 octanethiol, decanethiol 및 dodecanethiol의 3D SAMs를 연구하였고, dodecanethiol의 투입량 변화에 따른 구리 나노입자의 산화 안정성을 고찰하였다. 제조 공정은 산소로부터 보호하기 위해 질소 분위기에서 수행하였고, 합성된 입자는 원심분리를 통하여 획득하였다. 구리 전구체는 Copper(II) nitrate, 환원제는 sodium borohydride를 사용하였으며, 반응은 단일상에서 진행하였다. 나노 크기의 구리입자는 TEM 분석을 통하여 확인하였고, 그 크기는 약 3~6 nm였다. FT-IR, XPS와 열중량분석(TGA) 결과 alkanethiol의 thiol기가 구리 표면에 화학흡착 한다는 것과 alkyl기의 사슬이 길수록 alkanethiol의 흡착량이 증가한다는 것을 확인하였고, XRD 패턴으로부터 구리 나노입자의 거대격자회절(superlattice diffraction)을 관측할 수 있었다. 그리고 dodecanethiol의 투입량이 구리의 투입량보다 적을 경우 구리는 Cu₂O의 형태로 산화되었으며, 구리보다 1.25배 많이 투입할 경우 더욱 조밀한 SAMs를 형성하였다.

Abstract – In this work, we made a study for the 3D SAM formation of octanethiol, decanethiol, and dodecanethiol on copper nanoparticles and we verified stability of the copper particle depending on the ratio of dodecanethiol to copper. The reaction was performed in a one-phase system under nitrogen atmosphere and the thiolated copper particles could be obtained by centrifugation. We could confirm that the nanoparticles consisted of a spherical shape of 3~6 nm from TEM images. FT-IR, XPS and TGA results showed that alkanethiols were chemisorbed via thiol group and the packing density of the alkanethiols on copper surface increased with the alkyl chain lengths. XRD patterns gave us useful information about superlattice formations. Finally, Cu₂O was formed when the molar ratio of dodecanethiol to copper is less than unity and copper nanoparticles formed more compact 3D SAMs when the molar ratio of dodecanethiol to copper was 1.25.

Key words: Nanoparticle, Copper, Alkanethiol, Self-assembled Monolayer

1. 서 론

금속 나노입자는 극히 작은 크기에 기인하여 새로운 광학, 전자기 및 화학적 성질을 제시하며, 최근 그것에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다[1]. 특히 구리는 이미 알려진 것처럼 methanol과 ethanol로부터 aldehyde를 합성하는 촉매로서, 마이크론 크기의 구리 입자는 amino acid와 다가 alcohol의 감지를 위한 화학전극으로서 사용할 수 있다[2, 3]. 이외에도 구리는 여러 분야에서 다양하게 적용하고 있지만, 그것의 큰 산화 능력 때문에 나노입자에 대한 연구가 금이나 은에 비하여 활발하지 못한 실정이다[4].

일반적으로 금속 나노입자는 적당한 안정제와 용매 하에 금속이온의 환원을 통하여 졸 상태로 준비한다. 하지만 이렇게 제조된 금속 나노졸은 활용 면에 있어서 큰 제약을 가진다. 이 방법과는 다른 접근방식으로 금속 표면 위에 alkanethiol의 화학흡착을 이용하는 방법이 있다[5]. Alkanethiol의 긴 사슬은 van der Waals 인력으로 서로 조밀한 자가조립단분자층(SAM; self-assembled monolayer)을 형성하고, 대기로부터 이 금속을 보호할 수 있다[6-8]. 그리고 구형에 가까운 나노입자의 큰 만곡에도 불구하고 alkanethiol은 조밀한 자가조립단분자층을 형성하는데, 이것을 Hostetler 등[9]은 “3D SAMs(3-dimensional SAMs)”로 명명했다.

Ang 등[4]은 단상계에서 반응을 수행하여 구리나노입자에 흡착된 몇 가지 alkanethiol에 대하여 alkyl 사슬의 길이가 길수록 그리

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

고 금이나 은보다는 구리가, 더욱 조밀한 단분자층을 형성한다고 보고한 바 있다. 더욱 최근에 Chen 등[1]은 Brust 합성법[5]을 응용하여, 즉 2상계의 반응에서 상전이물질로 사용하는 cetyltrimethylammonium bromide가 구리나노입자의 크기조절과 분산에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.

본 연구에서는 구리 나노입자의 산화 방지를 목적으로 alkanethiol을 사용하여 나노 크기의 구리 표면에 3D SAMs를 형성하는 실험을 수행하였다. 2상계에서 진행하는 Brust 합성법은 물과 함께 유해한 benzene이나 toluene을 용매로서 사용하지만[1, 5], 단상계에서는 ethanol을 사용한다[10]. 이 점은 환경적 측면에서 더 유용할 것으로 사료되어 모든 실험은 단상계에서 수행하였다. Ang 등[4]은 단상계에서 구리 나노입자에 alkanethiol을 흡착하는 연구로부터, hexanethiol의 3D SAMs는 확인할 수 없었다고 언급했다. 따라서 본 연구는 octanethiol, decanethiol과 dodecanethiol을 흡착제로 선정하였다. 그리고 일정 농도의 구리 용액에 대하여 dodecanethiol의 물비를 달리하여 반응하여 형성된 SAM의 흡착밀도와 구리 나노입자의 산화에 대한 안정성을 실험적으로 설명하였다.

본 연구는 octanethiol, decanethiol과 dodecanethiol에 한정하여 실험을 수행하였지만, 다양한 alkyl 사슬길이와 말단기를 가지는 alkanethiol에 대하여 응용한다면, 전도성 잉크[15] 및 나노 전극[16] 등 다양한 분야에 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 구리 나노입자의 제조

Alkanethiol이 흡착된 구리 나노입자는 Murthy 등[10]이 은 나노입자를 합성한 방법을 응용하여 합성하였다.

4 mmol의 cupric nitrate trihydrate(99%, Junsei Chemical)를 250 mL의 ethanol(99.9%, Burdick & Jackson)에 용해시킨 후, 500 mL의 사구 반응기에 투입하였다. 그리고 반응용액을 400 rpm으로 강하게 교반하면서 질소 가스를 0.5 L/min의 속도로 반응이 종료될 때까지 흘려주었다. 반응기 내부에 산소를 제거하여 반응 중에 구리의 산화를 방지할 목적으로 실험을 질소 분위기에서 진행하였다. 1시간 정도 경과하였을 때 alkanethiol을 cupric nitrate trihydrate와 동일한 물수로 반응기에 추가하였다. 환원제인 sodium borohydride(97%, Fluka)는 물비로 투입한 구리의 6배의 양을 150 mL의 ethanol에 용해시켜, 약 150분간 반응 용액에 천천히 적가하였다. 환원제의 부가와 동시에 alkanethiol이 흡착된 구리 나노입자의 형성에 기인하여 반응 용액은 어두운 적갈색으로 빠르게 변화하였다. 약 1시간동안 추가적인 교반을 한 후, 원심분리를 이용하여 반응 혼합물로부터 침전물을 분리하였다. 이때 원심분리는 12,000 rpm에서 1시간 동안 수행하였다. 침전물은 ethanol과 acetone으로 세척하였고, 60 °C에서 감압 건조를 통하여 구리 나노입자를 획득하였다. 그리고 4 mmol의 구리 용액을 기준으로 dodecanethiol의 투입량 변화에 따른 SAMs의 흡착밀도와 구리 나노입자의 산화에 대한 영향을 조사하였다.

2-2. 특성분석

입자의 크기와 형상은 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope), JEM-2010(Jeol)을 사용하여 관측하였다. 구리 나노입자의 표면 조성은 X-선 광전자분광법(XPS, X-ray photoelectron

spectroscopy)으로, 결정은 X-선 회절(XRD, X-ray diffraction)을 이용하여 확인하였다. 분석기기는 각각 “Multilab 2000(Thermo VG Scientific)”과 “X’Pert-MPD System(Philips)”을 이용하였다. 흡착된 alkanethiol의 화학구조는 Fourier 변환 적외선 분광법(FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy)으로 “Spectrum GX(Perkin Elmer)”를 사용하여 확인하였다. 그리고 구리표면에 흡착한 alkanethiol의 탈착량을 조사하기위해 질소 분위기에서 TGA7(Perkin Elmer)을 사용하여 열중량분석(Thermogravimetric analysis)을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구리 나노입자의 제조

가장 먼저 우리는 원심분리로부터 채취한 침전물을 toluene에 재분산하여 TEM 분석을 하였고, 그 사진을 Fig. 1에 제시하였다. 그 결과, 모든 입자가 구형으로 3~6 nm 정도의 크기를 가진다는 사실을 확인할 수 있었다. Ang 등[4]은 “3~5 nm 정도의 크기를 가지는 구형의 구리 나노입자가 alkanethiol의 탄소수가 많을수록, 즉 탄소 사슬이 길수록 입자가 미세하게 작아진다”는 연구결과를 발표했고, Fig. 1의 TEM 사진을 살펴볼 때 비슷한 결과를 얻은 것으로 판단된다.

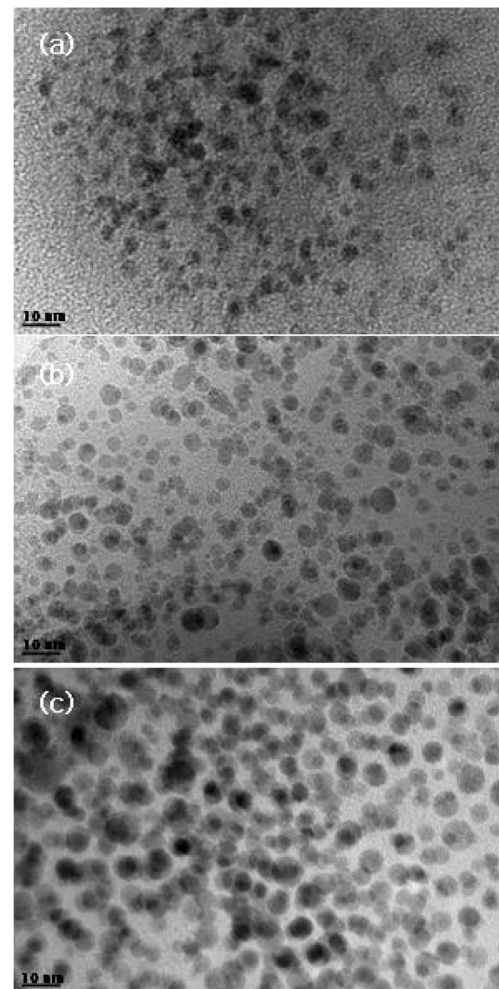


Fig. 1. TEM images of copper nanoparticles; (a) dodecanethiolated Cu, (b) decanethiolated Cu and (c) octanethiolated Cu.

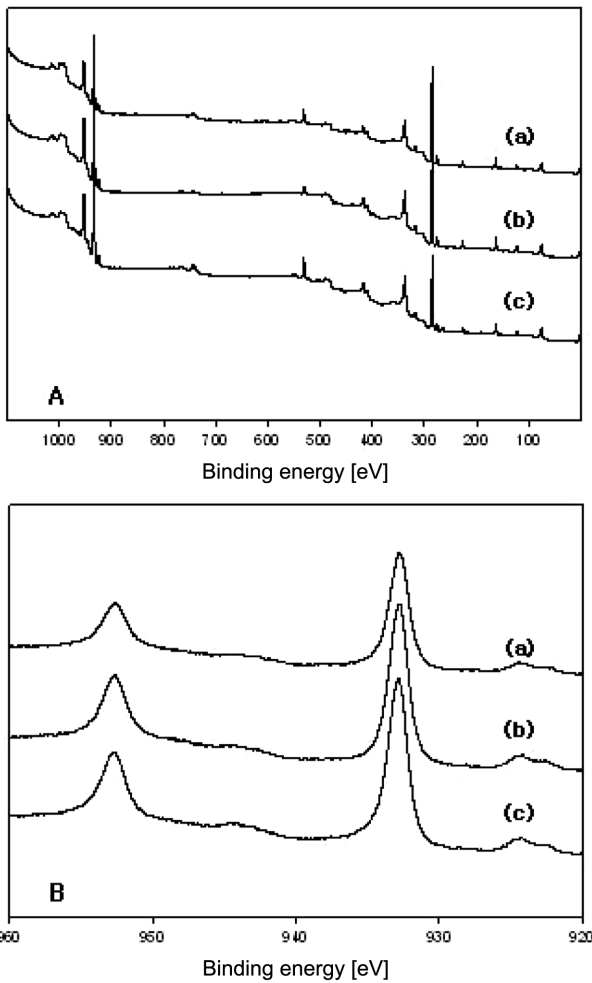


Fig. 2. XPS spectrum of A, copper nanoparticles over the full range and B, the photoelectron peak of Cu 2p; (a) dodecanethiolated Cu, (b) decanethiolated Cu and (c) octanethiolated Cu.

구리 나노입자의 표면 조성을 XPS 분석으로 조사하였다. 일반적으로 구리는 Cu 2p_{3/2} 옆에 shake-up satellite 구조의 유무에 의해 구리의 산화수를 알 수 있다. Shake-up satellite 구조가 존재할 경우 구리의 산화수는 +2, 존재하지 않을 경우 0 및 +1을 제시한다. 그리고 Cu⁰와 Cu⁺¹의 2p_{3/2} 피크의 차이는 0.1 eV 정도로 구별하기 어려운 것으로 알려져 있다[11]. 하지만 Ang 등[4]은 Cu 2p_{3/2}과 Auger 피크 위치의 관계로부터 구리 나노입자의 산화수가 0과 +1 사이의 값을 가지며, 이것은 구리 표면에 alkanethiol의 화학흡착에 기인한다고 언급한 바 있다.

전형적인 Cu 2p_{3/2} 피크는 CuO의 경우 933.6 eV에서, Cu의 경우 932.7 eV에서 확인할 수 있다. 또한 alkanethiol의 S 2p_{3/2} 피크는

163.5 eV의 값을 가지며, thiol기가 흡착된 경우 162 eV의 값을 가지는 것으로 알려져 있다[12].

Fig. 2는 octanethiol, decanethiol 및 dodecanethiol이 흡착된 구리 입자의 XPS 분석 결과를 제시한다. 모든 시료에 대해서 Cu 2p_{3/2} 피크를 932.8 eV에서, S 2p_{3/2} 피크를 162.3 eV에서 찾을 수 있었으며, shake-up satellite 구조는 존재하지 않았다. 또한 Cu 2p_{1/2}는 952.6 eV에서 확인되었고, 구리에 대해서 Cu 2p_{3/2}와 Cu 2p_{1/2}의 차이가 19.8 eV라는 사실과 일치하였다. 상기 문헌[4, 11-12]의 보고와 이 결과를 바탕으로 본 연구에서 얻은 구리 나노입자의 산화형태가 CuO가 아니라는 것을 확인할 수 있었고, 황의 흡착으로 인하여 구리의 산화수가 0과 1 사이의 값을 가진다는 결론을 내릴 수 있었다.

Table 1은 XPS 분석으로부터 획득한 구리와 황의 상대적인 원소비(RAR, relative atomic ratio)를 제시한다. 황에 대한 구리의 RAR는 dodecanethiol이 흡착된 경우가 가장 낮았다. 이 결과는 alkanethiol의 alkyl 사슬이 길수록 더욱 높은 흡착량을 가진다는 것을 의미한다.

Porter 등[6]은 금 박막 표면에 alkanethiol의 SAMs 형성에 대한 연구에서 alkanethiol의 사슬 길이가 감소함에 따라 흡착층의 덮임율이 감소한다는 결과를 제시하였다. 즉 alkanethiol의 alkyl 사슬 길이가 짧을수록 흡착량이 감소한다는 것이다. 이 결과는 Table 1에 제시한 내용과 일치한다.

하지만 Ang 등[4]은 octanethiol과 decanethiol에 대한 RAR에 있어서 상이한 결과를 제시하고 있다. 그는 octanethiol과 decanethiol이 흡착된 구리 나노입자의 상대적인 원소비가 1.2로 같은 값을 보였으며, dodecanethiol에 대해서는 0.9의 값을 제시하였다. 그리고 TEM 분석으로부터 입자의 크기는 사슬 길이가 길수록 더 작다는 결과를 제시하였다. 즉, alkanethiol의 사슬 길이가 길수록 구리 나노입자의 크기가 작아진다면, alkanethiol의 흡착량 또한 증가할 것으로 추정된다. 이 추정에 대하여 우리는 뒤에 제시한 TGA 결과를 논의할 때 결론 맺고자 한다.

Fig. 3은 IR 스펙트럼을 제시한다. Thiol이 흡착된 입자에 대한 CH₂의 대칭 및 비대칭 신축 진동을 2,848 cm⁻¹과 2,917 cm⁻¹에서, alkanethiol은 2,852 cm⁻¹와 2,925 cm⁻¹에서 찾을 수 있었다. 이러한 파수(wave number)의 차이는 alkyl 사슬의 배열 정도, 즉 결정화도(crystallinity)에 그 원인이 있다. 결정성 polyethylene의 경우, CH₂의 대칭 및 비대칭 신축 진동에 대한 파수가 2,850 cm⁻¹과 2,920 cm⁻¹보다 작은 값으로 확인된다[13, 14]. 일반적으로 파수의 증가는 사슬 내에 고쉬(gauche) 구조가 증가함에 따라 그 배열성의 흐트러짐에 의해 나타나는 현상이다. 그러므로 구리에 흡착된 thiol이 alkanethiol보다 더 낮은 파수로 전이하는 것은 아주 높은 배열성(all-trans conformation)을 의미하는 것으로 사료된다.

그리고 thiol이 흡착된 구리입자의 경우, 2,550~2,600 cm⁻¹에서

Table 1. XPS analysis of copper nanoparticles thiolated by octanethiol, decanethiol and dodecanethiol ; relative peak intensity(RPI, %), relative atomic ratio(RAR, %)

	BE[eV]	Cu-C12		Cu-C10		Cu-C8	
		RPI	RAR	RPI	RAR	RPI	RAR
S 2p _{3/2}	162.3	62.3	1.0	62.6	1.0	63.7	1.0
S 2p _{1/2}	163.4	37.7		37.4		36.3	
Cu 2p _{3/2}	932.8	70.1	1.2	70.3	1.3	70.1	1.6
Cu 2p _{1/2}	952.6	29.9		29.7		29.9	

where C8: octanethiol, C10: decanethiol, C12: dodecanethiol.

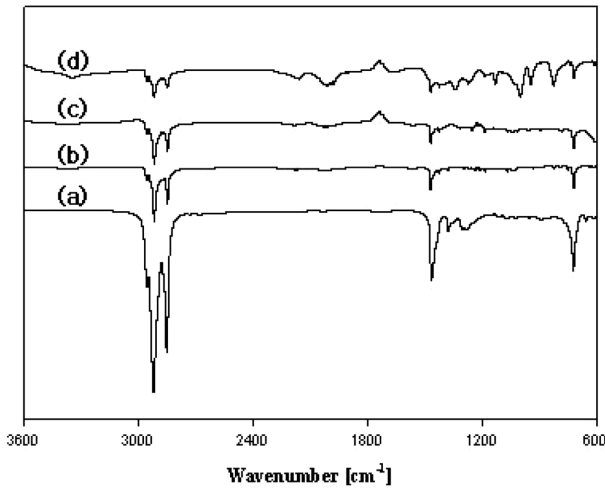


Fig. 3. IR spectra of (a) neat dodecanethiol, (b) dodecanethiolated Cu, (c) decanethiolated Cu and (d) octanethiolated Cu.

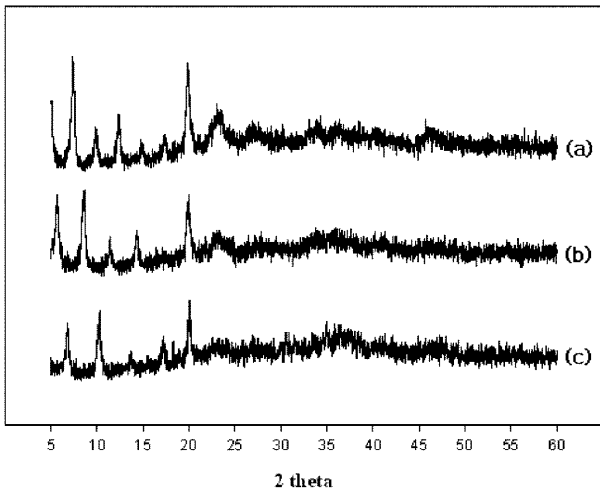


Fig. 4. X-ray diffractograms of copper nanoparticles; (a) dodecanethiolated Cu, (b) decanethiolated Cu and (c) octanethiolated Cu.

S-H 신축 진동이 감지되지 않았다. 이것은 구리 표면에 thiol기가 화학 흡착할 때 황과 수소의 결합이 깨어지기 때문이다.

Fig. 4는 XRD 회절 패턴을 제시한다. 구리에 대한 피크는 감지되지 않았지만, 저각 영역에서 3가지 구리 나노입자에 대한 피크가 확인되었다. Ang 등[4]은 이 피크들이 면심입방격자(face centered cubic)로 표시된다고 보고하였다. 이러한 거대 격자의 형성은 입자에 흡착된 thiol의 alkyl 사슬이 인접한 입자의 alkyl 사슬 사이로 삽입하여 생성되는 것이며, 구리 표면에 흡착된 alkanethiol의 배열성이 아주 높을 때 더욱 효과적인 것으로 판단된다.

Alkanethiol의 탈착량을 조사하기 위해 우리는 열중량분석(thermogravimetric analysis)을 시행하였고, Fig. 5와 Table 2는 그 결과를 제시한다. Fig. 5에서 alkanethiol의 alkyl 사슬이 길수록, 탈착 온도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과에 대한 원인으로 Ang 등[4]은 alkanethiol의 alkyl 사슬이 길수록 van der Waals 인력이 강하기 때문이라고 언급하였다.

TGA 결과에 대한 Table 2는 XPS 동일한 경향을 제시하고 있다. 물론 황에 대한 구리의 비가 XPS 분석 보다는 높은 값을 제시하였지만, octanethiol이 흡착된 구리에 대하여 thiol화된 구리의 관계가

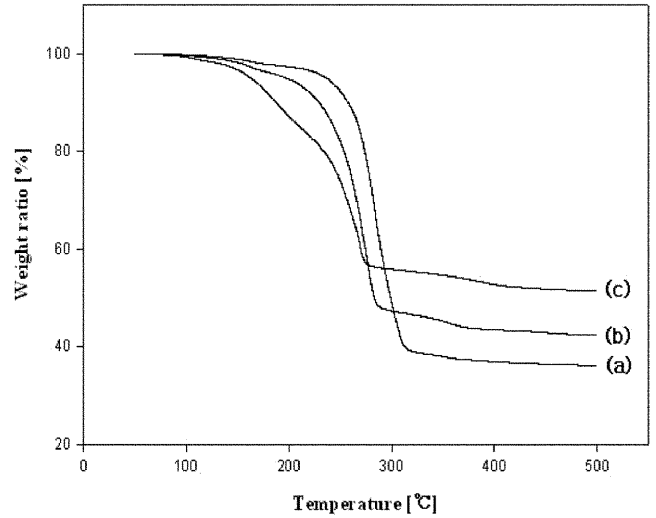


Fig. 5. Thermogravimetric analysis of copper nanoparticles; (a) dodecanethiolated Cu, (b) decanethiolated Cu and (c) octanethiolated Cu.

Table 2. Thermogravimetric analysis of the copper nanoparticles thiolated by octanethiol, decanethiol and dodecanethiol

	wt. loss [%]	Cu/thiol [molar ratio]
Octanethiolated Cu	49.0	2.39
Decanethiolated Cu	58.4	1.95
Dodecanethiolated Cu	64.1	1.78

두 분석에서 일치하였다. 그 관계식을 식 (1)에 제시하였고, octanethiol이 흡착된 입자에 대하여 1.0, decanethiol과 dodecanethiol에 대하여 각각 0.81과 0.75의 값을 얻을 수 있었다.

$$\left(\frac{[Cu/S]_{thiolated\ Cu}}{[Cu/S]_{octanethiolated\ Cu}} \right)_{XPS} = \left(\frac{[Cu/S]_{thiolated\ Cu}}{[Cu/S]_{octanethiolated\ Cu}} \right)_{TGA} \quad (1)$$

이 값은 alkanethiol의 alkyl 사슬길이에 따라 구리 나노 입자의 형성에 필요한 상대적인 구리의 몰비로 입자의 크기와 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다. 이 결과를 바탕으로 우리는 alkanethiol

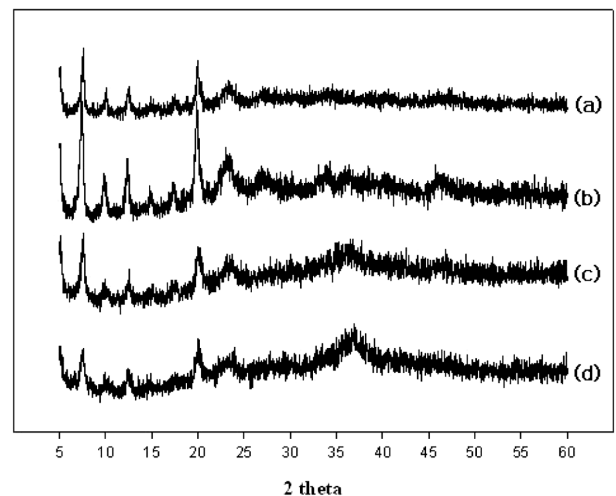


Fig. 6. X-ray diffractograms of copper nanoparticles synthesized with a different ratio of dodecanethiol to copper; (a) Cu : thiol = 1 : 1.25, (b) Cu : thiol = 1 : 1, (c) Cu : thiol = 1 : 0.75 and (d) Cu : thiol = 1 : 0.5.

Table 3. XPS analysis of copper nanoparticles synthesized with a different ratio of dodecanethiol to copper

	Cu:S=1:1.25		Cu:S=1:1		Cu:S=1:0.75		Cu:S=1:0.5	
	RPI	RAR	RPI	RAR	RPI	RAR	RPI	RAR
S 2p _{3/2}	63.6	1.0	62.3	1.0	64.0	1.0	60.8	1.0
S 2p _{1/2}	36.4		37.7		36.0		39.2	
Cu 2p _{3/2}	70.6	0.9	70.1	1.2	70.0	1.2	71.7	1.2
Cu 2p _{1/2}	29.4		29.9		30.0		28.3	

의 alkyl 사슬이 길수록 흡착층의 밀도는 커지고 작은 입자가 생성된다고 결론지었다.

3-2. Thiol의 투입량에 따른 SAM의 흡착밀도와 구리 나노입자의 산화 인정성

앞 절에서 3가지 alkanethiol에 대하여 dodecanethiol이 가장 조밀한 SAMs를 형성한다는 것을 확인하였다. 그래서 우리는 thiol의 투입량 변화에 따른 영향을 고찰하기 위해 dodecanethiol을 피흡착체로 선정하였다.

Fig. 6은 thiol의 투입량에 따른 XRD 패턴을 제시한다. 구리에 대한 thiol의 투입량이 1보다 작을 때, 2θ 36.4°에서 Cu₂O의 (110) 면에 대한 피크를 확인할 수 있다. 이 결과는 구리 나노 입자를 산소로부터 보호하기 위해서는 구리에 대한 alkanethiol의 투입비율이 1이상 되어야 함을 제시한다. 하지만 Cu와 CuO에 대한 패턴은 확인할 수 없었다. 구리 입자의 회절패턴이 확인되지 않은 것은 alkanethiol이 Cu의 표면을 조밀하게 화학흡착하고 있기 때문인 것으로 사료되며, CuO 피크의 부재는 XPS 분석 결과와 일치하는 사항이다.

Table 3과 Fig. 7은 XPS 분석에 대한 결과를 제시한다. Table 3에서 thiol이 구리의 투입량보다 1.25배 많이 투입되었을 때, 황에 대한 구리의 RAR가 0.9 나머지에 대해서는 모두 1.2를 제시하였다. 즉, thiol의 투입량이 구리보다 1.25배 많을 경우는 더욱 조밀한 흡착층을, 구리보다 적은 양으로 투입할 때는 부족한 alkanethiol에 기인하여 Cu₂O를 생성한 것으로 판단된다.

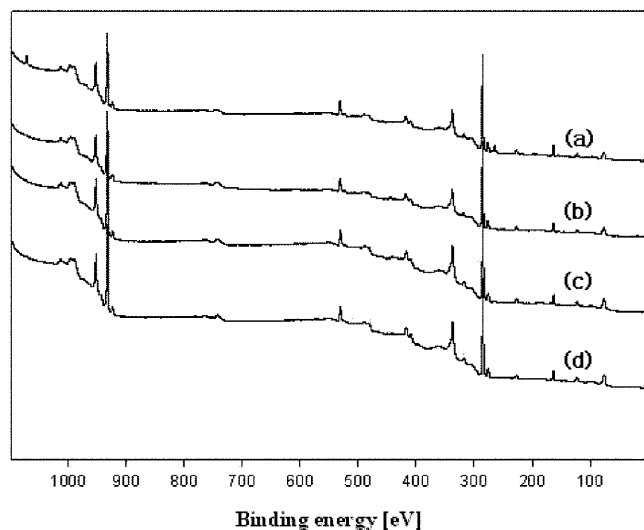


Fig. 7. XPS spectrum of copper nanoparticles synthesized with a different ratio of dodecanethiol to copper; (a) Cu : thiol = 1 : 1.25, (b) Cu : thiol = 1 : 1, (c) Cu : thiol = 1 : 0.75 and (d) Cu : thiol = 1 : 0.5.

4. 결 론

본 연구는 구리 나노입자에 대한 octanethiol, decanethiol 및 dodecanethiol의 3D SAMs 형성에 대한 실험을 하였고, 다양한 분석을 통하여 그 특성을 조사하였다. 구리 나노입자의 형태는 구형으로 3~6 nm 정도의 크기를 가진다는 것을 TEM 분석으로 확인하였고, XPS와 FT-IR 분석으로부터 alkanethiol이 화학 흡착한다는 사실과 조밀한 3D SAMs를 형성한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 XRD 패턴으로부터 alkanethiol의 alkyl기가 인접한 나노입자에 형성된 SAMs에 삽입하여, 면심입방격자 구조의 거대 격자를 이룬다는 사실을 확인할 수 있었다. XPS와 열중량 분석은 구리 나노 입자의 상대적인 원소비를 제시하였고, 그 결과 3가지 alkanethiol에 대하여 사슬이 길수록 더욱 조밀한 3D SAMs를 형성하고, 구리 나노입자의 크기는 더욱 작아진다는 결론에 이를 수 있었다. 그리고 dodecanethiol의 투입량이 구리의 투입량보다 적을 경우 구리는 Cu₂O의 형태로 산화하였으며, 구리보다 1.25배 많이 투입할 경우, 더욱 조밀한 SAMs를 형성하였다.

참고문헌

- Chen, L., Zhang, D., Chen, J., Zhou, H. and Wan, H., "The Use of CTAB to Control the Size of Copper Nanoparticles and the Concentration of Alkylthiols on Their Surfaces," *Mater. Sci. Eng., A*, **415**, 156-161(2006).
- Chen, T. Y., Chen, S. F., Sheu, H. S. and Yeh, C. S., "Reactivity of Laser-Prepared Copper Nanoparticles : Oxidation of Thiols to Disulfides," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9717-9722(2002).
- Casella, I. G., Cataldi, T. R. I., Guerrieri, A. and Desimoni, E., "Copper Dispersed into Polyaniline Films as an Amperometric Sensor in Alkaline Solutions of Amino Acids and Polyhydric Compounds," *Anal. Chem. Acta.*, **335**, 217-225(1996).
- Ang, T. P., Wee, T. S. A. and Chin, W. S., "Three-Dimensional Self-Assembled Monolayer (3D SAM) of n-alkanethiols on Copper Nanoclusters," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11001-11010(2004).
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. and Whyman, R., "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801-802(1994).
- Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L. and Chidsey, C. E. D., "Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3559-3568(1987).
- Ulman, A., Eilers, J. E. and Tillman, N., "Packing and Molecular Orientation of Alkanethiol Monolayers on Gold Surfaces," *Langmuir*, **5**, 1147-1152(1989).

8. Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Tao, Y. T., Parikh, A. N. and Nuzzo, R. G., "Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au¹;" *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7152-7167(1991).
9. Hostetler, M. J., Stokes, J. J. and Murray, R. W., "Infrared Spectroscopy of three-Dimensional Self-Assembled Monolayers : N-Alkanethiolate Monolayers on Gold Cluster Compounds;" *Langmuir*, **12**, 3604-3612(1996).
10. Murthy, S., Bigioni, T. P., Wang, Z. L., Khoury, J. T. and Whetten, R. L., "Liquid-Phase Synthesis of Thiol-derivatized Silver Nanocrystals;" *Mater. Lett.*, **30**, 321-325(1997).
11. Brundle, C. R., Evans, C. A. and Wilson, S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann; Manning, Boston (1992).
12. Vensebaa, F., Zhou, Y., Deslandes, Y., Kruus, E. and Ellis, T. H., "XPS Study of Metal-sulfur Bonds in Metal-alkanethiolate Materials;" *Surf. Sci.*, **405**, L472-L476(1998).
13. Snyder, R. G. and Strauss, H. L., "C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains;" *J. Phys. Chem.*, **86**, 5145-5150(1982).
14. Synder, R. G., Maroncelli, M., Strauss, H. L. and Hallmark, V. M., "Temperature and Phase Behavior of Infrared Intensities : The Poly(methylene) Chain;" *J. Phys. Chem.*, **90**, 5623-5630(1986).
15. Lee, Y. I., Choi, J. R., Lee, K. J., Stott, N. E. and Kim, D. H., "Large-scale Synthesis of Copper Nanoparticles by Chemically Controlled Reduction for Applications of Inkjet-printed Electronics;" *Nanotechnology*, **19**, 415604-415610(2008).
16. Tung, C. C., Chou, Y. I., Lin, P. J., Lin, S. D. and Chen, H. I., "Preparation of Self-Assembled Alkanethiol-modified Au/GaAs Ethanol Vapor Sensors;" *Proceedings(CD-ROM) of 2008 Taiwan/Korea/Japan ChE Conference and 55th TwICHE Annual Conference*(2008).