



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0097707
(43) 공개일자 2011년08월31일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) *C01G 9/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0016256

(22) 출원일자 2011년02월24일

심사청구일자 2011년02월24일

(30) 우선권주장

1020100017008 2010년02월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

김동하

서울특별시 마포구 연남동246-1번지 노블레스아파트 501호

장윤희

경기도 의정부시 신곡2동 풍림아이원아파트 104동
1802호

(74) 대리인

특허법인 엠에이피에스

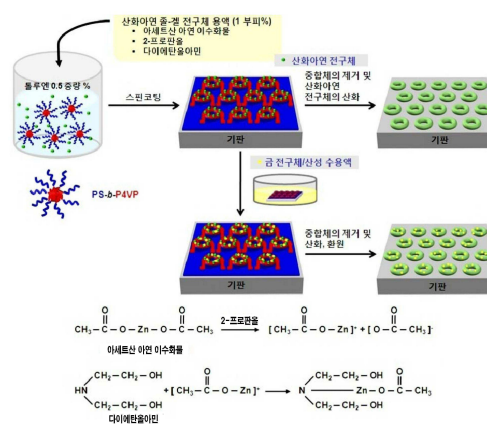
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 자기 조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용한 산화아연 나노링 구조체의 제조방법

(57) 요약

본원은 자기 조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용한 2차원 정렬된 초고집적 산화아연 나노링 구조체 및 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체의 제조방법; 상기 방법에 의하여 제조되는 산화아연 나노링 구조체 및 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체; 및, 기관 상에 상기 산화아연 나노링 구조체 또는 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체가 배열된 산화아연 나노링 구조체 어레이에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090075031

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단

연구사업명 이공계일반연구자지원사업

연구과제명 순차적 자기조립기법에 의한 신개념 3차원 나노하이브리드 고차구조의 제조 및 광센싱/
광촉매응용

기여율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 자기 조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 알코올을 함유하는 용매와 산화아연 전구체를 첨가하여 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계; 및
 - (c) 상기 역마이셀 용액과 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 제조하는 단계:
- 를 포함하는, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

- (d) 상기 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 기판 상에 코팅하여 산화아연-자기조립 공중합체 박막을 제조하는 단계; 및,
- (e) 상기 박막을 후처리 하여 상기 자기 조립 이중블록 공중합체를 제거하는 단계: 를 추가로 포함하는, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 알코올이 프로판올, 에탄올, 메탄올, 2-메톡시에탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (b)에서, 상기 알코올을 함유하는 용매가 안정화제를 추가 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 안정화제가 디에탄올아민(diethanolamine, DEA), 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 자기 조립 이중블록 공중합체가 양친성 이중블록 공중합체를 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 양친성 이중블록 공중합체가 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA), 폴리아이소피렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PI-b-P2VP), 폴리(2-비닐피리딘)-블록-폴리다이메틸실록세인(P2VP-b-PDMS) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서, 상기 용매는 상기 자기 조립 이중 블록 공중합체에 포함된 이중블록 중 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 용매는 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 벤젠, 헵테인, 자일렌 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 역마이스셀 용액이 상기 자기 조립 이중블록 공중합체를 0.1 중량% 내지 1.0중량% 함유하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 산화아연 전구체가 아세트산 아연 이수화물, 아연 아세틸아세토네이트 일수화물, 질산아연 육수화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 12

제 4 항에 있어서,

상기 산화아연 전구체와 상기 안정화제의 몰비가 1: 0.1 내지 2인 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (b)에서, 상기 산화아연 졸-겔 전구체의 농도가 0.3 M 내지 2 M인, 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 14

제 2 항에 있어서,

상기 기판이 실리콘 웨이퍼, 쿼츠, 유리 마이카, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 15

제 2 항에 있어서,

상기 후처리는 산소 플라즈마 처리, 열처리, 자외선 조사, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 공정을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 16

제 2 항에 있어서,

상기 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입하여 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체를 형성하기 위하여, 상기 단계 (d) 에서, 상기 제조된 산화아연-자기조립 공중합체 박막을 금 전구체를 함유하는 산성 수용액에 침지시키는 단계를 추가로 포함하는, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 금 나노입자의 전구체가 HAuCl_4 , KAuCl_4 , NaAuCl_4 , NH_4AuCl_4 , LiAuCl_4 , KAuBr_4 , NaAuBr_4 , HAuBr_4 , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 산성 수용액은 염산, 질산, 황산, 아세트산, 포름산 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 산을 포함하는 것인, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 산화아연 나노링 구조체.

청구항 20

기판 상에 제 19 항에 따른 산화아연 나노링 구조체가 배열된, 산화아연 나노링 구조체 어레이.

명세서

기술분야

본원은 자기 조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용한 2차원 정렬된 초고집적 산화아연 나노링 구조체 및 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체의 제조방법, 및 상기 방법에 의하여 제조되는 산화아연 나노링 구조체 및 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근 자기 조립 기술은 의료용, 전자/정보, 광학, 센서 등 나노 크기의 디바이스 제작을 위한 도구로서 각광을 받고 있다. 예를 들어, 단분산 나노입자의 2 차원 또는 3차원적 조립체는 기능성 코팅제, 무 염료 도료, 촉매, 발광 소재 등에 광범위하게 활용되며, 배열된 마이크로 또는 나노 기공성 물질들의 성장을 위한 템플레이트, 광 분할, 광학필터, 광 결정 등 의광학 소재 및 소자 응용에 활용되어왔다.
- [0003] 이중블록 공중합체는 두 개 또는 그 이상의 고분자 사슬이 한쪽 끝을 매개로 공유결합으로 연결된 형태로 두 블록 간의 공유결합 연결점의 제약으로 인해 각 블록을 각각의 도메인으로 상분리시키는 경향을 띠게 된다. 상기와 같은 이중블록 공중합체는 자발적인 상분리에 의하여 10 nm에서 100 nm정도의 크기를 갖는 주기적인 나노구조를 형성할 수 있고, 이러한 나노구조의 형태와 크기는 이중블록 공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 Flory-Huggins 상호작용계수 등에 의하여 결정되며, 나아가 한 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적으로 나노미터의 크기를 갖는 구형, 원통형 등의 마이셀을 형성할 수 있다.
- [0004] 상기와 같은 이중블록 공중합체의 자기 조립 특성을 이용하면 이중블록 공중합체의 나노구조 내에서 입자의 크기는 별도의 처리가 없어도 나노미터 크기로 제한될 수 있으며, 그 입자의 배열 또한 나노구조의 크기와 간격에 의하여 제한되어 입자의 크기와 배열을 조절가능하다.
- [0005] 산화아연은 상온에서 3.3 eV의 넓은 밴드갭을 가지며, 열에너지 24 meV 보다 더 큰 60 meV의 큰 여기자(exciton) 결합에너지를 가지고 있어서, 여기자에 의한 자외선 영역의 발광이 용이하다. 이러한 우수한 광학적 성질 때문에 산화아연은 자외선 발광 다이오드(Ultraviolet LED)나 레이저 다이오드(LD)같은 광학소자로서 많은 주목을 받고 있으며, 특히 산화아연 나노구조체는 광전자공학 장치, 자외선 레이저 장치, 화학 센서, 태양 전지, 광촉매에서의 잠재적인 응용으로 인해 관심이 증폭되고 있다.
- [0006] 상기 나노구조의 산화아연은 이온 주입법, 스퍼터링, 졸-겔 공정, 광환원반응법 등에 의해 제조될 수 있으나, 대부분 고가의 장비가 필요하거나 복잡한 다단계 공정을 채택하고 있으므로 경제성 측면에서 유리하지 못하다. 또한 다성분계 입자를 제조할 경우 입자 내에서 성분의 균일도가 떨어지며, 입자의 형태에 있어서 조절이 어렵다는 단점이 있다.
- [0007] 한편, 액상법인 졸-겔 공정은 분자수준에서 원료의 혼합 및 제조가 가능하여, 제조된 입자의 균일성을 증가시킬 수 있으며, 넓은 표면적의 입자를 제조할 수 있고, 소결 온도를 낮출 수 있다는 장점 때문에 다성분계 복합물의 제조에 많이 이용되어 왔다. 특히, 고순도 알콕사이드의 가수분해를 이용한 졸-겔 공정은 넓은 응용 범위를 가지며, 최종생산물의 형태를 분말, 모노리스, 섬유형태 등의 다양한 형태로 제조가능하다는 장점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 이에 본 발명자들은 자기 조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용하여 산화아연 나노링 구조체를 제조할 수 있는 신규 제조 방법에 대하여 연구하여 본원을 완성하였다. 특히, 졸-겔 전구체의 특정 성분이 자기 조립 이중블록 공중합체의 자기조립에 미치는 영향과 나노링 구조체의 형성방법에 대하여 연구하였으며, 또한, 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율 및 산화아연 졸-겔 전구체의 농도를 달리하여 상기 나노링 구조체의 형태와 배열을 조절할 수 있는 것을 발견하고, 더 나아가 상기 산화아연 나노 구조체에 금 나노입자를 도입함으로써 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체의 제조방법을 발견하여 본원을 완성하였다.
- [0009] 이에, 본원은, 자기 조립 특성을 갖는 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용한 2차원 정렬된 초고집적 산화아연 나노링 구조체와 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 본원은 상기의 방법으로 제조된 산화아연 나노링 구조체 및 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체를 제공하고자 한다.
- [0011] 또한, 본원은 기관 상에 상기 산화아연 나노링 구조체 또는 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체가 배열된 산화아연 나노링 구조체 어레이를 제공하고자 한다.
- [0012] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, (a) 자기 조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 알코올을 함유하는 용매와 산화아연 전구체를 첨가하여 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계; 및, (c) 상기 역마이셀 용액과 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 제조하는 단계:를 포함하는, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, (d) 상기 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 기판 상에 코팅하여 산화아연-자기조립 공중합체 박막을 제조하는 단계; 및, (e) 상기 박막을 후처리 하여 상기 자기조립 공중합체를 제거하는 단계:를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 알코올을 함유하는 용매가 안정화제를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 일 구현예에 있어서, 상기 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입하여 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체를 형성하기 위하여, 상기 단계 (d) 에서, 상기 제조된 산화아연-자기조립 공중합체 박막을 금 전구체를 함유하는 산성 수용액에 침지시키는 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본원의 다른 측면은, 상기의 본원에 따른 방법에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체 또는 상기 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입하여 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체를 제공한다.
- [0018] 본원의 또 다른 측면은, 상기의 방법에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체 또는 상기 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입하여 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체가 기판 상에 배열된, 산화아연 나노링 구조체 어레이를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본원에 따르면, 알코올 성분을 포함하는 용매 또는 안정화제 및 알코올 성분을 포함하는 용매를 사용하는 것에 의해서, 종래 나노링 구조체를 합성하기 위한 복잡한 다단계 제조 공정 없이, 용이하게 산화아연 나노링 구조체를 제조할 수 있고, 자기 조립 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상기 이중블록 공중합체 중 두 블록간의 상대적 부피분율 및 산화아연 졸-겔 전구체의 농도를 달리함으로써 산화아연 나노링 구조체의 형태와 배열을 조절할 수 있다. 이와 같은 본원에 신규 제조 방법에 의하여 제조되는 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입하여 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체는 나노 구조체를 필요로 하는 다양한 산업분야에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 금 나노입자를 산화아연 나노링 구조체에 도입함으로써 친환경소자, 광센서 및 광학소자 등 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 초고집적 산화아연 나노링 구조체 배열 및 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체 배열을 제조하는 과정을 나타낸 개략도로서, 화학 반응식은 산화아연 졸-겔 전구체가 제조될 때의 반응을 나타낸다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 산화아연 나노링 구조체를 제조하는 과정에서의 원자힘현미경(AFM) 이미지이다 [(a) 실시예 1의 단계 1, (b) 실시예 1의 단계 4, (c) 실시예 1의 단계 5].
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 산화아연 나노링 구조체를 제조하는 과정에서의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다 [(a) 실시예 1의 단계 4, (b) (a)의 확대된 이미지, (c) 실시예 1의 단계 5, (d) (c)의 확대된 이미지].
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 자기 조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시킨 역마이셀 용액에 산화아연 졸-겔 전구체의 각 성분을 분리 도입하는 과정에서의 원자힘현미경(AFM) 이미지이다 [실시예 1의 (a) 단계 1, (b) 2-프로판올 첨가, (c) 다이에탄올아민 첨가, (d) 아세트산 아연 이수화물 첨가, (e) 아세트산 아연 이수화물 및 2-프로판올 첨가, (f) 아세트산 아연 이수화물 및 다이에탄올아민 첨가, (g) 아세트산 아연 이수화물, 2-프로판올 및 다이에탄올아민 첨가, (h) 아세트산 아연 이수화물, 다이에탄올아민 및 2-프로판올 첨가].
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 서로 다른 분자량을 가지는 자기 조립 이중블록 공중합체를 이용하여 제조한 산화아연 나노링 구조체 배열의 원자힘현미경(AFM) 이미지이다 [(a) 실시예 1의 단계 5, (b) 실시예 3의 단계

5, (c) 실시예 4의 단계 5].

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 산화아연 줄-겔 전구체의 상대적인 농도를 변화시켜 제조한 산화아연 나노링 구조체 배열의 원자힘현미경(AFM) 이미지이다 [(a) 실시예 5의 단계 5, (b) 실시예 6의 단계 5, (c) 실시예 7의 단계 5, (d) 실시예 8의 단계 5].

도 7는 본원의 일 실시예에 따른 불활성 기체 하의 고온에서 열처리하여 제조된 산화아연 나노링 구조체 배열의 원자힘현미경(AFM) 이미지 및 X-선 회절장치(XRD)의 패턴을 나타낸 그래프이다 [(a) 실시예 2의 단계 5의 원자힘현미경(AFM) 이미지, (b) 실시예 2의 단계 5의 X-선 회절장치(XRD) 패턴].

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체 배열의 전계방출 주사 전자현미경(FESEM) 이미지 및 X-선 분광분석(EDS) 분석 결과이다 [(a) 실시예 9의 전계방출 주사 전자현미경(FESEM) 이미지, (b) 실시예 9의 X-선 분광분석(EDS) 결과].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0022] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계" 는 "~를 위한 단계" 를 의미하지 않는다.
- [0025] 본원의 일 측면은, (a) 자기 조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계; (b) 알코올을 함유하는 용매와 산화아연 전구체를 첨가하여 산화아연 줄-겔 전구체 용액을 제조하는 단계; 및, (c) 상기 역마이셀 용액과 상기 산화아연 줄-겔 전구체 용액을 혼합하여 줄-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 제조하는 단계: 를 포함하는, 산화아연 나노링 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화아연 나노링 구조체의 제조방법은, (d) 산화아연 줄-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 기판 상에 코팅하여 산화아연-자기조립 공중합체 박막을 제조하는 단계; 및 (e) 상기 박막을 후처리하여 상기 자기 조립 공중합체를 제거하는 단계: 를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 알코올을 함유하는 용매가 안정화제를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 안정화제가 다이에탄올아민(diethanolamine, DEA), 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 일 구현예에 있어서, 상기 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입하여 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링 구조체를 형성하기 위하여, 상기 단계 (d) 에서, 상기 제조된 산화아연-자기조립 공중합체 박막을 금 전구체를 함유하는 산성 수용액에 침지시키는 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 이하, 본원의 일 구현예에 따른 산화아연 나노링 구조체의 제조방법을 도면을 참조하여 단계별로 구체적으로 설명하나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 먼저, 본원에 따른 상기 단계 (a)는 자기 조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계이다.

- [0031] 상기 자기 조립 이중블록 공중합체로서 양친성 이중블록 공중합체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 양친성 이중블록 공중합체는 친수성 블록 및 소수성 블록을 포함하여 형성된 것을 의미한다. 상기 양친성 이중블록 공중합체 중 한쪽 블록만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다. 즉, 상기 용매는, 상기 역마이셀을 형성한 상기 자기 조립 이중 블록 공중합체 중 친수성 블록 또는 소수성 블록만을 용해시키는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 벤젠, 헵테인, 자일렌 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 용매는 상기 역마이셀을 형성한 상기 자기 조립 이중 블록 공중합체 중 스티렌 블록과 같은 소수성 블록만을 용해시키는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 이중블록 공중합체로서, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘을 사용할 수 있고, 구체적으로 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)과 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘), 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA), 폴리아이소피렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PI-b-P2VP), 폴리(2-비닐피리딘)-블록-폴리다이메틸실록세인(P2VP-b-PDMS) 등을 사용할 수 있으며, 특히 구체적으로 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 공중합체의 친수성 블록 및 소수성 블록의 분자량 또는 두 블록 간의 상대적 부피분율을 제어하여 산화아연 나노링의 형태와 배열 간격을 조정할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 친수성 블록 및 소수성 블록의 분자량비를 약 0.5:1 내지 7:1로 조정하여 산화아연 나노링의 형태와 배열 간격을 조정할 수 있다.
- [0034] 나아가, 상기 단계 (a)의 역마이셀 용액은 상기 자기 조립 이중블록 공중합체를 0.1 내지 1.0 중량%로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자기 조립 공중합체가 0.1 중량% 미만이면 결점이 없는 균일한 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있고, 1.0 중량%를 초과하면 단분자막이 생성되지 않는 문제가 있을 수 있다. 즉, 역마이셀 단분자막을 생성하기 위해서는 용액의 농도와 스핀 코팅시의 회전 속도를 상호 연동하여 조건을 가변적으로 조절하여야 한다.
- [0035] 다음으로, 상기 단계 (b)는 알코올 성분을 함유하는 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계이다.
- [0036] 상기 단계 (b)의 산화아연 졸-겔 용액은, 알코올을 함유하는 용매, 또는 알코올을 함유하는 용매와 안정화제를 포함하는 혼합용액에 산화아연 전구체를 용해시킨 후, 교반 및 숙성하여 제조할 수 있다.
- [0037] 상기 알코올을 함유하는 용매로서, 2-프로판올(2-propanol), 에탄올, 메탄올, 2-메톡시에탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 알코올을 포함하는 용매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 산화아연 전구체로는 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate), 아연 아세틸아세토네이트 일수화물(zinc acetylacetonate monohydrate), 질산아연 육수화물(zinc nitrate hexahydrate) 및 이들의 조합이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 안정화제는, 상기 알코올을 함유하는 용매 중 산화아연 전구체의 용해도를 증가시키고 상기 자기 조립 이중블록 공중합체의 사슬 재배열을 유도할 수 있다. 이러한 안정화제로는 다이에탄올아민(diethanolamine, DEA), 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 및 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 단계 (b)는, 예를 들어, 50 내지 80℃, 또는 60 내지 70℃에서 알코올을 함유하는 용매, 또는 알코올을 함유하는 용매와 안정화제를 포함하는 혼합용액에 산화아연 전구체를 첨가하여 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 제조할 수 있다.
- [0041] 상기 산화아연 전구체와 상기 안정화제의 혼합 비율은, 예를 들어, 1 : 0.1 내지 2를 유지할 수 있으며, 상기 산화아연 졸-겔 전구체의 농도는, 예를 들어, 0.3 M 내지 2.0 M로 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 다음으로, 상기 단계 (c)는, 상기 단계 (a)에서 제조된 역마이셀 용액과 상기 단계 (b)에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합 및 교반하는 단계이다.
- [0043] 상기 단계 (b)에서 제조된 졸-겔 전구체의 알코올 성분은 상기 단계 (a)의 공중합체 중, 예를 들어, P4VP 블록과 같은 친수성 블록 사슬들을 재배열시켜 역마이셀을 개방시키고, 동시에 아세트산 아연 이수화물과 같은 산화

아연 전구체가 상기 개방된 P4VP 블록과 같은 친수성 부분에 결합될 수 있도록 한다 (실험예 1 참조).

- [0044] 다음으로, 상기 단계 (d)는, 상기 단계 (c)에서 혼합된 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 역마이스셀 용액을 기판 상에 스핀코팅하여 산화아연-자기 조립 공중합체 박막을 제조하는 단계이다.
- [0045] 본원에서 상기 기판은 실리콘 웨이퍼, 쿼츠, 유리, 마이카 기판 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 다음으로, 상기 단계 (e)는, 상기 단계 (d)에서 제조된 박막을 후처리 하여 자기 조립 공중합체를 제거하여 산화아연 나노링 구조체를 제조하는 단계이다. 상기 후처리 과정을 통해 공중합체를 제거함과 동시에 산화아연 전구체를 산화시킬 수 있다.
- [0047] 상기 후처리는 산소 플라즈마 노출, 열처리, 또는, 자외선 조사 등을 포함하는 공정을 통해 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 산소 플라즈마 노출 또는 열처리를 통할 수 있다. 예를 들어, 상기 후처리는, 100 W의 산소 플라즈마에 30초 동안 노출하거나, 또는 불활성 기체 분위기 하에서 400 내지 800 °C의 열처리, 보다 구체적으로는 400 내지 600 °C의 고온에서 1시간 동안 열처리하여 자기 조립 공중합체를 제거하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본원은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 산화아연 나노링 구조체를 제공하며, 일 구현예에 있어서, 상기 산화아연 나노링 구조체는 상기 나노링 간의 평균 중심간 거리가 50 nm 내지 100 nm이고 육방정계 부르트차이트(Wurtzite) 결정구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 일 구현예에 있어서, 본원에 따라 제조된 상기 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입함으로써 하이브리드 형태의 금-산화아연 나노링을 제조할 수 있다 (실험예 5 참조).
- [0050] 구체적으로, 상기 단계 (d)에서 제조된 산화아연-자기조립 공중합체 박막을 금 나노입자의 전구체를 함유하는 산성 수용액에 침지시켜 산화아연 나노링 구조체에 금 나노입자를 도입한다. 상기 금 나노입자 전구체는, 예를 들어, HAuCl_4 , KAuCl_4 , NaAuCl_4 , NH_4AuCl_4 , LiAuCl_4 , KAuBr_4 , NaAuBr_4 , HAuBr_4 , 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 산성 수용액으로는, 예를 들어, 염산, 질산, 황산, 아세트산, 포름산 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 이어서, 상기 본원에 따라 제조된 금 나노입자가 도입된 산화아연 나노링 구조체를 플라즈마 처리하여 이중블록 공중합체 주형을 제거하고, 산화아연 전구체 및 금 나노입자 전구체를 각각 산화 및 환원시키며, 이에 따라, 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링을 제조할 수 있다 (제조된 산화아연 나노링은 도 8 참조).
- [0052] 또한, 본원은 상기의 방법으로 제조된 산화아연 나노링 구조체 및 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체를 제공한다.
- [0053] 또한, 본원은, 기판 상에 상기 산화아연 나노링 구조체 또는 금 나노입자가 도입된 하이브리드 형태의 산화아연 나노링 구조체가 배열된 산화아연 나노링 구조체 어레이를 제공한다.
- [0054] 본원에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체 배열은 상기 이중블록 공중합체의 분자량 또는 두 블록간 상대적 부피 분율을 변화시킴으로써 산화아연 나노링의 형태와 배열을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0055] 본원에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체를 대상으로 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율을 달리하여 상기 나노구조체의 구조변화를 관찰한 결과를 살펴보면 변화된 조건에 따라 산화아연 나노링의 형태와 배열을 제어할 수 있음을 알 수 있다 (실험예 2 참조).
- [0056] 구체적으로, 본원에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체에 플라즈마 처리에 의해 이중블록 공중합체 주형이 제거되고 산화아연 전구체가 산화되고, 이중블록 공중합체의 분자량에 따라 산화아연 나노링 사이의 간격이 뚜렷한 차이를 나타낸다(도 5 참조).
- [0057] 또한, 본원에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체는 상기 산화아연 졸-겔 전구체의 농도를 변화시킴으로써 산화아연 나노링의 형태를 용이하게 조절할 수 있다.
- [0058] 본원에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체를 대상으로 산화아연 졸-겔 전구체의 농도를 달리하여 상기 나노구조체의 구조변화를 관찰한 결과를 살펴보면 변화된 조건에 따라 산화아연 나노링 구조체의 형태를 제어할 수 있

음을 알 수 있다 (실험예 3 참조).

- [0059] 구체적으로, 본원에 따라 제조된 산화아연 나노링 구조체를 플라즈마 처리하여 이중블록 공중합체 주형을 제거하고, 산화아연 전구체를 산화시키면, 산화아연 졸-겔 전구체의 농도에 따라 산화아연 나노링의 형태가 뚜렷한 차이가 나타난다 (도 6 참조).
- [0060] 따라서, 본원의 산화아연 나노링 구조체는 서로 다른 분자량을 갖는 이중블록 공중합체를 이용함으로써 산화아연 나노링의 형태와 배열 간격을 조절할 수 있으며, 또한 산화아연 졸-겔 전구체의 농도를 변화시킴으로써 산화아연 나노링의 형태를 조절할 수 있다.
- [0061] 이하, 본원을 실시예를 통하여 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본원을 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0062] [실시예]
- [0063] <실시예 1> 산화아연 나노링 구조체의 제조 1
- [0064] 단계 1: 자기 조립 공중합체를 함유하는 역마이셀 용액 제조
- [0065] 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine), PS-b-P4VP, $M_n^{ps}=41.5$ kg/mol, $M_n^{p4vp}=17.5$ kg/mol, $M_w/M_n=1.07$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0066] 단계 2: 졸-겔 전구체 용액의 제조
- [0067] 산화아연 전구체인 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 용매인 2-프로판올(2-propanol)과 안정화제인 디에탄올아민(diethanolamine, DEA)의 혼합용액에 첨가하여 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 제조하였다. 아세트산 아연 이수화물과 디에탄올아민의 몰비는 1대 2 이었으며, 아세트산 아연 용액의 농도는 0.5 M이었다. 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 65℃에서 1시간 동안 교반하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하였다.
- [0068] 단계 3: 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액의 제조
- [0069] 상기 단계 1의 역마이셀 용액에 대하여 상기 단계 2의 졸-겔 전구체 용액을 1 부피%로 첨가한 후, 상온에서 1일 동안 교반하여 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 이중블록 공중합체 역마이셀을 제조하였다.
- [0070] 단계 4: 산화아연-자기 조립 공중합체 박막 제조
- [0071] 상기 단계 3에서 제조된 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 60초 동안 2000 rpm으로 스핀코팅하여 산화아연-자기 조립 공중합체 박막을 제조하였다.
- [0072] 단계 5: 후처리를 통한 자기 조립 공중합체의 제거
- [0073] 상기 단계 4의 산화아연-자기 조립 공중합체 박막에 100 W의 산소 플라즈마를 30초 동안 노출하여 이중블록 공중합체를 제거하고, 산화아연 전구체를 산화하여 산화아연 나노링 구조체를 제조하였다.
- [0074] <실시예 2> 산화아연 나노링 구조체의 제조 2
- [0075] 상기 실시예 1의 상기 단계 5에서 불활성 기체 분위기 하의 400℃ 또는 600℃의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 이중블록 공중합체를 제거한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

- [0076] <실시예 3> 산화아연 나노링 구조체의 제조 3
- [0077] 상기 실시예 1의 상기 단계 1에서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine), PS-b-P4VP, $M_n^{PS}=122$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=22$ kg/mol, $M_w/M_n=1.15$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0078] <실시예 4> 산화아연 나노링 구조체의 제조 4
- [0079] 상기 실시예 1의 상기 단계 1에서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine), PS-b-P4VP, $M_n^{PS}=22$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=22$ kg/mol, $M_w/M_n=1.09$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0080] <실시예 5> 산화아연 나노링 구조체의 제조 5
- [0081] 상기 실시예 1의 상기 단계 2에서 아세트산 아연 용액의 농도를 0.3 M로 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0082] <실시예 6> 산화아연 나노링 구조체의 제조 6
- [0083] 상기 실시예 1의 상기 단계 2에서 아세트산 아연 용액의 농도를 0.7 M로 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0084] <실시예 7> 산화아연 나노링 구조체의 제조 7
- [0085] 상기 실시예 1의 상기 단계 2에서 아세트산 아연 용액의 농도를 1.0 M로 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0086] <실시예 8> 산화아연 나노링 구조체의 제조 8
- [0087] 상기 실시예 1의 상기 단계 2에서 아세트산 아연 용액의 농도를 2.0 M로 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0088] <실시예 9> 하이브리드 금-산화아연 나노링 구조체의 제조
- [0089] 상기 실시예 1의 상기 단계 4의 산화아연-자기 조립 공중합체 박막을 금 나노입자 전구체를 포함하는 산성 수용액에 3시간 동안 침지하여 금 나노입자 전구체를 도입하고, 100 W의 산소 플라즈마를 30초 동안 노출하여 이중블록 공중합체를 제거하고, 산화아연 전구체를 산화하여 하이브리드 금-산화아연 나노링 구조체를 제조하였다.
- [0090] <실험예 1> 알코올 성분에 의한 나노링 구조체의 형성
- [0091] 알코올 성분에 의해서 이중블록 공중합체의 역마이셀이 재구성 됨을 밝히기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.
- [0092] 상기 실시예 1에 대하여 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM) 및 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하여 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다.
- [0093] 상기 실시예 1에 대하여 산화아연 전구체의 첨가 전과 후 및 산소플라즈마 후에 표면을 원자힘현미경(AFM) 및 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하여 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 1의 단

계 1의 용액을 스핀코팅하여 얻은 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2의 (a)에 나타내었고, 상기 실시예 1의 단계 4의 표면을 원자힘현미경(AFM) 및 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하여 도 2의 (b) 및 도 3의 (a)와 (b)에 각각 나타내었으며, 상기 실시예 1의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM) 및 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하여 도 2의 (c) 및 도 3의 (c)와 (d)에 각각 나타내었다. 도 3의 (b)와 (d)는 확대된 이미지이다.

[0094] 도 2의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 규칙적으로 정렬된 배열의 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) 역마이셀을 관찰할 수 있었다. 또한, 도 2의 (b) 및 도 3의 (a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 산화아연 졸-겔 전구체를 함유하는 산화아연-자기 조립 공중합체 박막에서 잘 정렬된 나노기공을 관찰할 수 있었다. 산화아연 졸-겔 전구체에 함유되어있는 알코올 성분, 상기 실시예 1에서 사용된 다이에탄올아민 성분이 4-비닐피리딘 블록을 재구성시켜 역마이셀을 개방시킴으로써 유도되는 현상으로써, 이를 통해 나노기공이 형성됨을 확인할 수 있었다. 나아가, 도 2의 (c) 및 도 3의 (c)와 (d)에서 알 수 있는 바와 같이, 본원의 산화아연-자기 조립 공중합체 박막을 산소 플라즈마로써 처리하면 산화아연 나노링 구조체를 얻을 수 있었고, 상기 플라즈마 처리가 중합체 주형을 제거하고 산화아연 전구체를 산화시켰음을 확인할 수 있었다.

[0095] 특히, 상기 실시예 1에 대하여 역마이셀의 재구성이 다이에탄올아민에 의한 영향임을 확인하기 위하여 산화아연 졸-겔 전구체의 각 성분을 분리 도입함으로써 나타내는 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 4에 나타내었다. 보다 상세하게는 상기 실시예 1의 단계 1의 용액을 스핀코팅하여 얻은 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 4의 (a)에 나타내었고, 상기 실시예 1의 단계 1의 용액에 2-프로판올, 다이에탄올아민, 아세트산 아연 이수화물 각각을 첨가한 후의 혼합용액을 스핀 코팅하여 얻은 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 4의 (b), (c), 및 (d)에 각각 나타내었다. 또한, 상기 실시예 1의 단계 1의 용액에 아세트산 아연 이수화물이 첨가된 혼합용액에 2-프로판올과 다이에탄올아민의 혼합 순서에 의한 구조변화를 관찰하기 위하여 하기의 실험을 수행하였으며, 혼합 순서에 따른 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 4의 (e), (f), (g), 및 (h)에 나타내었다.

[0096] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 산화아연 전구체 성분 중 다이에탄올아민이 첨가될 때에 혼합 순서에 관계없이 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) 역마이셀의 개방이 유도됨을 확인할 수 있었다.

[0097] **<실험예 2> 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율의 변화에 따른 산화아연 나노링 구조체의 구조 변화**

[0098] 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율의 변화에 따른 산화아연 나노링 구조체의 구조변화를 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0099] 상기 실시예 1, 3 및 4에 대하여 각 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 5에 나타내었다. 보다 상세하게는 상기 실시예 1, 3 및 4의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 각각 도 5의 (a), (b) 및 (c)에 나타내었다. 또한 각 박막의 표면을 확대하여 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 5에 삽입된 형태로 나타내었고, 확대된 이미지로부터 절단면 프로파일(cross-section profile)을 얻어 도 5의 아래쪽에 각각 삽입하였다.

[0100] 상기 실시예 1에서 제조한 산화아연 나노링에 대한 원자힘현미경(AFM) 이미지인 도 5의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 균일한 분포도와 준-육각형 배열의 충전밀도(packing density)를 가지는 산화아연 나노링 구조체를 얻을 수 있었고, 나노링 간의 평균 중심간 거리(center-center distance)가 약 73 nm 임을 확인 하였다.

[0101] 상기 실시예 3에서 제조한 산화아연 나노링에 대한 원자현미경 이미지인 도 5의 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 분자량이 상대적으로 큰 폴리스티렌 영역으로 인하여 산화아연 나노링 중심간 거리가 실시예 1에서 제조한 산화아연의 나노링의 중심간 거리와 비교했을 때 더 증가함을 관찰할 수 있었다.

[0102] 상기 실시예 4에서 제조한 산화아연 나노링에 대한 원자현미경 이미지인 도 5의 (c)에서 알 수 있는 바와 같이, 산화아연 나노링의 충전밀도가 실시예 1과 3에서 제조한 산화아연 나노링의 충전밀도보다 큰 것을 관찰할 수 있었고, 중심간 거리가 약 57 nm로 감소함을 관찰할 수 있었다. 또한 산화아연 나노구조체의 형태가 링 보다는 중앙 부분에 홈이 있는 디스크 형태에 가까움을 관찰할 수 있었다.

[0103] 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 서로 다른 분자량을 가지는 이중블록 공중합체, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)를 사용함에 따라 산화아연 나노링의 중심간 거리와 형태가 뚜렷하게 차이나는 것을 확인하였고, 이를

통해 각각의 산화아연 나노링의 형태와 배열 간격을 이중블록 공중합체의 분자량 또는 두 블록 간의 상대적 분포의 변화에 따라 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0104] <실험예 3> 산화아연 줄-겔 전구체의 농도 변화에 따른 산화아연 나노링 구조체의 구조변화

[0105] 산화아연 줄-겔 전구체의 농도변화에 따른 산화아연 나노링 구조체의 구조변화를 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0106] 상기 실시예 1, 5, 6, 7 및 8에 대하여 각 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2 및 도 6에 나타내었다. 보다 상세하게는 상기 실시예 1, 5, 6, 7 및 8의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 각각 도 2의 (c)와 도 6의 (a), (b), (c) 및 (d)에 나타내었다.

[0107] 상기 실시예 1에서 제조한 산화아연 나노링에 대한 원자힘현미경(AFM) 이미지인 도 2의 (c)에서 알 수 있는 바와 같이, 균일한 분포도와 준-육각형 배열의 충전밀도를 가지는 산화아연 나노링 구조체를 얻을 수 있었다.

[0108] 상기 실시예 5 및 6에서 제조한 산화아연 나노링에 대한 원자힘현미경(AFM) 이미지인 도 6의 (a) 및 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 산화아연 나노링의 형태와 분포가 상기 실시예 1에서 제조한 산화아연의 나노링 구조체와 유사함을 관찰할 수 있었다.

[0109] 상기 실시예 7 및 8에서 제조한 산화아연 나노링에 대한 원자힘현미경(AFM) 이미지인 도 6의 (c) 및 (d)에서 알 수 있는 바와 같이, 산화아연 나노링의 형태가 일그러지고, 인접 나노링 간에 겹쳐지기 시작함을 관찰할 수 있었고, 특히 상기 실시예 8에서 제조한 산화아연 구조체의 경우 타원형이면서 길어진 나노링이 주로 얻어짐을 확인할 수 있었다.

[0110] 도 2 및 6에서 알 수 있는 바와 같이, 상대적으로 많은 양의 산화아연 전구체가 도입될 경우 즉, 산화아연 줄-겔 전구체의 농도가 증가할 경우, 결과적으로 산화아연 나노링의 형태가 변화함을 확인 하였고, 이를 통해 균일한 분포도와 준-육각형 배열의 충전밀도를 가지는 산화아연 나노링 구조체를 얻기 위해서 폴리(4-비닐피리딘)이 수용할 수 있는 전구체의 양이 0.5 M 정도로 제한됨을 알 수 있었다.

[0111] 이로부터, 본원의 초고집적 산화아연 나노링 구조체 배열이 생성되는 현상은 산화아연 전구체에 함유된 알코올 성분의 역할이 큰 것을 알 수 있으며, 서로 다른 조성의 이중블록 공중합체를 이용하거나 산화아연 전구체의 상대적인 농도를 변화시킴으로써 산화아연 나노링 구조체의 형태와 배열을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

[0112] <실험예 4> 산화아연 나노링 구조체의 결정구조

[0113] 산화아연 나노링 구조체의 결정구조를 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0114] 상기 실시예 2에 대하여 각 나노링 구조체를 원자힘현미경(AFM) 및 X-선 회절장치(XRD)로 분석하여 도 7에 나타내었다. 보다 상세하게는 상기 실시예 2의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 7의 (a)에 나타내었고, 열처리 온도 조건에 따라 관찰하여 X-선 회절장치(XRD)로 분석하여 도 7의 (b)에 나타내었다.

[0115] 도 7에서 알 수 있는 바와 같이, 불활성 기체 분위기 하의 고온에서 열처리한 후, 산화아연 나노링 구조체의 배열과 결정구조를 얻을 수 있었다. 원자힘현미경(AFM) 사진으로부터 불활성 기체 분위기 하의 고온에서 열처리함으로써 자기조립 공중합체가 제거되면서 산화된 산화아연 나노링 구조체의 배열을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. X-선 회절장치(XRD)의 특정 피크로부터 상기 실시예 2에서 제조한 산화아연 나노링 구조체는 육방정계 부르트차이트(Wurtzite) 구조를 가짐을 알 수 있었다. 또한, 도 7의 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 열처리 온도가 높을수록 X-선 회절장치(XRD)의 피크 강도가 증가함을 확인 하였고, 이로부터 결정성이 증가한 산화아연 나노링 구조체를 제조할 수 있었다.

[0116] <실험예 5> 금 나노입자 도입에 의한 산화아연 나노링의 하이브리드화

[0117] 금 나노입자 도입함으로써 형성된 하이브리드 금-산화아연 나노링 구조체를 확인하기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0118] 상기 실시예 9에 대하여 하이브리드 박막의 표면을 전계방출 주사 전자현미경(FESEM)으로 관찰하여 도 8의 (a)

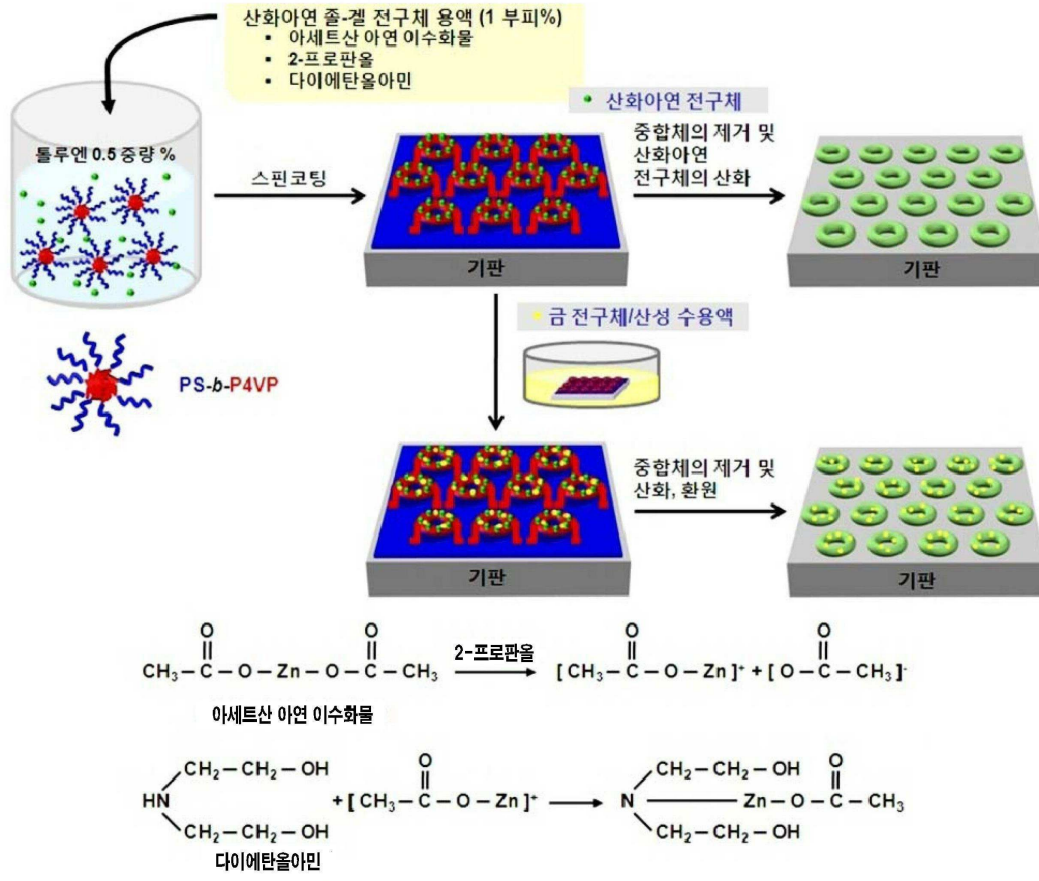
에 나타내었고, 금 및 산화아연 성분을 X-선 분광분석 (EDS)로 분석하여 도 8의 (b)에 나타내었다.

[0119]

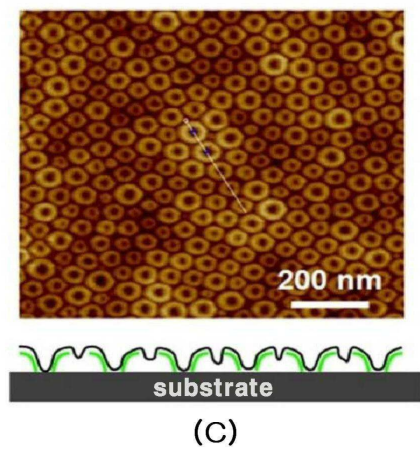
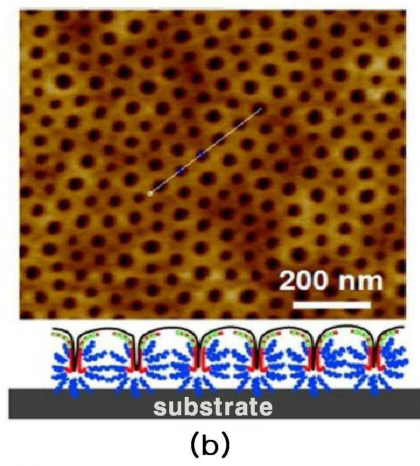
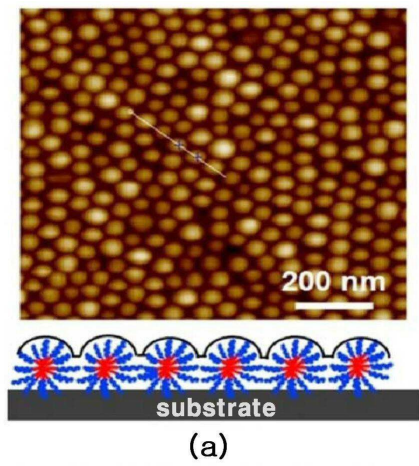
도 8에서 알 수 있는 바와 같이, 금 나노입자가 성공적으로 산화아연 나노링과 하이브리드 되었음을 확인할 수 있었다. 산성 수용액 하에서 해리된 음전하를 띠는 금 나노입자 전구체가 양성자화된 폴리(4-비닐피리딘)에 선택적으로 결합함으로써 이중블록 공중합체가 제거된 후에 금 나노입자가 산화아연 나노링과 하이브리드 되었음을 전계방출 주사 전자방출현미경(SEM)으로부터 확인할 수 있었다. 또한 하이브리드 박막의 X-선 분광분석(EDS)을 통하여서도 금 나노입자의 도입을 확인할 수 있었다.

도면

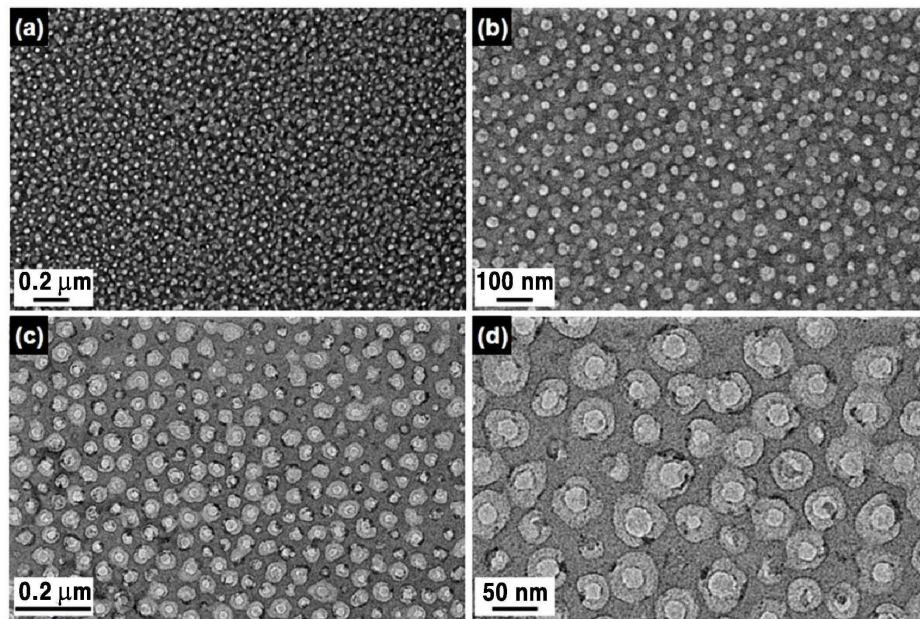
도면1



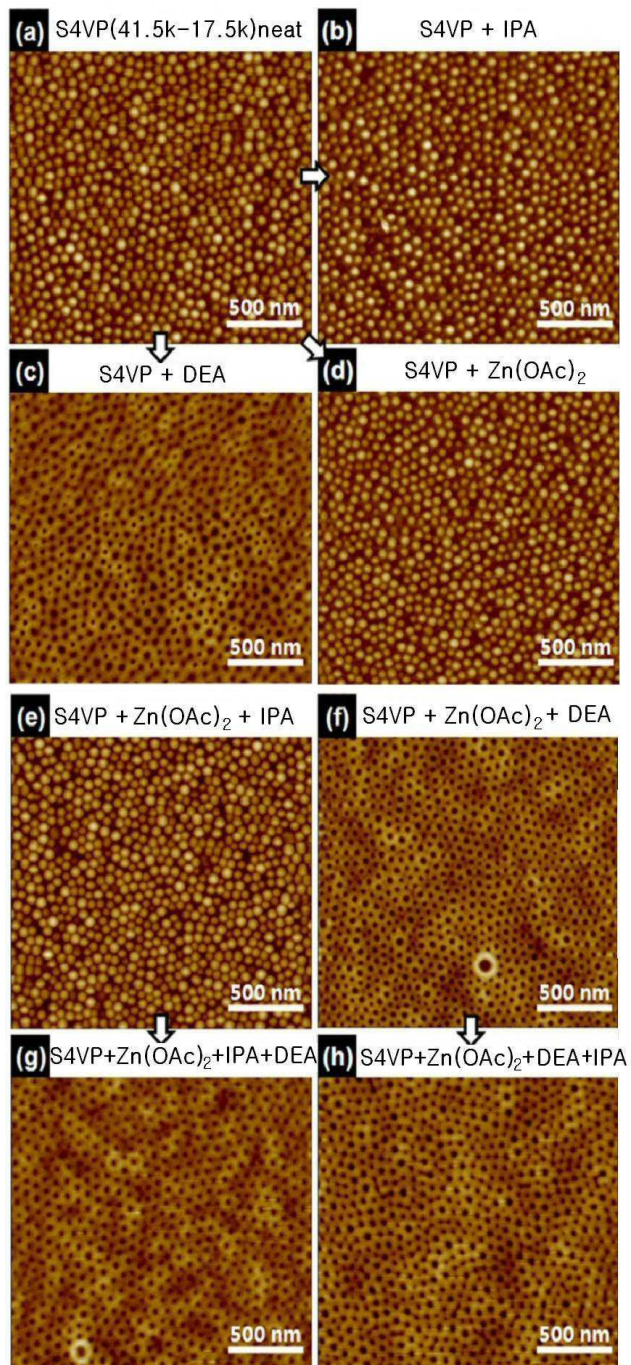
도면2



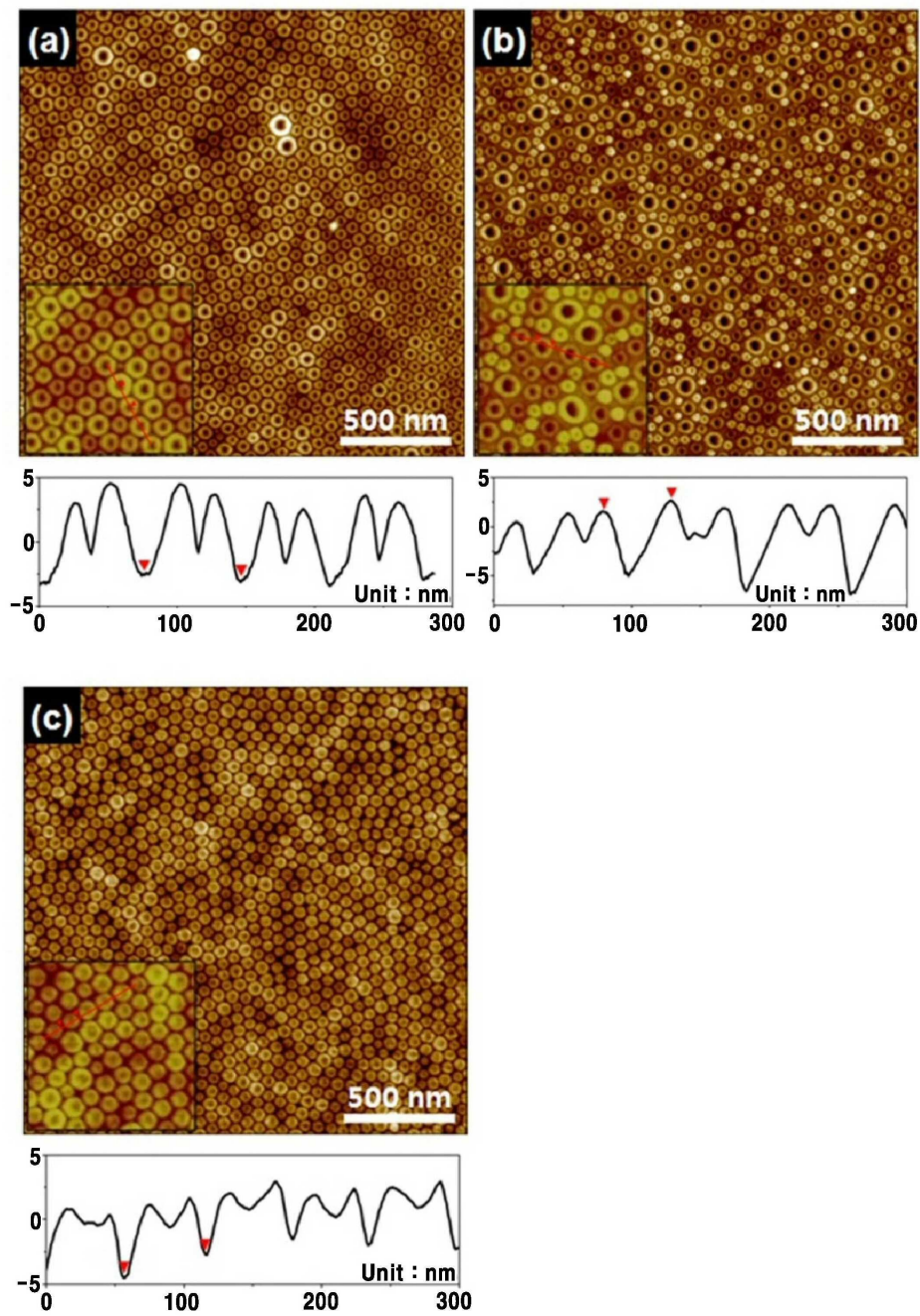
도면3



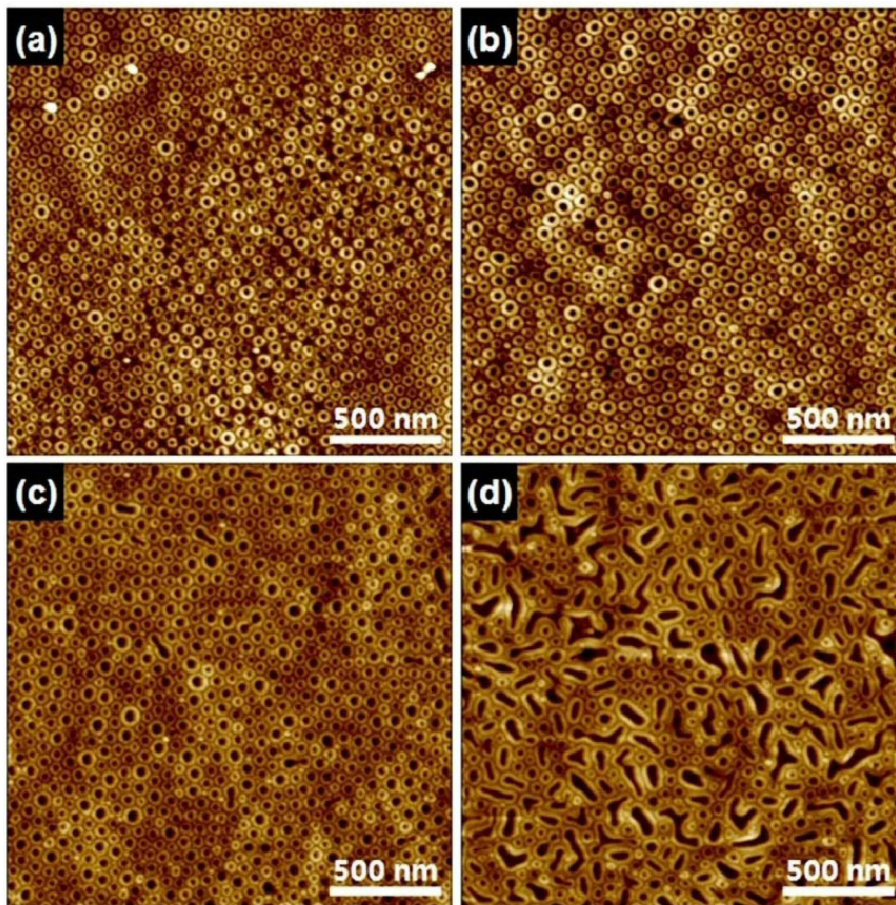
도면4



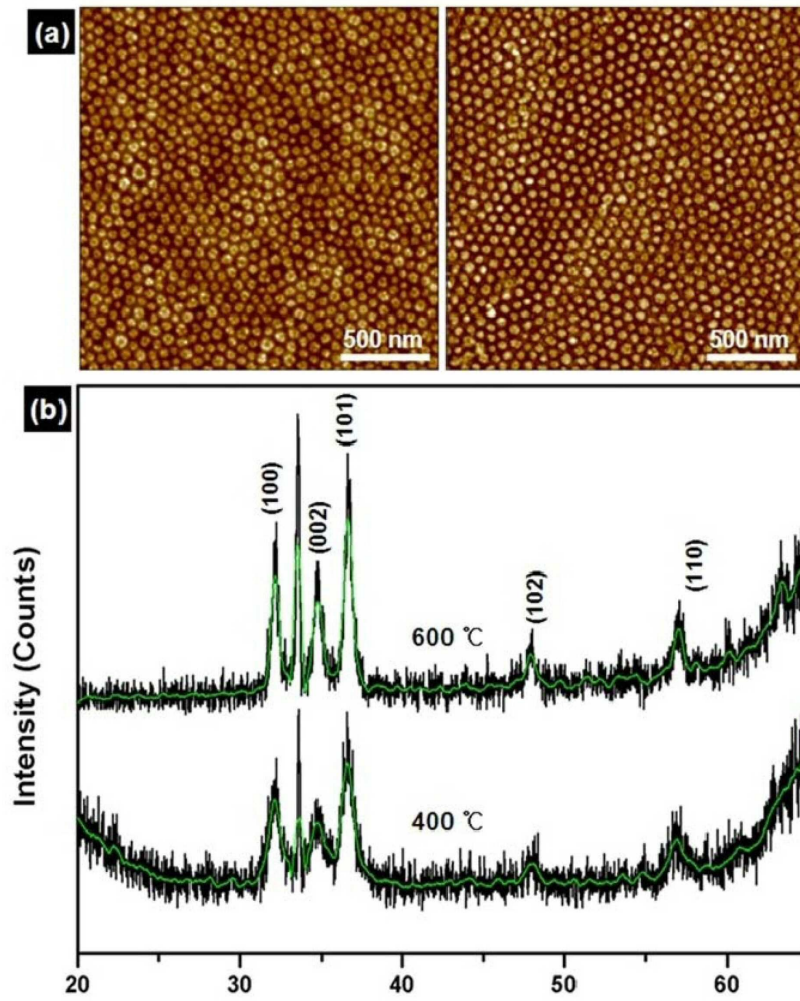
도면5



도면6



도면7



도면8

