(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0094101
(43) 공개일자 2010년08월26일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0013372
(22) 출원일자 2009년02월18일
심사청구일자 2009년02월18일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
주진수
서울시 중랑구 묵동 신내 두산아파트 525동 402호
박성규
서울시 영등포구 영등포동 영등포푸르지오 108동 2302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인무한

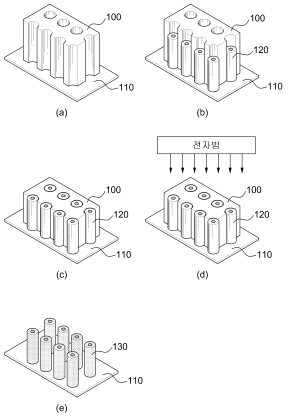
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 나노구조체, 그 제조 방법 및 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법

(57) 요 약

나노구조체, 그 제조 방법, 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법, 및 나노구조체를 제조하기 위한 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시킬 수 있는 방법이 개시된다. 나노구조체 제조 방법은 일면에 전극이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트를 준비하는 단계; 나노다공성 템플레이트의 기공 내부에 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입하여 π-공액 발광 고분자 구조체를 형성하는 단계; π-공액 발광 고분자 구조체에 미리 제어된 전자빔을 조사하는 단계; 및 나노다공성 템플레이트를 제거하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
홍영기
서울시 성북구 종암2동 104-1 SK아파트 106동 2708호

박동혁
서울시 성북구 안암동2가 138번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	M20802000221-08B0200-22110
부처명	한국과학재단
연구사업명	원자력연구개발사업-〉원자력연구기반확충사업-〉대형연구시설공동이용활성화지원분야 (전자빔)
연구과제명	유기 단분자 나노선 및 나노소자에 대한 전자빔 주입 효과 연구
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2008년 04월 01일 ~ 2009년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

일면에 전극이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트를 준비하는 단계;

상기 나노다공성 템플레이트의 기공 내부에 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입하여 π-공액 발광 고분자 구조체를 형성하는 단계;

상기 π-공액 발광 고분자 구조체에 미리 제어된 전자빔을 조사하는 단계; 및

상기 나노다공성 템플레이트를 제거하는 단계

를 포함하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전자빔을 조사하기 전에 상기 나노다공성 템플레이트의 일부를 미리 제거하는 단계

를 더 포함하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극은 금, 은, 백금, 구리, 니켈, 스테인레스 스틸 및 산화인듐주석(ITO)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노다공성 템플레이트는 양극산화 알루미늄 또는 폴리카보네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 π-공액 발광 고분자 구조체는 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리티오펜비닐렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐아세틸렌) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 π-공액 발광 고분자 구조체는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트($TBAPF_6$), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트($BMIMPF_6$), p-도데실벤젠설폰산(DBSA), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TBABF_4$) 및 테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트($TBACF_3SO_3$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 도펀트에 의해 도핑된 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 π-공액 발광 고분자 구조체는 전기화학 중합법, 화학적 중합법 및 자기조립법으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방법으로 합성되는 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전자빔은 초점이 맺히지 않은 전자빔인 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전자빔의 에너지는 100 keV 내지 3 MeV이고, 상기 전자빔의 선량은 1.0×10^{13} electrons/㎠ 내지 1.0×10^{17} electrons/㎠인 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 나노구조체는 나노튜브, 나노선 및 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 구조체인 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조 방법.

청구항 11

일면에 전극이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트를 준비하는 단계;

상기 나노다공성 템플레이트의 기공 내부에 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입하여 π-공액 발광 고분자 구조체를 형성하는 단계;

상기 π-공액 발광 고분자 구조체에 전자빔을 조사하는 단계;

상기 나노다공성 템플레이트를 제거하여 상기 전자빔의 조사에 의해 상기 π-공액 발광 고분자 구조체가 개질됨으로써 형성된 나노구조체를 수득하는 단계;

상기 나노구조체의 물리적 특성을 측정하는 단계; 및

상기 전자빔의 조사 조건 및 상기 나노구조체의 물리적 특성의 상관 관계를 분석하는 단계

를 포함하는 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 나노구조체의 물리적 특성을 측정하는 단계시, 상기 나노구조체의 이미지 사진 측정, 라만 스펙트럼 측정, 자외선-가시광 흡수 스펙트럼 측정 및 광발광 스펙트럼 측정으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 측정을 수행하는 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전자빔의 조사 조건은 상기 전자빔의 에너지, 선량 및 조사 시간을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법.

청구항 14

π-공액 발광 고분자 구조체에 전자빔을 조사함으로써 상기 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시키는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 전자빔의 조사 조건을 변화시킴으로써 상기 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시키는 방법.

청구항 16

π-공액 발광 고분자를 포함하는 나노구조체로서, 제1항의 방법에 따라 제조되고, 상기 π-공액 발광 고분자의 주사슬의 구조가 막대구조 및 코일구조가 혼합된 구조, 또는 막대구조인 것을 특징으로 하는 나노구조체.

청구항 17

제16항에 있어서,

광발광 세기의 전압 평균값이 15 내지 1000 mV인 것을 특징으로 하는 나노구조체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노구조체, 그 제조 방법, 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법 및 상기 나노구조체를 제조하기 위한 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] π-공액 구조를 갖는 유기 고분자는 그 구조적, 전기적, 광학적 특성 등에 대한 기존의 연구를 통해서 전기적 특성 및 광반응성이 우수한 것으로 알려져 있다. 이 때문에, 상기 유기 고분자는 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode: OLED), 유기 전계효과 트랜지스터(Organic Field-Effect Transistor: OFET), 유기 태양전지(Organic Solar Cell: OSC) 등과 같은 유기 광전자 소자의 활성층(Active Layer)이나 기존의 금속을 대체할 수 있는 전극 물질로 사용되고 있다. 또한, 최근에는 실리콘에 기반한 나노기술의 발전에 따라, π-공액 구조를 갖는 유기 물질을 이용하여 제조된 나노선, 나노튜브 또는 나노입자 등과 같은 나노구조체는 유기 광전자 소자 제조에 활발히 응용되고 있다.

[0003] π-공액 구조를 갖는 유기 물질을 유기 광전자 소자에 보다 효과적으로 적용하기 위해서는 그 광학적, 전기적 특성 등을 조절할 수 있어야 한다. 이와 같은 물리적 특성은 유기 물질의 구조나 도핑 상태 등에 따라 달라질 수 있다. π-공액 구조를 갖는 유기 단분자, 고분자 및 이와 같은 물질로 제작된 나노 구조체의 특성을 변화시키는 기존 방법으로는 습식 공정(Wet-Process)으로 이루어진 화학적 방법이 있다. 그런데, 상기 화학적 방법은 복잡한 과정으로 이루어지고, 아울러 용액 사용에 따른 시료 및 주변 환경의 오염을 유발할 수 있다. 또한, 상기 화학적 방법의 일종인 싸이클릭 볼타미터(Cyclic Voltammetry: CV)를 이용한 전기화학적 방법은 대면적 처리가 어렵다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 본 발명의 일 측면은 물리적 특성 변화를 위한 습식 공정에서 발생할 수 있는 문제점을 해결할 수 있는 나노구조체의 제조 방법 및 그에 의해 제조된 나노구조체를 제공한다.

[0005] 본 발명의 일 측면은 나노구조체의 물리적 특성을 정량적으로 제어할 수 있는 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법을 제공한다.

[0006] 본 발명의 일 측면은 물리적 특성 변화를 위한 습식 공정에서 발생할 수 있는 문제점 없이 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시킬 수 있는 방법을 제공한다.

과제 해결수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체 제조 방법은 일면에 전극이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트를 준비하는 단계; 상기 나노다공성 템플레이트의 기공 내부에 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입하여 π-공액 발광 고분자 구조체를 형성하는 단계; 상기 π-공액 발광 고분자 구조체에 미리 제어된 전자빔을 조사하는 단계; 및 상기 나노다공성 템플레이트를 제거하는 단계를 포함한다.

[0008] 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법은 일면에 전극이 형성되어 있는 나노다

공성 템플레이트를 준비하는 단계; 상기 나노다공성 템플레이트의 기공 내부에 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입하여 π-공액 발광 고분자 구조체를 형성하는 단계; 상기 π-공액 발광 고분자 구조체에 전자빔을 조사하는 단계; 상기 나노다공성 템플레이트를 제거하여 상기 전자빔의 조사에 의해 상기 π-공액 발광 고분자 구조체가 개질됨으로써 형성된 나노구조체를 수득하는 단계; 상기 나노구조체의 물리적 특성을 측정하는 단계; 및 상기 전자빔의 조사 조건 및 상기 나노구조체의 물리적 특성의 상관 관계를 분석하는 단계를 포함한다.

[0009] 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시키는 방법은 π-공액 발광 고분자 구조체에 전자빔을 조사에 의해 이루어진다.

[0010] 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체는 π-공액 발광 고분자를 포함하는 나노구조체로서, 상술한 방법에 따라 제조되고, 상기 π-공액 발광 고분자의 주사슬의 구조가 막대구조 및 코일구조가 혼합된 구조, 또는 막대구조이다.

효 과

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 전자빔의 조사를 통해 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시킬 수 있으므로, π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성 변화를 위한 기존의 습식 공정에서 발생할 수 있는 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 전자빔의 조사 조건 및 나노구조체의 물리적 특성의 상관 관계를 분석한 후, 그 분석 결과를 나노구조체 제조에 반영함으로써, π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 원하는 바대로 변화시킬 수 있으며, 아울러 나노구조체의 물리적 특성을 정량적으로 제어할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 측면에 따라 제조되는 나노구조체는 π-공액 발광 고분자를 이용하는 유기 광전자 소자 또는 광을 이용한 바이오 센서 등의 유기 나노 광전자 소자의 소재로 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체, 그 제조 방법, 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법, 및 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화시키는 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명에 있어서, "π-공액 발광 고분자 구조체"는 π-공액 구조를 갖는 발광 고분자를 포함하는 나노 크기의 구조체로서, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성을 변화 또는 개질시키기 위한 건식 공정, 예를 들어, 전자빔 조사전의 구조체를 말한다. 상기 π-공액 발광 고분자 구조체는, 예를 들어, 나노튜브, 나노선, 나노입자, 나노박막 등의 형태를 가질 수 있으나, 본 발명이 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0014] 본 발명에 있어서, "나노구조체"는 상기 건식 공정에 의해 상기 π-공액 발광 고분자 구조체의 물리적 특성이 변화 또는 개질되어 형성된 결과물로서, 나노 크기의 구조체를 말한다. 상기 나노구조체는, 예를 들어, 나노튜브, 나노선, 나노입자, 나노박막 등의 형태를 가질 수 있으나, 본 발명이 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0015] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체 제조 공정을 개략적으로 설명하기 위한 공정 단면도이다. 여기서, 도 1에서는 나노구조체로서 나노튜브를 도시하고 있다. 그러나, 도 1은 본 발명의 나노구조체 제조 공정을 설명하기 위한 예시적인 도면으로서, 본 발명은 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0016] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체의 제조 방법은 일면에 전극(110)이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트(100)를 준비하는 단계, 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 기공 내부에 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입하여 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 형성하는 단계, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)에 미리 제어된 전자빔을 조사하는 단계, 및 상기 나노다공성 템플레이트(100)를 제거하는 단계를 포함한다. 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체의 제조 방법은 상기 전자빔을 조사하기 전에 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 일부를 미리 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이하에서는, 각 단계별로 구체적으로 설명하기로 한다.

[0017] 먼저, 도 1의 (a)를 참조하면, 나노구조체(130)를 형성하기 위한 매체로서 사용되는 나노다공성 템플레이트(100)를 준비한다. 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 재료로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 양극산화 알루미늄(Anodized Aluminium Oxide: AAO) 또는 폴리카보네이트 등을 사용할 수 있다. 그 중에서, 상기 양극산화 알루미늄으로 이루어진 나노다공성 템플레이트(100)는, 예를 들어, 25℃ 및 0.2M의 인산전해질 하에서 100 ㎂/㎠의 전류를 가하는 알루미늄 양극산화법을 통해 형성될 수 있다.

[0018] 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 기공 크기를 조절하면, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120) 및 상기 나

노구조체(130)의 직경을 조절할 수 있다. 이때, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120) 및 상기 나노구조체(130)의 직경이 작을수록, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120) 및 상기 나노구조체(130)의 전기 전도도가 향상된다. 따라서, 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 기공 크기 조절을 통해 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120) 및 상기 나노구조체(130) 각각의 전기 전도도를 원하는 바대로 조절할 수 있다.

[0019] 상기 나노다공성 템플레이트(100)로서 일면에 전극(110)이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트(100)를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이에 국한되지 않으며, 필요에 따라 일면에 전극(110)이 형성되어 있지 않은 나노다공성 템플레이트(100)를 사용하여도 무방하다.

[0020] 상기 전극(110)은, 예를 들어, 후술하는 전기화학 중합법으로 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 형성할 때, 작업 전극(Working Electrode)으로 사용될 수 있다. 상기 전극(110)의 재료로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 도전성이 우수한 금, 은, 백금, 구리, 니켈, 스테인레스 스틸, 산화인듐주석(ITO) 등을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 상기 전극(110)은 물리적 기상 증착(Physical Vapor Deposition: PVD)법, 화학적 기상 증착(Chemical Vapor Deposition: CVD)법, 열증발증착(thermal evaporation)법 및 스퍼터링(sputtering)법 중에서 어느 하나의 방법을 이용하여 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 일면에 형성될 수 있으나, 이에 의해 본 발명이 한정되거나 제한되지 않는다.

[0021] 일면에 전극(110)이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트(100)를 준비한 후에는, 도 1의 (b)에 도시된 바와 같이, 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 기공 내부에서 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 성장시킨다.

[0022] 이를 위해, 먼저, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 형성하기 위한 원료로서 사용되는 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 준비할 수 있다. 상기 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 구성하는 성분은 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 성장시키기 위한 구체적인 방법에 따라 다를 수 있다. 일 예로, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 전기화학 중합법 또는 화학적 중합법으로 중합하고자 하는 경우에는, 상기 π-공액 발광 고분자 원료 조성물은 유기용매, 단량체 및 도펀트를 포함할 수 있다.

[0023] 중합매체인 상기 유기용매로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올 등과 같은 알콜계 용매; 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 테트라클로로메탄, 디클로로에탄, 트리클로로에탄 등과 같은 염화탄화수소계 용매; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등과 같은 아미드계 용매; 아세토니트릴, 벤조니트릴 등과 같은 니트릴계 용매; 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 아세톤, 부탄온 등과 같은 케톤계 용매; 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트 등과 같은 에스테르계 용매 등을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서, 유기용매의 사용량에 따라 π-공액 발광 고분자의 발광 특성 등을 조절할 수 있는 니트릴계 용매, 케톤계 용매를 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0024] 상기 단량체는 중합하기 위한 π-공액 발광 고분자 종류에 따라 달라진다. 즉, 상기 단량체로는 상기 π-공액 발광 고분자를 중합할 수 있는 것이면 되므로 특별히 한정되지 않으며, 기존에 공지된 것을 사용할 수 있다. 상기 π-공액 발광 고분자 중합시 1종의 단량체를 사용할 수 있으나, 필요에 따라 2종 이상의 단량체를 혼합 및 중합시킴으로써 π-공액 발광 고분자를 공중합체 또는 3원공중합체로 제조할 수도 있다. 여기서, 상기 π-공액 발광 고분자는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리티오펜비닐렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐아세틸렌) 및 이들의 유도체 중에서 적어도 1종의 고분자일 수 있다.

[0025] 상기 도펀트는 중합 후 상기 π-공액 발광 고분자의 주사슬 사이에 위치하면서 상기 π-공액 발광 고분자를 산화 또는 환원시키고, 아울러 폴라론(Polaron)이나 바이폴라론(Bipolaron) 등과 같은 전하운반자를 형성시킬 수 있다. 따라서, π-공액 발광 고분자는 상기 도펀트에 의해 도핑된 상태가 될 수 있다. 상기 도핑된 π-공액 발광 고분자에서는 π-π^* 밴드갭(Band-Gap) 중간에 폴라론 또는 바이폴라론에 의한 새로운 에너지 흡수 밴드가 형성이 되며, π-π^* 밴드갭의 크기가 증가할 수 있다. 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120) 및 상기 나노구조체(130)의 전기적 특성(예를 들어, 절연체, 반도체, 도체 등)을 상기 도펀트의 도핑 및 추후의 디도핑을 통해 조절할 수 있다.

[0026] 상기 도펀트로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트($TBAPF_6$), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트($BMIMPF_6$), p-도데실벤젠설폰산(DBSA), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TBABF_4$), 테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트($TBACF_3SO_3$) 등을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0027] 상기 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 준비한 후에는, 예를 들어, 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 기공 내부에 상기 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입한 후, 전기화학 중합법으로 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 형성한다. 상기 전기화학 중합법은 도펀트를 매개로 하여 단량체들의 화학 결합을 촉진시키고, 상기 단량체를 구성하는 탄소 사이의 단일 결합과 이중 결합이 반복되는 π-공액 구조의 주사슬(Main Chain)을 형성시킬 수 있으며, 그 결과 고분자화시킬 수 있다. 상기 전기화학 중합법으로는 작업 전극 및 대전 전극(Counter Electrode)간에 일정한 전류를 계속 공급함으로써 중합 반응을 진행하는 정전류법(Constant Current Electrolysis: CCE), 및 작업 전극 및 기준 전극(Reference Electrode)간의 전압 또는 작업 전극 및 대전 전극간의 전압을 일정하게 유지시킴으로써 중합 반응을 진행하는 정전압법(Constant Potential Electrolysis: CPE) 중에서 어느 방법을 사용하여도 무방하다.

[0028] 한편, 상기 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 제조하는 과정에서의 π-공액 발광 고분자 원료 조성물의 상태(예를 들어, 온도, 압력, 단량체 및 단량체에 따른 도펀트의 종류와 몰비율 등) 등은 π-공액 발광 고분자 구조체(120)의 생성에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 상기 π-공액 발광 고분자 원료 조성물의 상태 및 전기화학 중합 조건의 변화에 따라 다양한 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 합성할 수 있다. 일 예로, 전기화학 중합시 일정 전압에서 중합시간이 짧은 경우에는 나노튜브가 생성될 수 있는 반면, 중합시간이 긴 경우에는 나노선이 생성될 수 있다.

[0029] 이상에서는, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 형성하기 위한 방법으로서 전기화학 중합법을 예로 들어 설명하였지만, 본 발명은 이에 국한되지 않는다. 일 예로, 상기한 전기화학 중합법, 화학적 중합법 및 자기조립법 등 중에서 적어도 어느 하나의 방법으로 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 형성할 수 있다.

[0030] 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)를 형성한 후에는, 도 1의 (c)에 도시된 바와 같이, 필요에 따라 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 일부를 미리 제거할 수 있다. 예를 들어, π-공액 발광 고분자 구조체(120)가 채워지지 않은 나노다공성 템플레이트(100) 상부의 일부를 제거함으로써 후술되는 전자빔의 조사가 원활히 이루어지도록 할 수 있다. 상기 나노다공성 템플레이트(100)의 일부를 미리 제거하기 위해, 예를 들어, 양극산화 알루미늄으로 이루어진 나노다공성 템플레이트(100), 즉, 양극산화 알루미늄 템플레이트를 불산(HF) 수용액 또는 수산화나트륨(NaOH) 수용액에 침지킬 수 있다. 또는, 상기 불산 수용액 또는 수산화나트륨 수용액을 상기 양극산화 알루미늄 템플레이트의 표면에 점적(drop)하는 방법을 이용할 수 있다.

[0031] 다음으로, 도 1의 (d)에 도시된 바와 같이, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)에 미리 제어된 전자빔을 조사한다. 여기서, "미리 제어된"이란 표현은 상기 전자빔의 조사 조건 및 상기 나노구조체의 물리적 특성의 상관 관계 분석 결과가 반영된 것을 의미한다. 즉, 상기 미리 제어된 전자빔은, 상기 전자빔의 조사 조건을 달리하여 많은 나노구조체를 제조한 후, 각각의 나노구조체의 물리적 특성을 측정한 다음, 상기 전자빔의 조사 조건 및 상기 나노구조체의 물리적 특성의 상관 관계를 분석한 후, 그 분석 결과가 반영된 전자빔이다.

[0032] 이와 같이, 상기 분석 결과가 나노구조체 제조에 반영됨으로써 π-공액 발광 고분자 구조체(120)의 물리적 특성을 원하는 바대로 변화 또는 개질시킬 수 있으며, 아울러 나노구조체의 물리적 특성을 정량적으로 제어할 수 있다. 또한, 전자빔 조사와 같은 건식 공정으로 π-공액 발광 고분자 구조체(120)의 물리적 특성을 변화 또는 개질시키기 때문에, 기존의 습식 공정에서 발생할 수 있는 문제점을 해결할 수 있다.

[0033] 상기 전자빔으로 초점이 맺히지 않은(unfocused) 전자빔을 사용할 경우, 상기 전자빔을 복수의 π-공액 발광 고분자 구조체(120)에 동시에 조사할 수 있으므로, 상기 나노구조체의 제조 시간 등을 단축할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이에 국한되지 않으며, 상기 전자빔으로 초점이 맺힌 전자빔을 사용할 수도 있다. 이 경우, 특정 π-공액 발광 고분자 구조체(120) 전부 또는 일부에 전자빔을 조사할 수 있으므로, 상기 특정 π-공액 발광 고분자 구조체(120) 전부 또는 일부의 물리적 특성을 국부적으로 변화 또는 개질할 수 있다. 또한, 필요에 따라 상기 전자빔으로 초점이 맺히지 않은(unfocused) 전자빔 및 초점이 맺힌 전자빔을 조합하여 사용할 수도 있을 것이다.

[0034] 상기 전자빔의 에너지 및 선량(dosage) 등과 같은 전자빔의 조사 조건은 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)의 물리적 특성을 얼마나 변화시킬 것인지에 따라 달라진다. 예를 들어, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)의 물리적 특성을 조금 변화시키고자 하는 경우, 상기 전자빔의 에너지 및 선량은 각각 작을 수 있는 반면, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체(120)의 물리적 특성을 많이 변화시키고자 하는 경우, 상기 전자빔의 에너지 및 선량은 각각 클 수 있다. 이 때문에, 상기 전자빔의 에너지 및 선량의 크기에 의해 본 발명이 한정되지 않으나, 예를 들어, 상기 전자빔의 에너지는 100 keV 내지 3 MeV이고, 상기 전자빔의 선량은 1.0×10^{13}

electrons/㎠ 내지 1.0×10^{17} electrons/㎠일 수 있다.

[0035] 상기 전자빔을 조사한 후에는, 도 1의 (e)에 도시된 바와 같이, 상기 나노다공성 템플레이트를 제거한다. 이때의 제거 과정은 상기한 나노다공성 템플레이트의 일부의 제거 과정과 동일 또는 유사하므로 그 상세한 설명은 생략한다. 상기 나노다공성 템플레이트를 제거한 후에는, 예를 들어, 증류수 등을 이용하여 나노구조체(130)에 남아있는 잔여물을 제거한 다음, 상기 잔여물이 제거된 나노구조체(130)를 진공 오븐에서 건조하여 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체(130)를 수득할 수 있다. 한편, 상기 나노구조체(130)를 나노다공성 템플레이트와 함께 이용할 경우에는, 상기 전자빔 조사후에 수행되는 상기 나노다공성 템플레이트의 제거 과정은 생략될 수 있다.

[0036] 상기한 바에 따라 제조되는 π-공액 발광 고분자를 포함하는 나노구조체는 상기 π-공액 발광 고분자의 주사슬의 구조가 막대구조 및 코일구조가 혼합된 구조, 또는 막대구조이다. 상기 나노구조체의 광발광(Photoluminescence: PL) 세기의 전압 평균값이 15 내지 1000 mV일 수 있으나, 이는 전자빔의 조사 조건에 따라 달라지므로, 본 발명은 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0037] 이하에서는, 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법에 대해 상세하게 설명하기로 한다.

[0038] 나노구조체 제조용 전자빔의 제어 방법은 일면에 전극이 형성되어 있는 나노다공성 템플레이트를 준비하는 단계, 상기 나노다공성 템플레이트의 기공 내부에 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 주입하여 π-공액 발광 고분자 구조체를 형성하는 단계, 상기 π-공액 발광 고분자 구조체에 전자빔을 조사하는 단계, 상기 나노다공성 템플레이트를 제거하여 상기 전자빔의 조사에 의해 상기 π-공액 발광 고분자 구조체가 개질됨으로써 형성된 나노구조체를 수득하는 단계, 상기 나노구조체의 물리적 특성을 측정하는 단계, 및 상기 전자빔의 조사 조건 및 상기 나노구조체의 물리적 특성의 상관 관계를 분석하는 단계를 포함한다. 상기 분석 결과는, 상술한 바와 같이, 나노구조체 제조에 반영될 수 있다. 여기서, 상기 나노구조체를 수득하는 단계까지는 전술한 나노구조체의 제조 방법에서 설명한 바와 동일하므로, 이하에서는 중복되는 설명은 생략한다.

[0039] 상기 나노구조체의 물리적 특성을 측정하기 위해 공지의 모든 측정 방법들이 이용될 수 있다. 예를 들어, 상기 나노구조체의 이미지 사진 측정, 라만(Raman) 스펙트럼 측정, 자외선-가시광(Ultraviolet-Visible: UV/Vis) 흡수 스펙트럼 측정, 광발광 스펙트럼 측정 등을 수행할 수 있다.

[0040] 상기 전자빔의 조사 조건은 전자빔 조사 장치를 이용하여 전자빔을 조사할 시 변화시킬 수 있는 모든 변수들을 말하는 것으로서, 예를 들어, 상기 전자빔의 에너지, 선량 및 조사 시간을 포함할 수 있다.

[0041] 한편, 본 발명은 나노 크기의 구조체 뿐만 아니라 벌크(bulk) 상태의 모든 구조체의 물리적 특성 변화를 이루고자 하는 경우에도 적용될 수 있다.

[0042] 이하, 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0043] [실시예]

[0044] <u>1. 폴리(3-메틸티오펜)(P3MT) 나노튜브 제조</u>

[0045] <u>실시예 1 내지 6</u>

[0046] Whatman에서 구입한 양극산화 알루미늄 템플레이트(지름: 47 ㎜, Pore Size: 0.2㎛)를 준비하였다. 이어, 상기 양극산화 알루미늄 템플레이트의 일면에 전극으로 사용될 금을 증착한 후, 상기 증착된 금을 스테인레스 스틸에 부착하여 P3MT 나노튜브 중합을 위한 배경 물질로 사용하였다.

[0047] 이어, 유기용매, 단량체, 도펀트를 혼합하고 30분 이상 자석 교반하여 균질한 π-공액 발광 고분자 원료 조성물을 준비하였다. 이때, 상기 유기용매로는 아세토니트릴을, 상기 단량체로는 티오펜 유도체인 3-메틸티오펜(3-methylthiophene: 3-MT)을, 도펀트로는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트를 사용하였다. 이어, 상기 양극산화 알루미늄 템플레이트 기공 내부에 상기 π-공액 발광 고분자 원료 조성물 주입한 후, 전기화학 중합법으로 P3MT 나노튜브를 형성하였다.

[0048] 이어, 상기 양극산화 알루미늄 템플레이트의 표면에 불산 수용액을 점적하여 상기 양극산화 알루미늄 템플레이트의 일부를 제거한 다음, 상기 P3MT 나노튜브에 초점이 맺히지 않은 전자빔을 상온 및 공기 중에서 조사하였다. 상기 초점이 맺히지 않은 전자빔은 한국원자력연구원의 선형 전자 가속기를 이용하여 발생하였다. 이때, 전압이 인가된 필라멘트에서 방출되는 열전자는 상전도 가속기를 통해서 원하는 에너지로 가속되었으며,

전자빔 전류값을 조절하여 원하는 선량을 얻었다. 실시예 1 내지 6에서의 전자빔의 에너지 및 선량을 하기 표 1에 나타내었다.

[0049] 이어, 남아 있는 양극산화 알루미늄 템플레이트를 불산 수용액에 침지하여 완전히 제거한 후, 상기 전자빔의 조사의 결과로서 형성되는 P3MT 나노튜브에 잔존하는 잔여물을 증류수로 세척한 후, 이를 진공오븐에서 건조한 다음, 실시예 1 내지 6 각각에 따른 P3MT 나노튜브를 개별 가닥으로 분리하여 얻었다.

표 1

[0050]

	에너지 (MeV)	선량 (electrons/㎠)
실시예 1	1	1.6×10^{13}
실시예 2	1	7.2×10^{14}
실시예 3	1	7.2×10^{15}
실시예 4	1	2.4×10^{16}
실시예 5	1	4.8×10^{16}
실시예 6	1	8.0×10^{16}

[0051] <u>비교예</u>

[0052] 전자빔을 조사하지 않았다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 비교예에 따른 P3MT 나노튜브를 제조하였다.

[0053] <u>2. P3MT 나노튜브의 물리적 특성 측정 및 분석</u>

[0054] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 P3MT 나노튜브의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM) 사진, P3MT 나노튜브 한 가닥에 대한 라만 스펙트럼, 자외선-가시광 흡수 스펙트럼, 광발광 이미지, 컬러 전하결합소자(Charge Coupled Device: CCD) 이미지, 광발광 스펙트럼을 측정하였다.

[0055] <u>주사전자현미경 사진 분석</u>

[0056] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브의 주사전자현미경 사진으로서, (a) 비교예, (b) 실시예 4에 따른 주사전자현미경 사진이다.

[0057] 도 2를 참조하면, 실시예 4 및 비교예에 따른 P3MT는 각각 길이 약 25 ㎛, 지름 약 200 nm인 나노튜브 형태로 성장되었음을 알 수 있었다.

[0058] <u>라만 스펙트럼을 통한 구조 및 도핑 상태 변화 분석</u>

[0059] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥에 대한 공초점 현미경(Laser Confocal Microscope: LCM) 라만 스펙트럼(λ_{ex} = 633 nm)으로서, (a) 비교예(■), 실시예 4(○), 실시예 5(▲), 실시예 6(▽)의 라만 스펙트럼이고, (b) 비교예(■), 실시예 6(○)의 라만 스펙트럼이다. 여기서, (a)는 1050 내지 1600 cm^{-1} 범위의 라만 스펙트럼이고, (b)는 450 내지 1050 cm^{-1} 범위의 라만 스펙트럼이다.

[0060] 상기 P3MT의 특성 라만 피크를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0061]

피크 위치 (cm^{-1})	라만 특성 진동 모드	표기
524	링 평면상 밴딩(Ring in-plane bending)	ν_7
711, 734	C_α-S-$C_{\alpha'}$ 링 변형(Ring deformation C_α-S-$C_{\alpha'}$)	ν_6

863	링 C-S 신축(Ring C-S stretching)	
979	링-CH_3 신축(Ring-CH_3 stretching)	
1125	반대칭 C_α-$C_{\alpha'}$ 신축(Anti-symmetric C_α-$C_{\alpha'}$ stretching)	
1183	C_β-H 밴딩(C_β-H bending)	v_5
1214	C_α-$C_{\alpha'}$ 신축(C_α-$C_{\alpha'}$ stretching)	v_4
1352	C_β-$C_{\beta'}$ 링 신축(C_β-$C_{\beta'}$ ring stretching)	v_3
1369	CH_3 평면상 변형(CH_3 in-plane deformation)	
1390	퀴논형(바이폴라론)(Quinoid(Bipolaron))	Q_2
1415	퀴논형(폴라론)(Quinoid(Polaron))	Q_1
1441	대칭 C_α=C_β 링 신축(Symmetric C_α=C_β ring stretching)	v_2
1508	반대칭 C_α=C_β 링 신축(Anti-symmetric C_α=C_β ring stretching)	v_1

[0062] 도 3 및 표 2를 참조하면, P3MT 라만 특성 피크의 확인 결과로부터 단량체인 3-MT가 고분자로 중합되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 전자빔 조사에 의한 P3MT 나노튜브의 구조적 변화는 1050 내지 1600 cm^{-1} 범위의 라만 스펙트럼에서 두드러지게 나타남을 알 수 있었다. 또한, 조사된 전자빔의 선량이 증가함에 따라 1214, 1352, 1369 cm^{-1}에 위치하는 라만 특성 피크는 감소하였다. 이를 통해, 조사된 전자빔과 P3MT 나노튜브의 C_α-S-$C_{\alpha'}$ 링 사이에 상호작용이 발생하여 고분자 주사슬이 구조적으로 변형되었음을 알 수 있었다. 한편, v_2 피크에 대한 Q_2(또는 Q_1) 피크의 크기 비(Q_2/v_2)는 P3MT의 도핑 상태에 관한 정량적인 정보를 제공한다. 도 3의 (a)에 삽입된 표에서 확인할 수 있는 것처럼, 전자빔 조사 전 Q_2/v_2 값은 0.865에서 전자빔 조사 후 0.042로 크게 감소하였다. 이를 통해, 조사된 전자빔과 음전하를 띠는 도펀트 이온 사이의 상호작용으로 전자빔 조사에 의해 P3MT 나노튜브가 도핑된 상태에서 디도핑된 상태로 변화하였음을 알 수 있었다.

[0063] 보다 정밀한 분석을 위해 P3MT 나노튜브 한 가닥의 LCM 라만 스펙트럼을 로렌치안(Lorentzian) 곡선으로 분해하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다. 또한, 분해된 피크의 위치, 크기, 반치폭(Full Width Half Maxima: FWHM)에 대한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0064]

피크 위치 (cm^{-1})	라만 특성 진동 모드	분해된 LCM 라만 피크 정보					
		위치(cm^{-1})		크기		반치폭	
		비교예	실시예 6	비교예	실시예 6	비교예	실시예 6
1390	퀴논형(바이폴라론)	1390.4	1392.0	476.3	39.6	38.2	26.9
1415	퀴논형(폴라론)	1414.6	1414.3	440.7	26.6	40.6	24.7
1441	대칭 C_α=C_β 링 신축	1441.2	1445.9	550.6	954.2	45.4	32.2

[0065] <u>자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 통한 도핑 상태의 변화 분석</u>

[0066] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브들이 클로로포름 용액에 분산된 자외선-가시광 흡수 스펙트럼으로서, 비교예(■), 실시예 1(○), 실시예 2(▲), 실시예 3(▽), 실시예 4(◆), 실시예 5(◁), 실시예 6(▶)의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼이다.

[0067] 도 5를 참조하면, 전자빔 조사 전 P3MT 나노튜브에 대한 π-π^* 천이 피크는 약 400 nm에서 약하게 관찰되었으며, 도핑에 의한 바이폴라론 흡수 피크는 약 800 nm에서 넓고 강하게 관찰되었다. 또한, 조사된 전자빔의 선량에 따라 바이폴라론 흡수 피크가 크게 감소하며, 아울러 전자빔의 선량이 4.8×10^{16} electrons/㎠까지 증가하면 바이폴라론 흡수 피크가 거의 사라짐을 알 수 있었다. 상기 결과를 통해, 전자빔 조사에 의해 P3MT 나노튜브가

도핑된 상태에서 디도핑된 상태로 변화하였음을 알 수 있었다. 또한, 전자빔의 선량이 4.8×10^{16} electrons/㎠에서 8.0×10^{16} electrons/㎠까지 증가하면 $\pi-\pi^*$ 천이 피크가 약 400 nm에서 약 550 nm로 이동함을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 전자빔 조사에 의해 P3MT 나노튜브의 광발광 색이 변화할 것임을 예측할 수 있었다.

[0068] 일반적으로, P3MT의 주사슬은 코일(Coil-like) 구조와 막대(Rod-like) 구조의 두 가지 나선 구조로 구분될 수 있다. 자외선-가시광 흡수 스펙트럼의 400 nm에 위치하는 $\pi-\pi^*$ 천이 피크는 P3MT의 주사슬이 비평면상(Less-planar)에 위치하고, π-공액 경로의 길이가 상대적으로 짧으며, Regio-Random한 특징을 갖는 코일 구조로 구성되어 있음을 의미한다. 이와 반대로, 자외선-가시광 흡수 스펙트럼의 550 nm에 위치하는 $\pi-\pi^*$ 천이 피크는 P3MT의 주사슬이 평면상(More-planar)에 위치하고, π-공액 경로의 길이가 상대적으로 길며, Regio-Regular한 특징을 갖는 막대 구조로 구성되어 있음을 의미한다. 따라서, 전자빔의 선량이 4.8×10^{16} electrons/㎠에서 8.0×10^{16} electrons/㎠까지 증가하면 막대 구조의 $\pi-\pi^*$ 천이 피크가 약 550 nm에서 관찰되며, 이와 같은 현상은 전기화학적으로 디도핑된 P3MT에서는 관찰되지 않는 현상이다. 즉, 전자빔 조사에 의해 코일 구조를 갖는 P3MT 나노튜브가 코일 구조와 막대 구조가 혼합된 형태로 변화하며, 이는 라만 실험 결과에서 분석한 P3MT의 구조 변화와 일치하는 내용이다.

[0069] <u>전자빔 조사에 의한 광발광 특성 변화 분석</u>

[0070] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥의 3차원 공초점 현미경 광발광 이미지로서, (a) 비교예 (b) 실시예 3, (c) 실시예 4, (d) 실시예 5, (e) 실시예 6의 광발광 이미지이다. 여기서, 도 6의 왼쪽에 표시되어 있는 눈금 막대(Scale Bar)는 전압의 단위로 측정된 광발광 세기이다.

[0071] 도 6을 참조하면, 1 MeV 에너지를 갖는 전자빔의 선량이 7.2×10^{15} electrons/㎠에서 8.0×10^{16} electrons/㎠으로 증가함에 따라 P3MT 나노튜브 한 가닥의 광발광 세기가 나노튜브에서 균일하게 증가함을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 전자빔에 의한 개질 효과가 P3MT 나노튜브 전체에 걸쳐 고르게 발생하였음을 알 수 있었다. 이는 전자빔 조사에 의한 구조 변화(코일 구조 → 막대 구조) 및 디도핑 효과와 일치하는 결과이다.

[0072] 조사된 전자빔의 각 선량에 대한 P3MT 나노튜브의 광발광 세기의 전압 평균값을 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0073]

전자빔 선량 (electrons/㎠)	비교예	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
PL 세기의 전압 평균값 (mV)	10 ± 2.8	22 ± 2.1	34 ± 2.5	127 ± 3.8	716 ± 4.6

[0074] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥의 컬러 전하결합소자 이미지로서, (a) 비교예, (b) 실시예 6의 컬러 전하결합소자 이미지이다.

[0075] 도 7을 참조하면, 전자빔이 조사되지 않은 P3MT 나노튜브의 광발광 색은 녹색이며, 밝기가 상대적으로 높지 않음을 알 수 있었다. 그러나, 전자빔 조사 후 P3MT 나노튜브의 광발광 색이 적색으로 변화하였으며, 밝기가 전자빔 조사 전과 비교하였을 때 매우 증가하였다. 상기 결과는 도 6의 결과와 일치하며, 자외선-가시광 흡수 스펙트럼 결과 분석에서 예측된 내용이다.

[0076] 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥의 공초점 현미경 광발광 스펙트럼으로서, (a) 비교예(■), (b) 실시예 3(○), 실시예 4(▲), 실시예 5(▽), 실시예(◆)의 공초점 현미경 광발광 스펙트럼이다.

[0077] 도 8을 참조하면, 광발광 스펙트럼의 크기를 정량적으로 비교하기 위해 전자빔이 조사되지 않은 P3MT의 최대 광발광 크기를 기준으로 전자빔이 조사된 P3MT의 최대 광발광 크기를 규격화(Normalization) 하였다(도 8 (a)의 삽입 그림 참고). 전자빔이 조사되지 않은 P3MT 나노튜브의 최대 광발광 피크는 550 nm에서 나타나며, 전자빔 선량이 8.0×10^{16} electrons/㎠으로 증가함에 따라 광발광 피크가 620 nm까지 이동하였다. 일반적인 발광 고분자

의 경우, 도핑에 의한 폴라론, 바이폴라론 등은 빛에 의해 형성된 액시톤(Exciton)이 붕괴하면서 진행되는 광발광 과정을 방해하여 발광 효율의 저하를 유발한다. 그러나, 본 발명의 실시예의 경우처럼 전자빔이 조사되면, 폴라론이나 바이폴라론의 농도가 감소하며, 도핑이 진행되면서 발광 효율이 감소하는 현상과는 반대로 발광 효율의 증가와 $\pi-\pi^*$ 밴드갭 감소에 따른 광발광 피크의 적색 천이 현상이 나타나게 되는 것이다. 이와 같은 광발광 피크의 적색 천이 현상은 고체 상태의 P3MT 나노튜브 뿐만 아니라 P3MT 나노튜브가 클로로포름과 같은 유기용매에 분산된 상태에서도 확인되었다. 상기 결과는 도 7의 결과와 일치한다. 또한, 전자빔의 선량이 증가함에 따라 광발광 피크의 크기가 증가하며, 8.0×10^{16} electrons/㎠의 선량에서는 최대 90 배까지 증가하였다.

[0078] 이상 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0079] 따라서, 이상에서 기술한 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이므로, 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 하며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 나노구조체 제조 공정을 개략적으로 설명하기 위한 공정 단면도이다.

[0081] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브의 주사전자현미경 사진으로서, (a) 비교예, (b) 실시예 4에 따른 주사전자현미경 사진이다.

[0082] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥에 대한 공초점 현미경 라만 스펙트럼(λ_{ex} = 633 nm)으로서, (a) 비교예(■), 실시예 4(○), 실시예 5(▲), 실시예 6(▽)의 라만 스펙트럼이고, (b) 비교예(■), 실시예 6(○)의 라만 스펙트럼이다.

[0083] 도 4는 로렌치안(Lorentzian) 곡선으로 분해된 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥의 공초점 현미경 라만 스펙트럼으로서, (a) 비교예, (b) 실시예 6(○)의 라만 스펙트럼이다.

[0084] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브들이 클로로포름 용액에 분산된 자외선-가시광 흡수 스펙트럼으로서, 비교예(■), 실시예 1(○), 실시예 2(▲), 실시예 3(▽), 실시예 4(◆), 실시예 5(◁), 실시예 6(▶)의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼이다.

[0085] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥의 3차원 공초점 현미경 광발광 이미지로서, (a) 비교예 (b) 실시예 3, (c) 실시예 4, (d) 실시예 5, (e) 실시예 6의 광발광 이미지이다.

[0086] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥의 컬러 전하결합소자 이미지로서, (a) 비교예, (b) 실시예 6의 컬러 전하결합소자 이미지이다.

[0087] 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 P3MT 나노튜브 한 가닥의 공초점 현미경 광발광 스펙트럼으로서, (a) 비교예(■), (b) 실시예 3(○), 실시예 4(▲), 실시예 5(▽), 실시예(◆)의 공초점 현미경 광발광 스펙트럼이다.

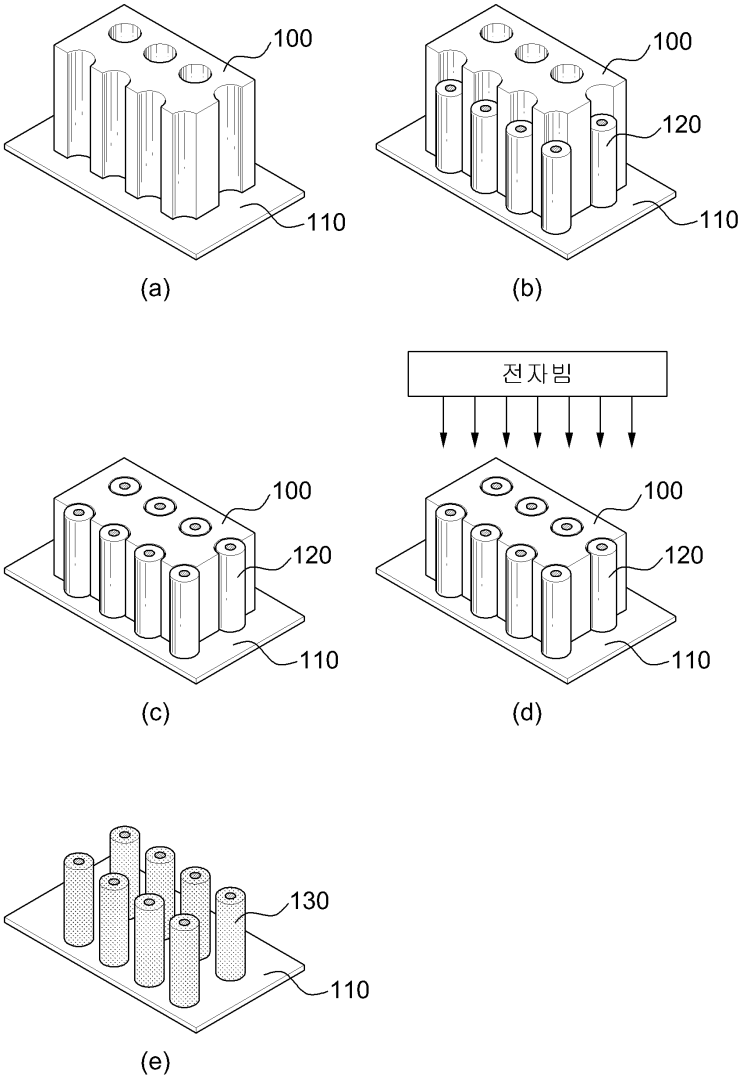
[0088] {도면의 주요부분에 대한 부호의 설명}

[0089] 100: 나노다공성 템플레이트 110: 전극

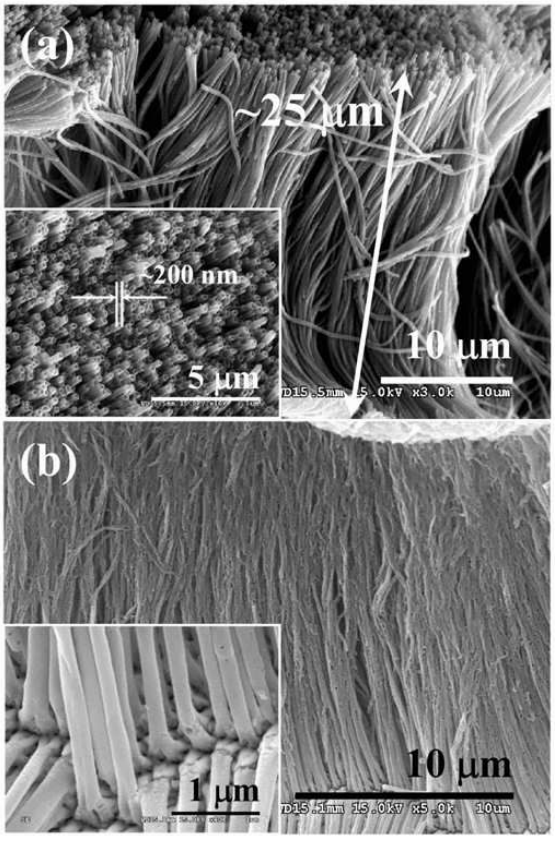
[0090] 120: π-공액 발광 고분자 구조체 130: 나노구조체

도면

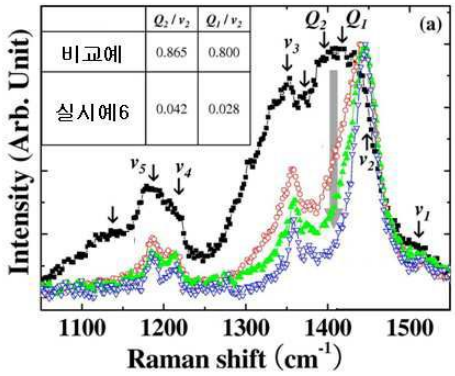
도면1



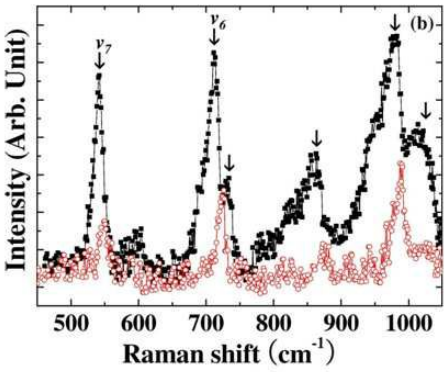
도면2



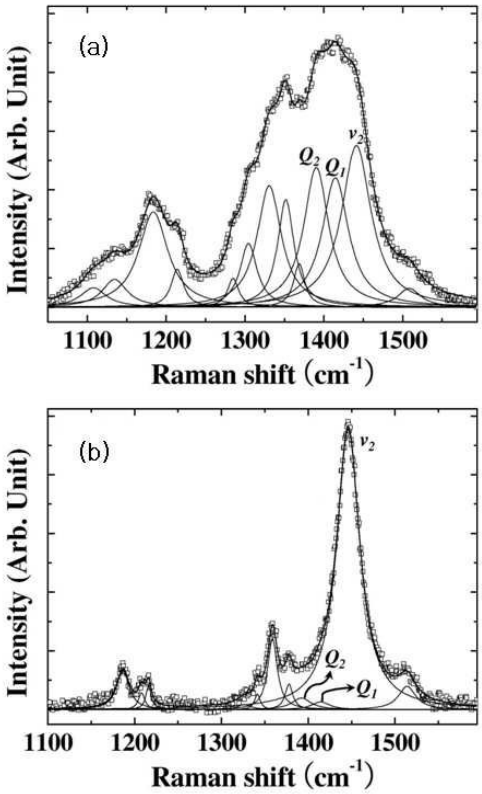
도면3



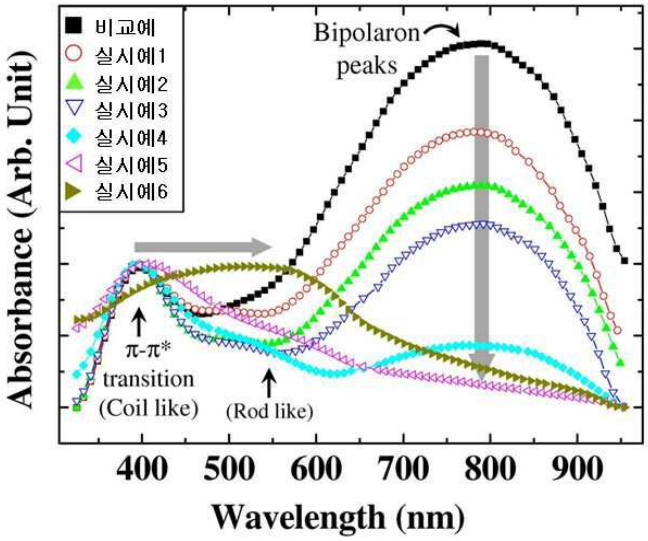
	Q_2/ν_2	Q_1/ν_2
비교예	0.865	0.800
실시예6	0.042	0.028



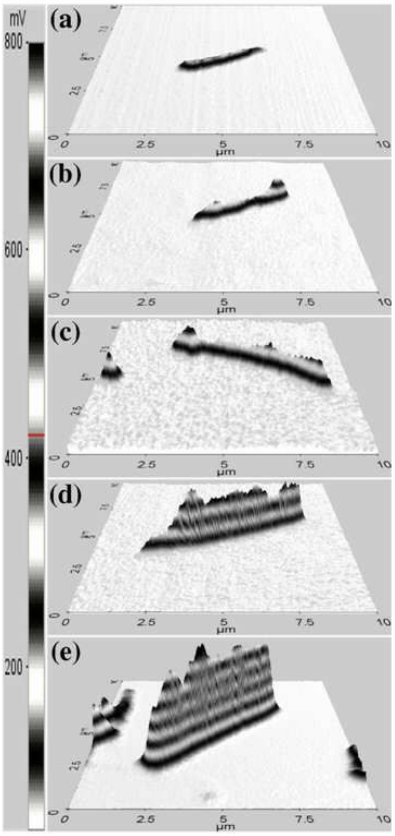
도면4


(a)
Intensity (Arb. Unit)
Q_2
Q_1
ν_2
1100
1200
1300
1400
1500
Raman shift (cm^{-1})
(b)
Intensity (Arb. Unit)
ν_2
Q_2
Q_1
1100
1200
1300
1400
1500
Raman shift (cm^{-1})

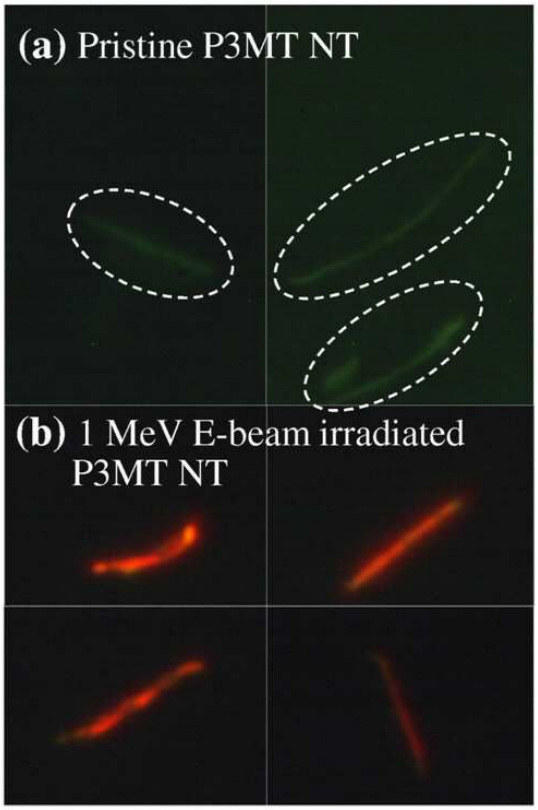
도면5


비교예
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5
실시예6
Bipolaron peaks
π-π*
transition
(Coil like)
(Rod like)
Absorbance (Arb. Unit)
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)

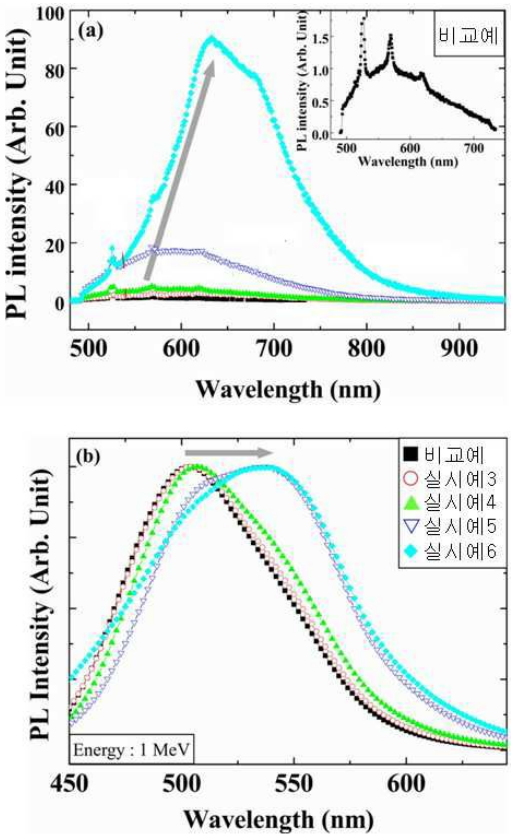
도면6


mV
800
600
400
200
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
0
2.5
5
7.5
10
μm

도면7


(a) Pristine P3MT NT
(b) 1 MeV E-beam irradiated P3MT NT

도면8


(a)
PL intensity (Arb. Unit)
Wavelength (nm)
비교예
PL intensity (Arb. Unit)
Wavelength (nm)
(b)
PL Intensity (Arb. Unit)
Wavelength (nm)
비교예
실시예3
실시예4
실시예5
실시예6
Energy : 1 MeV