



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0028068
(43) 공개일자 2009년03월18일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0093340

(22) 출원일자 2007년09월13일

심사청구일자 2007년09월13일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

주진수

서울 중랑구 묵동 신내 두산아파트 525동 402호

박동혁

서울 성북구 안암동2가 138번지 SM빌라 202호

(74) 대리인

현중철

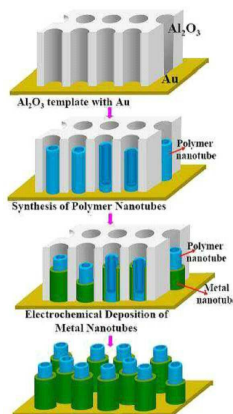
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 이중벽 나노튜브의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 나노 크기의 기공을 형성하고 있는 다공성 물질판에 전극으로 이용할 금속을 부착시키는 단계; (b) 극성 용매, 단량체, 및 도펀트를 포함하는 혼합액을 교반하여 중합용액을 형성하고 이를 상기 다공성 물질판의 나노 기공에 투입하여 유기 발광 나노튜브를 형성하는 단계; (c) 상기 유기 발광 나노튜브의 내측 또는 외측에 상기 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 표면 플라즈몬 밴드갭이 일치하는 무기 나노 물질을 전기화학적으로 증착하여 무기 나노튜브를 형성하는 단계; 및 (d) 상기 나노 크기의 다공성 물질판을 제거하는 단계;를 포함하는 이중벽 나노튜브의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 제조방법에 따른 이중 나노튜브 및 이중 나노와이어는 전기 및 전자 나노 소자에 적용할 수 있다. 또한 통상의 탄소 나노튜브가 갖는 전기적, 광학적 특성을 가지면서도 제조가 용이하며 저가이고 전기적 특성의 조절이 용이한 장점이 있으므로 축전기, 2차 전지의 전극 물질, 나노복합체, 발광 다이오드, 태양전지, FED의 전자 팁, 나노와이어, 나노캡슐, 이온 및 원소 저장 소재 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 나노 크기의 기공을 형성하고 있는 다공성 물질판에 전극으로 이용할 금속을 부착시키는 단계;
 (b) 극성 용매, 단량체, 및 도펀트를 포함하는 혼합액을 교반하여 중합용액을 형성하고 이를 상기 다공성 물질판의 나노 기공에 투입하여 유기 발광 나노튜브를 형성하는 단계;
 (c) 상기 유기 발광 나노튜브의 내측 또는 외측에 상기 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 표면 플라즈몬 밴드갭이 일치하는 무기 나노 물질을 전기화학적으로 증착하여 무기 나노튜브를 형성하는 단계; 및
 (d) 상기 다공성 물질판을 제거하는 단계;를 포함하는 이중벽 나노튜브의 제조방법.

청구항 2

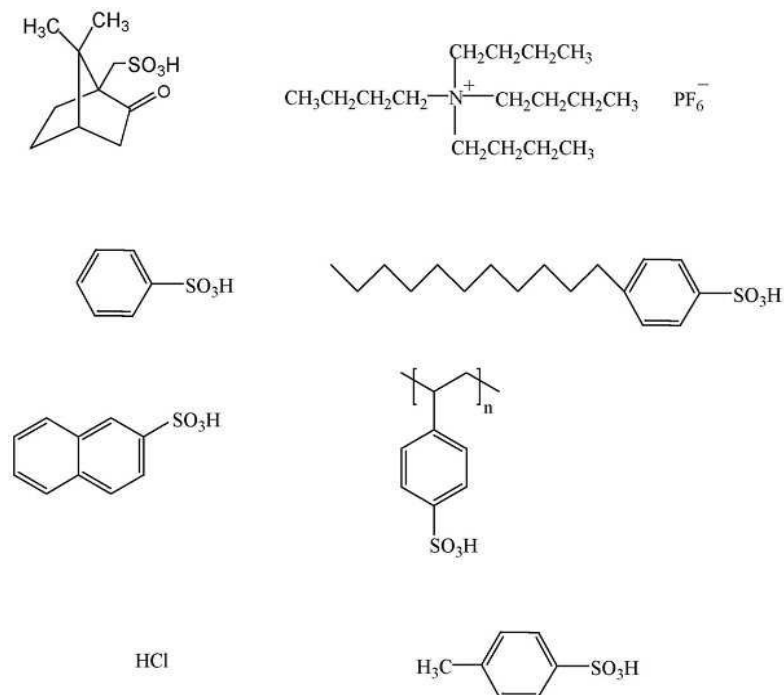
제 1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 금, 은, 백금, 스테인레스, ITO 또는 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 사용하여 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 이중벽 나노튜브의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 단량체는 티오펜, 3-메틸티오펜, 3-알킬티오펜, 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 피롤, 아닐린, 1,4-페닐렌비닐렌, 페닐렌 및 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이중벽 나노튜브의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 도펀트는 하기 화학식으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이중벽 나노튜브의 제조방법:



청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 무기 나노 물질은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 아연(Zn), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이중벽 나노튜브의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 무기 나노 물질을 증착하기 위하여 유기 발광 나노 물질의 내측 또는 외측에 0 V 내지 -1.0 V의 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 이중벽 나노튜브의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 (d) 단계는 다공성 물질을 HF 또는 NaOH 수용액에 침지시킴으로써 이중벽 나노튜브를 얻는 것을 특징으로 하는 이중벽 나노튜브의 제조방법.

청구항 8

- (a) 나노 크기의 기공을 형성하고 있는 다공성 물질판에 전극으로 이용할 금속을 부착시키는 단계;
- (b) 극성 용매, 단량체, 및 도펀트를 포함하는 혼합액을 교반하여 중합용액을 형성하고 이를 상기 다공성 물질판의 나노 기공에 투입하여 유기 발광 나노와이어를 형성하는 단계;
- (c) 상기 유기 발광 나노와이어의 내측 또는 외측에 상기 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 표면 플라스몬 밴드갭이 일치하는 무기 나노 물질을 전기화학적으로 증착하여 무기 나노와이어를 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 다공성 물질판을 제거하는 단계;를 포함하는 이중벽 나노와이어의 제조방법.

청구항 9

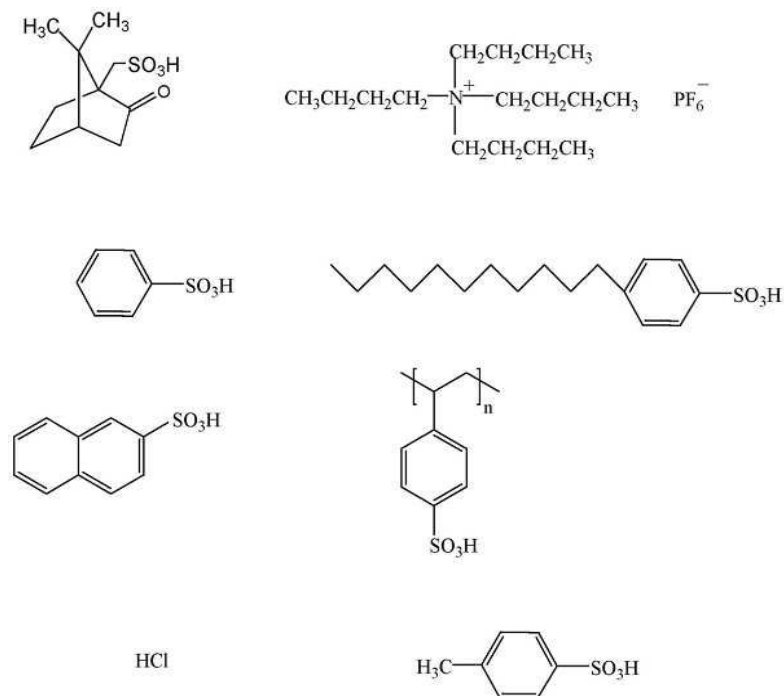
제 8항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 금, 은, 백금, 스테인레스, ITO 또는 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 사용하여 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 이중벽 나노와이어의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 단량체는 티오펜, 3-메틸티오펜, 3-알킬티오펜, 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 피롤, 아nil린, 1,4-페닐렌비닐렌, 페닐렌 및 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이중벽 나노와이어의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 도펀트는 하기 화학식으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이중벽 나노와이어의 제조방법:



청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 (c) 단계의 무기 나노 물질은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 아연(Zn), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이중벽 나노와이어의 제조방법.

청구항 13

제 8항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 무기 나노 물질을 증착하기 위하여 유기 발광 나노 물질의 내측 또는 외측에 0 V 내지 -1.0 V의 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 이중벽 나노와이어의 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서, 상기 (d) 단계는 다공성 물질을 HF 또는 NaOH 수용액에 침지시킴으로써 이중벽 나노와이어를 얻는 것을 특징으로 하는 이중벽 나노와이어의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 이중벽 나노튜브 및 이중벽 나노와이어의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 발광 나노 물질과 무기 나노 물질을 포함하여 형성된 이중벽 나노튜브(Double Walled Nanotubes, DWNTs) 및 이중벽 나노와이어의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 유기 나노 물질에 대한 연구는 Martin 그룹을 시작으로 해서 주로 전기적 특성이 우수한 나노 물질을 이용하여 합성하고 그의 특성을 확인하는 것이었다. 그리고, 전기적 특성을 조절하여 나노트랜지스터를 제작하고, 나노바이오 센터, 화학 센서 및 전기변색 소자 등을 제작하고 그 특성을 연구하는 것에 초점을 맞추었다. 대표적인 발광 고분자 나노 물질인 Poly (*p*-phenylenevinylene) (PPV)를 화학 기상 증착방법을 이용하여 성장하여 그의 특성을 관찰을 시작으로 해서 많이 연구되기 시작하였다.
- <3> 나노소재로서 최근에 많은 연구가 진행되는 분야 중의 하나는 탄소나노튜브(CNT)이다. 탄소나노튜브는 기계적, 전기적, 화학적 특성 등에 있어서 지금까지의 어떤 소재보다 뛰어난 성질을 보여주고 있으며 그 크기 면에서도 전기, 전자소자 특성에 잘 맞는다. 그래서 메모리 소자, FED(field emission display) 등에 대한 이용이 활발하게 연구되고 있다. 그러나 탄소나노튜브는 제작과정에서 고온을 유지해야 하며 나노튜브의 성장 및 정제과정이 매우 복잡하고 비용이 고가라는 단점이 있다. 또한 나노튜브가 단일벽(single-wall) 튜브인가 다중벽(multi-wall) 튜브인가에 따라 물리적, 화학적 성질에 차이가 있으며, 나노튜브의 직경 및 전기적 성질을 조절하기가 매우 곤란하고 가공성이 열악하다는 문제점이 있다.
- <4> 최근 들어서는 유기 고분자와 무기 반도체 및 금속의 복합 구조를 이루는 새로운 형태의 물질을 제작하여 기존의 유기 물질이 가지고 있는 특성보다 우수한 특성을 보여 다양한 분야에서 응용 가능성이 보고되고 있다. 유기 고분자로서는 π -공액 고분자를 예로 들 수 있다. π -공액 고분자는 고분자의 기계적 특성을 가지면서 화학적 도핑을 통해 절연체에서 반도체 또는 도체로 전이하기 때문에 전기, 전자, 광학 소자 등에 응용될 수 있다. 최근 전도성 고분자들은 2차 전지, 정전기 방지, 스위칭 소자, 비선형 소자, 축전기, 광기록 재료, 전자기파 차폐 재료 등 실생활 및 첨단산업분야에서 응용되고 있다.
- <5> π -공액 고분자 나노 물질에 대한 연구는 전도성 고분자에 대해서 활발하게 연구되었고, 발광 나노 물질에 대한 연구는 크게 진행되지 못하였다. 나노 구조의 발광 특성의 관찰이 어렵고, 발광 나노 물질이 대기 중에 노출되면 변형이 쉽게 생겨서 유기 발광 소자로 응용하는데 많은 어려움을 안고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <6> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 유기 발광 나노 물질과 무기 나노 물질을 포함하여 형성된 이중벽 나노튜브의 제조방법을 제공하는 것이다.

<7> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 유기 발광 나노 물질과 무기 나노 물질을 포함하여 형성된 이중벽 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<8> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은

<9> (a) 나노 크기의 기공을 형성하고 있는 다공성 물질판에 전극으로 이용할 금속을 부착시키는 단계;

<10> (b) 극성 용매, 단량체, 및 도펀트를 포함하는 혼합액을 교반하여 중합용액을 형성하고 이를 상기 다공성 물질판의 나노 기공에 투입하여 유기 발광 나노튜브를 형성하는 단계;

<11> (c) 상기 유기 발광 나노튜브의 내측 또는 외측에 상기 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 표면 플라즈몬 밴드갭이 일치하는 무기 나노 물질을 전기화학적으로 증착하여 무기 나노튜브를 형성하는 단계; 및

<12> (d) 상기 다공성 물질판을 제거하는 단계;를 포함하는 이중벽 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

<13> 또한, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은

<14> (a) 나노 크기의 기공을 형성하고 있는 다공성 물질판에 전극으로 이용할 금속을 부착시키는 단계;

<15> (b) 극성 용매, 단량체, 및 도펀트를 포함하는 혼합액을 교반하여 중합용액을 형성하고 이를 상기 다공성 물질판의 나노 기공에 투입하여 유기 발광 나노와이어를 형성하는 단계;

<16> (c) 상기 유기 발광 나노와이어의 내측 또는 외측에 상기 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 표면 플라즈몬 밴드갭이 일치하는 무기 나노 물질을 전기화학적으로 증착하여 무기 나노와이어를 형성하는 단계; 및

<17> (d) 상기 다공성 물질판을 제거하는 단계;를 포함하는 이중벽 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

<18> 이하 본 발명을 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

<19> 본 발명은 (a) 나노 크기의 기공을 형성하고 있는 다공성 물질판에 전극으로 이용할 금속을 부착시키는 단계; (b) 극성 용매, 단량체, 및 도펀트를 함유하는 용액을 상기 다공성 물질판의 나노 기공에 투입하여 유기 발광 나노튜브를 형성하는 단계; (c) 상기 유기 발광 나노튜브의 내측 또는 외측에 상기 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 표면 플라즈몬 밴드갭이 일치하는 무기 나노 물질을 전기화학적으로 증착하여 무기 나노튜브를 형성하는 단계; 및 (d) 상기 다공성 판을 제거하는 단계;를 포함하는 이중벽 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

<20> 본 발명에 따르면, 유기 발광 나노 물질 및 무기 나노 물질을 이용하여 이중벽 나노 구조를 형성한다. 한가닥 발광고분자와 이중벽 나노튜브의 비교 분석을 통해서 발광 특성이 매우 개선되는 것을 확인하였다. 유기 발광 현상을 이용하는 이중벽 나노튜브는 유기 광전자 소자에 널리 응용 가능하다. 이러한 개념은 다양한 밴드 구조를 가지는 유기 발광 나노 물질 중에서 그와 일치하는 표면 플라즈몬 공명 현상을 일으킬 수 있는 무기 나노 물질이 나노접합을 형성하면 크게 향상된 광특성을 보인다는 것이다.

<21> 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance: SPR) 현상은 소산파 (evanescent wave)에 의해 금속과 유전체 사이의 계면을 따라 진행하는 전자 밀도 진동을 생성시키는 전자기적 현상이다. 표면 플라즈몬 공명이 일어나면 무기 나노 물질과 유기 발광 나노 물질의 경계면에서 강한 전기장이 생기며, 이때 생기는 전기장도 표면에만 구속되고 경계면에 수직방향으로는 지수함수적으로 감쇠하는 모양을 가진다. 또한 이때의 전기장 세기는 표면 플라즈몬이 여기되지 않았을 때보다 10 ~ 100배 정도 큰 값을 가진다.

<22> 본 발명의 일 실시예에 따른 이중벽 나노튜브를 전기화학 합성 방법에 따라 제조하였으며, 개략도를 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하면, 먼저 나노 기공을 형성하고 있는 다공성 물질판에 전극으로 사용하기 위해서 금속을 증착한다. 다공성 물질판은 alumina oxide (Al_2O_3) template을 사용할 수 있다. 전극을 형성하기 위한 금속은 금, 은, 백금, 스테인레스, ITO 또는 이들의 복합체로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다.

<23> 이어서, 유기 발광 나노 물질을 제조하기 위하여 유기용매, 단량체, 및 도펀트를 혼합하고 교반하여 균질한 전기화학 중합용액을 제조한다. 전기화학 중합용액을 다공성 물질판인 alumina oxide(Al_2O_3) template에 투입하여 유기 발광 고분자 나노튜브 또는 나노와이어를 형성한다.

<24> 극성 용매, 단량체, 및 도펀트를 함유하는 용액을 만드는 과정에서 용액의 상태(온도, 압력, 단량체 및 단량체에 따른 도펀트의 종류와 몰비율) 등이 나노튜브 및 나노와이어의 생성에 영향을 미친다. 용액의 상태 및 전기

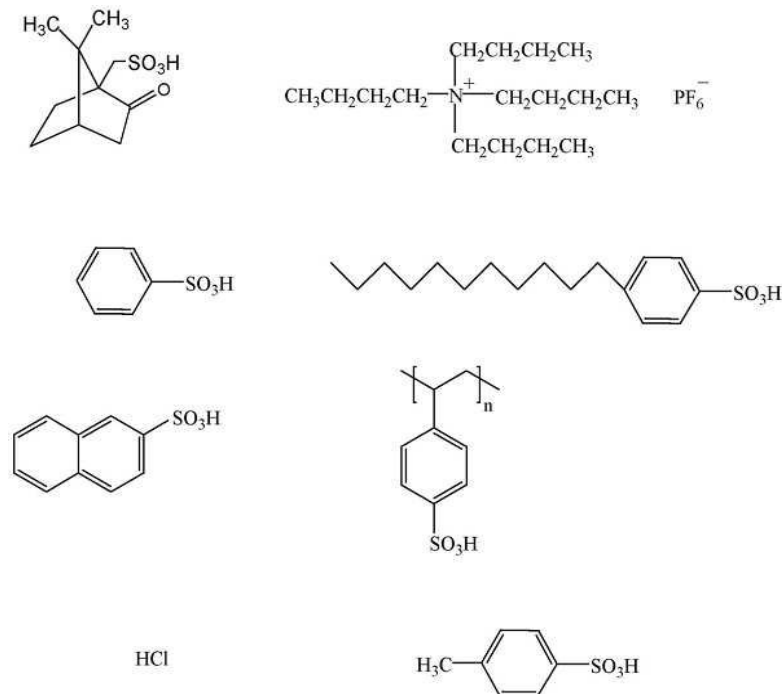
중합시 합성조건의 변화에 따라 다양한 나노튜브 및 나노와이어를 합성할 수 있는데 그 가해진 전압에서 중합시간이 짧은 경우에는 나노튜브가 생성되고 중합시간을 길게 하는 경우에는 나노와이어가 생성된다.

<25> 극성 용매는 H_2O , 아세트니트릴 및, N-메틸 피롤리디논으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 단량체로는 티오펜, 3-메틸티오펜, 3-알킬티오펜, 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 피롤, 아닐린, 1,4-페닐렌비닐렌, 페닐렌 및 이의 유도체로부터 선택된 하나 이상을 이용할 수 있다.

<26> 본 발명의 유기 발광 나노 물질에 사용되는 단량체 2 또는 3가지를 혼합하여 중합시킴으로써 2원 또는 3원 공중합체를 제조할 수도 있다. 또한 나노튜브 및 나노와이어의 구조는 인가된 전류 및 시간, 단량체 및 도펀트의 비율 등을 변화하여 다양하게 조절이 가능하다. 특히 본 발명에서 사용되는 다공성 물질의 나노 크기의 조절에 의해 나노튜브 및 나노와이어의 직경을 조절할 수 있으며 직경이 작을수록 물성이 변화되기 때문에 이를 통해 전도도 등을 적절히 조절할 수 있다. 또한 도펀트의 사용에 의한 도핑과 추후의 디도핑에 의해 상기 나노튜브 및 나노와이어의 전기적 특성을 절연체, 반도체, 도체로 조절할 수 있어 응용분야가 광범위하다.

<27> 본 발명에 따른 도펀트는 하기 화학식 1에 나타내었다:

화학식 1



<28>

<29> 본 발명에 따라 형성되는 유기 발광 나노 물질은 구체적으로는 폴리아닐린, 폴리피롤, PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리트리메틸티오펜(poly(3-methylthiophene)), 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(poly(1,4-phenylenevinylene)), MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)), 폴리(p-페닐렌) (poly(p-phenylene)) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

<30> 전기화학 중합용액을 다공성 물질관에 투입하여 유기 발광 고분자 나노튜브 또는 나노와이어를 형성한 후 무기 나노 물질을 유기 발광 나노튜브 또는 나노와이어의 내측 또는 외측에 배치할 수 있다.

<31> 유기 발광 나노튜브 또는 나노와이어의 내측 또는 외측에 무기 나노 물질을 전기화학 방법을 이용하여 합성한다. 여기서, 무기 나노 물질을 증착하기 위하여 유기 발광 나노 물질의 내측 또는 외측에 0 V 내지 -1.0 V의 전압을 인가한다.

<32> 무기 나노 물질은 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 동일한 플라즈몬 밴드갭을 가지는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 무기 나노 물질은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 아연(Zn), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

<33> 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 이중벽 나노튜브 및 나노와이어는 다공성 물질 내부에 합성되어 있으므로 순수한 이중벽 나노튜브 또는 나노와이어 시료를 얻기 위해서는 다공성 물질을 제거해야 한다. 따라서 HF 또는 NaOH 용액에 침지시켜 제거함으로써 디도핑(dedoping)된 이중벽 나노튜브 또는 나노와이어 시료를 얻을 수 있다. 한편, 도핑(doping)된 이중벽 나노튜브 또는 나노와이어 시료를 얻기 위해서는 에탄올: 물: HF를 적당한 비율로 혼합한 용액에 침지시킴으로써 상기 다공성 물질을 제거할 수 있고 최종적으로 도핑된 이중벽 나노튜브 또는 나노와이어 시료를 얻을 수 있다.

<34> 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 이중벽 나노튜브 및 이중벽 나노와이어를 구성하는 유기 발광 나노 물질 및 무기 나노 물질의 벽 두께는 1 내지 50nm인 것이 바람직하다. 상기 벽 두께가 1nm 미만인 경우에는 응집 상태를 형성하지 못하므로 바람직하지 않고, 50nm를 초과하는 경우에는 표면 플라즈몬 형성 및 빛 투과의 문제 때문에 바람직하지 못하다.

효 과

<35> 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 이중 나노튜브 및 이중 나노와이어는 전기 및 전자 나노 소자에 적용할 수 있다. 또한 기존의 카본 나노튜브가 갖는 전기적, 광학적 특성을 가지면서도 제조가 용이하며 저가이고 전기적 특성의 조절이 용이한 장점이 있으므로 축전기, 2차 전지의 전극 물질, 나노복합체, 발광 다이오드, 태양전지, FED의 전자 빔, 나노와이어, 나노캡슐, 이온 및 원소 저장 소재 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<36> 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<37> 다공성 물질로는 Whatman에서 구입한 anodisc alumina oxide(Al_2O_3) template(지름: 25mm 또는 47mm, pore size: $0.2\mu m$ 이하)을 사용하여 금(Au)을 증착하였다. 이어서, 유기 발광 나노 물질을 제조하기 위하여 유기용매, 단량체, 도펀트를 혼합하고 30분 동안 교반하여 균질한 전기화학 중합용액을 제조하였다. 유기 용매는 아세토니트릴(CH_3CN)을 사용하고, 단량체는 티오펜과 그 유도체인 3-메틸티오펜을 사용하였다. 도펀트로써 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트($TBAPF_6$)와 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TBABF_4$)를 사용하였고 이온 용액(ionic liquid)으로는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움헥사플루오로포스페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: $BMIMPF_6$)를 사용하였다. 전기화학 중합용액을 anodisc alumina oxide(Al_2O_3) template에 투입하여 유기 발광 고분자 나노튜브를 형성하였다.

<38> 무기 나노 금속 물질은 cyclic voltammetry (CV)을 이용하여 구리 (Cu), 니켈 (Ni), 코발트 (Co)를 유기 발광 고분자의 바깥쪽으로 약 10 nm 두께로 균일하게 둘러쌌다. 성장을 위한 용액은 아래와 같이 구성하여 제조하였다. 용매는 공통적으로 탈이온화된 2차 증류수를 사용하였다:

<39> 구리 : $CuSO_4 \cdot H_2O$ (238 g/L), sulfuric acid (21 g/L)

<40> 니켈 : $NiSO_4 \cdot H_2O$ (270 g/L), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (40 g/L), H_3BO_3 (40 g/L)

<41> 코발트 : $CoSO_4 \cdot H_2O$ (266 g/L), H_3BO_3 (40 g/L)

<42> 구리 (Cu), 니켈 (Ni), 코발트 (Co)는 각각 0 V, -1.0 V, -1.0 V 을 인가하여 성장시켰다. 이중벽 나노튜브의 성장 여부 및 특성을 확인하기 위해서 나노 구조를 형성하고 HF 또는 NaOH를 이용하여 나노 기공을 형성하고 있는 Al_2O_3 를 제거하였다. 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1 및 비교예 2에서 사용된 유기발광 나노 물질 및 무기 나노 물질을 하기 표 1에 나타내었다:

표 1

<43>	유기발광 나노 물질	무기 나노 물질
실시예 1	PTh	Cu
실시예 2	PTh	Ni
실시예 3	PTh	Co

실시예 4	P3MT	Cu
실시예 5	P3MT	Ni
실시예 6	P3MT	Co
비교예 1	PTh	-
비교예 2	P3MT	-

<44> **평가 및 결과**

<45> 이중벽 나노튜브의 성장 여부를 Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), High resolution TEM (HR-TEM)을 이용하여 확인하였다. 또한, 구조적, 광학적 특성을 확인하기 위해서 UV/Vis 흡수 곡선을 측정하였다. FT-IR, Photoluminescence (PL)의 실험을 수행하였다. 마지막으로 Laser Confocal Microscope을 이용하여 나노 구조의 한 가닥 특성을 PL을 통하여 확인하였다.

<46> 도 2a 내지 도 2c는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리티오펜(PTh) 나노튜브와 무기 금속(니켈, 구리, 코발트)으로 이루어진 이중벽 나노튜브의 SEM 사진이다. 도 2a 내지 도 2c를 참조하면, 폴리티오펜 나노튜브의 외부에 무기 나노 금속인 니켈, 구리, 코발트가 각각 형성된 이중벽 나노튜브를 확인할 수 있다.

<47> 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Ni로 이루어진 이중벽 나노튜브의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope (TEM)) 이미지와 고분해능 투과전자 현미경(High resolution TEM) 사진이다. 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Ni의 고분해능 투과전자 현미경(HR-TEM) 사진이다. 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Cu로 이루어진 이중벽 나노튜브의 투과전자 현미경(TEM) 이미지와 고분해능 투과전자 현미경(HR-TEM) 사진이다. 제조된 이중벽 나노튜브 구조는 길이가 10 ~ 40 μ m이고, 직경이 각각 200 nm 급이다. 발광 고분자 나노 물질과 무기 나노 금속 물질 벽의 두께는 약 10 nm 정도이다.

<48> 도 6a 및 도 6b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Ni와 PTh-Cu의 X선 회절 결과이다. 도 6a 및 도 6b를 참조하면, X 선회절 실험을 통해서 Ni 및 Cu가 존재함을 확인할 수 있다.

<49> 도 7a 내지 도 7c는 각각 폴리(3-메틸티오펜)(P3MT) 나노튜브와 니켈, 구리, 코발트로 이루어진 이중벽 나노튜브의 SEM 사진이고, 도 7a 내지 도 7c를 참조하면, 발광 고분자 나노튜브의 외부에서 니켈, 구리, 코발트가 성장한 것을 확인할 수 있다.

<50> 도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 P3MT-Ni로 이루어진 이중벽 나노튜브의 투과전자 현미경(TEM) 이미지와 회절 패턴이다. 도 8을 참조하면, Ni이 P3MT의 외부에 형성되고 지름이 200 nm이며, X선 회절 결과를 통해서 성장된 무기 나노 금속 물질 중 Ni은 Face-centered cubic (FCC) 구조를 가지고 격자상수 (lattice constant)는 약 0.2 nm이었다. 구리도 FCC 구조를 가지고 격자상수 (lattice constant)는 약 0.21 nm이었다. 이는 HR-TEM을 이용해 측정된 이미지의 격자무늬 간격과 ring pattern을 통해 분석한 값과 일치한다.

<51> 도 9는 P3MT-Ni의 고분해능 투과전자 현미경 사진과 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) 결과이다.

<52> 도 10은 각각 PTh, P3MT, PTh-Ni, P3MT-Cu의 Fourier transform infrared (FT-IR) 결과이다. 도 10을 참조하면, PTh와 P3MT가 잘 형성되었고, 이중 구조를 가지더라도 주 체인에 큰 구조적인 변화가 없음을 확인할 수 있다. 도 10에 대한 피크(peak)의 분석을 다음 표 2 및 표 3에 나타내었다:

표 2

FT-IR Assignments	PT	PT/Ni
C ₁ -H out-of-plane bending	634, 784	642, 842
C ₆ -H out-of-plane bending	723	787
C ₁ -H in plane bending	1026	1036
C-C stretching	1201	1208
C=C stretching	1326	1330
Ring stretching	1388 1431 1508 1618	1383 1435 1490 1509 1647 1728

<53>

표 3

FT-IR Assignments	P3MT	P3MT/Cu
C ₁ -H out-of-plane bending	629, 837	617, 833
C ₆ -H out-of-plane bending	735	737
C ₁ -H in plane bending	1004	1008
C-C stretching	1203	1203
C=C stretching	1301	1307
Methyl C-H in-phase bending	1390	1389
Ring stretching	1454 1510	1455 1514 1643

<54>

<55>

도 11a 및 도 11b는 클로로포름 (CHCl₃) 용액 안에서 측정한 PTh, P3MT 나노튜브의 UV/Vis 흡수 곡선 결과이다. 도 11a 및 도 11b를 참조하면, UV/Vis 흡수 곡선을 통해서 이중벽 나노튜브의 합성 후 구조적인 변화가 있음을 확인할 수 있다. 클로로포름 용액 안에서 각각 P3MT는 390 nm, PTh는 430 nm에서 p-p* 천이 봉우리가 관찰됨을 확인하였다. 이중벽 나노튜브를 형성한 후에 p-p* 천이 봉우리의 큰 변화는 없지만, 560 nm와 610 nm에서 새로운 흡수가 생김을 확인하였다. 이는 표면 플라즈몬(surface plasmons, SPs)에 의한 영향이라고 판단된다.

<56>

도 12는 클로로포름 (CHCl₃) 용액 안에서 측정한 이중벽 나노튜브의 Photoluminescence (PL) 결과를 나타낸다. 도 12를 참조하면, P3MT는 약 500 nm 근처에서 발광을 하는데 반해, P3MT-금속은 적색 천이 현상을 보이면서 약 540 nm 근처에서 발광을 하였다.

<57>

형광 세기 및 스펙트럼 비교

<58>

도 13은 Laser confocal microscope를 이용해 측정한 이중벽 나노튜브(PTh-금속)의 한가닥 발광이미지이다. 도 14은 Laser confocal microscope를 이용해 측정한 이중벽 나노튜브(PTh-금속)의 한가닥 발광량의 비교이미지이다. PTh, PTh-금속의 경우에 측정된 형광 세기의 값을 다음 표 4에 나타내었다:

표 4

<59>

	형광 세기
실시예 1	0.3 ~ 0.6 V
실시예 2	0.7 ~ 0.8 V
실시예 3	0.4 ~ 0.45 V
비교예 1	8 ~ 12 mV

<60>

표 4를 참조하면, PTh만을 사용하는 비교예 1과 비교하여 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 3이 약 25에서 100 배 더 밝음을 확인하였다. 이를 바탕으로 측정한 PL 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

<61>

도 15는 Laser confocal microscope를 이용해 측정한 이중벽 나노튜브(PTh-금속)의 한가닥 PL 스펙트럼이다. PTh는 클로로포름 안에서 측정된 결과보다 적색편이 현상을 보이면서 약 600 nm 근처에서 최대 PL 세기를 보였다. 그러나, PTh-금속의 경우에는 약 580 nm 부근에서 급격하게 PL의 세기가 증가하면서 630 nm와 680 nm에서 PL 피크가 관찰되었다. 최대 피크의 세기의 차이는 PTh를 1이라 가정했을 때 PTh-Ni는 70, PTh-Cu는 50, PTh-Co는 40으로 큰 차이를 보여 PL 세기를 보여준 PL 이미지의 결과와 일치함을 확인하였다.

<62>

도 16은 Laser confocal microscope를 이용해 측정한 이중벽 나노튜브(P3MT-금속)의 한가닥 발광량의 비교이미지이다. P3MT, P3MT-금속의 경우에 측정된 형광세기의 값을 다음 표 5에 나타낸다:

표 5

<63>

	형광 세기
실시예 4	1.6 ~ 2.5 V
실시예 5	1.0 ~ 1.4 V
실시예 6	0.5 ~ 0.8 V
비교예 2	15 ~ 20 mV

<64>

표 5를 참조하면, P3MT만을 사용하는 비교예 2와 비교하여 본 발명에 따른 실시예 4 내지 실시예 6이 약 25에서 167배 더 밝음을 확인하였다. 이를 바탕으로 측정한 PL 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

<65>

도 17은 Laser confocal microscope를 이용해 측정한 이중벽 나노튜브(P3MT-금속)의 한가닥 PL 스펙트럼이다. P3MT는 클로로포름 안에서 측정된 결과보다 적색편이 현상을 보이면서 약 580 nm 근처에서 최대 PL 세기를 보였다. 그러나, P3MT-금속의 경우에는 약 580 nm 부근에서 급격하게 PL의 세기가 증가하면서 630 nm와 680 nm에서 PL 피크가 관찰되었다. 최대 피크의 세기의 차이는 PTh를 1이라 가정했을 때 P3MT-Cu는 100, P3MT-Ni는 50, P3MT-Co는 20으로 큰 차이를 보여 PL 세기를 보여준 PL 이미지의 결과와 일치함을 확인하였다.

<66>

상기의 결과로부터 고체 상태에서 상대적으로 빛의 세기가 작은 유기 발광 나노 물질을 무기 나노 금속으로 둘러싸면서 이중벽 나노튜브를 형성할 경우에 빛의 세기가 크게 증가하는 새로운 현상을 발견하였다. P3MT를 성장시킨 후 Ni을 시간을 조절하여 부분 성장시킨 후 관찰한 한가닥 결과에서 니켈이 둘러싸인 부분을 경계로 발광의 세기가 급격하게 변함을 확인하였다. 즉 이를 통해 무기 나노 물질의 구조가 유기 발광 나노 물질의 발광 현상을 향상시키는데 기여함을 확인할 수 있다.

<67>

도 18은 이중벽 나노튜브의 발광 현상 분석을 위해 측정한 니켈과 구리 나노선의 UV/Vis 흡수 곡선 결과를 나타낸다. 새로운 구조를 확인하기 위하여 유기 발광 나노 물질이 없이 니켈과 구리 나노와이어를 성장하여 UV/Vis 흡수 곡선을 측정한 것이다. 도 18을 참조하면, 이중벽 나노튜브에서 보이는 새로운 구조가 나노 금속에서 기여하였다는 것을 확인할 수 있었다. 이중벽 나노튜브의 발광 현상 분석을 위해 측정한 PL 효율 결과를 다음의 표 6에 나타낸다:

표 6

	Q. Y (Φ_{QY})		Q. Y (Φ_{QY})
비교예 1	0.053±0.011	비교예 2	0.045±0.006
실시예 1	0.102±0.011	실시예 4	0.101±0.013
실시예 2	0.108±0.023	실시예 5	0.116±0.016
실시예 3	0.112±0.010	실시예 6	0.119±0.016

<68>

<69>

표 6을 참조하면, PL 효율 측정을 통해서 비교예 1, 2에 비하여 실시예 1 내지 6이 약 2 ~ 2.5 배 정도 PL 효율이 증가함을 확인하였다. 위의 결과들을 분석하여 보면 이중벽 나노튜브가 우수한 발광 현상을 보이는 이유는 표면 플라즈몬에 의한 엑시톤 형성의 증가가 가장 큰 요인이라고 볼 수 있다. 따라서 유기 발광 나노 물질, 및 상기 유기 발광 나노 물질의 밴드갭과 표면 플라즈몬 밴드갭이 일치하는 무기 나노 물질을 사용함으로써 이중벽 나노튜브를 제조할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<70>

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이중벽 나노튜브 (Double Walled Nanotubes, DWNTs) 제작의 개략도이다.

<71>

도 2a 내지 도 2c는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리티오펜(PTh) 나노튜브와 무기 금속(니켈, 구리, 코발트)으로 이루어진 이중벽 나노튜브의 SEM 사진이다.

<72>

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Ni로 이루어진 이중벽 나노튜브의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope: TEM) 이미지와 회절패턴이다.

<73>

도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Ni의 고분해능 투과전자 현미경(HR-TEM) 사진이다.

<74>

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Cu로 이루어진 이중벽 나노튜브의 투과전자 현미경(TEM) 이미지와 고분해능 투과전자 현미경(HR-TEM) 사진이다.

<75>

도 6a 및 도 6b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 PTh-Ni와 PTh-Cu의 X-선 회절 결과이다.

<76>

도 7a 내지 도 7c는 각각 폴리(3-메틸티오펜)(P3MT) 나노튜브와 무기 금속(니켈, 구리, 코발트)으로 이루어진 이중벽 나노튜브의 SEM 사진이다.

<77>

도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 P3MT-Ni로 이루어진 이중벽 나노튜브의 투과전자 현미경(TEM) 이미지와 회절 패턴이다.

<78>

도 9는 P3MT-Ni의 고분해능 투과전자 현미경 사진과 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) 결과이다.

<79>

도 10은 PTh, P3MT, PTh-Ni, P3MT-Cu의 Fourier transform infrared (FT-IR) 결과이다.

<80>

도 11a 및 도 11b는 클로로포름 (CHCl₃) 용액안에서 측정된 PTh, P3MT 나노튜브의 UV/Vis 흡수 곡선 결과이다.

<81>

도 12는 클로로포름 (CHCl₃) 용액 안에서 측정된 이중벽 나노튜브의 Photoluminescence (PL) 결과이다.

<82>

도 13은 Laser confocal microscope를 이용해 측정된 이중벽 나노튜브(PTh-금속)의 한가닥 발광이미지이다.

<83>

도 14는 Laser confocal microscope를 이용해 측정된 이중벽 나노튜브(PTh-금속)의 한가닥 발광량의 비교이미지이다.

<84>

도 15는 Laser confocal microscope를 이용해 측정된 이중벽 나노튜브(PTh-금속)의 한가닥 PL 스펙트럼이다.

<85>

도 16은 Laser confocal microscope를 이용해 측정된 이중벽 나노튜브(P3MT-금속)의 한가닥 발광량의 비교이미지이다.

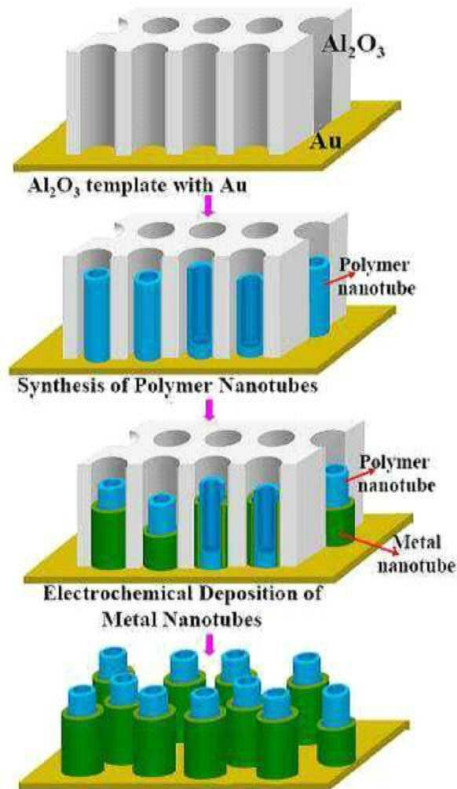
<86>

도 17은 Laser confocal microscope를 이용해 측정된 이중벽 나노튜브(P3MT-금속)의 한가닥 PL 스펙트럼이다.

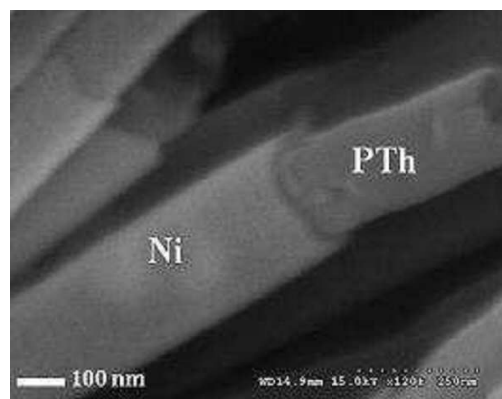
<87> 도 18은 이중벽 나노튜브의 발광 현상 분석을 위해 측정한 니켈과 구리 나노선의 UV/Vis 흡수 곡선 결과이다.

도면

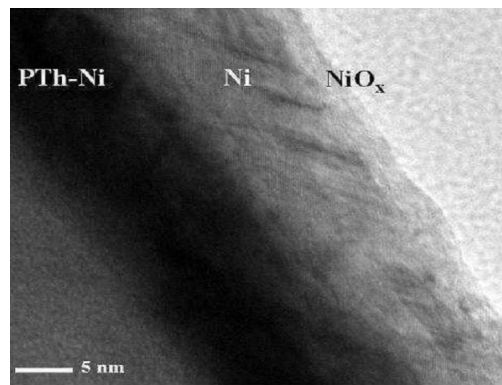
도면1



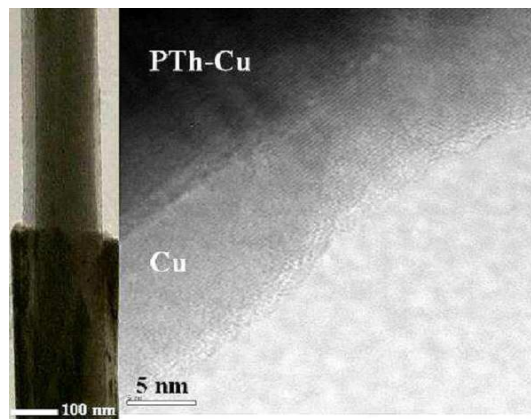
도면2a



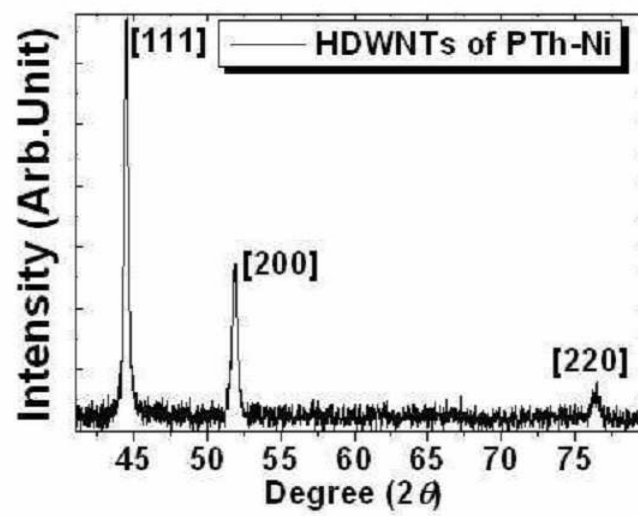
도면4



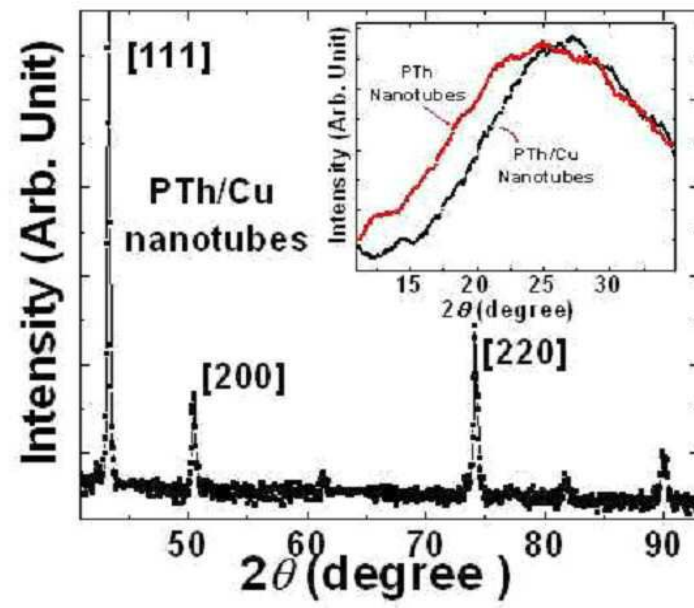
도면5



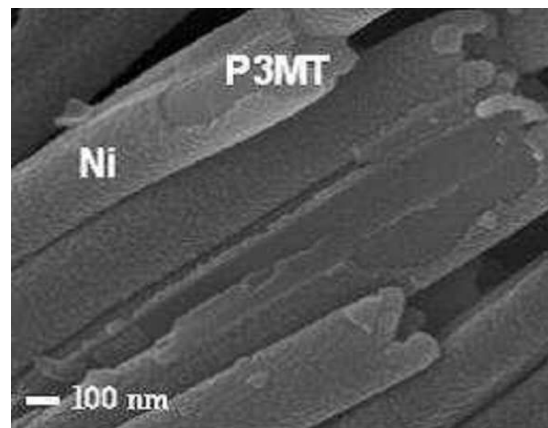
도면6a



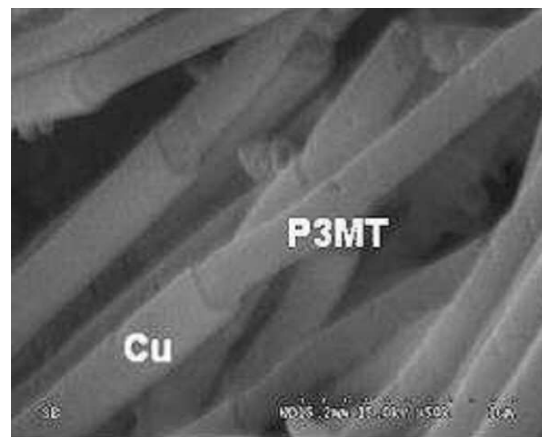
도면6b



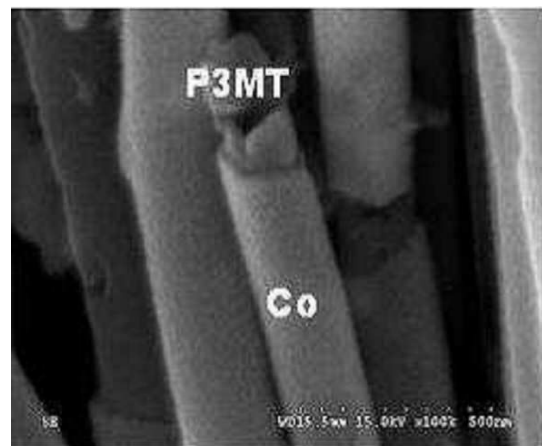
도면7a



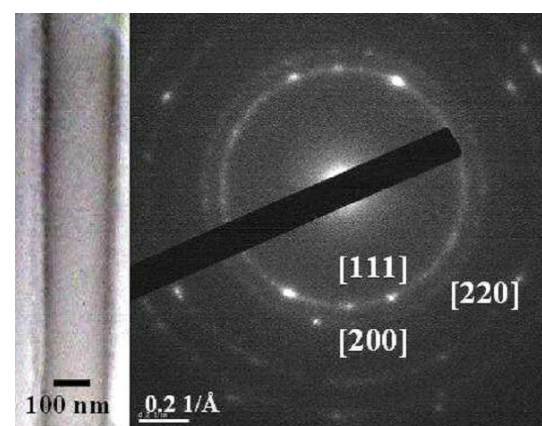
도면7b



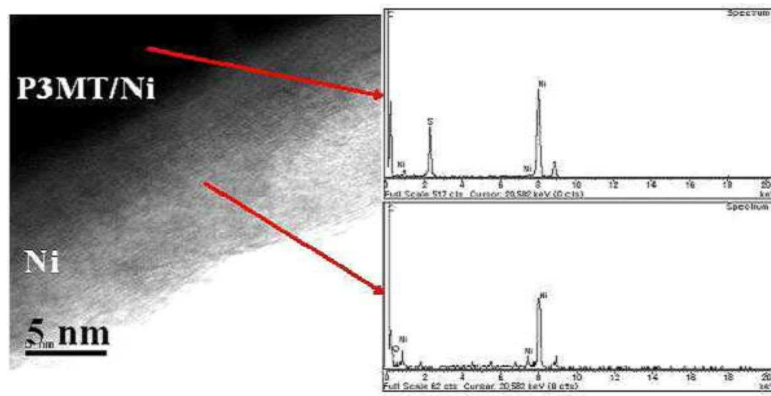
도면7c



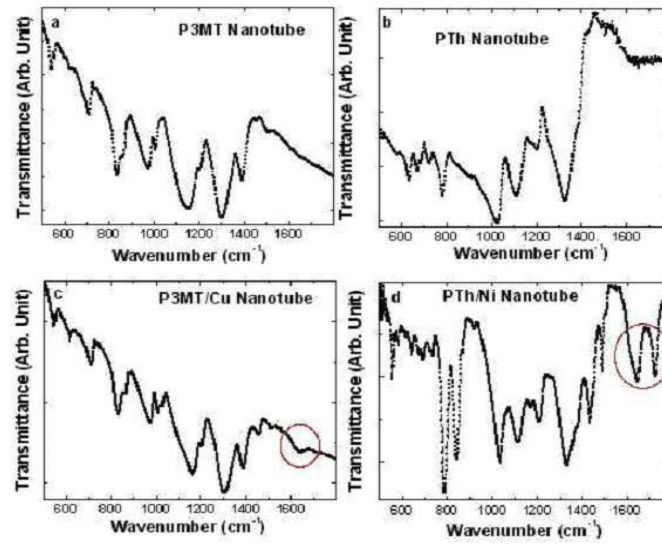
도면8



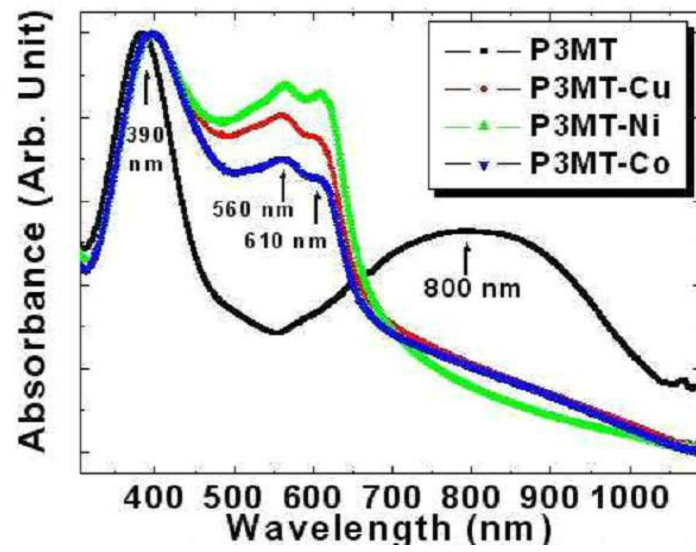
도면9



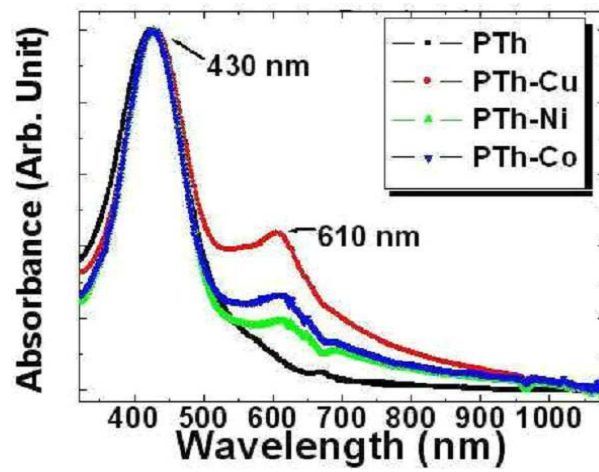
도면10



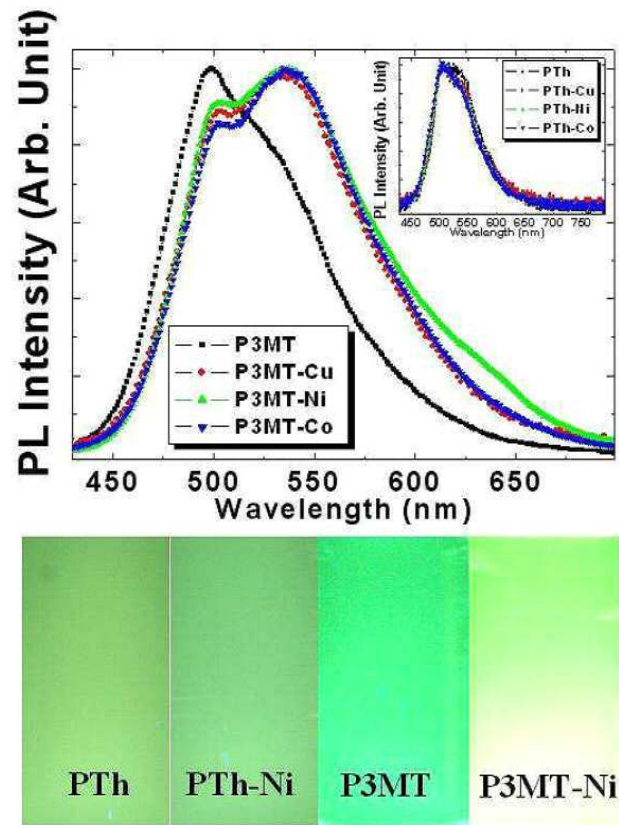
도면11a



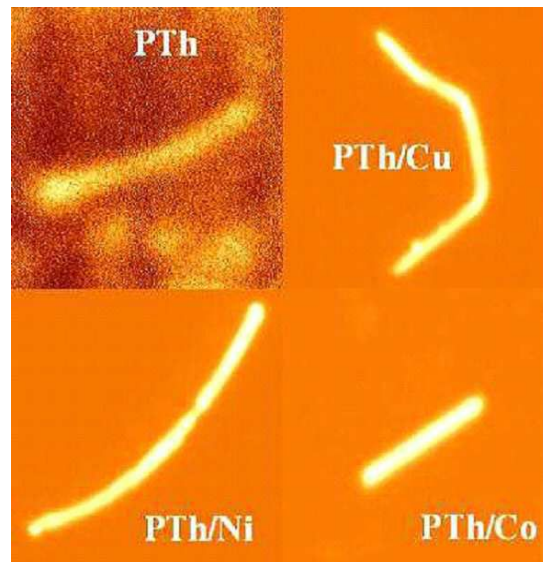
도면11b



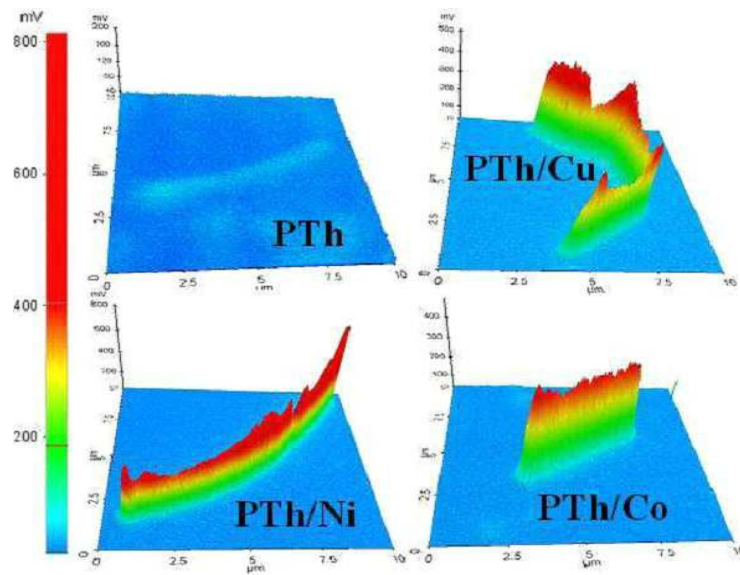
도면12



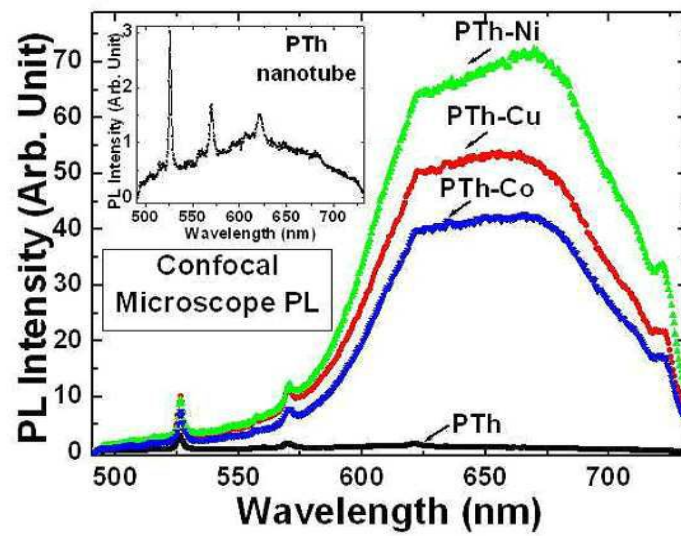
도면13



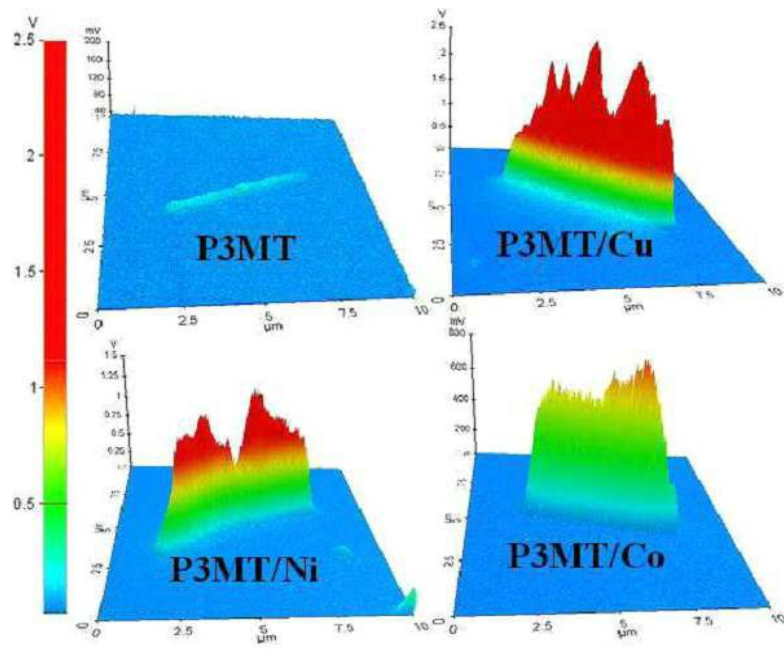
도면14



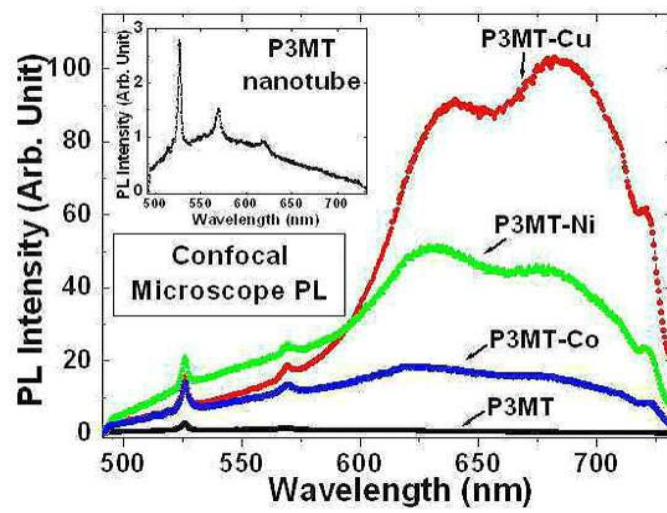
도면15



도면16



도면17



도면18

