



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0100185
(43) 공개일자 2010년09월15일

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0018926

(22) 출원일자 2009년03월05일

심사청구일자 2009년03월05일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

김동하

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교 화학
나노과학과

장윤희

서울시 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교 화
학나노과학과

(74) 대리인

이원희

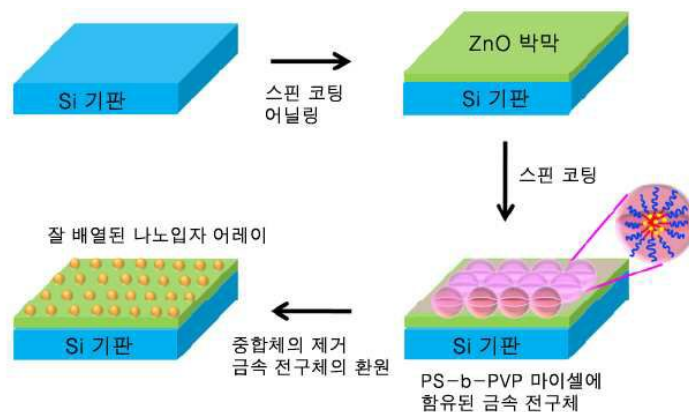
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 광촉매 효율이 증가된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체

(57) 요약

본 발명은 자기 조립 공중합체를 이용한 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체에 관한 것으로, 구체적으로는 자기 조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 1), 상기 역마이셀 용액에 금속 나노입자 전구체를 첨가하는 단계(단계 2), 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 고체 기판 위에 스핀코팅하여 산화아연 박막을 형성하는 단계(단계 3), 상기 산화아연 박막 위에 금속 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 스핀코팅하여 금속 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막을 제조하는 단계(단계 4) 및 상기 박막을 후처리 하여 자기 조립 공중합체를 제거하는 단계(단계 5)를 포함하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법에 대한 것이다. 본 발명에 의하면 자기 조립 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율을 달리함으로써 금속 나노입자의 크기와 배열 간격을 조절할 수 있으므로 종래의 복잡한 과정 없이도 계층적 금속 나노입자 배열/산화아연 박막 이중접합 나노구조체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R11-2005-0008-00000-0

부처명 교육과학기술부 (구 한국과학재단)

연구관리전문기관

연구사업명 선도연구센터(ACE)육성사업 (구 SRC)

연구과제명 지능형 나노바이오 소재 연구센터

기여율

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2009년 03월 01일 ~ 2010년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

자기 조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액에 금속 나노입자 전구체를 첨가하는 단계(단계 2);

산화아연 졸-겔 전구체 용액을 고체 기판 상에 스핀코팅하여 산화아연 박막을 형성하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 형성된 산화아연 박막 상에, 상기 단계 2에서 제조한 금속 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 스핀코팅하여 금속 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막을 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리 하여 자기 조립 공중합체를 제거하는 단계(단계 5)를 포함하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 자기 조립 공중합체는 양친성 블록공중합체인 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 양친성 블록공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘(PS-b-PVP)인 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서 상기 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘(PS-b-PVP)은 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) 또는 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)인 것을 특징으로 하는 계층적 금속-산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 이중블록으로 이루어진 자기 조립 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 용매는 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF) 및 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2에서의 금속 나노입자 전구체는 LiAuCl_4 또는 HAuCl_4 의 금 나노입자 전구체 또는 CH_3COOAg 또는 AgNO_3 의 은 나노입자 전구체인 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3에서의 산화아연 졸-겔 전구체 용액은 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)과 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)이 혼합된 용액에 용해시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 고체 기판은 실리콘 웨이퍼 기판인 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 5에서의 후처리는 산소 플라즈마 노출 처리 또는 자외선 조사 처리인 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법.

청구항 11

제1항의 방법에 따라 제조되는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체는 사용되는 자기 조립 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율을 조절함으로써 금속 나노입자의 크기와 배열 간격을 조절하는 것을 특징으로 하는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자기 조립 특성을 갖는 이중블록 공중합체를 이용한 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체에 관한 것이다.

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 등에 활용되며, 배열된 마이크로 또는 나노 기공성 물질들의 성장을 위한 템플레이트, 광 분할, 광학필터, 광 결정 등의 광학 소재 및 소자 응용에 활용되어왔다.

[0003] 이중블록 공중합체는 두 개 또는 그 이상의 고분자 사슬이 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 nm 정도의 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] 최근 이산화티탄, 산화아연, 황화카드뮴, 삼산화텅스텐 등을 포함하는 대표적인 광촉매로서 다양한 반도체들이 연구되어 왔다. 이들 중에서, 이산화티탄이 광촉매로서 가장 널리 연구되었으나 최근의 연구들은 산화아연 또한 매우 효율적인 반도체 광촉매로서 사용될 수 있음을 보여준다. 더욱이, 산화아연은 환경오염물들의 분해작용과 광화작용(mineralization)으로 인해 큰 관심을 끌고 있으며 이러한 광분해 효율을 증가시키기 위해 산화아연의 광촉매적 특성에서 크기, 형태 및 제조방법에 관련된 많은 연구가 수행되어 왔다.
- [0007] 한편, 산화아연-산화티탄, 산화아연-금과 같이 혼성에 의해 형성된 광촉매들은 뛰어난 광촉매 활성으로 인해 관심이 급증하고 있으며, 일례로 Zheng 등은 광촉매로서 은/산화아연 이중접합 나노 크리스탈(heterostructure nanocrystal)을 사용하여 산화아연 나노막대 표면의 금속 은 나노입자와 산소 공공(vacancy)이 빛에 의해 유발된 전자-구멍 쌍(electron-hole paris)의 분리를 촉진시킨 결과, 광촉매 활성을 증가시켰음을 증명하였다(Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng and K. Wei, *Inorg.chem.*, 2007, 46, 6980).
- [0008] 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.
- [0009] 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.
- [0010] 이에 본 발명자들은 자기 조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용하여 계층적인 금속/산화아연 이중접합 나노구조체를 제조하였다. 특히, 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율을 달리하여 상기 나노구조체에서 금속 나노입자의 크기와 배열 간격을 조절할 수 있는 제조방법을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 자기조립 특성을 갖는 이중블록 공중합체를 이용한 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 상기의 방법으로 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 졸-겔 공정을 이용하여 제조된 산화아연 박막 위에, 금속 나노입자 전구체를 함유하고 자기 조립 특성을 갖는 이중블록 공중합체 용액을 코팅시킨 후, 산소 플라즈마 노출 처리 또는 자외선 조사 처리 단계를 거쳐 제조되는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 따라 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체를 제공한다.

효과

[0015] 본 발명에 따르면, 자기 조립 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피분율을 달리함으로써 금속 나노입자의 크기와 배열 간격을 조절할 수 있으므로 종래의 복잡한 과정 없이도 계층적 금속 나노입자 배열/산화아연 박막 이중접합 나노구조체를 제조할 수 있어 이와 같은 나노구조체를 필요로 하는 산업분야에 유용하게 사용될 수 있다.

[0016]

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 자기 조립 특성을 갖는 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘 이중블록 공중합체를 이용한 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 보다 구체적으로 본 발명의 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체는

[0020] 자기 조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0021] 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액에 금속 나노입자 전구체를 첨가하는 단계(단계 2);

[0022] 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 고체 기판 상에 스핀코팅하여 산화아연 박막을 형성하는 단계(단계 3);

[0023] 상기 단계 3에서 형성된 산화아연 박막 상에, 상기 단계 2에서 제조한 금속 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 스핀코팅하여 금속 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막을 제조하는 단계(단계 4); 및

[0024] 상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리 하여 자기 조립 공중합체를 제거하는 단계(단계 5)를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의해 이루어질 수 있다.

[0025] 이하, 본 발명에 따른 상기 제조방법을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.

[0026] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 자기 조립 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계이다.

[0027] 상기 자기 조립 공중합체는 양친선 이중블록 공중합체로서 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다. 이중블록 공중합체로 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘(polystyrene-block-poly(vinylpyridine))을 사용할 수 있고, 이들 중에서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) 또는 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용매는 이중블록 공중합체 중 스티렌 블록에 선택적인 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF) 등을 사용하는 것이 바람직하고, 이들 중에서 톨루엔을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0028] 나아가, 상기 단계 1의 역마이셀 용액은 상기 자기 조립 공중합체를 0.1 내지 1.0 중량%로 함유할 수 있다. 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 있다.

[0029] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 역마이셀 용액에 금속 나노입자 전구체를 첨가하는 단계이다.

[0030] 상기 역마이셀 용액에 금속염을 첨가함으로써 금속 나노입자 전구체를 함유하는 이중블록 공중합체 역마이셀 용액을 제조한다. 상기 금속염으로는 하이드로젠테트라클로로아우레이트(HAuCl₄), 리튬테트라클로로아우레이트

(LiAuCl_4), 질산은(AgNO_3), 아세트산은(CH_3COOAg) 등을 사용할 수 있다. 상기 금속염을 이중블록 공중합체 역마이셀 용액에 첨가함으로써 금속 나노입자 전구체를 함유하는 이중블록 공중합체 역마이셀 용액을 제조할 수 있다.

[0031] 다음으로, 상기 단계 3은 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 고체 기판 상에 스핀코팅하여 산화아연 박막을 형성하는 단계이다. 상기 고체 기판으로는 실리콘 웨이퍼 기판을 사용할 수 있다. 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액은 용매와 안정제의 혼합용액에 산화아연 전구체를 용해시킨 후, 교반 및 숙성하여 제조할 수 있다. 상기 산화아연 전구체로는 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate), 아연 아세틸아세토네이트 일수화물(zinc acetylacetonate monohydrate), 질산아연 육수화물(zinc nitrate hexahydrate) 등을 사용할 수 있고, 상기 용매로는 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 2-프로판올(2-propanol), 메탄올(methanol) 등을 사용할 수 있으며, 상기 안정제로는 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(diethanolamine, DEA) 등을 사용할 수 있다. 상기 산화아연 전구체의 용해과정은 상온에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0032] 용매와 안정제의 혼합용액에 산화아연 전구체를 용해시킨 후, 맑고 균일한 전구체 용액을 형성하기 위해 교반과정과 전구체 용액을 안정하게 하기 위해 숙성과정을 거치며, 상기 숙성과정은 상온에서 진행하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 단계 3에서 제조된 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 시린지 필터로 여과하여 실리콘 웨이퍼 기판 상에 떨어뜨린 후 스핀코팅한 후, 건조하여 용매와 잔여 유기물을 제거한다. 이때 스핀코팅부터 건조과정은 1 내지 5회인 것이 바람직하며, 3회 반복하는 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 다음으로, 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 형성된 산화아연 박막 상에서 상기 단계 2에서 제조한 금속 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 스핀코팅하여 금속 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막을 제조하는 단계이다.

[0035] 다음으로, 상기 단계 5는 상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리 하여 자기 조립 공중합체를 제거하여 금속 나노입자/산화아연 박막을 제조하는 단계이다. 상기 후처리 과정을 통해 공중합체를 제거하고, 금속 나노입자 전구체를 환원시킬 수 있다. 상기 후처리는 산소 플라즈마 노출 또는 자외선 노출인 것이 바람직하다. 110 W의 산소 플라즈마에 10분 동안 노출하거나 또는 254 nm의 파장을 갖는 자외선을 24시간 동안 조사하는 것이 더욱 바람직하다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조되는 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체를 제공한다.

[0037] 본 발명에 따라 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체는 상기 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피분율을 변화시킴으로써 금속 나노입자 크기와 배열 간격을 용이하게 조절할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따라 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체를 대상으로 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피분율을 달리하여 상기 나노구조체의 구조변화를 관찰한 결과를 살펴보면 변화된 조건에 따라 금속 나노입자의 크기와 배열 간격을 제어할 수 있음을 알 수 있다(실험예 1 참조).

[0039] 구체적으로, 본 발명에 따라 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체에 플라즈마 처리 또는 자외선 조사에 의해 이중블록 공중합체 주형이 제거되고 금속 나노입자 전구체가 환원되었고, 이중블록 공중합체의 분자량에 따라 금속 나노입자 배열의 충전밀도(packing density)가 뚜렷한 차이를 나타냈다(도 2 및 도 3 참조).

[0040] 또한, 본 발명에 따라 제조된 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체에서 자외선 조사 후 흡수 스펙트럼의 최고값이 감소하였고, 순수 산화아연 박막에 비해 금속 나노입자/산화아연 박막이 더 높은 광촉매 특성을 나타

냈다(도 4 참조).

[0041] 따라서, 본 발명의 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체는 서로 다른 종류와 분자량을 갖는 이중블록 공중합체를 이용함으로써 금속 나노입자의 크기와 배열 간격을 조절할 수 있으며, 순수 산화아연 박막보다 높은 광촉매 활성을 나타내므로 금속/산화아연 나노구조체를 필요로 하는 산업분야에 유용하게 사용될 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0043] <실시예 1> 금/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조 1

[0044] 단계 1. 자기 조립 공중합체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0045] 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine), PS-b-P4VP, $M_n^{PS}=41.5$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=17.5$ kg/mol, $M_w/M_n=1.06$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0046] 단계 2. 금 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0047] 하이드로겐테트라클로로아우레이트($HAuCl_4$)을 상기 단계 1에서 제조한 역마이셀 용액에 하이드로겐테트라클로로아우레이트($HAuCl_4$)의 물비가 0.2가 되도록 첨가한 후, 상온에서 2일 동안 교반하여 금 나노입자 전구체를 함유하는 이중블록 공중합체 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0048] 단계 3. 산화아연 박막 제조

[0049] 상온에서 산화아연 전구체인 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 용매인 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)과 안정제인 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)의 혼합용액에 첨가하여 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 제조하였다. 아세트산 아연 이수화물과 모노에탄올아민의 물비는 1대 1이었으며, 아세트산 아연 용액의 농도는 0.5 M이었다. 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 60 °C에서 2시간 동안 교반한 후, 상온에서 2시간 동안 숙성하였다. 이후, 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 0.2 μ m 시린지 필터로 여과하여 실리콘 웨이퍼 기판 상에 떨어뜨린 후, 30초 동안 3,000 rpm으로 스핀코팅하고, 250 °C에서 10분 동안 건조시켰다. 스핀코팅부터 건조과정을 3회 반복하였고, 이를 600 °C에서 30분 동안 어닐링하여 약 50 nm 두께의 산화아연 박막을 제조하였다.

[0050] 단계 4. 금 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막 제조

[0051] 상기 단계 3에서 제조된 산화아연 박막 상에 상기 단계 2의 역마이셀 용액을 스핀코팅하여 금 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막을 제조하였다.

[0052] 단계 5. 후처리를 통한 자기 조립 공중합체의 제거

[0053] 상기 단계 4의 금 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막에 110 W의 산소 플라즈마를 10분 동안 노출하여 이중블록 공중합체를 제거하고, 금속 나노입자 전구체를 환원하여 금 나노입자/산화아연 박막을 제조하였다.

[0054] <실시예 2> 금/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조 2

[0055] 상기 실시예 1의 상기 단계 1에서 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))

dine), PS-b-P2VP, $M_n^{PS}=7.2$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=7.8$ kg/mol)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0056] <실시예 3> 은/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조 1

[0057] 단계 1. 자기 조립 공중합체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0058] 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)), PS-b-P4VP, $M_n^{PS}=41.5$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=17.5$ kg/mol, $M_w/M_n=1.06$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0059] 단계 2. 은 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0060] 질산은($AgNO_3$)을 상기 단계 1에서 제조한 역마이셀 용액에 질산은($AgNO_3$)의 물비가 0.5가 되도록 첨가한 후, 상온에서 2일 동안 교반하여 은 나노입자 전구체를 함유하는 이중블록 공중합체 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0061] 단계 3. 산화아연 박막 제조

[0062] 상온에서 산화아연 전구체인 아세트산 아연 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 용매인 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)과 안정제인 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)의 혼합용액에 첨가하여 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 제조하였다. 아세트산 아연 이수화물과 모노에탄올아민의 물비는 1대 1이었으며, 아세트산 아연 용액의 농도는 0.5 M이었다. 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 60 °C에서 2시간 동안 교반한 후, 상온에서 2시간 동안 숙성하였다. 이후, 상기 산화아연 졸-겔 전구체 용액을 0.2 μ m 시린지 필터로 여과하여 실리콘 웨이퍼 기판 상에 떨어뜨린 후, 30초 동안 3,000 rpm으로 스핀코팅하고, 250 °C에서 10분 동안 건조시켰다. 스핀코팅부터 건조과정을 3회 반복하였고, 이를 600 °C에서 30분 동안 어닐링하여 약 50 nm 두께의 산화아연 박막을 제조하였다.

[0063] 단계 4. 은 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막 제조

[0064] 상기 단계 3에서 제조된 산화아연 박막 상에 상기 단계 2의 역마이셀 용액을 스핀코팅하여 은 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막을 제조하였다.

[0065] 단계 5. 후처리를 통한 자기 조립 공중합체의 제거

[0066] 상기 단계 4의 은 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막에 254 nm의 파장을 갖는 자외선을 24시간 동안 조사하여 공중합체를 제거하고, 금속 나노입자 전구체를 환원하여 은 나노입자/산화아연 박막을 제조하였다.

[0067] <실시예 4> 은/산화아연 이중접합 나노구조체의 제조 2

[0068] 상기 실시예 3의 상기 단계 1에서 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)), PS-b-P2VP, $M_n^{PS}=53$ kg/mol, $M_n^{P4VP}=9.2$ kg/mol, $M_w/M_n=1.06$)을 톨루엔에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 제조하였다.

[0069] <실험예 1> 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율의 변화에 따른 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 구조변화

[0070] 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 분율의 변화에 따른 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 구조

변화를 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

- [0071] 상기 실시예 1, 2, 3 및 4에 대하여 각 박막의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [0072] 상기 실시예 1에 대하여 산소 플라즈마에 노출 전과 후에 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2에 나타내었다. 보다 상세하게는 상기 실시예 1의 단계 4의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2의 (a)에 나타내었고, 상기 실시예 1의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM)로 관찰하여 도 2의 (b)에 나타내었다.
- [0073] 상기 실시예 2에 대하여 산소 플라즈마에 노출 전과 후에 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 2에 나타내었다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 2의 단계 4의 표면을 원자힘현미경(AFM)로 관찰하여 도 2의 (c)에 나타내었고, 상기 실시예 2의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM)로 관찰하여 도 2의 (d)에 나타내었다.
- [0074] 도 2의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 금 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막에서 금 나노입자 전구체를 함유하는 잘 정리된 배열의 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) 마이셀들을 관찰할 수 있었다. 또한, 도 2의 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 금 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막에 산소 플라즈마를 노출한 후 금 나노입자 배열을 얻을 수 있었고, 상기 플라즈마 처리가 중합체 주형을 제거하고 금속 나노입자 전구체를 환원시켰음을 확인할 수 있었다. 나아가, 상기 실시예 1에서 제조한 금 나노입자에 대한 원자힘현미경 이미지인 도 2의 (b)와 상기 실시예 2에서 제조한 금 나노입자에 대한 원자힘현미경 이미지인 도 2의 (d)에서 알 수 있는 바와 같이, 이중블록 공중합체로 사용한 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)에 따라 금 나노입자 배열의 충전밀도(packing density)가 뚜렷하게 차이 나는 것을 확인하였고, 이를 통해 각각의 금 나노입자의 크기와 배열 간격을 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 비율의 변화에 따라 조절할 수 있음을 확인하였다.
- [0075] 상기 실시예 3에 대하여 자외선 조사 전과 후에 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 3에 나타내었다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 3의 단계 4의 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 3의 (a)에 나타내었고, 상기 실시예 3의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM)로 관찰하여 도 3의 (b)에 나타내었다.
- [0076] 상기 실시예 4에 대하여 자외선 조사 전과 후에 표면을 원자힘현미경(AFM)으로 관찰하여 도 3에 나타내었다. 보다 상세하게는, 상기 실시예 4의 단계 4의 표면을 원자힘현미경(AFM)로 관찰하여 도 3의 (c)에 나타내었고, 상기 실시예 4의 단계 5의 표면을 원자힘현미경(AFM)로 관찰하여 도 3의 (d)에 나타내었다.
- [0077] 도 3의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 은 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막에서 은 나노입자 전구체를 함유하는 잘 정리된 배열의 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘) 마이셀들을 관찰할 수 있었다. 또한, 도 3의 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 은 나노입자-자기 조립 공중합체/산화아연 박막에 자외선을 조사한 후 은 나노입자 배열을 얻을 수 있었고, 상기 자외선 조사가 중합체 주형을 제거하고 금속 나노입자 전구체를 환원시켰음을 확인할 수 있었다. 나아가, 상기 실시예 3에서 제조한 은 나노입자에 대한 원자힘현미경 이미지인 도 3의 (b)와 상기 실시예 4에서 제조한 은 나노입자에 대한 원자힘현미경 이미지인 도 3의 (d)에서 알 수 있는 바와 같이, 이중블록 공중합체로 사용한 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)에 따라 은 나노입자 배열의 충전밀도(packing density)가 뚜렷하게 차이 나는 것을 확인하였고, 이를 통해 각각의 은 나노입자의 크기와 배열 간격을 이중블록 공중합체의 분자량 또는 상대적 부피 비율의 변화에 따라 조절할 수 있음을 확인하였다.
- [0078] <실험예 2> 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 광촉매 활성 측정
- [0079] 서로 다른 불활성의 금속 나노입자를 가진 시료들의 광촉매 활성을 알아보기 위해 하기의 실험을 수행하였다. 자외선 조사 하에서 금속 나노입자를 가진 시료에 의한 메틸렌 블루(methylene blue, MB)의 분해능을 측정함으로써 상기 시료의 광촉매 분해 특성을 평가하였다. 폭이 9 mm, 길이가 20 mm인 석영 기판 위에 상기 실험예 1과 같은 배열을 갖는 박막을 제조하고 이를 3 ml의 메틸렌 블루 수용액에 담그고 3 시간 동안 반응시켰다. 664 nm의 최고 흡수 파장에서 농도가 10 mg/L인 염료의 흡수 피크를 측정함으로써 광촉매 분해 효율을 모니터링하였다.
- [0080] 그 결과를 도 4에 나타내었다. 메틸렌 블루의 최고 피크 주변의 자외선 조사 시간에 따른 UV 흡수 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. 보다 상세하게는, 순수 산화아연 박막에 대한 UV 흡수 스펙트럼을 도 4의 (a)에 나타내었으며, 금 나노입자/산화아연 박막에 대한 UV 흡수 스펙트럼을 도 4의 (b)에 나타내었고, 은 나노입자/산화아연 박막에 대한 UV 흡수 스펙트럼을 도 4의 (c)에 나타내었다.

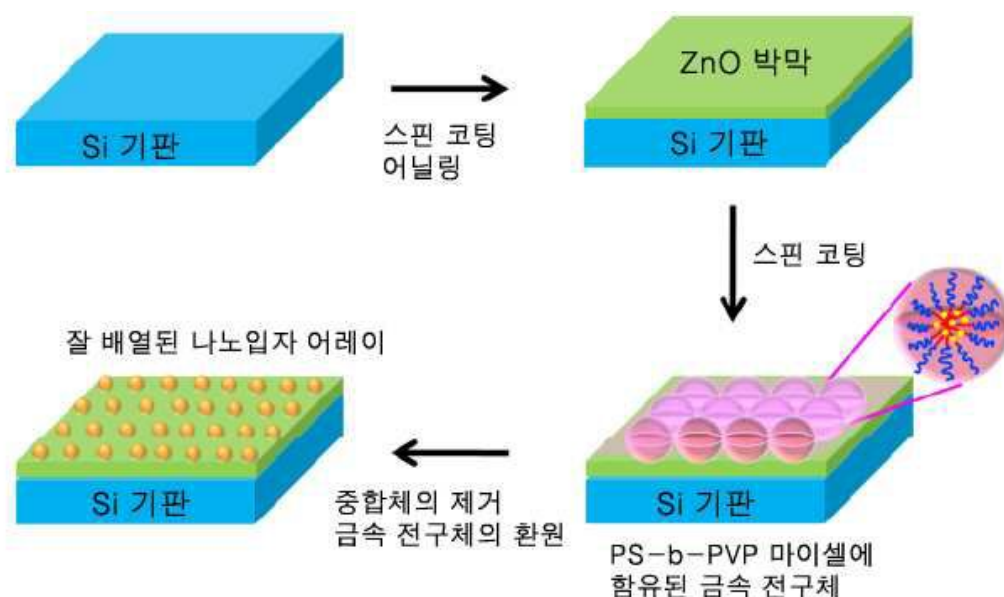
- [0081] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 자외선 조사 후 흡수 스펙트럼의 최고값이 감소하였다. 나아가 도 4의 (a)와 (b) 및 (C)에서 알 수 있는 바와 같이, 피크 세기의 급격한 감소 정도를 비교한 결과 순수 산화아연 박막에 비해 금 나노입자/산화아연 박막과 은 나노입자/산화아연 박막이 더 높은 광촉매 특성을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0082] 또한, 상기 결과를 정량적으로 비교하기 위해 메틸렌블루의 탈색효율(decolorization efficiency)을 Y축으로, 자외선 조사 시간을 X축으로 하여 도 4의 (d)에 나타내었다.
- [0083] 도 4의 (d)에서 알 수 있는 바와 같이, 블랭크로 사용한 10 mg/L의 메틸렌 블루는 3시간 후에 13%까지 광분해되었으며, 대조군으로 사용한 순수 산화아연 박막의 경우 56%까지 광분해되었으며, 은 나노입자/산화아연과 금 나노입자/산화아연의 탈색효율이 증가함을 확인하였다. 또한 금 나노입자/산화아연이 은 나노입자/산화아연보다 탈색효율이 높음을 확인하였다.
- [0084] 이로부터, 금속 나노입자/산화아연 박막이 순수한 산화아연 박막보다 메틸렌 블루의 탈색효율이 높고 광촉매 특성이 높음을 확인하였다.
- [0085] 이로부터, 본 발명의 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체는 서로 다른 유형의 이중블록 공중합체를 이용함으로써 금속 나노입자 크기와 배열 간격을 조절할 수 있으며, 금속/산화아연 혼성체는 금속 나노입자의 혼입에 의해 빛에 유발된 전자-구멍 쌍의 재결합이 효과적으로 억제되어 순수 산화아연 박막보다 높은 광촉매활성을 보이므로, 상기 나노구조체를 필요로 하는 산업분야에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

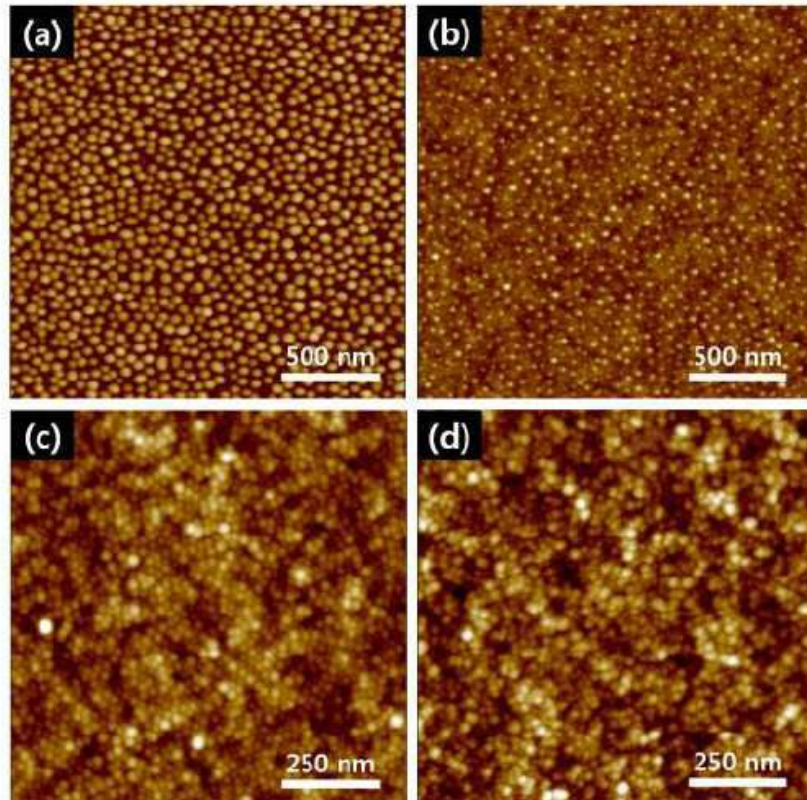
- [0086] 도 1은 본 발명에 따른 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체를 제조하는 과정을 나타낸 개략도이고;
- [0087] 도 2는 본 발명에 따른 금 나노입자를 함유하는 이중접합 나노구조체의 원자힘현미경(AFM) 이미지이고((a) 실시예 1의 단계 4, (b) 실시예 1의 단계 5, (c) 실시예 2의 단계 4, (d) 실시예 2의 단계 5);
- [0088] 도 3은 본 발명에 따른 은 나노입자를 함유하는 이중접합 나노구조체의 원자힘현미경(AFM) 이미지이고((a) 실시예 3의 단계 4, (b) 실시예 3의 단계 5, (c) 실시예 4의 단계 4, (d) 실시예 4의 단계 5);
- [0089] 도 4는 본 발명에 따른 계층적 금속/산화아연 이중접합 나노구조체의 광촉매 활성을 나타낸 그래프이다.

도면

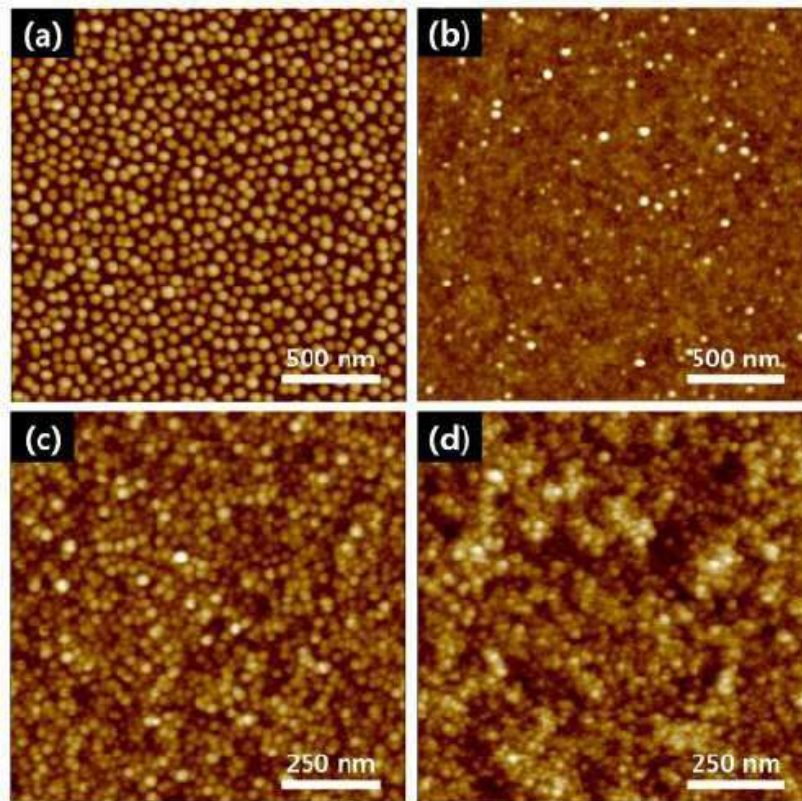
도면1



도면2



도면3



도면4

