

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0109235 (43) 공개일자 2012년10월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 1/00 (2006.01) C09K 11/00 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1
(21) 출원번호 10-2011-0027695		(72) 발명자 주진수 서울특별시 중랑구 신내로21길 16, 신내두산아파트 525동 402호 (북동) 박동혁 서울특별시 성북구 인촌로7가길 32, SM빌라 202호 (안암동2가) 홍영기 서울특별시 성북구 송인로2길 61, 동부센트레빌아파트 110동 1302호 (길음동)
(22) 출원일자 2011년03월28일 심사청구일자 2011년03월28일		(74) 대리인 특허법인다나

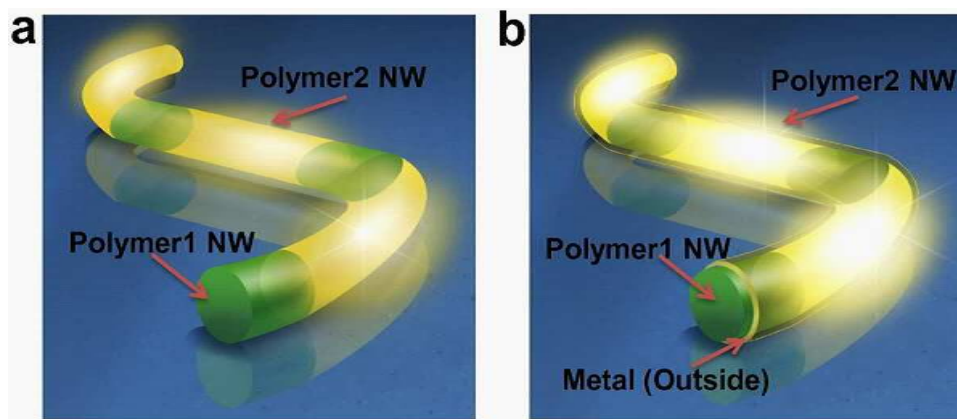
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체, 그 제조 방법 및 이용 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따르면, 다양한 발광 영역을 보이는 유기 나노선 다층 구조의 나노 구조체를 이용하여 발광 세기 및 색으로 인식할 수 있으며, 나노 규모의 금속이 코팅된 유기 나노선 다층 구조는 유기물의 밴드갭과 금속의 표면플라즈몬 공명 밴드갭이 일치할 때 발광 능력이 향상될 수 있어 아주 작은 빛의 자극에도 인식 가능하고, 무기 금속이 주변 환경에 대해서 안정성을 띠고 있기 때문에 오래도록 안정적으로 인식할 수 있는 효과가 있다. 이를 위해 특히, 본 발명의 일 실시예는 복수의 유기 발광 고분자 각각에 대응하여 제조된 복수의 유기층; 및 복수의 유기층을 외부에서 감싸서 나노 크기의 금속 입자로 코팅된 금속 코팅층;을 포함하고, 복수의 유기층은 나노 크기의 지름을 가지며 상호 직렬 접합되어 다층 유기 발광 나노선을 형성한 것인 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체를 포함한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100019294

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구

연구과제명 하이브리드 나노구조체 물성 연구

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

복수의 유기 발광 고분자 각각에 대응하여 제조된 복수의 유기층; 및
상기 복수의 유기층을 외부에서 감싸서 나노 크기의 금속 입자로 코팅된 금속 코팅층;을 포함하고,
상기 복수의 유기층은 나노 크기의 지름을 가지며 상호 직렬 접합되어 다층 유기 발광 나노선을 형성한 것인 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 복수의 유기 발광 고분자는 PEDOT, P3BT 및 P3MT 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 복수의 유기층은 상호 다른 파장대의 광 발광 특성을 가지는 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 4

제1 파장대의 광 발광이 가능한 나노 크기 지름의 제1 유기층;
상기 제1 유기층의 일단 또는 양단에 접합되고 제2 파장대의 광 발광이 가능한 나노 크기 지름의 제2 유기층;
및
상기 제1 유기층 및 상기 제2 유기층을 외부에서 감싸서 나노 크기의 금속 입자로 코팅된 금속 코팅층;을 포함하고,
상기 제1 유기층 및 상기 제2 유기층은 각각 복수로 구비되고 교대로 접합되어 다층 유기 발광 나노선을 형성한 것인 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 5

제 1항 또는 제 4항에 있어서,
상기 복수의 유기층, 상기 제1 유기층 및 상기 제2 유기층은 π -공액 구조를 갖는 유기 발광 고분자인 것을 특징으로 하는 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 6

제 1항 또는 제 4항에 있어서,
상기 금속 입자는 니켈, 구리 및 금 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 제1 유기층은 PEDOT이고, 상기 제2 유기층은 P3BT 또는 P3MT인 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 제1 파장대는 520 nm ~ 570 nm에서 최대 피크를 가지며, 상기 제2 파장대는 600 nm ~ 700 nm에서 최대 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체.

청구항 9

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 금속 입자가 코팅된 복수의 유기층 상호 간 또는 상기 금속 입자가 코팅된 제1, 2 유기층 상호 간은 분광을 통한 라만 세기 차이에 기반하여 구별될 수 있는 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 이용방법.

청구항 10

제1 유기층에 대응하는 제1 중합용액 및 제2 유기층에 대응하는 제2 중합용액이 제공되는 단계(S10);

나노 기공 플레이트가 제1 전류가 인가된 상기 제1 중합용액에 침지되는 단계(S20);

상기 제1 유기층이 상기 나노 기공 플레이트의 나노 기공 속에서 성장되는 단계(S30);

상기 나노 기공 플레이트가 제2 전류가 인가된 상기 제2 중합용액에 침지되는 단계(S40);

상기 제2 유기층이 상기 제1 유기층의 일단 또는 양단에서 성장되는 단계(S50); 및

나노 크기의 금속 입자가 상기 성장된 제1, 2 유기층을 외부에서 감싸서 금속 코팅층을 형성하는 단계(S60);을 포함하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 제1 중합용액 및 상기 제2 중합용액 제공단계(S10)에서,

상기 제1 중합용액 및 상기 제2 중합용액은 각각의 단량체, 유기 용매 및 도펀트가 혼합 및 교반된 전기화학 중합용액인 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 단량체는 티오펜(thiophene), 3-메틸티오펜(3-methylthiophene), 3-부틸티오펜(3-butylthiophene), 3-헥실티오펜(3-hexylthiophene), 3-옥틸티오펜(3-octylthiophene) 및 3-도데실티오펜(3-dodecylthiophene) 중에서 적어도 어느 하나 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드

나노 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 유기 용매는 아세토니트릴(CH_3CN)인 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 도펀트는 캄포설향산, 벤젠설향산, p-도데실벤젠설향산, HCl 및 p-톨루엔설향산, 폴리(4-스티렌설향포네이트), 나프탈렌설향산, 테트라부틸암모늄, 헥사플루오로포스페이트, 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 및 1-부틸-3-메틸이미다졸리움헥사플루오로포스페이트, 및 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트 중에서 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 나노 기공 플레이트 침지단계(S20)에서,

상기 나노 기공 템플레이트는 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트(nanoporous aluminum oxide template)인 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 16

제 10항에 있어서,

상기 제1 유기층 성장단계(S30)에서, 상기 제1 유기층은 PEDOT이고,

상기 제2 유기층 성장단계(S50)에서, 상기 제2 유기층은 P3BT 또는 P3MT인 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 17

제 10항에 있어서,

상기 금속 입자의 금속 코팅층 형성단계(S60)는,

상기 제1, 2 유기층이 각 형성된 상기 나노 기공 플레이트가 상기 나노 금속 입자에 대응하는 금속 코팅용 용액에 침지되는 단계인 것을 특징으로 하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 나노 규모의 금속이 코팅된 유기 기반 다층형 발광 나노선 형태의 발광 바코드 나노 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 다양한 발광 색과 다양한 세기로 식별 가능한 유기 발광 고분자 나노

[0001]

물질을 일차원 직렬로 다층 성장시킨 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체에 나노 규모의 금속이 코팅되어 식별 능력이 향상되고 안정성이 배가된 나노 구조체, 그 제조 방법 및 이용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 발광 소자의 기반이 되는 유기 반도체 물질은 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED), 유기박막트랜지스터(Organic Thin Film Transistor, OTFT), 유기 태양전지(Organic Photovoltaic Cell, OPVC) 등의 분야에서 21세기 광전자/정보통신 소자를 위한 차세대 물질로써 전 세계적으로 학문적, 상업적 응용연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 최근에는 나노기술이 비약적으로 발전함에 따라 유기 물질을 이용하여 제조된 나노입자, 나노선, 나노튜브 및 나노판 등의 나노 구조들의 광학적, 전기적 특성의 유기 광전자 소자의 제조에 대해서 활발히 연구되고 있고, 기존의 무기물에 비해서 경량성, 공정성, 유연성 등의 우수한 특성이 관찰되고 있다.
- [0004] 한편, 종래 나노 바코드는 나노선을 형성하는 나노 물질로서 금, 은, 구리 등의 무기물을 사용하여 제조되었는 바, 나노 바코드의 광 발광성과 기타 다른 특성을 유지하면서 유기 물질의 우수성을 접목할 수 있는 신개념의 나노 바코드에 대한 연구 필요성이 대두된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 상기와 같은 필요성에 의해 안출된 것으로서, 본 발명은 나노 규모의 금속이 코팅된 이중 발광 고분자 물질을 직렬 다층으로 성장시킨 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체 및 그 제조 방법으로서 보다 향상된 광 발광 인식 능력을 가지는 바코드 나노 구조체 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기와 같은 본 발명의 목적은, 복수의 유기 발광 고분자 각각에 대응하여 제조된 복수의 유기층; 및 복수의 유기층을 외부에서 감싸서 나노 크기의 금속 입자로 코팅된 금속 코팅층;을 포함하고, 복수의 유기층은 나노 크기의 지름을 가지며 상호 직렬 접합되어 다층 유기 발광 나노선을 형성한 것인 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체를 제공함으로써 달성될 수 있다.
- [0007] 복수의 유기 발광 고분자는 PEDOT, P3BT 및 P3MT 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0008] 복수의 유기층은 상호 다른 파장대의 광 발광 특성을 가지는 것일 수 있다.
- [0009] 한편, 본 발명의 목적은, 제1 파장대의 광 발광이 가능한 나노 크기 지름의 제1 유기층; 제1 유기층의 일단 또는 양단에 접합되고 제2 파장대의 광 발광이 가능한 나노 크기 지름의 제2 유기층; 및 제1 유기층 및 제2 유기층을 외부에서 감싸서 나노 크기의 금속 입자로 코팅된 금속 코팅층;을 포함하고, 제1 유기층 및 제2 유기층은 각각 복수로 구비되고 교대로 접합되어 다층 유기 발광 나노선을 형성한 것인 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체를 제공함으로써 달성될 수 있다.
- [0010] 복수의 유기층, 제1 유기층 및 제2 유기층은 π -공액 구조를 갖는 유기 발광 고분자인 것이 바람직하다.
- [0011] 금속 입자는 니켈, 구리 및 금 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 제1 유기층은 PEDOT이고, 제2 유기층은 P3BT 또는 P3MT인 것이 바람직하다.
- [0013] 제1 파장대는 520 nm ~ 570 nm에서 최대 피크를 가지며, 제2 파장대는 600 nm ~ 700 nm에서 최대 피크를 갖는 것일 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명의 목적은 금속 입자가 코팅된 복수의 유기층 상호 간 또는 금속 입자가 코팅된 제1, 2 유기층 상호 간은 분광을 통한 라만 세기 차이에 기반하여 구별될 수 있으므로, 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 분광학적으로 이용방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.
- [0015] 한편, 본 발명의 목적은, 다른 카테고리로서 제1 유기층에 대응하는 제1 중합용액 및 제2 유기층에 대응하는 제2 중합용액이 제공되는 단계(S10); 나노 기공 플레이트가 제1 전류가 인가된 제1 중합용액에 침지되는 단계(S20); 제1 유기층이 나노 기공 플레이트의 나노 기공 속에서 성장되는 단계(S30); 나노 기공 플레이트가 제2 전류가 인가된 제2 중합용액에 침지되는 단계(S40); 제2 유기층이 제1 유기층의 일단 또는 양단에서 성장되는

단계(S50); 및 나노 크기의 금속 입자가 성장된 제1, 2 유기층을 외부에서 감싸서 금속 코팅층을 형성하는 단계(S60);을 포함하는 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0016] 제1 중합용액 및 제2 중합용액 제공단계(S10)에서, 제1 중합용액 및 제2 중합용액은 각각의 단량체, 유기 용매 및 도펀트가 혼합 및 교반된 전기화학 중합용액인 것이 바람직하다.

[0017] 단량체는 티오펜(thiophene), 3-메틸티오펜(3-methylthiophene), 3-부틸티오펜(3-butylthiophene), 3-헥실티오펜(3-hexylthiophene), 3-옥틸티오펜(3-octylthiophene) 및 3-도데실티오펜(3-dodecylthiophene) 중에서 적어도 어느 하나 이상이 혼합된 것일 수 있다.

[0018] 유기 용매는 아세토니트릴(CH_3CN)일 수 있다.

[0019] 도펀트는 캄포설포산, 벤젠설포산, p-도데실벤젠설포산, HCl 및 p-톨루엔설포산, 폴리(4-스티렌설포네이트), 나프탈렌설포산, 테트라부틸암모늄, 헥사플루오로포스페이트, 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 및 1-부틸-3-메틸이미다졸리움헥사플루오로포스페이트, 및 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0020] 나노 기공 플레이트 침지단계(S20)에서, 나노 기공 템플레이트는 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트(nanoporous aluminum oxide template)일 수 있다.

[0021] 제1 유기층 성장단계(S30)에서, 제1 유기층은 PEDOT이고, 제2 유기층 성장단계(S50)에서, 제2 유기층은 P3BT 또는 P3MT일 수 있다.

[0022] 금속 입자의 금속 코팅층 형성단계(S60)는, 제1, 2 유기층이 각 형성된 나노 기공 플레이트가 나노 금속 입자에 대응하는 금속 코팅용 용액에 침지되는 단계일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 상기와 같은 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다양한 발광 영역을 보이는 유기 나노선 다층 구조의 나노 구조체를 이용하여 발광 세기 및 색으로 인식할 수 있는 바코드를 제조할 수 있다.

[0024] 또한, 다양한 발광 영역을 보이는 유기 나노선의 다층 나노 구조체는 유연한 특성을 가지고 있어 복잡한 물체나 다양한 형태의 물체를 인식하는데 사용될 수 있다.

[0025] 특히, 나노 규모의 금속이 코팅된 유기 나노선 다층 구조는 유기물의 밴드갭과 금속의 표면플라즈몬 공명 밴드갭이 일치할 때 발광 능력이 향상될 수 있어 아주 작은 빛의 자극에도 인식 가능하고, 무기 금속이 주변 환경에 대해서 안정성을 띠고 있기 때문에 오래도록 안정적으로 인식할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체 (도면 1a)와 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체 (도면 1b)가 나노 기공 플레이트에서 성장된 상태를 나타낸 도면,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유연한 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체(도 2a)와 나노 규모의 금속이 코팅된 유기 발광 바코드 나노 구조체(도 2b)의 발광 특성을 간략하게 나타낸 도면,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 π -공액구조를 갖는 발광 고분자의 화학구조를 나타낸 도면,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 π -공액구조 나노구조를 전기화학방법으로 합성하기 위해 사용하는 도펀트들의 화학구조를 나타낸 도면,

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리(Cu) 금속이 코팅된PEDOT과 P3BT를 다공성 템플레이트에 교대로 합성하여 성장한 유기 발광 바코드 나노선의 HR-TEM(도면 5 a와 b) 사진과 Selected Area Electron Diffraction (SAED) 결과를 나타낸 도면,

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥의 3차원 공초점 현미경 발광 이미지(도 6a)와 공초점 현미경 광발광 (Photoluminescence) 스펙트럼(도 6b)을 나타낸 도면,

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥의 3차원 공초점 현미경 발광 이미지(도 7a)와 공초점 현미경 광 발광 스펙트럼(도 7b)과 전하결

합소자(color Charged Coupled Device: color CCD)이미지 사진 (도 7c)을 나타낸 도면,

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 기반 바코드 나노 구조체가 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위한 공기 중에서 2달이 지난 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥의 공초점 현미경 광 발광 스펙트럼(도면 8a)과 전하결합소자이미지 사진 (도면 8b)을 나타낸 도면,

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위한 공기 중에서 일년이 지난 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선 여러 가닥의 첫 번째 측정된 전하결합소자이미지 사진 (도 9a)과 동일한 지점에서 백 번째 측정된 전하결합소자이미지 사진(도 9b)을 나타낸 도면,

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 직렬형 다중층 발광 바코드 나노선에서 나노 규모의 금속으로 니켈 금속을 사용한 경우의 CCD 이미지 사진(도 10a), 그 스펙트럼(도 10b) 및 여러 가닥 2차원과 한 가닥 3차원 공초점 광 발광 이미지(도 10c 및 도 10d)를 나타낸 도면,

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 직렬형 다중층 발광 바코드 나노선에서 나노 규모의 금속으로 금을 사용한 경우의 라만 매핑(mapping) 이미지 사진(도 11a) 및 매핑 실험결과에 따른 라만 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면(도 11b 및 도 11c),

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 유연한 구조체에서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위한 나노선 여러 가닥의 유연한 기판 위의 사진 (도 12a)과 컬러 CCD 이미지(도면 12b 내지 12c)를 나타낸 도면,

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 외부의 자극에 대해서 유연한 구조체로서 구부러지면서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위한 나노선 한 가닥의 개념도 (도 13a)과 컬러 CCD 이미지(도 13b 내지 도 13e)를 나타낸 도면,

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 기반 나노 구조체의 한가지 물질을 바꾸면 다른 색 영역의 발광이 가능함을 확인하기 위해 나노 규모의 구리금속이 코팅된 PEDOT과 P3MT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선의 컬러 CCD 이미지(도 14a)와 3차원 공초점 현미경 광발광 이미지(도면 14b)와 공초점 현미경 광발광 스펙트럼(도면 14c)를 나타낸 도면,

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 유기 발광 바코드 나노선이 3가지 이상의 유기물질로 구성가능하고 합성순서에 따라서 다른 인식 가능함을 설명하기 위한 나노선 한 가닥의 컬러 CCD 이미지(도 15a 내지 도 15b)와 공초점 현미경 스펙트럼(도면 15c)를 나타낸 도면,

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 유기 발광 바코드 나노선이 서로 다른 종류가 혼합된 상황에서도 인식 가능함을 설명하기 위한 컬러 CCD 이미지를 나타낸 도면,

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트에 성장한 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥 안에 P3BT(도 17a)와 PEDOT(도 17b)과 P3MT(도 17c)가 교대로 합성되었음을 설명하기 위한 공초점 현미경을 이용하여 나노규모로 측정된 Raman 스펙트럼을 나타낸 도면,

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 여러 빛의 세기에서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위해서 빛의 세기를 낮추어 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 18a 내지 도 18d)와 동일한 지점에서 빛의 세기를 증가해 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 18e 내지 도 18h)나타낸 도면,

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기중에서 일년이 지난 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 여러 빛의 세기에서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위해서 빛의 세기를 낮추어 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 19a 내지 도 19d)와 동일한 지점에서 빛의 세기를 증가해 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 19e 내지 도 19h)나타낸 도면,

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법을 순차적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

<나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체>

본 발명인 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 일 실시예는 복수의 유기 발

[0027]

[0028]

광 고분자 각각에 대응하여 제조된 복수의 유기층과 상기 복수의 유기층을 외부에서 감싸서 나노 크기의 금속 입자로 코팅된 금속 코팅층을 포함하여 구성된다. 특히, 여기서, 복수의 유기층은 나노 크기의 지름을 가지며 상호 직렬 접합되어 다층 유기 발광 나노선을 형성한다.

[0029] 전술한 복수의 유기층과 금속 코팅층으로 구성된 나노 구조체(1)의 일예는, 2 종류의 유기층이 교대로 접합되고 그 외부로 금속 코팅층이 형성된 나노 구조체일 수 있다. 도 1a는 본 발명에 따른 일 실시예 구성 중 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체(10)가 나노 기공 플레이트(30)에서 성장된 상태를 나타낸 도면이다. 도 1a에 도시된 바와 같이, 본 실시예의 일 구성인 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체(10)는 제1 유기층으로 PEDOT(120)과 제2 유기층으로 P3BT(110)를 직렬 접합시킴으로써 구성된다. 또한, PEDOT(120)과 P3BT(110)는 나노 기공 플레이트(30)의 나노 기공(300)에서 교대로 성장되도록 제조되며, 복수의 PEDOT(120)과 복수의 P3BT(110)는 결국, 상호 직렬 접합된 나노 크기 지름의 다층 유기 발광 나노선을 형성하게 된다.

[0030] 여기서, 나노 기공 플레이트(30)는 Al_2O_3 템플레이트인 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트(nanoporous aluminum oxide template; 알루미늄 다공성 플레이트)를 사용하였으며, 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트의 나노 기공 지름은 알루미늄(Al)의 애노다이징(anodizing) 방법을 통해 30~200 nm로 조절될 수 있다. 따라서, 합성되는 발광 고분자 나노선의 지름을 30~200 nm 정도로 자유롭게 조절할 수 있다.

[0031] 전기화학중합 방법은 전해질인 중합용액에 포함되는 단량체(monomer)와 도펀트(dopant)의 몰비율 조절이나 인가 전류량 조절에 따라서 합성되는 유기반도체 고분자 나노튜브(선)의 물리적 성질을 절연체에서 반도체, 도체로 변화시킬 수 있다. 결국, 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트를 고분자 합성을 위한 전해질 용액인 중합용액에 교대로 담그면 서로 다른 고분자 물질들이 직렬형으로 교대로 연결되는 직렬형 다중층 이중접합 하이브리드 나노선이 합성될 수 있다. 중합용액에 침지되는 시간과 인가 전압과 같은 고분자 중합 조건을 변화시키면 다양한 코드 간격을 갖는 나노선이 합성될 수 있다.

[0032] 도 1b는 본 발명에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체(1)의 일 실시예를 나타낸 도면이다. 도 1b에 도시된 바와 같이, 본 실시예는 나노 기공 플레이트(30)에서 성장된 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체(10) 외부로 나노 금속 입자가 둘러싸 금속 코팅층(20)을 형성하도록 구성된다.

[0033] 도 1a에서 도시된 바와 같은 다층형 유기 기반 나노 구조체(10)가 합성된 이후에, 사이클릭 볼타미터를 통해 전압을 인가하여 니켈(Ni), 구리(Cu), 금(Au) 등의 나노 금속 입자를 다층형 유기 기반 나노 구조체(10)의 바깥쪽으로 약 10 nm 두께로 균일하게 둘러싸서 금속 코팅층(20)을 형성할 수 있다.

[0034] 금속 코팅층(20)의 형성을 위한 용액을 구성하기 위해, 용매는 탈 이온화된 2차 증류수를 사용하였다. 그리고 본 실시예에서 금속 입자는 구리를 사용하였으며, 구리를 성장시키기 위해서 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (238 g/L), H_2SO_4 (sulfuric acid: 21 g/L)을 사용하여 성장시켰다. 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트를 스테인리스 금속(stainless steel) 기판에서 제거하고 2M의 HF 또는 NaOH 수용액을 사용하여 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트를 제거함으로써 발광 고분자 나노 구조체에 나노규모의 금속이 코팅된 이중 이중벽 나노 구조체가 얻어질 수 있다.

[0035] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 다층형 유기 기반 나노 구조체(도 1b)가 금속 코팅이 없는 다층형 유기 기반 나노 구조체(도 1a)와 비교하여 더 밝은 빛을 방출함을 나타내는 개략도이다. 도 2에 도시된 바와 같은 결과는 유기물의 표면에 나노 규모의 금속이 코팅되면 유기물의 밴드갭과 무기 금속의 플라즈몬 밴드갭이 일치함으로써 가능해질 수 있다.

[0036] 도 3은 본 발명에 따른 일 실시예 구성 중 π -공액구조를 갖는 발광 고분자의 화학구조를 나타낸 도면이고, 도 4는 본 발명에 따른 일 실시예 구성 중 π -공액구조 나노 구조체를 전기화학방법으로 합성하기 위해 사용하는 도펀트들의 화학구조를 나타낸 도면이다. 이러한 π -공액 구조를 가지는 유기물질은 1977년 전도성 고분자가 발견된 이후에 그 기술적 응용연구가 급 진전되었으며, 광학적, 전기적, 자기적 특성 및 광 반응성이 우수하다. 또한, π -공액 구조를 가지는 유기물질은 구조적 변화가 쉽게 유발될 수 있어 광학적 또는 전기적 물성의 조절이 가능하다.

[0037] π -공액구조를 갖는 발광 고분자 나노선을 제조하기 위해서는 유기용매, 단량체, 및 도펀트를 혼합하고 교반하여 균질한 전기화학 중합용액을 제조할 필요가 있다. 여기서, 유기 용매는 아세토니트릴(CH_3CN)을 사용할 수 있으며, 단량체는 티오펜(thiophene), 3-메틸티오펜(3-methylthiophene), 3-부틸티오펜(3-butylthiophene), 3-헥실티오펜(3-hexylthiophene), 3-옥틸티오펜(3-octylthiophene), 및 3-도데실티오펜(3-dodecylthiophene) 중에

서 적어도 어느 하나 이상이 혼합된 것을 사용할 수 있다. 그리고, 도펀트로는 캄포설펜산, 벤젠설펜산, p-도데실벤젠설펜산, HCl 및 p-톨루엔설펜산, 폴리(4-스티렌설펜네이트), 나프탈렌설펜산, 테트라부틸암모늄, 헥사플루오로포스페이트, 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 및 1-부틸-3-메틸이미다졸리움헥사플루오로포스페이트, 및 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트를 이용할 수 있다.

[0038] 본 실시예에서 제조된 나노선의 직경은 약 200 nm 이고, 고분자 나노물질들(PEDOT, P3MT)로 이루어진 제1, 2 유기층의 길이(층간 간격)는 각각 약 1 ~ 6 μm 정도로 조절되었으며, Al_2O_3 템플레이트 나노 기공 속에서 전기화학 방법을 이용하여 성장시켰다. 본 실시예에서 교대로 합성된 서로 다른 2개의 유기층은 발광 특성이 차이가 나는데, 제조된 다층 유기 발광 바코드 나노 구조체의 발광 특성은 아래에서 설명한다.

[0039] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 유기 기반 발광 바코드 나노선의 HR-TEM (도 5a 내지 5c) 사진을 나타낸 도면이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 교대로 성장된 바코드 나노선은 중심에서 약 200 nm의 지름으로 성장하였으며 발광 고분자의 바깥쪽으로 약 10 ~ 15 nm 두께로 나노 규모의 구리가 균일하게 둘러 쌓였음을 확인할 수 있다. HR-TEM 이미지와 Selected Area Electron Diffraction(SAED) 결과에서 구리의 구조는 Face-centered cubic을 가지고 약 0.21 nm의 격자상수(lattice constant)를 갖는다. 그러나, TEM의 이미지로는 본 실시예인 유기 발광 바코드 나노선의 바코드의 특성을 관찰할 수 없다. 본 실시예의 나노 규모의 금속이 코팅된 직렬형 다중층 발광 바코드(barcode) 나노선은 공초점 현미경(Laser Confocal Microscope, LCM) 장비를 이용하는 경우 적절한 빛에 의해 여기됨으로써 발광하는 빛의 발광 세기와 발광 색으로 식별 가능하기 때문이다. 이를 통해 본 발명은 보안이 요구되면서 나노 구조체에 적합한 신개념의 인식 시스템으로 활용 가능하다.

[0040] 도 6은 본 발명에 따른 일 실시예 구성 중 금속 코팅이 없는 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥의 3차원 공초점 현미경 발광 이미지(도 6a)와 그 스펙트럼(도 6b)을 나타낸 도면이다. 유기 발광 바코드 나노선에 대해 발광 특성을 측정한 도 6a의 한 가닥 3차원 LCM 광 발광(Photoluminescence; PL) 이미지에서 서로 다른 유기층 간에 현저한 차이를 보임을 확인할 수 있는데, 밝은 부분을 나타내는 P3BT 나노선과 어두운 부분의 PEDOT 나노선이 교대로 관찰된다(도 6a). 측정된 발광 이미지의 세기는 PEDOT 나노선 부분이 약 22~25 mV이고, P3BT 나노선 부분이 약 140~200 mV로 약 6~9배 정도의 발광 세기 차이가 있다. 도 6b는 3차원 광 발광의 이미지를 스펙트럼을 이용하여 비교한 그래프를 나타낸 도면이다. 여기서, 그래프의 x축은 파장을 의미하고, y축은 광 발광의 세기를 나타낸다. 도 6b에 도시된 바와 같이, 공초점 광 발광 스펙트럼에서 어두운 부분은 녹색 영역을 나타내는 550 nm에서 최대 피크가, 밝은 부분은 오렌지색 영역을 나타내는 620 nm에서 최대 피크가 관찰되었다. 결국, 도 6a 및 6b에 도시된 결과 데이터를 통해 다층 유기 발광 바코드 나노선이 발광하는 빛의 세기와 빛의 색(또는 스펙트럼)으로 인식 가능함을 알 수 있다.

[0041] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥의 3차원 공초점 현미경 발광 이미지(도 7a)와 그 스펙트럼(도 7b), 그리고 컬러 CCD(전하결합소자) 이미지(도 7c)를 나타낸 도면이다. 유기 발광 바코드 나노선에 대해 발광 특성을 측정한 도 6a의 한 가닥 3차원 LCM 광 발광(Photoluminescence; PL) 이미지와는 현저한 차이를 보임을 확인할 수 있다.

[0042] 도 7a에서 알 수 있듯이, 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해서 보다 밝은 빛을 방출하는 P3BT 나노선과 표면 플라즈몬 밴드가 일치하지 않아 어렵게 나타나는 PEDOT 나노선이 교대로 관찰된다. 측정된 발광 이미지의 세기는 PEDOT 나노선 부분이 약 26~30 mV이고, P3BT 나노선 부분이 약 1.8~2.0 V로 약 60~80배 정도의 발광 세기 차이가 난다. 또한, 도 7b에 도시된 3차원 광 발광의 이미지의 스펙트럼에서 알 수 있듯이, 공초점 광 발광 스펙트럼에서 어두운 부분은 녹색 영역을 나타내는 550 nm에서 최대 피크가, 밝은 부분은 오렌지색 영역을 나타내는 620 nm에서 최대 피크가 관찰되었으며, 어두운 PEDOT 부분의 빛의 세기를 1로 규격화했을 때, P3BT부분은 약 90의 세기를 나타냄을 확인할 수 있다. 도 7c의 컬러 CCD 이미지를 통해서 PEDOT에 해당하는 어두운 부분의 녹색과 P3BT에 해당하는 밝은 부분의 주황색이 모든 나노선에서 교대로 관찰됨을 확인할 수 있다. 결국, 도 7에 도시된 결과 데이터를 통해 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 발광 바코드 나노선이 보다 향상된 인식 능력을 가지며, 여전히 발광하는 빛의 세기와 빛의 색(또는 스펙트럼)으로 인식 가능함을 알 수 있다.

[0043] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 유기 기반 바코드 나노 구조체가 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위해 공기 중에서 2달이 지난 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥의 공초점 현미경 광 발광 스펙트럼(도 8a)과 CCD 이미지 사진(도 8b)을 나타낸 도면이다. 도 8에서 알 수 있듯이, 그 발광 특성이 제작 후 바로 측정한 도 7의 결과와 유사하여 안정적인 인식 능력을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 이는 1년이 지난 후(도 9)에도 발광 세기와 색으로 인식 가능하고,

특히, 1년이 지난 후에도 동일한 지점을 계속해서 측정하더라도 안정적으로 인식됨을 확인했다. 즉, 나노 규모의 금속이 코팅된 유기 기반 발광 바코드 나노선은 안정적으로 오래도록 인식을 요구하는 물체에까지 광범위하게 활용될 수 있다.

[0044] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 직렬형 다중층 발광 바코드 나노선에서 나노 규모의 금속으로 니켈 금속을 사용한 경우의 CCD 이미지 사진(도 10a), 그 스펙트럼(도 10b) 및 여러 가닥 2차원과 한 가닥 3차원 공초점 광 발광 이미지(도 10c 및 도 10d)를 나타낸 도면이다. 도 10c에서 알 수 있듯이, 니켈이 각각 코팅된 PEDOT 부분과 P3BT 부분은 서로 70 내지 80배 빛의 세기 차이가 나타나고, 도 10d에서 알 수 있듯이, PEDOT 나노선 부분이 약 21~23 mV 이므로 약 1.4~1.6 V인 P3BT 나노선 부분과는 약 60~80배 정도의 발광 세기 차이가 있음이 확인된다.

[0045] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 직렬형 다중층 발광 바코드 나노선에서 나노 규모의 금속으로 금을 사용한 경우의 라만 매핑(mapping) 이미지 사진(도 11a) 및 매핑 실험결과에 따른 라만 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면(도 11b 및 도 11c)이다. 도 11b 및 도 11c에 도시된 바와 같이, 금 코팅층을 형성하는 경우에는 광 발광의 빛 세기뿐만 아니라 분광학적인 라만 세기의 차이(도 11b와 도 11c)로도 인식될 수 있다. 매핑 실험의 경우 레이저 노광 시간이 ms로 매우 짧음에도 불구하고 도 11과 같은 결과가 나온다는 것은 금 코팅층의 또 다른 인식 가능성을 시사하고 있다.

[0046] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 유연한 구조체에서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위한 나노선 여러 가닥의 유연한 기판 위의 사진(도 12a)과 컬러 CCD 이미지(도 12 및 도 12c)를 나타낸 도면으로서 천 번 이상 구부린 후 측정하더라도 안정적으로 인식 가능함을 알 수 있다.

[0047] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 직렬형 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 외부의 자극에 대해서 유연한 구조체로서 구부러지면서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위한 나노선 한 가닥의 개념도(도 13a)와 AFM(Atomic Force Microscope) 팁을 이용하여 화살표 방향으로 구부려 가면서 측정한 컬러 CCD 이미지(도 13b 내지 도 13e)를 나타낸 도면으로 외부에서 자극을 주더라도 끊어지지 않고 유연하게 구부러지면서 발광 색과 발광 세기로 인식 가능함을 확인하였다.

[0048] 본 발명의 변형예로서, P3BT 대신에 P3MT를 성장시킬 수도 있다. 도 14는 다양한 색으로 인식가능함을 확인하기 위해서 P3BT 대신에 P3MT를 성장하여 새롭게 제작한 직렬형 PEDOT와 P3MT 나노 구조체로서 PEDOT에 해당하는 어두운 부분의 녹색과 P3MT에 해당하는 밝은 부분의 적색이 나노선에서 교대로 관찰됨을 확인할 수 있다. 그 빛의 세기를 3차원 공초점 현미경 이미지로 나타내었을 때, PEDOT 나노선 부분이 약 28~32 mV이고, P3BT 나노선 부분이 약 2.2~2.5 V로 약 70~90배 정도의 발광 세기 차이가 있음이 확인된다. 공초점 광 발광 스펙트럼에서 어두운 부분은 녹색 영역을 나타내는 550 nm에서 최대 피크가, 밝은 부분은 적색 영역을 나타내는 640~680 nm에서 최대 피크가 관찰되었다. 어두운 PEDOT 부분의 빛의 세기를 1로 규격화했을 때, P3BT부분은 약 90의 세기를 나타냄을 확인할 수 있다. 이로써 다양한 발광 색과 발광 세기로 인식 가능함을 확인하였다.

[0049] 본 발명의 또 다른 변형예로서, 3 가지 이상의 유기물질로 나노 구조체를 형성할 수도 있다. 도 15는 본 발명인 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 유기 발광 바코드 나노선이 3 가지 이상의 유기물질로 구성 가능하고 합성순서에 따라서 다른 인식이 가능함을 설명하기 위한 나노선 한 가닥의 컬러 CCD 이미지(도 15a 내지 15b)와 공초점 현미경 스펙트럼(도 15c)을 나타낸 도면이다. 도 15에 도시된 바와 같이, 3 가지 색으로 인식가능하고 녹색영역을 발광하는 PEDOT 주변에 P3BT와 P3MT의 서로 다른 발광 고분자를 성장함에 따라서 다르게 인식함을 확인하였다. 그 빛의 세기 차이는 도 15c에서 알 수 있듯이, 2가지 물질을 교대로 성장하였을 때와 유사하였다. 또한, 도 16은 본 발명의 변형예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 유기 발광 바코드 나노선이 서로 다른 종류가 혼합된 상황에서도 인식 가능함을 설명하기 위한 컬러 CCD 이미지를 나타낸 도면으로 2가지 색을 보이는 경우가 3가지 색을 보이는 바코드 나노선이 확연하게 구별가능함을 확인할 수 있다.

[0050] 도 17은 본 발명의 변형예에 따른 나노 다공성 산화알루미늄 템플레이트에 성장한 유기 발광 바코드 나노선 한 가닥 안에 P3BT(도 17a)와 PEDOT(도 17b)와 P3MT(도 17c)가 교대로 합성되었음을 설명하기 위한 공초점 현미경을 이용하여 나노 규모로 측정한 Raman 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 17a, 도 17b 및 도 17c에 도시된 라만 스펙트럼 그래프는 동일하게 세로축을 발광 세기로 하고 가로축을 라만 시프트로 하는 그래프로서, 밝은 주황색

부분과 적색 부분, 그리고 어두운 녹색 부분이 각각 P3BT, P3MT와 PEDOT에 해당함을 알려준다. 이와 함께, 하기의 표 1, 표 2 및 표 3에서는 나노 규모의 금속이 코팅된 직렬형 유기 발광 바코드 나노선 중 P3BT 나노선 부분(표 1), P3MT 나노선 부분(표 2) 및 PEDOT 나노선 부분(표 3)의 특성 피크를 각각 나타낸다.

표 1

[0051]

Peak position (cm ⁻¹)	Assignment of vibrations	Notes
726	Ring deformation C _a -S-C _a	v ₆
872	Ring C-S stretching	
982	Ring-CH ₃ stretching	
1175	C _a -C _{a'} stretching (anti)	
1218	C _a -C _{a'} stretching	v ₄
1357	C _β -C _{β'} ring stretching	v ₃
1374	CH ₃ in-plane deformation	
1450	C _a =C _β ring stretching (sym)	v ₂
1511	C _a =C _β ring stretching (anti)	v ₁

표 2

[0052]

Peak position (cm ⁻¹)	Assignment of vibrations	Notes
545	Ring in-plane bending	v ₇
718 and 738	Ring deformation C _a -S-C _a	v ₆
870	Ring C-S stretching	
982	Ring-CH ₃ stretching	
1127	C _a -C _{a'} stretching (anti)	
1186	C _β -H bending	v ₅
1216	C _a -C _{a'} stretching	v ₄
1355	C _β -C _{β'} ring stretching	v ₃
1374	CH ₃ in-plane deformation	
1450	C _a =C _β ring stretching	v ₂
1513	C _a =C _β ring stretching (anti)	v ₁

표 3

[0053]

Peak position (cm ⁻¹)	Assignment of vibrations	Notes
575 and 900	Oxyethylene ring deformation	
691	Ring deformation C _a -S-C _a	v ₆
863	O-C-C deformation	
1127	C _a -C _{a'} stretching (anti)	
1186	C _β -H bending	v ₅
1258	C _a -C _{a'} stretching	v ₄
1368	C _β -C _{β'} ring stretching	v ₃
1430	C _a =C _β ring stretching (sym)	v ₂
1513	C _a =C _β ring stretching (anti)	v ₁

[0054] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 여러 빛 세기에서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위해서 빛의 세기를 낮추어 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 18a 내지 도 18d)과 동일한 지점에서 빛의 세기를 증가해 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 18e 내지 도 18h)을 나타낸 도면이다. 도 18에 도시된 바와 같이, 인가하는 전류 밀도가 50 mW/cm^2 (도 18a)에서 4 mW/cm^2 (도 18d)로 줄어들면서 방출하는 빛의 세기는 감소하지만, 발광하는 빛의 색과 빛의 세기로 인식가능함을 알 수 있다. 또한 반대 방향으로 빛의 세기를 증가할 때 빛의 세기 및 색이 원상태로 회복됨을 확인할 수 있다.

[0055] 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기 중에서 일년이 지난 나노 규모의 구리 금속이 코팅된 PEDOT과 P3BT로 구성된 유기 발광 바코드 나노선이 여러 빛의 세기에서 안정적으로 인식 가능함을 설명하기 위해서 빛의 세기를 낮추어 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 19a 내지 도 19d)와 동일한 지점에서 빛의 세기를 증가해 가면서 측정한 나노선 여러 가닥의 CCD 이미지 사진(도 19e 내지 도 19h)을 나타낸 도면이다. 도면 18의 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있으며, 나노 규모의 금속이 코팅된 직렬형 발광 바코드 나노선은 안정적이면서 작은 빛에도 민감하게 인식가능함을 확인할 수 있다.

[0056] <제조 방법>

[0057] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법을 순차적으로 나타낸 도면이다. 도 20을 참조하면, 우선 제1 유기층에 대응하는 제1 중합용액 및 제2 유기층에 대응하는 제2 중합용액이 제공된다(S10).

[0058] 여기서, 서로 다른 2개의 유기 나노선을 교대로 합성하기 위해서, 발광 특성이 차이가 나는 두 개의 다른 전해질 용액인 제1, 제2 중합용액을 준비하였다. 제1 유기층을 형성하기 위해 녹색 영역을 발광하는 poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 용액을 제1 중합용액으로 준비하고, 제2 유기층을 형성하기 위해 오렌지색 영역을 발광하는 poly (3-butylthiophene) (P3BT) 용액을 제2 중합용액으로 준비한다.

[0059] 다음, 나노 기공 플레이트가 제1 전류가 인가된 제1 중합용액에 침지된다(S20).

[0060] 다음, 제1 유기층이 나노 기공 플레이트의 나노 기공 속에서 성장된다(S30).

[0061] 다음, 나노 기공 플레이트가 제2 전류가 인가된 제2 중합용액에 침지된다(S40).

[0062] 다음, 제2 유기층이 제1 유기층의 일단 또는 양단에서 성장된다(S50).

[0063] 여기서, 다양한 길이의 P3BT와 PEDOT 나노선을 성장시키기 위해 조절되는 제1 전류 및 제2 전류는 하기 표 4와 같이 각각의 인가전류밀도와 그 인가 시간으로 주어진다.

표 4

길이(mm)	P3BT 나노선		PEDOT 나노선	
	인가전류밀도(mA/cm^2)	시간 (sec)	인가전류밀도(mA/cm^2)	시간(sec)
1	0.6	60	0.2	60
2	0.6	90	0.4	90
4	0.6	120	0.4	120
6	0.6	150		

[0065] 마지막으로, 나노 크기의 금속 입자가 성장된 제1, 2 유기층을 외부에서 감싸서 금속 코팅층을 형성함으로써(S60) 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체의 제조 방법의 일 실시예가 수행될 수 있다.

[0066] 여기서, 금속 코팅층 형성단계(S60)는 제1, 2 유기층이 각 형성된 나노 기공 플레이트가 나노 금속 입자에 대응하는 금속 코팅용 용액에 침지되는 단계일 수 있다.

[0067] 또한, 금속 코팅층 형성단계(S60)는 상기의 제1, 2 유기층으로 형성된 직렬형 유기 기반 바코드 나노선을 성장한 후에 무기 나노 금속 물질을 사이클릭 볼타미터에 전압 인가를 통해 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 금 (Au) 등을 발

광 고분자 나노선 또는 나노튜브의 바깥쪽으로 균일하게 둘러 쌓을 수 있다.

[0068] 코팅층 성장을 위한 금속 코팅용 용액은 각각의 금속에 따라 달라질 수 있는데, 용매는 탈 이온화된 2차 증류수를 사용할 수 있다. 니켈 코팅층의 경우 니켈 성장을 위한 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (270 g/l), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 g/l), H_3BO_3 (40 g/l)를 준비하여 싸이클릭 볼타미터를 통해 -1.0 V를 인가하여 성장하였으며, 구리 코팅층의 경우 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (238 g/L), H_2SO_4 (21 g/L)를 준비하여 0 V를 인가하여 성장하였다. 상기 금속 코팅층 형성단계(S60) 이후에는 알루미늄 다공성 템플레이트를 스테인리스 금속 기판(미도시)에서 제거하고 2M의 HF 또는 NaOH 수용액을 사용하여 알루미늄 다공성 템플레이트를 제거하여 발광 고분자 나노 구조체에 나노규모의 금속이 코팅된 이중벽 나노 구조체가 얻을 수 있다.

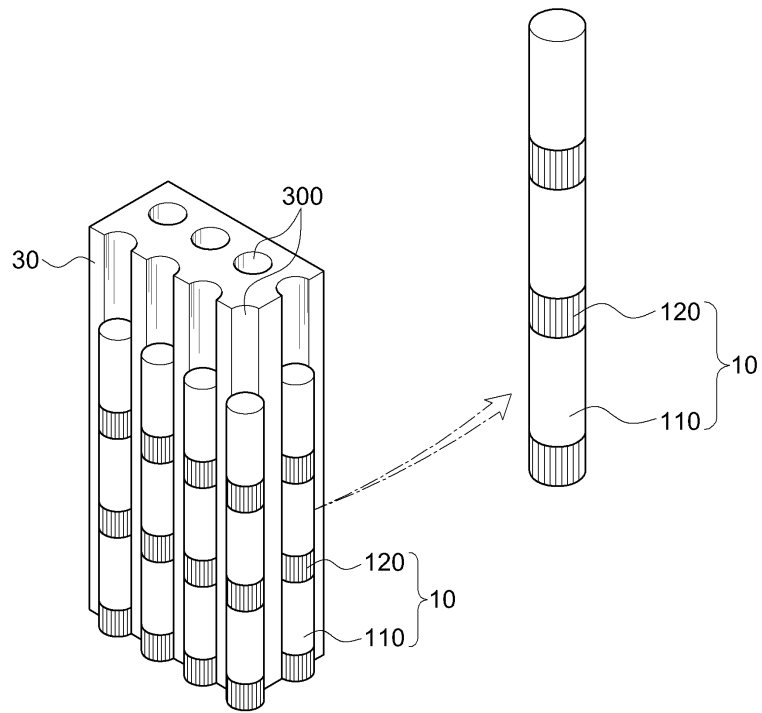
[0069] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

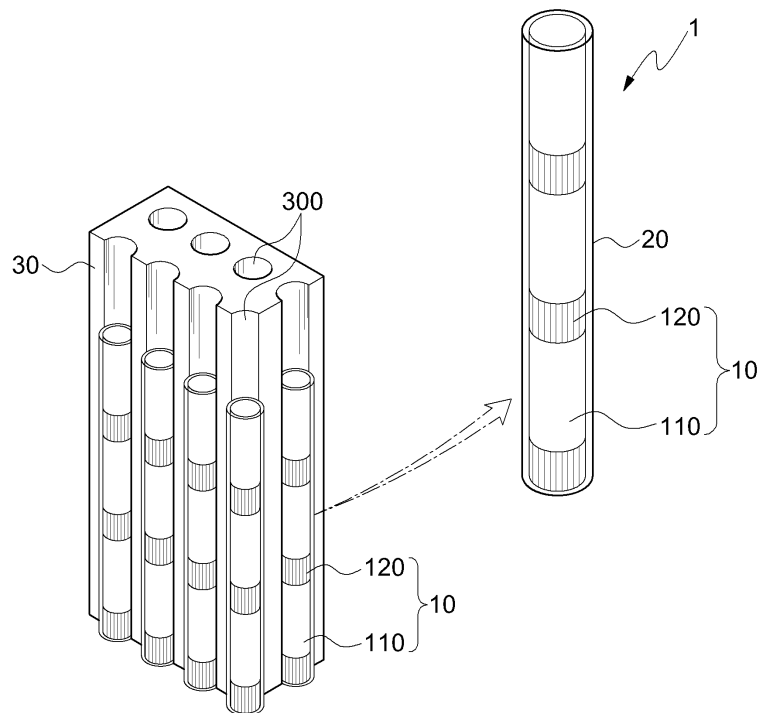
[0070] 1: 나노 규모의 금속이 코팅된 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체
 10: 다층 유기 기반 발광 바코드 나노 구조체
 20: 나노 금속 코팅층
 30: 나노 기공 플레이트
 110: P3BT
 120: PDOT
 300: 나노 기공

도면

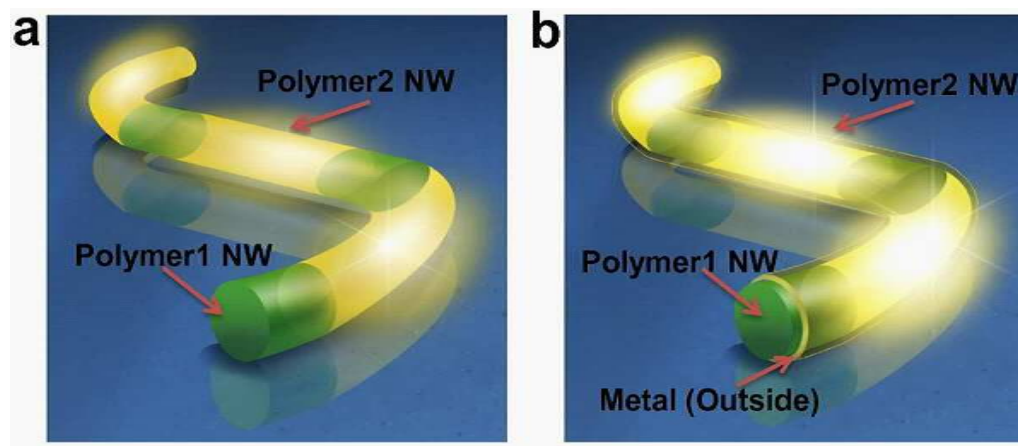
도면1a



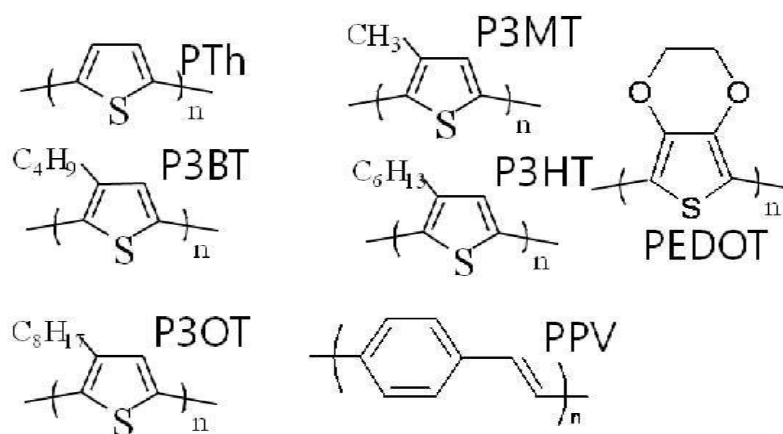
도면1b



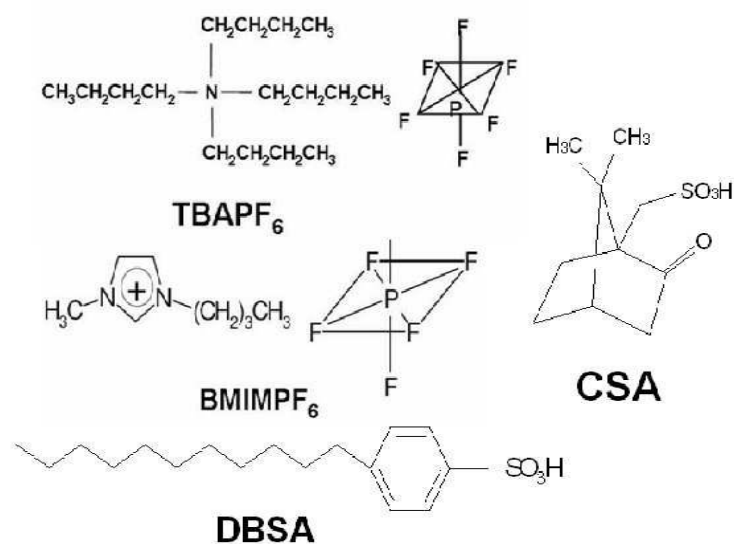
도면2



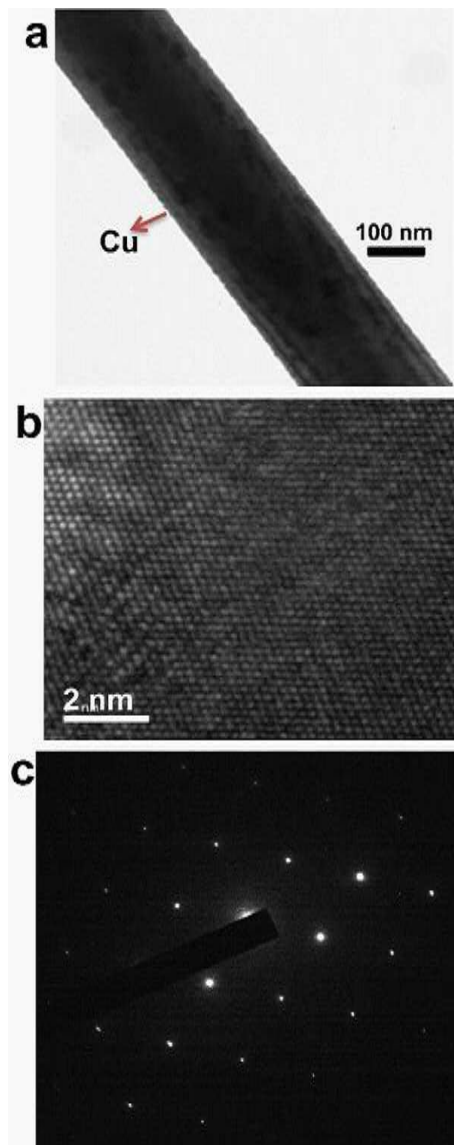
도면3



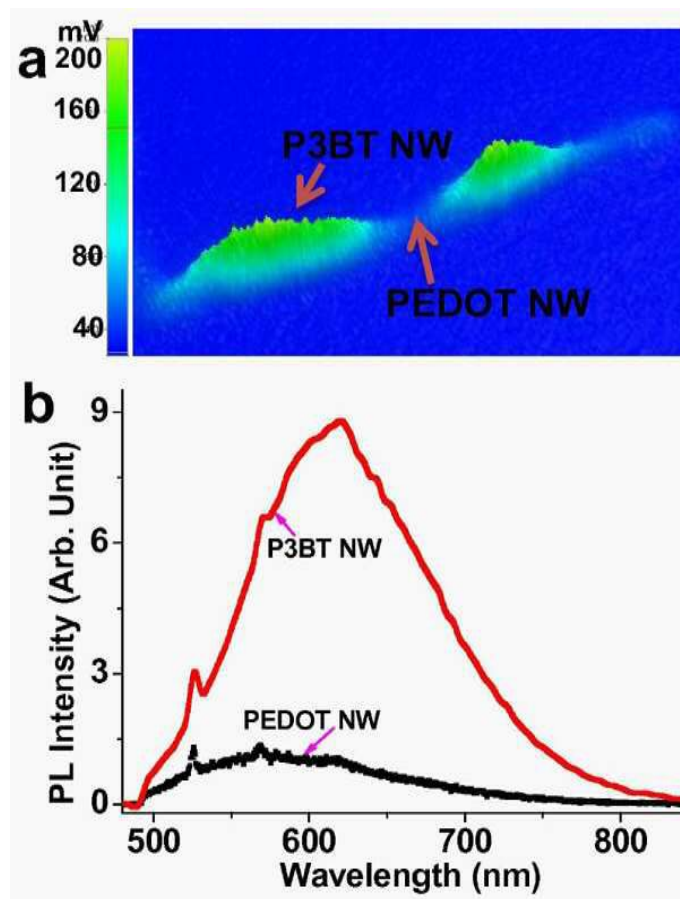
도면4



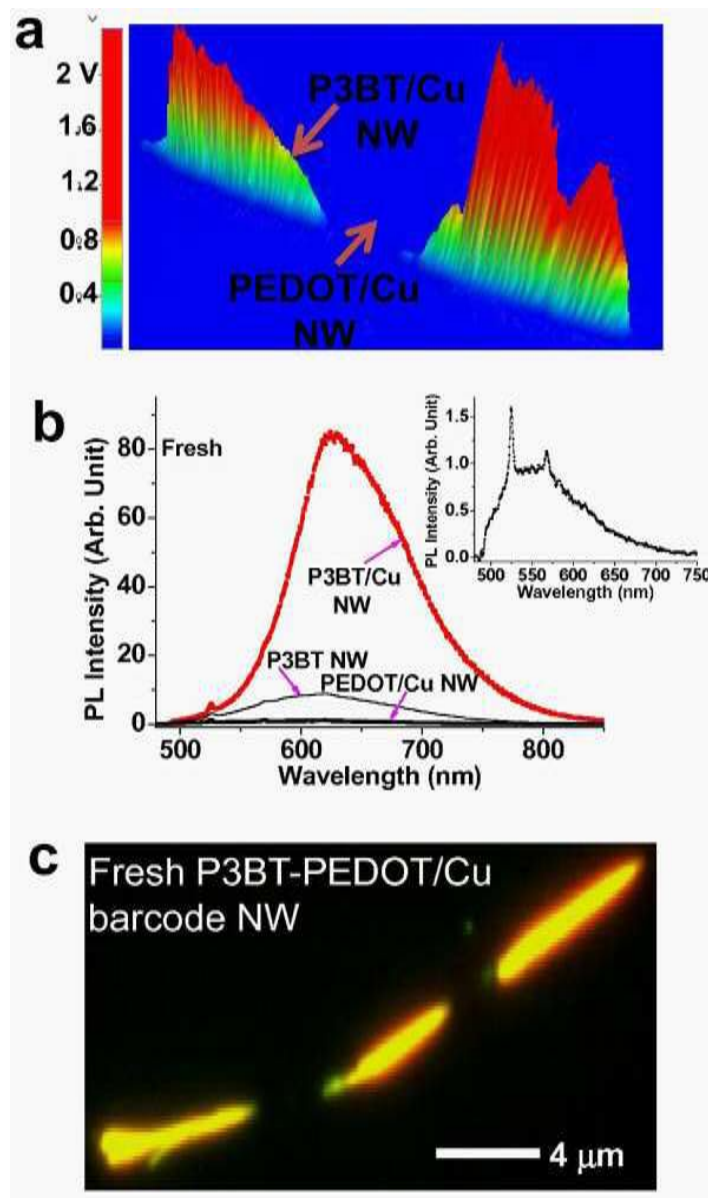
도면5



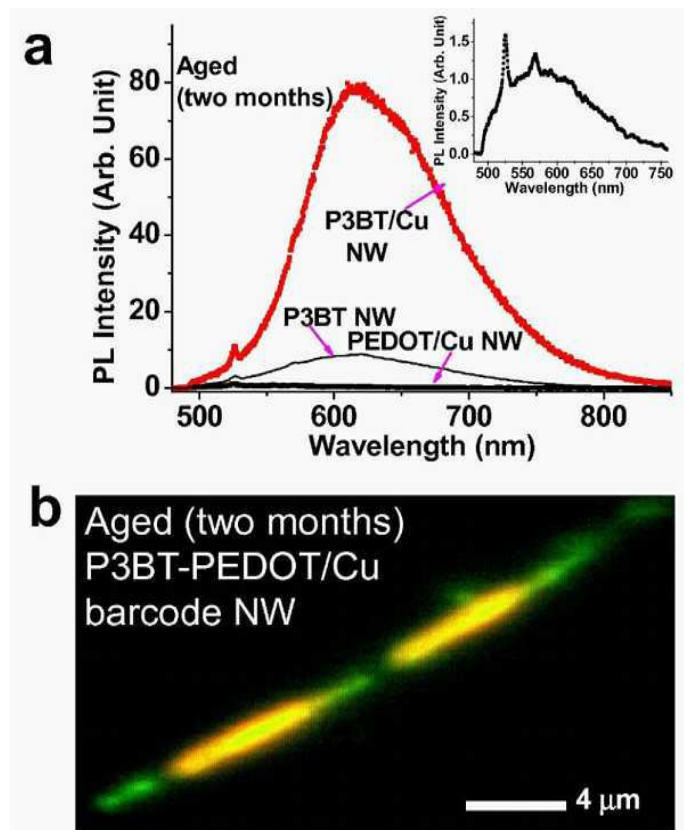
도면6



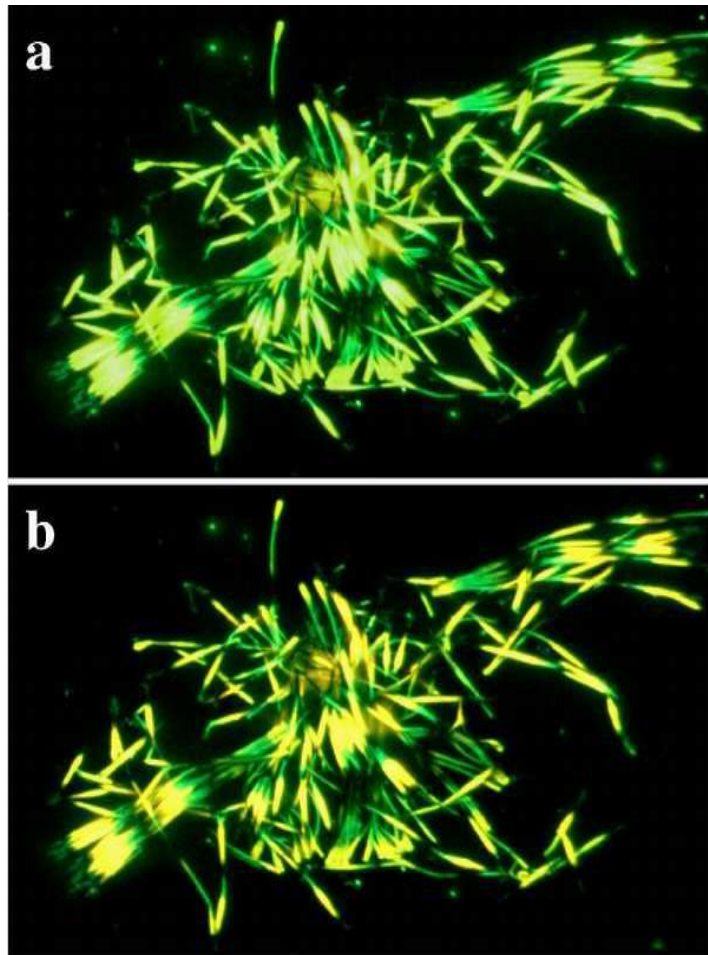
도면7



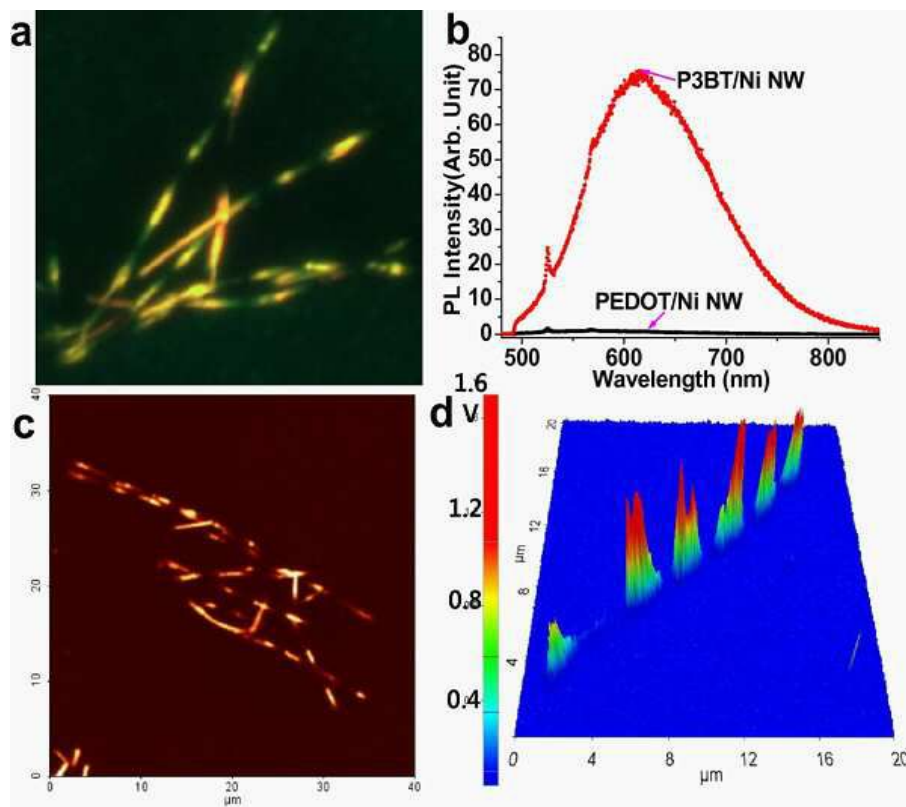
도면8



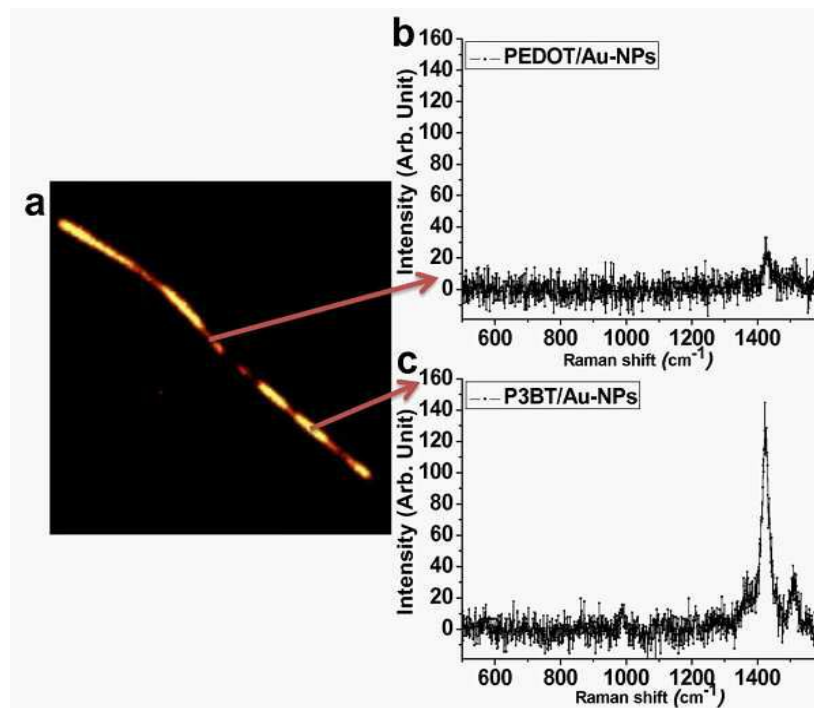
도면9



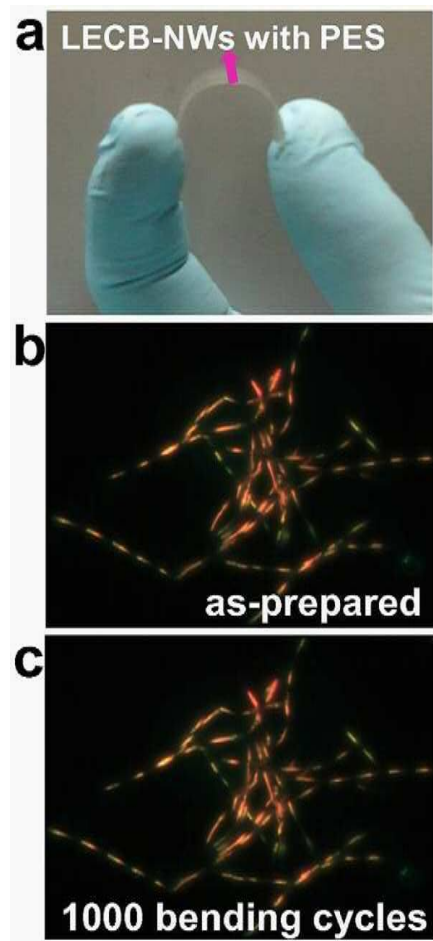
도면10



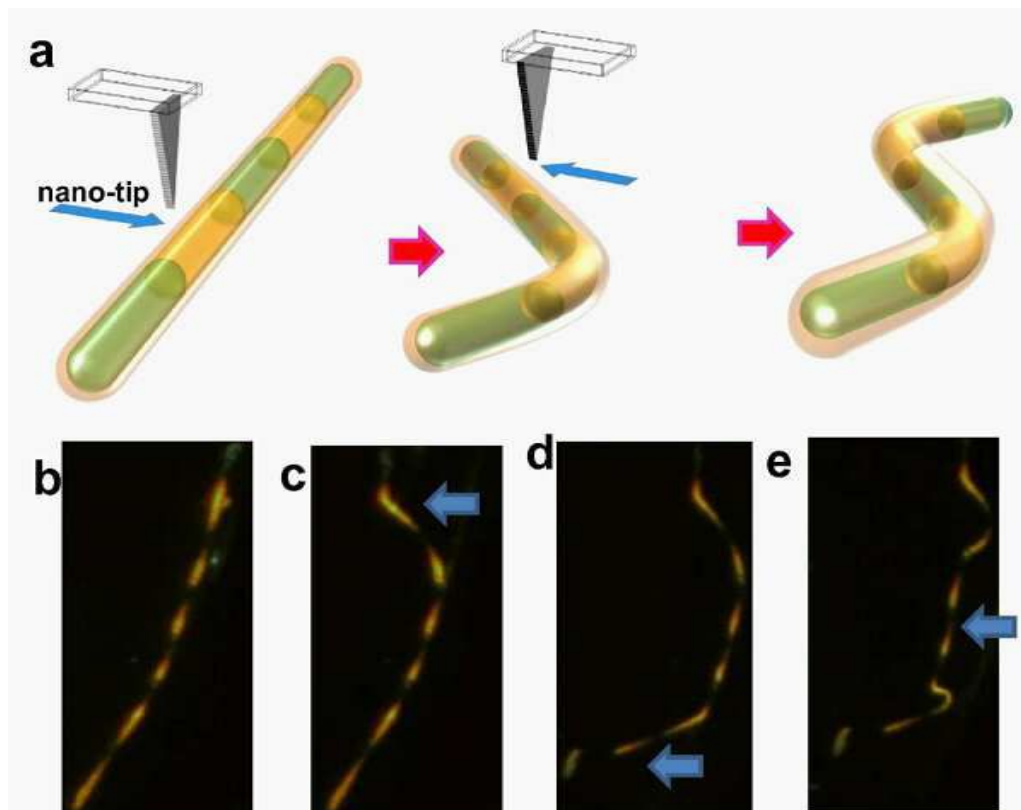
도면11



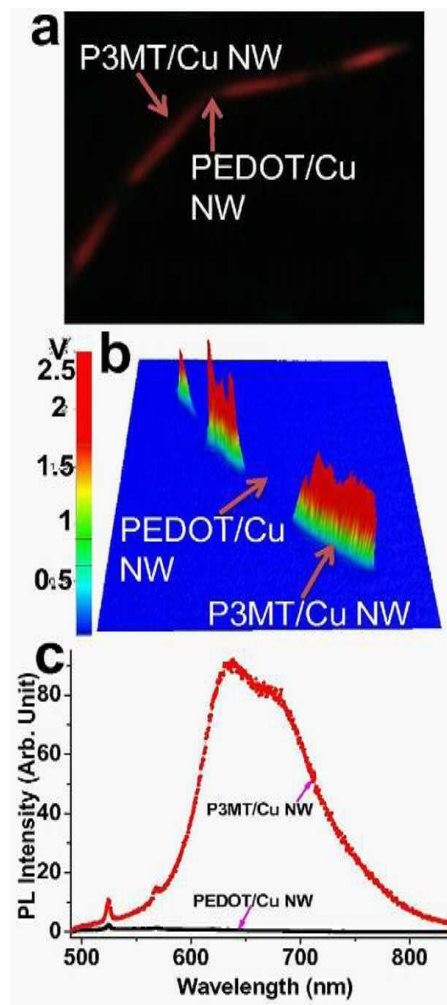
도면12



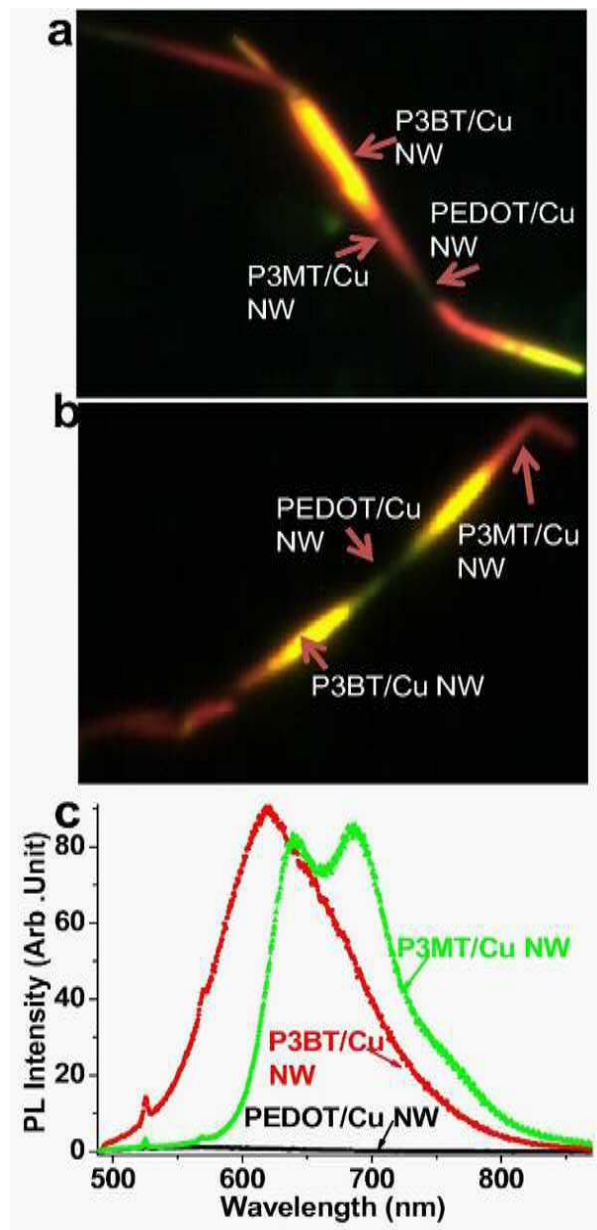
도면13



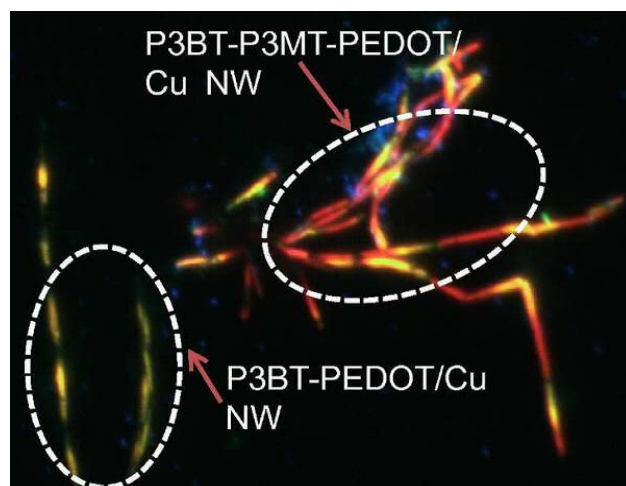
도면14



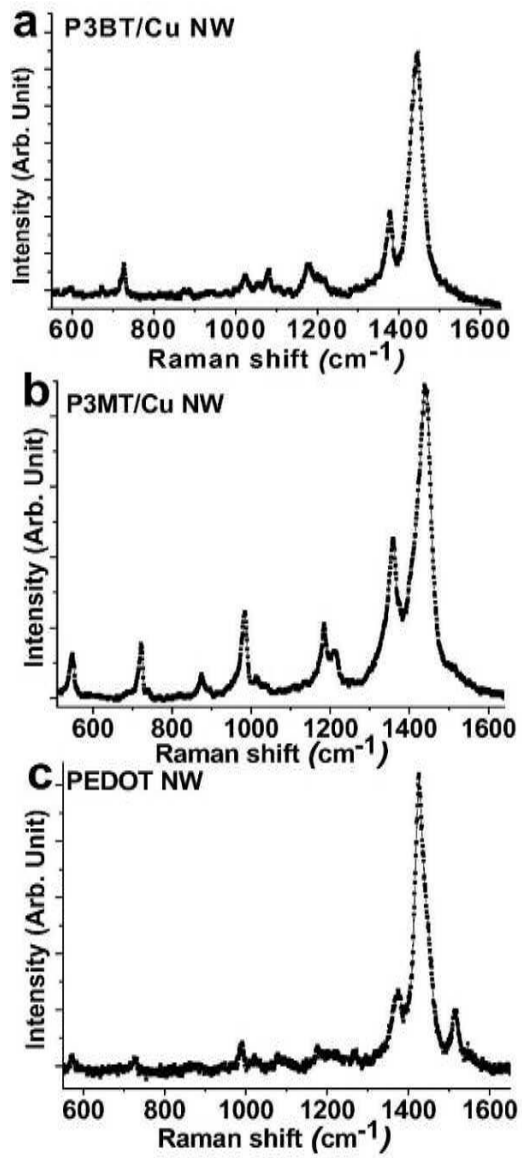
도면15



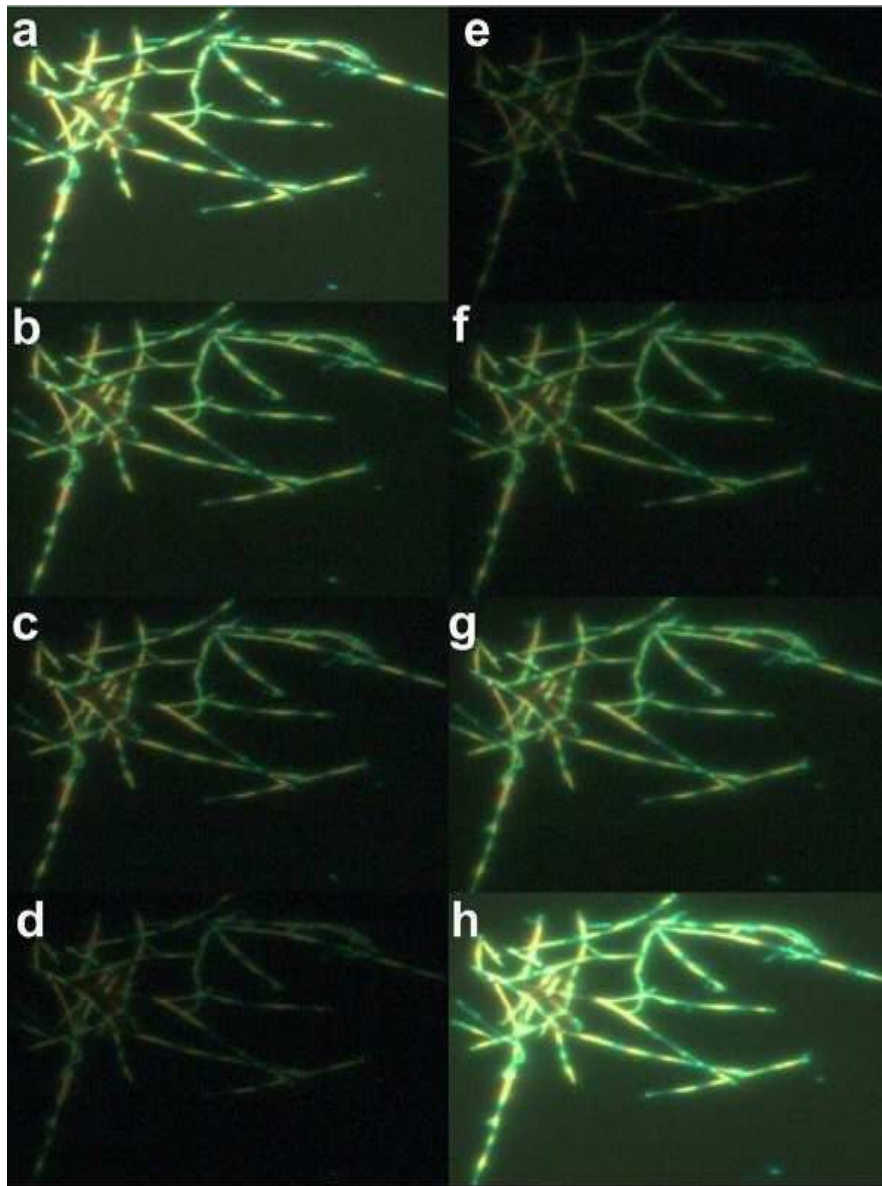
도면16



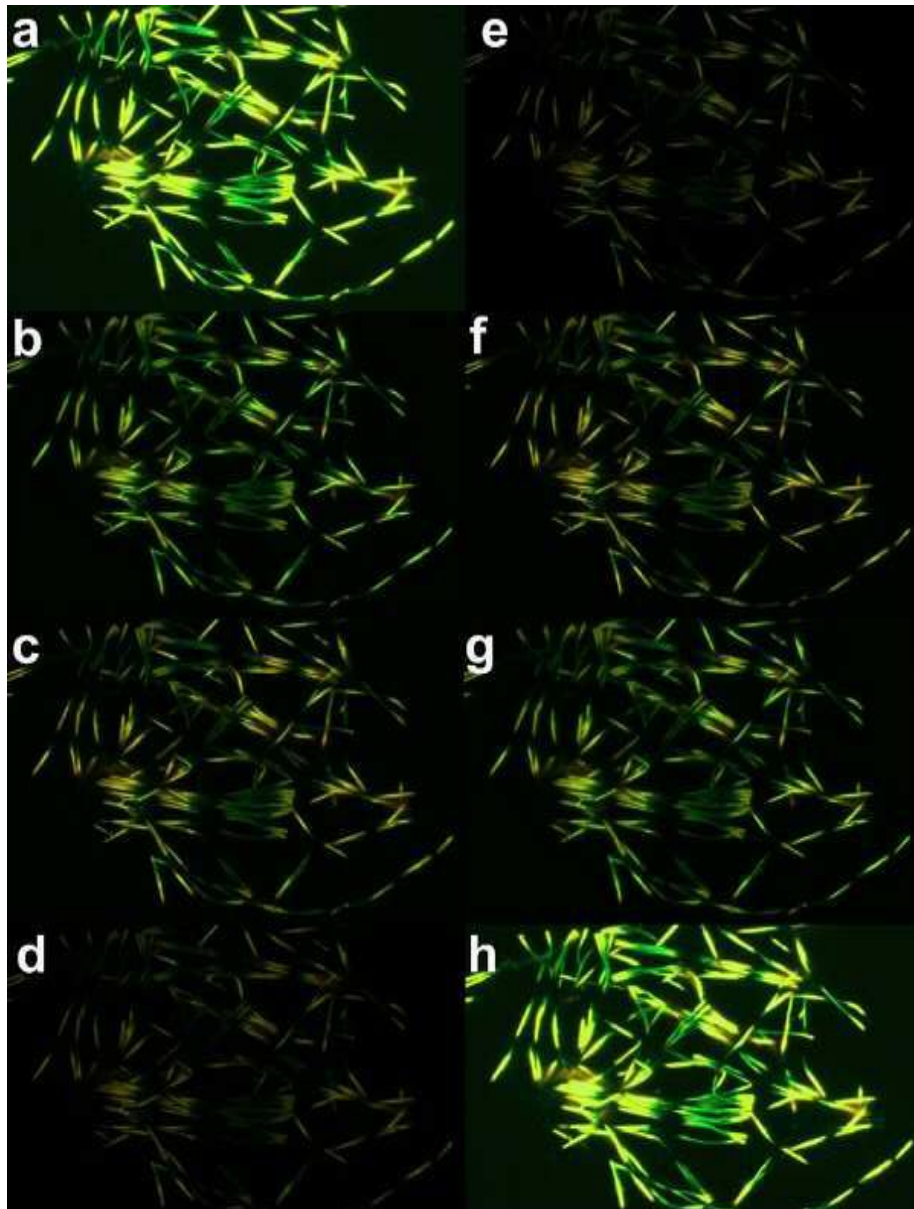
도면17



도면18



도면19



도면20

