



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0105410
(43) 공개일자 2008년12월04일

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01) *C01B 31/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0052956

(22) 출원일자 2007년05월30일

심사청구일자 2007년05월30일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

안정선

서울 서초구 잠원동 대림아파트 7동 305호

여승준

서울 서초구 잠원동 신반포한신아파트 103동 1003호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

오세중

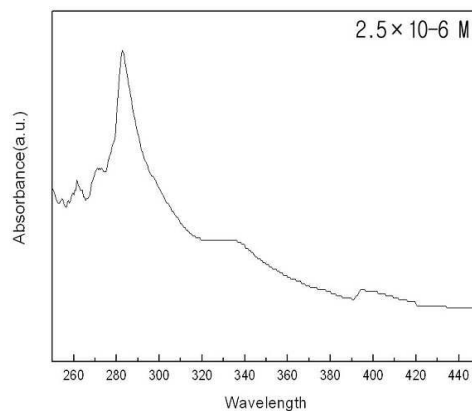
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 플러렌 다량체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플러렌 다량체의 제조방법에 관한 것으로, 특히, 플러렌 단량체 용액을 마이크로미터 크기의 용액 방울로 생성하고, 진공중에서 용매를 자연 증발시켜 용질의 농축에 의한 플러렌 단량체의 밀집과정을 통해 플러렌 회합체를 제조하고, 상기 제조된 플러렌 회합체에 UV 등을 조사하여 광중합 반응이 진행되도록 함으로써 플러렌 다량체를 제조하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

신진호

경기 김포시 북변동 풍년마을청구아파트 209동 90
4호

조정연

경기 남양주시 진접읍 장현3리 가-301

특허청구의 범위

청구항 1

플러렌 단량체를 용매에 녹인 후 마이크로 분무방법을 통해 플러렌 회합체를 형성하는 단계와;

상기 생성된 플러렌 회합체에 UV 레이저를 조사하여 플러렌 회합체의 광중합 반응을 유도하는 단계와;

상기 광중합 반응에 의해 생성된 플러렌 다량체를 액체상태로 포집하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 백색발광 특성을 갖는 플러렌 다량체의 제조방법

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단일용매는,

벤젠, 톨루엔, CH_2Cl_2 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플러렌 다량체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 용매에 용해되는 플러렌 단량체의 농도는,

$2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 이상인 것을 특징으로 하는 플러렌 다량체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 포집된 플러렌 다량체 용액을 감압 증류기를 이용하여 용매를 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플러렌 다량체 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 플러렌 다량체의 제조방법에 관한 것으로, 특히, 플러렌 단량체 용액을 마이크로미터 크기의 용액 방울로 생성하고, 진공중에서 용매를 자연 증발시켜 용질의 농축에 의한 플러렌 단량체의 밀집과정을 통해 플러렌 회합체를 제조하고, 상기 제조된 플러렌 회합체에 UV 등을 조사하여 광중합 반응이 진행되도록 함으로써 플러렌 다량체를 제조하는 방법을 제공한다.
- <5> 플러렌은 탄소로만 구성된 물질이며, 그 구조는 그래파이트 구조와 다이아몬드 구조와의 중간적인 것으로, 탄소의 6원환을 중심으로 하여, 1부에 5원환이 존재한다. 플러렌의 탄소 원자의 일부를 다른 원소로 치환하거나, 플러렌에 다른 원소를 부가한 물질들도 알려져 있다. 더욱이 공모양의 플러렌의 내부에 금속원자 등을 내포시킨 물질, 플러렌 분자간에 산소가 포함된 금속 등의 이원소를 배치한 것들도 알려져 있다.
- <6> 대표적인 플러렌은 C_{60} 이며, 이외에 C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{240} , C_{540} , C_{720} 등이 알려져 있다. 이것들은 속이 비어 있는 볼(ball) 상태의 플러렌이다. 또한 이외의 튜브상태의 플러렌이 알려져 있다. 볼과 튜브상태의 플러렌에서, 중요한 것은 볼 상태의 플러렌이며, 이하에서의 플러렌은 볼 상태의 플러렌을 중심으로 설명한다.
- <7> 상기 플러렌은 용액이나 단결정 등으로 존재하며, 플러렌을 용해시키는 용매로는 벤젠, 톨루엔, CS_2 , 아세톤, 톨리렌, 클로르벤젠 등이 있다. 용액에서도 단결정에서도 플러렌은 회전의 자유도를 가진다. 예를 들면, 실온의 단결정에서 플러렌분자, 즉 플러렌 다량체는 병진자유도를 빼앗기고 있을 뿐, 열 운동에 의해서 회전하고 있다. 이것은 플러렌이 등방(等方)적인 볼 상태로 플러렌 분자 상호간의 결합이 약하고, 또한 결합의 포텐셜의 이방성

이 작은 것과 관련되어 있다. 따라서 고체 내에서 플러렌 분자간의 결합은, 주로 파이 전자간의 상호작용에 의한 반데르발스 결합이다.

- <8> 플러렌을 응용한 것의 하나로 리소그라피가 주목되고 있다. 플러렌에는 승화성이 있으며, 박막을 형성할 수 있으므로 이 박막에 잠상(潛像)을 형성한 후에 현상을 할 수 있다면, 리소그라피에의 응용이 가능하다.
- <9> 종래의 플러렌 회합체를 형성하는 방법은, 톨루엔, 벤젠, CS₂ 등의 단일용매에 용해된 플러렌 용액의 동결과정에 서 자연 발생적으로 회합체를 생성하거나, 플러렌을 용해시키는 용액과 플러렌을 용해시키지 어려운 난용매를 혼합하여 상온에서 용액 내부에서 플러렌 회합체를 만드는 방법을 사용하였다.
- <10> 그러나, 단일용매에서 형성된 플러렌 회합체에 UV 레이저를 조사하여 광중합 반응을 유도하여 플러렌 다량체를 형성하는 경우에, 용액이 동결된 상태에서 빛을 조사하여야 하기 때문에 상기 플러렌 회합체로부터 얻어지는 백색발광 특성을 갖는 플러렌 다량체의 양이 극히 적다는 문제점이 있었다.
- <11> 또한, 상온에서 난용매를 이용하여 형성된 플러렌 회합체의 경우에는 그 크기가 수백 나노미터 크기를 가지므로 백색발광 특성을 갖는 3차원 구조의 플러렌 다량체를 형성하기 어렵다는 문제점도 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <12> 상기 문제점들을 해결하기 위하여, 본 발명은 플러렌 단량체가 용해된 용액을 마이크로미터 크기의 용액 방울로 형성하고, 그 용액방울을 진공중에서 증발시켜 플러렌 회합체를 형성한 후 UV 레이저를 조사하여 광중합 반응에 의해 대량의 플러렌 다량체를 얻을 수 있도록 하는 것을 목적으로 한다.
- <13> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 플러렌 단량체를 용매에 녹인 후 초음파 소자를 이용한 마이크로 분무 방법을 통해 플러렌 회합체를 형성하는 단계와; 상기 생성된 플러렌 회합체에 UV 레이저를 조사하여 플러렌 회합체의 광중합 반응을 유도하는 단계와; 상기 광중합 반응에 의해 생성된 플러렌 다량체를 포집하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플러렌 다량체의 제조방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 본 발명은 마이크로 분무방법을 이용하여 백색발광 특성을 갖는 플러렌 다량체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 마이크로 분무방법에 의해 플러렌 단량체를 플러렌 회합체로 제조하는 공정과; 상기 제조된 플러렌 회합체에 UV 레이저를 조사하여 광중합 반응을 유도하여 플러렌 다량체를 제조하는 공정과 플러렌 다량체를 포집하는 공정으로 구분할 수 있다.
- <15> 먼저, 마이크로 분무방법을 이용하여 플러렌 단량체를 플러렌 회합체로 제조하는 공정은, 플러렌 단량체를 톨루엔, 벤젠, CH₂Cl₂(Dichloromethane, Methylene Chloride / MC) 등을 용매로 하여 용해시켜 플러렌 용액을 형성한다. 다음에, 상기 플러렌 단량체가 용해된 플러렌 용액에 아르곤 가스를 주입하여 용존산소를 제거한다. 다음에, 진공상태에서 초음파 진동자 등을 이용하여 상기 용존산소가 제거된 수 마이크로미터 사이즈의 용액 방울로 분무한다. 다음에, 상기 수 마이크로미터 크기로 분무된 플러렌 용액 방울을 진공상태에서 증발시킨다.
- <16> 상기와 같이 수 마이크로미터 크기로 분무된 플러렌 용액 방울을 진공상태에서 증발시키면 상기 용액에 사용된 용매가 증발하면서 용매의 양이 줄어들게 되어 용액 방울이 농축되고, 상기 용액 방울의 농축과정에서 플러렌 단량체간의 거리가 가까워지게 되며, 일정거리 이하로 플러렌 단량체 사이의 간격이 가까워지게 되면 플러렌 단량체가 상호간의 반데르발스력에 의해 결합되어 플러렌 회합체가 형성된다.
- <17> 한 실시예로서, 본 발명에서는 상기 플러렌 단량체로는 시중에서 구입할 수 있는 Buckey Co., Inc에서 생산한 99.995% 이상의 고순도를 갖는 플러렌 분말을 사용하였으며, 상기 플러렌 분말을 용해시키기 위한 용매로는 순도 99.99%의 톨루엔, 벤젠, CH₂Cl₂ 등을 사용하였다.
- <18> 그리고, 상기 플루엔 분말을 용매 녹여 플러렌 용액을 제조하고, 상기 제조된 플루엔 용액을 용기에 담고 밀폐시킨 후, 아르곤 가스를 통과시켜 플러렌 용액의 용존산소를 제거하였다. 이때, 플러렌 용액이 500ml인 경우에는 최소한 2시간 이상 아르곤 가스를 통과시켜 용존산소를 제거한다.
- <19> 상기와 같이 용존산소가 제거된 플러렌 용액을 1.0×10^{-3} Torr 이하의 진공상태를 갖는 진공용기에서 초음파 진동자 등을 이용하거나 분무방법을 통해 수 마이크로미터 크기를 갖는 플러렌 용액 방울을 생성한다. 이때, 플러렌 용액이 약 500ml인 경우 15 ~ 20분에 약 40ml씩 용액방울로 만들어 분무하는 방법으로 총 4시간 정도에 걸쳐

플러렌 용액을 분무하여 수 마이크로미터 크기의 플러렌 용액 방울로 생성하였다.

- <20> 그리고, 상기 진공상태를 1.0×10^{-3} Torr 이하로 유지하고 플러렌 용액의 용존산소를 제거하는 것은 진공에 의한 용매의 자연 증발현상을 유도하고, 이를 통해 형성된 플러렌 회합체에 후술하는 UV 레이저를 조사하는 과정에서 공기 중에 존재하는 산소 분자에 의한 영향을 최소화하기 위한 것이다, 통상적으로 C_{60} 인 플러렌은 용액 속에 포함되어 있는 산소 분자에 민감한 것으로 알려져 있으며, 산소가 존재하는 상태에서 플러렌 회합체 또는 플러렌 다량체를 생성하면 용액의 PL(Photo Luminescence)에는 산소의 영향으로 1268nm의 에너지 영역에서 근적외선 PL이 관측되는 문제가 발생되므로 용존산소 제거용 가스를 이용하여 플러렌 용액 내의 용존산소를 제거하고 진공 상태로 만들어 분무과정이나 UV 레이저 조사과정에서 대기중의 산소를 최소화하는 것이 바람직하다.
- <21> 다음에, 상기 수 마이크로미터 크기로 생성된 플러렌 용액방울을 상기 진공상태에서 방치한다. 이 때, 상기 플러렌 용액방울이 방치되는 동안 그 용액방울에서 용매가 자연 증발하게 되고, 그 증발되는 정도에 따라 용액 방울이 농축되게 된다.
- <22> 상기와 같은 농축과정을 통해 용액 방울내에 있는 플러렌 단량체들간의 간격이 좁아지게 되고, 그 간격이 일정 거리 이하로 좁혀지게 되면 용액방울 내의 플러렌 단량체들간에 반데르발스력이 작용하여 상호 결합함으로써 플러렌 회합체를 형성하게 된다.
- <23> 다음에, 상기와 같이 마이크로 분무방법에 의해 제조된 플러렌 회합체를 이용하여 백색발광 특성을 갖는 플러렌 다량체를 제조하는 방법은, 상기 제조된 플러렌 회합체에 UV 레이저를 조사하여 광중합 반응을 통해 제조하는 방법을 사용한다.
- <24> 즉, 플러렌 회합체에 UV 레이저를 조사하면 플러렌 분자간에 광중합 반응에 의한 공유결합이 형성되어 플러렌 다량체가 생성되고, 상기 플러렌 다량체는 플러렌 회합체가 플러렌 단량체간의 반데르발스력에 의해 약한 결합력을 갖는 것과는 달리 공유결합에 의해 결합되어 있으므로 상온에서도 플러렌 단량체로 분리되지 않고 다량체 상태를 계속 유지할 수 있다.
- <25> 그리고 상술한 실시예에서 제조된 플러렌 회합체를 석영 유리관 또는 파이렉스 유리관 등으로 통과시키면서 그 유리관 외부로부터 UV 램프 등을 이용하여 UV 레이저를 조사한다. 이 때, 플러렌 회합체를 제조하기 위해 사용된 용매가 500ml인 경우 4시간 동안 반응시켜 백색발광 특성을 갖는 플러렌 다량체를 제조하였다.
- <26> 상기와 같이 제조된 플러렌 단량체는 안개와 같은 마이크로미터 크기의 용액 방울이므로 이를 포집하여 액체 상태로 만드는 포집공정이 필요하다.
- <27> 도1 내지 도5는 상기 용매에 플러렌 단량체가 용해된 농도가 다른 플러렌 용액들 각 500ml를 약 4시간 동안 광중합 반응시킨 후 측정한 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로, 도1은 플러렌 단량체 용액의 농도가 1×10^{-5} mol/L인 경우, 도2는 플러렌 단량체 용액의 농도가 5×10^{-6} mol/L인 경우, 도3은 플러렌 단량체 용액의 농도가 2.5×10^{-6} mol/L인 경우, 그리고 도4는 플러렌 단량체 용액의 농도가 2×10^{-5} mol/L인 경우에 광중합 반응 후 측정한 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- <28> 상기 광중합 반응 여부의 측정을 위하여, UV 레이저를 조사하여 광중합 반응을 거친 플러렌 용액을 회전식 감압 증류기를 이용해 용매를 제거하고, 여기에서 얻어진 플러렌 반응물을 GPC용 톨루엔으로 다시 용해한 후, UV 흡수스펙트럼 측정하였다. 이때 GPC용 톨루엔으로 재용해하는 이유는 UV 흡수스펙트럼 측정 후 HPLC를 이용한 측정에 결과물을 바로 적용하기 위한 것이다.
- <29> 또한, UV 흡수 스펙트럼은 200~700nm 구간에서 측정하였으며 플러렌 분자(단량체)의 UV 흡수 스펙트럼은 340nm 부근에서 피크가 크게 관측되고, 광중합 반응을 거쳐 플러렌 다량체가 형성되는 경우에는 340nm 영역에서 피크가 감소한다.
- <30> 이에 따라, 도1 내지 도4의 그래프를 통해 UV 흡수스펙트럼 결과를 분석해 보면, 도2(5×10^{-6} mol/L)와 도3(2.5×10^{-6} mol/L)의 그래프에서는 340nm영역에서의 피크(peak)가 뚜렷하게 감소되었으므로 본 발명에 따른 광중합 반응에 의하여 플러렌 단량체와는 다른 특성을 갖는 플러렌 다량체가 제조되었음을 알 수 있다. 즉, 마이크로 분무법으로 제조된 플러렌 회합체의 플러렌 분자간에 광중합 반응을 일으켜 플러렌 다량체로 합성된 것이다.
- <31> 반면에, 도1(1×10^{-5} mol/L)과 도4(2×10^{-5} mol/L)의 그래프는 340nm 영역의 피크가 뚜렷하게 나타나고, 이는 플러

렌 단량체의 흡수 스펙트럼의 형태와 유사하므로 UV에 의해 광중합 반응이 일어나지 않아 플러렌 단량체로 생성되지 않은 플러렌 단량체가 다량 존재함을 알 수 있다.

<32> 이와 같이, 마이크로 분무법을 이용하여 플러렌 단량체를 제조하는데 있어 용매에 용해된 플러렌 단량체의 농도가 2.5×10^{-6} mol/L 이상일 경우에 대량의 플러렌 단량체를 제조할 수 있다.

<33> 또한, 상기와 같이 마이크로 분무법으로 제조된 플러렌 회합체에 광중합 반응을 통한 플러렌 다량체의 생성여부를 측정하는 다른 방법으로는, 플러렌 다량체가 플러렌 단량체보다 분자량이 더 크고, 그 크기 역시 더 크므로 이를 확인하는 실험을 통해 플러렌 다량체의 생성여부를 확인할 수 있으며, 분자량의 크기를 측정하는 방법으로는 HPLC를 이용한 분석이 주로 사용된다.

<34> 상기 HPLC 측정에 사용되는 HPLC 시스템(JASCO사 제품)은, $1\mu\text{l}/\text{min} \sim 20.0\text{ ml}/\text{min}$ 의 범위의 속도 조절이 가능한 펌프(PU-2086), 190nm ~ 900nm 영역의 측정이 가능한 검출기(UV-2075), In-line degasser(DG-2080), 그리고 10~15도 범위에서 0.1도 단위로 조절이 가능한 컬럼오븐(CO-2065)으로 구성되어 있다. 여기에서 컬럼은 분자량이 큰 물질이 먼저 나오도록 JAIGEL-H 시리즈(JAI Co.,Ltd) 중 JAIGEL-1H(1H-F)와 JAIGEL-3H(3H-F)를 사용하였다. 실험에서는 펌프의 속도를 $3\text{ml}/\text{min}$ 로 사용하였으며 검출기에서 측정된 데이터는 A/D converter(JASCO Co. LC-NetII box)를 이용하여 PC에 실시간으로 기록하였다. 이때의 컨트롤 프로그램은 SmartChrom(KYA TECH Corporation)을 사용하였다.

<35> 플러렌 단량체를 GPC용 톨루엔에 용해시켜 $3\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 샘플을 이동하며 측정한 결과 플러렌은 도5와 같이 60min에서 관측이 되었다.

<36> 도6은 2.5×10^{-6} M 농도로 톨루엔에 녹인 플러렌 용액에 UV를 이용한 광중합 반응 과정을 거쳐 플러렌 다량체를 제조한 용액의 HPLC 측정 결과를 나타낸 것으로, 도5와 비교하여 볼 때 60min에서 나타나는 피크는 UV에 광중합 반응을 하지 않은 플러렌 단량체임을 알 수 있고, 상기 사용된 컬럼의 특성상 분자량이 큰 물질이 먼저 측정됨을 고려해 볼 때, 52min과 그에 이전에 나타나는 피크값들은 플러렌 단량체 보다 분자량이 큰 플러렌 다량체임을 알 수 있다.

<37> 상술한 바와 같이 본 발명에 따라 마이크로 분무법에 의해 제조된 플러렌 회합체에 일정한 시간 동안 UV 레이저를 조사하여 광중합 반응을 유도함으로써 플러렌 다량체를 제조할 수 있다. 이때 생성된 플러렌 다량체는 가시광 전역에 걸쳐 백색발광 특성을 보이고, 이는 CSC 구조를 갖는 플러렌 회합체의 내부에, 광중합 반응에 의한 고유결합의 3차원 네트워크가 형성되어서 나타나는 특성이다.

<38>

<39> 이상과 같이 본 발명을 도면에 도시한 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 발명을 설명하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 발명의 상세한 설명으로부터 다양한 변형 또는 균등한 실시예가 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 권리범위는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 결정되어야 한다.

발명의 효과

<40> 본 발명은 플러렌 단량체가 용해된 용액을 마이크로미터 크기의 용액 방울로 형성하고, 그 용액방울을 진공중에서 증발시켜 플러렌 회합체를 형성한 후 UV 레이저를 조사하여 광중합 반응에 의해 대량의 백색발광 특성을 갖는 플러렌 다량체를 얻을 수 있다.

<41> 또한, 상기 마이크로 분무법으로 제조된 플러렌 회합체에 UV를 조사하는 것만으로 플러렌 다량체의 생성이 가능하므로 대량의 플러렌 다량체를 용이하게 제조할 수 있다.

<42> 또한, 종래의 벌크 재료를 이용한 광, 압력, 도핑된 금속을 이용하여 제조된 플러렌 다량체에서는 얻을 수 없었던 3차원 구조의 플러렌 다량체를 나노미터 영역에서 생성하여 백색발광을 요하는 다양한 디스플레이 소자에 응용할 수 있다.

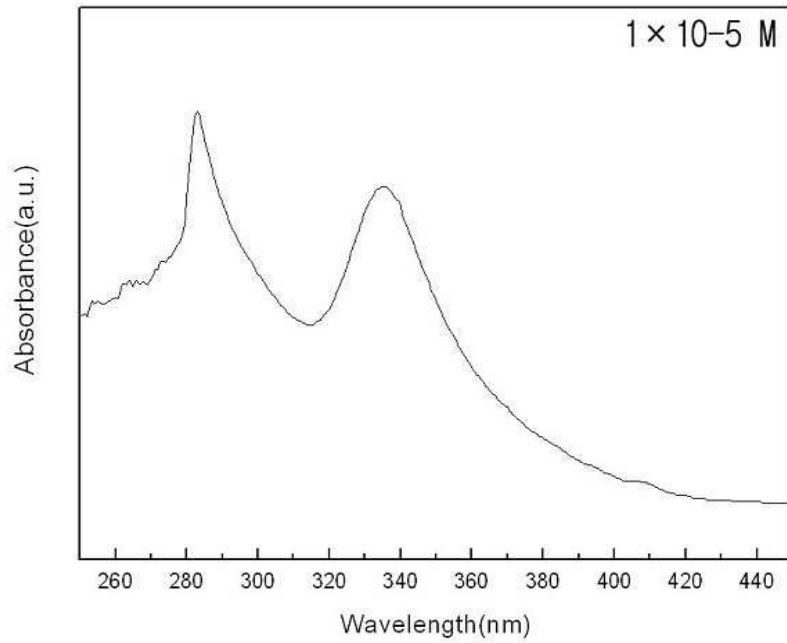
도면의 간단한 설명

<1> 도1 내지 도4는 본 발명에 따른 플러렌 단량체 용액을 농도별로 마이크로 분무법과 광중합 반응을 실시한 플러렌 용액의 UV 흡수 스펙트럼을 측정한 것을 나타낸 그래프.

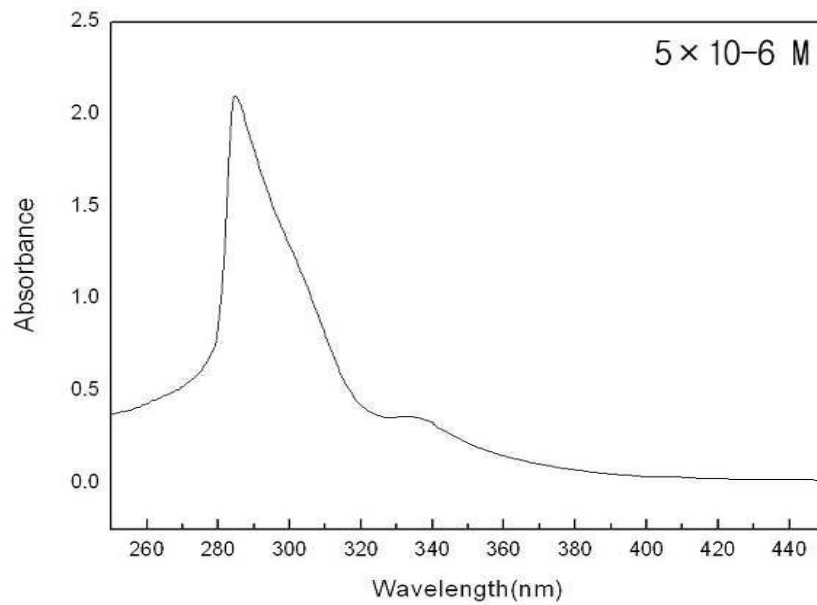
- <2> 도5는 플러렌 단량체의 HPLC 측정 결과를 나타낸 그래프,
 <3> 도6은 본 발명에 따른 플러렌 단량체 용액을 마이크로 분무법과 광중합반응을 실시한 플러렌 용액의 HPLC를 측정한 결과를 나타낸 그래프.

도면

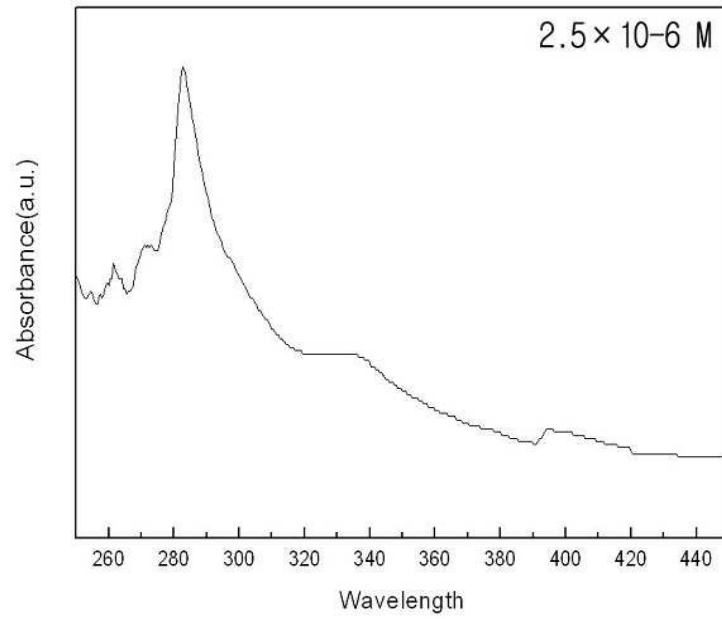
도면1



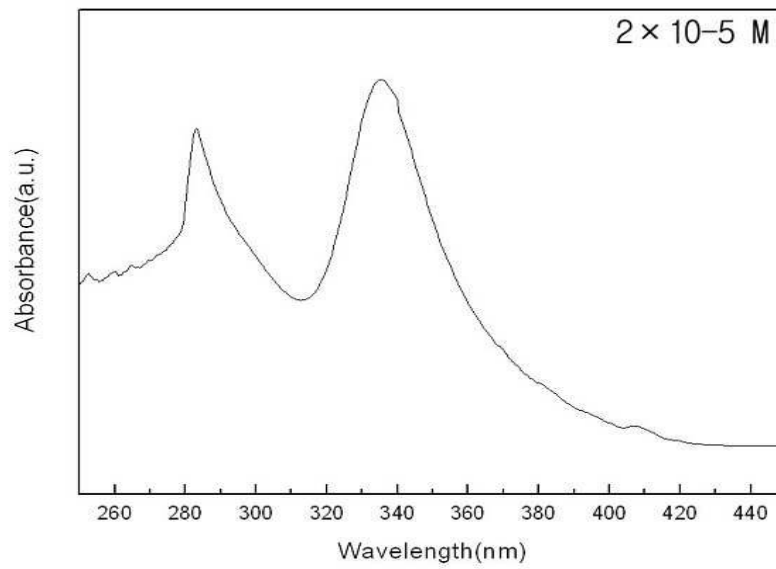
도면2



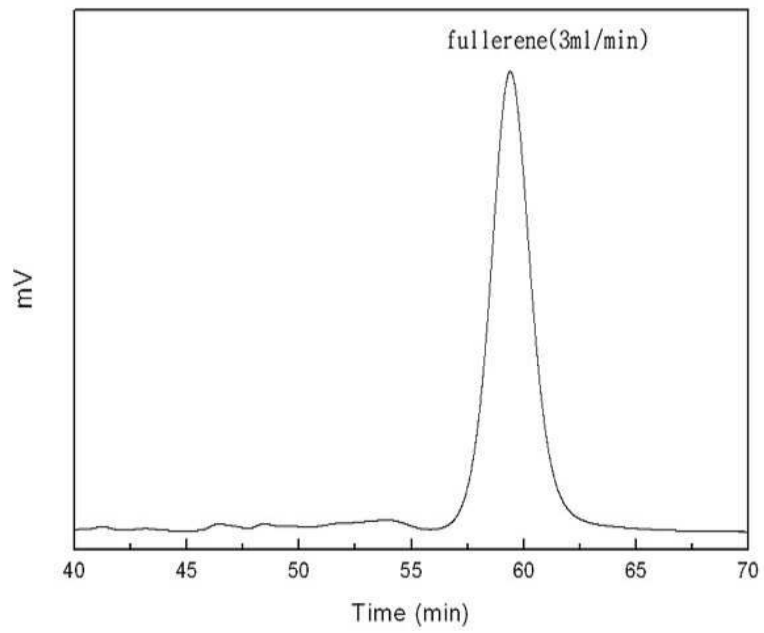
도면3



도면4



도면5



도면6

