

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5428038号

(P5428038)

(45) 発行日 平成26年2月26日 (2014. 2. 26)

(24) 登録日 平成25年12月13日 (2013. 12. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/00 (2006. 01)

C O 9 K 11/00 F

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 8 O

B 8 2 B 3/00 (2006. 01)

B 8 2 B 3/00

C O 8 J 7/06 (2006. 01)

C O 8 J 7/06 A

C O 8 J 5/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/00 C E Z

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2009-534518 (P2009-534518)
 (86) (22) 出願日 平成20年9月16日 (2008. 9. 16)
 (65) 公表番号 特表2010-508387 (P2010-508387A)
 (43) 公表日 平成22年3月18日 (2010. 3. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2008/005460
 (87) 国際公開番号 W02009/035308
 (87) 国際公開日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)
 審査請求日 平成21年4月28日 (2009. 4. 28)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0093340
 (32) 優先日 平成19年9月13日 (2007. 9. 13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 505176556
 コリア ユニバーシティ リサーチ アン
 ド ビジネス ファウンデーション
 大韓民国, ソウル 136-701, ソン
 ブーク, アナムードン, 5-カ, 1, コ
 リア ユニバーシティ内
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 チュ, ジンース
 大韓民国, ソウル 131-140, チュ
 ンナン-グ, ムクートン, シンネ トゥサ
 ン アpartment 525-402

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属-高分子ハイブリッドナノ物質、その製造方法、該金属-高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法及びそれを利用した光電子素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ナノサイズの気孔が形成されている多孔性テンプレートに電極として用いる金属を付着させる段階と、

(b) H₂O、アセトニトリル及びN-メチルピロリジノンからなる群から選択された何れか一つ以上の極性溶媒と、チオフェン、3-メチルチオフェン、3-アルキルチオフェン、3, 4-エチレンジオキシチオフェン、アニリン、1, 4-フェニレンビニレン、フェニレン及びその誘導体からなる群から選択された一つ以上の単量体と、ドーパントを含む混合液を攪拌して重合溶液を形成し、これを前記多孔性テンプレートのナノ気孔内で重合してπ共役構造の発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤとを形成する段階と、

(c) 前記ナノチューブまたはナノワイヤを有機溶液に浸漬させてサイクリックボルタンメトリーを用いてドーピング及び非ドーピングさせる段階と、

(d) 前記ナノチューブの内外側または前記ナノワイヤの外側に金属を電気化学的に蒸着して金属層を形成する段階と、

(e) 前記多孔性テンプレートを除去する段階と、を含んでおり、

前記 (d) 段階の金属は、銅 (Cu)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、銀 (Ag)、金 (Au)、白金 (Pt)、アルミニウム (Al)、及びこれらの複合体からなる群から選択された何れか一つ以上であることを特徴とする光電子素子用の金属-高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法。

【請求項 2】

前記 (c) 段階の有機溶液は、

アセトニトリルとドーパントとの混合溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載の光電子素子用の金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法。

【請求項 3】

前記ドーパントは、

カンボスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、ナフタレンスルホン酸、ポリ(4-スチレンスルホン酸)、HCl 及び p-トルエンスルホン酸からなる群から選択された何れか一つ以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光電子素子用の金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法。

10

【請求項 4】

前記 (d) 段階で金属を蒸着するために、ナノチューブまたはナノワイヤの内側または外側にサイクリックボルタンメトリーを用いて 0 V ないし -1.0 V の電圧を印加することを特徴とする請求項 1 に記載の光電子素子用の金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法。

【請求項 5】

前記 (e) 段階は、

多孔性テンプレート HF または NaOH 水溶液に浸漬させて除去して、金属－高分子ハイブリッドナノ物質を得ることを特徴とする請求項 1 に記載の光電子素子用の金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法。

20

【請求項 6】

ドーピング程度が増加するほど発光強度が増加することを特徴とする請求項 1 に記載の光電子素子用の金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法。

【請求項 7】

前記光学特性の調節は、

ドーパントによってナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップの間にバイポーラロンバンドが形成され、前記バイポーラロンバンドに存在する電子が表面プラズモン共鳴によって金属層のフェルミ準位に移動する電子伝達によることを特徴とする請求項 1 に記載の光電子素子用の金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属－高分子ハイブリッドナノ物質に係り、より詳細には、有機発光高分子と金属とを含んで形成されたハイブリッドナノ物質、その製造方法、該金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法及びそれを利用した光電子素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機ナノ物質についての研究は、Martin グループを初めとして主に電気的特性に優れたナノ物質を用いて合成し、その特性を確認することである。そして、電気的特性を調節してナノトランジスタを製作し、ナノバイオセンサー、化学センサー及び電気変色素子などを製作し、その特性研究に焦点を合わせた。代表的な発光高分子ナノ物質である Poly(p-phenylenevinylene) (PPV) を化学気相蒸着方法を用いて成長させ、その特性観察を初めとして多くの研究がなされている。

40

【0003】

ナノ素材として、最近多くの研究が進められているのが、炭素ナノチューブ (CNT) である。炭素ナノチューブは、機械的、電気的、化学的特性などにおいて、今までの如何なる素材より優れた性質を示しており、そのサイズ面でも、電気、電子素子特性によく合う。それで、メモリ素子、FED (Field Emission Display) な

50

どに対する利用が活発に研究されている。しかし、炭素ナノチューブは、製作過程で高温を保持しなければならない、ナノチューブの成長及び精製過程が非常に複雑でコスト高となるという短所がある。また、ナノチューブが、単一壁 (single-wall) チューブであるか、多重壁 (multi-wall) チューブであるかによって物理的、化学的性質に差があり、ナノチューブの直径及び電気的性質を調節することが非常に難しく、加工性が劣悪であるという問題点がある。

【0004】

最近、有機高分子と無機半導体及び金属の複合構造を成す新たな形態の物質とを製作して、既存の有機物質が有している特性より優れた特性を示し、多様な分野で応用可能性が報告されている。有機高分子としては、 π 共役高分子を例として挙げられる、 π 共役高分子は、高分子の機械的特性を有しながらも、化学的ドーピングを通じて絶縁体から半導体または導体に転移するために、電気、電子、光学素子などに応用されうる。最近、伝導性高分子は、2次電池、静電気防止、スイッチング素子、非線形素子、蓄電器、光記録材、電磁気波遮蔽材など実生活及び先端産業分野で応用されている。

【0005】

π 共役高分子ナノ物質についての研究は、伝導性高分子について活発に研究されており、発光ナノ物質についての研究はあまり多くないが、これはナノ構造の発光強度が弱くて発光特性の観察が難しく、発光ナノ物質が大気中に露出されれば、変形しやすく、有機発光素子としての応用に多くの難点があるためである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする第1の課題は、発光強度が著しく増大し、ナノ光電子素子に適用可能な金属-高分子ハイブリッドナノ物質を提供することである。

【0007】

本発明が解決しようとする第2の課題は、前記金属-高分子ハイブリッドナノ物質の製造方法を提供することである。

【0008】

本発明が解決しようとする第3の課題は、前記金属-高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法を提供することである。

【0009】

本発明が解決しようとする第4の課題は、前記金属-高分子ハイブリッドナノ物質を利用した光電素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、前記第1の課題を解決するために、 π 共役構造の発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤと、前記ナノチューブの内外部または前記ナノワイヤの外部に、前記ナノチューブまたはナノワイヤのエネルギーバンドギャップと類似したサイズの表面プラズモンエネルギー準位を有する金属からなる金属層と、を含む金属-高分子ハイブリッドナノ物質を提供する。

【0011】

本発明の一実施例によれば、本発明による金属-高分子ハイブリッドナノ物質は、前記金属層の表面プラズモンエネルギー準位と前記ナノチューブまたはナノワイヤの伝導準位 (conduction band) との間に表面プラズモン共鳴によるエネルギー伝達が行なわれることを特徴とする。

【0012】

また、前記 π 共役構造の発光高分子は、ドーパントによってドーピングされてナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップの間にバイポーラロンバンドを形成し、前記バイポーラロンバンドに存在する電子が表面プラズモン共鳴によって金属層のフェルミ準位に移動する電子伝達が行なわれることを特徴とする。

【0013】

本発明の他の実施例によれば、前記 π 共役構造の発光高分子は、ポリチオフェン、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ(1,4-フェニレンビニレン)、ポリフェニレン及びこれらの誘導体からなる群から選択された一つ以上であり得る。

また、前記金属層は、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、銀(Ag)、金(Au)、白金(Pt)、アルミニウム(Al)、及びこれらの複合体からなる群から選択された一つ以上からなりうる。

【0014】

10

一方、前記ドーパントは、カンボスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ナフタレンスルホン酸、ポリ(4-スチレンスルホン酸)、HC及びp-トルエンスルホン酸からなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

【0015】

本発明のまた他の実施例によれば、前記金属層の厚さは、1ないし50nmであることが望ましい。

【0016】

20

本発明は、前記第2の課題を解決するために、(a)ナノサイズの気孔が形成されている多孔性テンプレートに電極として用いる金属を付着させる段階と、(b)極性溶媒、単量体、及びドーパントを含む混合液を攪拌して重合溶液を形成し、これを前記多孔性テンプレートのナノ気孔内で重合して π 共役構造の発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤを形成する段階と、(c)前記ナノチューブの内外側または前記ナノワイヤの外側に、前記ナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップと類似したサイズの表面プラズモンバンドギャップを有する金属を電気化学的に蒸着して金属層を形成する段階と、(d)前記多孔性テンプレートを除去する段階と、を含む金属-高分子ハイブリッドナノ物質の製造方法を提供する。

【0017】

30

本発明の一実施例によれば、前記(b)段階で極性溶媒は、 H_2O 、アセトニトリル及びN-メチルピロリジノンからなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

また、前記(b)段階で単量体は、チオフェン、3-メチルチオフェン、3-アルキルチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、ピロール、アニリン、1,4-フェニレンビニレン、フェニレン及びその誘導体からなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

【0018】

40

一方、前記(b)段階のドーパントは、カンボスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、ナフタレンスルホン酸、ポリ(4-スチレンスルホン酸)、HCl及びp-トルエンスルホン酸からなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

【0019】

本発明の他の実施例によれば、前記(c)段階の金属は、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、銀(Ag)、金(Au)、白金(Pt)、アルミニウム(Al)、及びこれらの複合体からなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

【0020】

また、前記(c)段階で金属を蒸着するために、ナノチューブまたはナノワイヤの内側または外側にサイクリックボルタンメトリーを用いて0Vないし-1.0Vの電圧を印加

50

することが望ましい。

【0021】

本発明のまた他の実施例によれば、前記（d）段階は、多孔性テンプレートをHFまたはNaOH水溶液に浸漬させて除去して、金属－高分子ハイブリッドナノ物質を得ることであり得る。

【0022】

本発明は、前記第3の課題を解決するために、（a）ナノサイズの気孔が形成されている多孔性テンプレートに電極として用いる金属を付着させる段階と、（b）H₂O、アセトニトリル及びN－メチルピロリジノンからなる群から選択された何れか一つ以上の極性溶媒と、チオフェン、3－メチルチオフェン、3－アルキルチオフェン、3，4－エチレンジオキシチオフェン、ピロール、アニリン、1，4－フェニレンビニレン、フェニレン及びその誘導体からなる群から選択された一つ以上の単量体と、ドーパントを含む混合液を攪拌して重合溶液を形成し、これを前記多孔性テンプレートのナノ気孔内で重合してπ共役構造の発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤとを形成する段階と、（c）前記ナノチューブまたはナノワイヤを有機溶液に浸漬させてサイクリックボルタンメトリーを用いてドーピング及び非ドーピングさせる段階と、（d）前記ナノチューブの内外側または前記ナノワイヤの外側に、前記ナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップと類似したサイズの表面プラズモンバンドギャップを有する金属を電気化学的に蒸着して金属層を形成する段階と、（e）前記多孔性テンプレートを除去する段階と、を含む金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法を提供する。

【0023】

本発明の一実施例によれば、前記（c）段階の有機溶液は、アセトニトリルとドーパントとの混合溶液であり得る。

【0024】

また、前記光学特性の調節方法で使われる前記二つのドーパントは、それぞれカンボスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p－ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、ナフタレンスルホン酸、ポリ（4－スチレンスルホン酸）、HCl及びp－トルエンスルホン酸からなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

【0025】

本発明の他の実施例によれば、前記（d）段階の金属は、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、亜鉛（Zn）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、銀（Ag）、金（Au）、白金（Pt）、アルミニウム（Al）、及びこれらの複合体からなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

【0026】

また、前記（d）段階で金属を蒸着するために、ナノチューブまたはナノワイヤの内側または外側にサイクリックボルタンメトリーを用いて0Vないし－1.0Vの電圧を印加することが望ましい。

【0027】

本発明の他の実施例によれば、前記（e）段階は、多孔性テンプレートをHFまたはNaOH水溶液に浸漬させて除去して、金属－高分子ハイブリッドナノ物質を得ることであり得る。

【0028】

本発明の望ましい実施例によれば、前記光学特性の調節方法は、ドーピング程度が増加するほど発光強度が増加することを特徴とするが、これはドーパントによってナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップの間にバイポーラロンバンドが形成され、前記バイポーラロンバンドに存在する電子が表面プラズモン共鳴によって金属層のフェルミ準位に移動する電子伝達メカニズムによることであり得る。

【0029】

本発明は、前記第4の課題を解決するために、前記本発明による金属－高分子ハイブリッドナノ物質を含む光電子素子を提供する。

【発明の効果】

【0030】

本発明による金属－高分子ハイブリッドナノ物質は、表面プラズモン共鳴によるエネルギー伝達及び電子伝達によって発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤの伝導準位にエキシトンを増加させ、これによって発光強度が著しく増加するという長所があり、既存のカーボンナノチューブが有する電氣的、光学的特性を有しながらも、製造しやすく低価であり、電氣的特性及び光学的特性の調節が容易であるという長所があるので、発光ダイオード、太陽電池、光を利用したセンサーなどの多様な光電子素子に応用されうる。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の一実施例によるハイブリッド二重層ナノチューブ (Double Wall led Nanotubes、DWNTs) 製作の概略図である。

【図2A】本発明の一具現例によるポリチオフエン (PTh) ナノチューブと無機金属 (ニッケル、銅、コバルト) とからなる二重層ナノチューブのSEM写真である。

【図2B】本発明の一具現例によるポリチオフエン (PTh) ナノチューブと無機金属 (ニッケル、銅、コバルト) とからなる二重層ナノチューブのSEM写真である。

【図2C】本発明の一具現例によるポリチオフエン (PTh) ナノチューブと無機金属 (ニッケル、銅、コバルト) とからなる二重層ナノチューブのSEM写真である。

20

【図3】本発明の一具現例によるPTh/Niからなる二重層ナノチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) イメージと回折パターンとである。

【図4】本発明の一具現例によるPTh/Niの高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 写真である。

【図5】本発明の一具現例によるPTh/Cuからなる二重層ナノチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) イメージと高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 写真とである。

【図6A】本発明の一具現例によるPTh/NiとPTh/CuとのX線回折結果である。

【図6B】本発明の一具現例によるPTh/NiとPTh/CuとのX線回折結果である。

30

【図7A】ポリ (3-メチルチオフエン) (P3MT) ナノチューブと無機金属 (ニッケル、銅、コバルト) とからなる二重層ナノチューブのSEM写真である。

【図7B】ポリ (3-メチルチオフエン) (P3MT) ナノチューブと無機金属 (ニッケル、銅、コバルト) とからなる二重層ナノチューブのSEM写真である。

【図7C】ポリ (3-メチルチオフエン) (P3MT) ナノチューブと無機金属 (ニッケル、銅、コバルト) とからなる二重層ナノチューブのSEM写真である。

【図8】P3MT-Niの高分解能透過電子顕微鏡写真とEnergy Dispersive Spectroscopy (EDS) との結果である。

【図9】PTh、P3MT、PTh/Ni、P3MT/CuのFourier transform infrared (FT-IR) 結果である。

40

【図10】クロロホルム (CHCl₃) 溶液内で測定したP3MTナノチューブ及びP3MT-金属ハイブリッドナノチューブのUV/Vis吸収スペクトルである。

【図11】クロロホルム (CHCl₃) 溶液内で測定したPThナノチューブ及びPTh-金属ハイブリッドナノチューブのUV/Vis吸収スペクトルである。

【図12】クロロホルム (CHCl₃) 溶液内で測定した二重層ナノチューブのPhotoluminescence (PL) スペクトルである。

【図13】レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ (PTh-金属) の単一鎖の2次元発光イメージである。

【図14】レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ (PTh-金属) の

50

単一鎖の発光量の3次元比較イメージである。

【図15】レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ（PTh-金属）の単一鎖のPLスペクトルである。

【図16】レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ（P3MT-金属）の単一鎖の発光量の3次元比較イメージである。

【図17】レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ（P3MT-金属）の単一鎖のPLスペクトルである。

【図18】二重層ナノチューブの発光現象分析のために測定したニッケルと銅ナノ線とのUV/Vis吸収スペクトルである。

【図19】クロロホルム（CHCl₃）溶液内で測定したP3MTナノチューブのドーピング程度によるUV/Vis吸収スペクトルである。

【図20】共焦点顕微鏡を利用したドーピング程度によるP3MTナノチューブとP3MT/Niハイブリッドナノチューブとの光発光強度を比べるための単一鎖の2次元発光イメージである。

【図21】共焦点顕微鏡を利用したP3MTナノチューブのドーピング程度による単一鎖の発光量の3次元比較イメージである。

【図22】共焦点顕微鏡を利用したP3MTナノチューブのドーピング程度による単一鎖の光発光スペクトルである。

【図23】共焦点顕微鏡を利用したP3MT/Niのドーピング程度による単一鎖の発光量の3次元比較イメージである。

【図24】共焦点顕微鏡を利用したP3MT/Niのドーピング程度による単一鎖のPLスペクトルである。

【図25】巨大光発光現象の解析のために、P3MT/Niハイブリッドナノチューブのドーピング程度によるUV/Vis吸収スペクトルである。

【図26】バイポーラロン状態による発光効率を分析するためのP3MTナノチューブとP3MT/NiハイブリッドナノチューブとのPL量子効率結果である。

【図27】表面プラズモン共鳴でエネルギー伝達と電荷伝達現象による巨大発光効率増加とを解析するためのエネルギーバンド概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明を図面を参照して詳細に説明する。

【0033】

本発明による金属-高分子ハイブリッドナノ物質は、 π 共役構造の発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤと、前記ナノチューブの内外部または前記ナノワイヤの外部に、前記ナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップと類似したサイズの表面プラズモンエネルギーバンドギャップを有する金属からなる金属層と、を含むことを特徴とし、発光強度が既存の発光高分子ナノ物質に比べて最大350倍以上増加し、最大発光ピークを任意に調節することで色彩の調節が可能であり、かつ発光高分子ナノ物質がコアになり、その外部を金属層が取り囲んでいる構造の場合には、熱、その他の外部環境に対する安定性が増加するという長所がある。

【0034】

本発明によれば、発光高分子ナノ物質及び金属を用いて二重層ナノ構造を形成する。本発明では、単一鎖の発光高分子と本発明によるハイブリッドナノ物質との比較分析を通じて発光特性が非常に改善することを確認した。その理由は、多様なバンドギャップまたはバンド構造を有する発光高分子ナノ物質中でそのバンドギャップのサイズと一致する表面プラズモン共鳴（Surface Plasmon Resonance：SPR）現象を起こすことができる金属がナノ接合を形成すれば、大きく向上した光特性を示すためである。したがって、有機発光現象を用いる本発明によるハイブリッドナノ物質は、光電子素子に広く応用可能である。

【0035】

本発明による前記金属－高分子ハイブリッドナノ物質の発光強度が増加する理由をさらに具体的に説明すれば、前記金属層の表面プラズモンエネルギー準位と前記ナノチューブまたはナノワイヤの伝導準位との間に表面プラズモン共鳴によるエネルギー伝達（energy transfer）がなされると同時に、前記 π 共役構造の発光高分子は、ドーパントによってドーピングされてナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップの間にバイポーラロンバンドを形成し、前記バイポーラロンバンドに存在する電子が金属層のフェルミ準位に移動する電子伝達（electron transfer）によって結果的に発光高分子ナノ物質の伝導準位に存在するエキシトンが増加するためであると把握される。

【0036】

10

一方、表面プラズモン共鳴（SPR）現象は、消散波（evanescent wave）によって金属と誘電体との間の界面に沿って進行する電子密度振動を生成させる電磁氣的現象である。表面プラズモン共鳴が起きれば、金属と発光高分子ナノ物質との境界面で強電場が生じ、この時生ずる電場は、表面にのみ拘束されて境界面に垂直方向には指数関数的に減衰する形状を有する。また、この時の電場強度は、表面プラズモンが励起されていなかった時より10～100倍程度大きな値を有する。

【0037】

本発明による金属－高分子ハイブリッドナノ物質は、ナノチューブの場合には、その内部または外部の表面に金属層が存在し、ナノワイヤの場合には、ナノワイヤの表面にナノワイヤを取り囲む形態で金属層が存在することができる。しかし、外部から入射される光が金属を通過して発光高分子に到達することが表面プラズモン共鳴現象に有利であるために、ナノチューブでも、ナノワイヤでもコアに前記ナノ物質が存在し、その外部に金属層を取り囲む形態であることがさらに望ましい。

20

【0038】

前記発光高分子ナノ物質と金属層との間にナノ規模の異種接合がなされれば、金属と発光高分子（半導体）との接合によってフェルミ準位が一致され、金属の表面プラズモンエネルギー準位が、前記ナノ物質の伝導準位より高位置に存在する。次いで、ドーピング状態によってナノ物質のバンドギャップ内に形成されるバイポーラロンを通じて金属のフェルミ準位に電子が伝達され、金属の表面プラズモンエネルギー準位を通じて前記ナノ物質にエネルギーの伝達が可能となる。これを通じてナノ物質の伝導準位により多くのエキシトンが形成され、発光高分子の巨大発光効率の増加現象を起こすことができる。したがって、前記金属層に使われる金属は、表面プラズモンエネルギー準位が、前記発光高分子のナノ物質のバンドギャップと類似したものが良く、望ましくは、前記バンドギャップより若干大きいものがさらに良い。

30

【0039】

本発明に使われる前記発光高分子は、 π 共役構造を有する発光性高分子である限り、特別に制限されず、例えば、ポリチオフェン、ポリ（3－アルキルチオフェン）、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ（1，4－フェニレンビニレン）、ポリフェニレン及びこれらの誘導体からなる群から選択された一つ以上であり得る。

40

【0040】

また、前記金属層は、前述したように、前記発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤのエネルギーバンドギャップと類似したサイズの表面プラズモンエネルギー準位を有する金属である限り、特別に制限されず、例えば、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、亜鉛（Zn）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、銀（Ag）、金（Au）、白金（Pt）、アルミニウム（Al）、及びこれらの複合体からなる群から選択された一つ以上からなりうる。

【0041】

一方、前記ドーパントは、安定したドーピング状態を形成させることができる限り、特別に制限されず、例えば、カンボスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p－ドデシルベンゼ

50

ンスルホン酸、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、ナフタレンスルホン酸、ポリ(4-スチレンスルホン酸)、HCl及びp-トルエンスルホン酸からなる群から選択された何れか一つ以上であり得る。

【0042】

本発明による金属-高分子ハイブリッドナノ物質で、前記金属層の厚さは、1ないし50nmであることが望ましいが、1nm未満である時には凝集状態を形成することができず、均一な金属層が生成することができない恐れがあり、50nmを超過する時には光透過が円滑にできずに、表面プラズモン形成に望ましくない。

【0043】

本発明による金属-高分子ハイブリッドナノ物質の製造方法は、(a) ナノサイズの気孔を形成している多孔性テンプレートに電極として用いる金属を付着させる段階と、(b) 極性溶媒、単量体、及びドーパントを含む溶液を前記多孔性テンプレートのナノ気孔に投入して有機発光ナノチューブを形成する段階と、(c) 前記有機発光ナノチューブの内側または外側に、前記発光高分子ナノ物質のバンドギャップと表面プラズモンバンドギャップとが一致する金属を電気化学的に蒸着して無機ナノチューブを形成する段階と、(d) 前記多孔性板を除去する段階と、を含むことを特徴とするが、簡便な方法でハイブリッドナノ物質を製造することができ、電気的特性と光学的特性との調節が容易であるという長所がある。

【0044】

本発明の一実施例による二重層ナノチューブを電気化学合成方法によって製造し、概略図を図1に表わした。図1を参照すれば、まずナノ気孔が形成されている多孔性テンプレートに電極として使うために金属を蒸着する。多孔性テンプレートは、ナノサイズの気孔内に発光高分子を電気的に重合させることができる限り、特別に制限されず、例えば、アルミナテンプレート(Al_2O_3)を使うことができる。一方、電極を形成するための金属としては、金、銀、白金、ステンレス、ITOまたはこれらの複合体からなる群から選択された一つ以上を使うことができる。

【0045】

引き続き、発光高分子ナノ物質を製造するために、有機溶媒、単量体、及びドーパントを混合して攪拌して均質な電気化学重合溶液を製造する。次いで、前記電気化学重合溶液を多孔性テンプレートであるアルミナテンプレートに投入して、有機発光高分子ナノチューブまたはナノワイヤを形成することができる。

【0046】

本製造工程では、極性溶媒、単量体、及びドーパントを含む溶液を作る過程で溶液の状態(温度、圧力、単量体及び単量体によるドーパントの種類とモル比)などがナノチューブ及びナノワイヤの生成に影響を及ぼす。すなわち、溶液の状態及び電気重合時に合成条件の変化によって多様なナノチューブ及びナノワイヤを合成することができるが、その加えられた電圧で重合時間が短い場合にはナノチューブが生成され、重合時間を長くする場合にはナノワイヤが生成される。

【0047】

極性溶媒は、 H_2O 、アセトニトリル及びN-メチルピロリジノンからなる群から選択された何れか一つ以上を使うことができ、単量体としては、チオフエン、3-メチルチオフエン、3-アルキルチオフエン、3,4-エチレンジオキシチオフエン、ピロール、アニリン、1,4-フェニレンビニレン、フェニレン及びその誘導体から選択された一つ以上を利用できる。

【0048】

本発明では、発光高分子ナノ物質に使われる単量体2または3種を混合して重合させることで、2元または3元共重合体を製造することもできる。また、ナノ物質の形態及び物性は、印加された電流及び時間、単量体及びドーパントの比率などを変化して多様に調節が可能である。特に、本発明で使われる多孔性テンプレートのナノサイズの調節によって

10

20

30

40

50

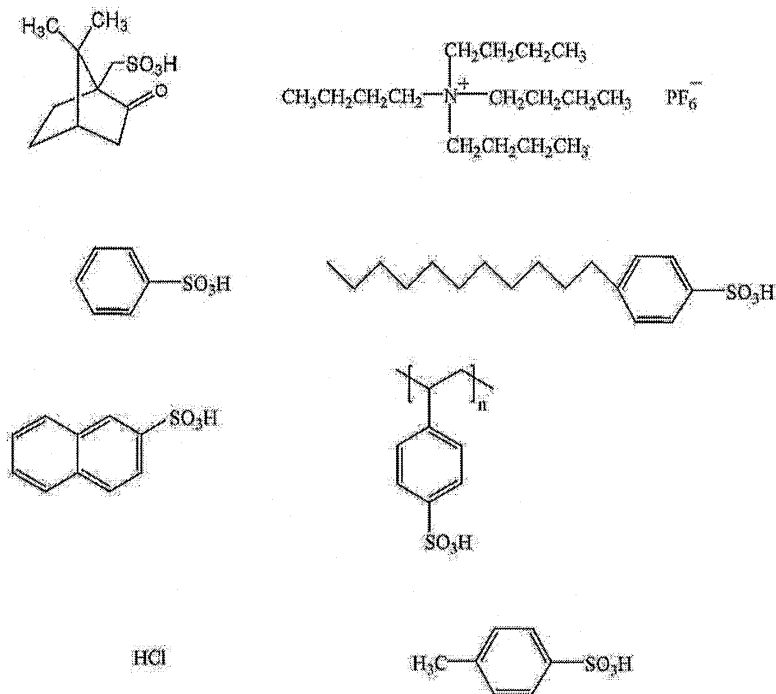
ナノチューブ及びナノワイヤの直径を調節し、直径を変化させることによって物性も変化させることができるために、これを通じて伝導度などを適切に調節することができる。また、ドーパントの使用によるドーピングと今後の非ドーピングによって前記ナノチューブ及びナノワイヤの電気的特性を絶縁体、半導体、導体で調節することができて応用分野が広範囲である。

【0049】

本発明に使われるドーパントの一例を下記化学式1に表わした。

【0050】

【化1】



10

20

【0051】

本発明によって形成される発光高分子ナノ物質は、具体的には、ポリアニリン、ポリピロール、PEDOT (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene))、ポリチオフェン (polythiophene)、ポリ (3-アルキルチオフェン) (poly (3-alkylthiophene))、ポリ (1, 4-) (poly (1, 4-phenylenevinylene)) MEH-PPV (poly (2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene))、ポリ (p-フェニレン) (poly (p-phenylene)) 及びこれらの誘導体からなる群から選択された一つ以上であり得る。

30

【0052】

電気化学、前記電気化学重合溶液を多孔性テンプレート内で重合してナノチューブまたはナノワイヤを製造した後は、サイクリックボルタンメトリーを用いて前記ナノチューブの内外部またはナノワイヤの外部に金属層を形成するが、具体的には、所望の金属が含有されている金属塩を脱イオン水に溶解させた後、前記発光高分子ナノ物質が内部に形成されているテンプレートを浸漬させた後、電圧を印加して金属層を蒸着させる。ここで、金属を蒸着させるために、印加する電圧は0 Vないし-1.0 Vである。

40

【0053】

前記製造方法で使われる金属は、前述したように、前記発光高分子ナノ物質のエネルギーバンドギャップと類似したサイズの表面プラズモンエネルギー準位を有する金属である限り、特別に制限されず、例えば、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、銀 (Ag)、金 (Au)、白金 (Pt)、アルミニウム (Al)、及びこれらの複合体からなる群から選択された

50

一つ以上からなりうる。

【0054】

本発明の製造方法によって製造された二重層ナノチューブ及びナノワイヤは、多孔性テンプレートの内部に合成されているので、純粋な二重層ナノチューブまたはナノワイヤ試料を得るためには、前記多孔性テンプレートを除去しなければならない。したがって、HFまたはNaOH溶液に浸漬させて除去することで、非ドーピング(dedoping)された二重層ナノチューブまたはナノワイヤ試料が得られる。一方、ドーピング(doping)された二重層ナノチューブまたはナノワイヤ試料を得るためには、エタノール：水：HFを適当な比率で混合した溶液に浸漬させることで、前記多孔性テンプレートを除去することができ、最終的にドーピングされた二重層ナノチューブまたはナノワイヤ試料が得られる。

10

【0055】

本発明の製造方法によって製造されたハイブリッドナノ物質を構成する金属層の厚さは、1ないし50nmであることが望ましい。前記厚さが1nm未満である場合には、凝集状態を形成することができず、均一な金属層が生成することができない恐れがあり、50nmを超過する場合には、表面プラズモン形成及び光透過面で望ましくない。

【0056】

一方、本発明による金属－高分子ハイブリッドナノ物質の光学特性の調節方法は、(a) ナノサイズの気孔が形成されている多孔性テンプレートに電極として用いる金属を付着させる段階と、(b) H₂O、アセトニトリル及びN－メチルピロリジノンからなる群から選択された何れか一つ以上の極性溶媒と、チオフェン、3－アルキルチオフェン、3,4－エチレンジオキシチオフェン、ピロール、アニリン、1,4－フェニレンビニレン、フェニレン及びその誘導体からなる群から選択された一つ以上の単量体と、ドーパントを含む混合液を攪拌して重合溶液を形成し、これを前記多孔性テンプレートのナノ気孔内で重合してπ共役構造の発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤを形成する段階と、(c) 前記ナノチューブまたはナノワイヤを有機溶液に浸漬させてサイクリックボルタメトリーを用いてドーピング及び非ドーピングさせる段階と、(d) 前記ナノチューブの内外側または前記ナノワイヤの外側に、前記ナノチューブまたはナノワイヤのバンドギャップと類似したサイズの表面プラズモンバンドギャップを有する金属を電気化学的に蒸着して金属層を形成する段階と、(e) 前記多孔性テンプレートを除去する段階と、を含む。

20

30

【0057】

前記段階のうち光学特性を調節する核心的な段階は、前記(c)段階であるが、発光高分子は、ドーピングが進行しながらバンドギャップの中間にポーラロンとバイポーラロンとの新たなバンドが形成される。この新たなバンドは、形成されたエキシトンの光エネルギーへの転換を妨害するために、発光効率を著しく低下させる。しかし、ナノ規模の無機金属と接合する異種二重壁ナノ構造体が形成されれば、バイポーラロンバンド内に存在する電子が表面プラズモン共鳴状態で電子伝達を通じてさらに多くのエキシトンを形成する。したがって、ドーピング程度が増加するほど発光効率が大幅に増加する現象を観察することができる。一方、単純な発光高分子ナノ物質と本発明によるハイブリッドナノ物質とを比べる時に金属層の役割によって発光効率が増加するが、発光高分子のエネルギーバンドギャップは若干減って赤色遷移現象が発生するので、これによっても光学的特性の調節が可能である。

40

【0058】

本発明による光電子素子は、前記金属－高分子ハイブリッドナノ物質を用いて製造されたものを特徴とするが、前記光電子素子としては、発光物質を利用した素子として発光ダイオード、太陽電池または光センサーなどが挙げられる。

【実施例】

【0059】

以下、望ましい実施例として本発明をさらに詳しく説明するが、本発明が、これによ

50

て制限されるものではない。

【0060】

(実施例1～9)

多孔性物質としては、Whatmanから購入したanodisc aluminum oxide (Al_2O_3) template (直径: 25mmまたは47mm、pore size: 0.2 μm 以下) を使って金(Au)を蒸着させた後、ステンレススチールに付着させた。引き続き、発光高分子ナノ物質を製造するために、有機溶媒、単量体、ドーパントを混合して30分間攪拌して均質な電気化学重合溶液を製造した。有機溶媒としては、アセトニトリル(CH_3CN)を使い、単量体としては、チオフェンとその誘導体である3-メチルチオフェン及び3-ブチルチオフェンを使った。ドーパントとしては、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート(TBA PF_6 、Aldrich社製)を使った。次いで、前記で製造されたアルミナ多孔性テンプレート電極を前記電気化学重合溶液に投入して電気化学的重合を進行することで、有機発光高分子ナノチューブを形成した。次いで、金属層としては、サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて銅(Cu)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)及び金(Au)を前記有機発光高分子ナノチューブの外側に約10nm厚さで均一に取り囲んで蒸着した。成長のための溶液は、下記のように構成して製造した。溶媒は、共通的に脱イオン化された2次蒸溜水を使い、これにそれぞれの金属塩を溶解させて使った：

銅： $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (238g/L)、sulfuric acid (21g/L)

ニッケル： $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (270g/L)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40g/L)、 H_3BO_3 (40g/L)

コバルト： $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (266g/L)、 H_3BO_3 (40g/L)

金： KAu(CN)_2 溶液に H_3BO_3 投入してpHを3.5に保持させる。

【0061】

前記銅(Cu)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)及び金(Au)の蒸着時の印加電圧は、それぞれ0V、-1.0V、-1.0V、-1.0Vであった。最後に、前記アルミナ多孔性テンプレートをステンレススチールで除去して2MのHF水溶液を用いて、前記アルミナ多孔性テンプレートを除去して発光高分子ナノ物質にナノ単位の金属層がコーティングされた金属-高分子ハイブリッドナノ物質を得た。

【0062】

(比較例1～3)

金属層を積層させていないものを除いては、前記実施例1と同じ方法で純粋な発光高分子ナノ物質を製造した。

【0063】

本発明の実施例1ないし実施例9、比較例1ないし3で使われた有機発光ナノ物質及び金属を下記表1に表わした。

【0064】

【表 1】

	発光高分子	金属
実施例 1	PTh	Cu
実施例 2	PTh	Ni
実施例 3	PTh	Co
実施例 4	P3MT	Cu
実施例 5	P3MT	Ni
実施例 6	P3MT	Co
実施例 7	P3BT	Ni
実施例 8	P3BT	Cu
実施例 9	P3BT	Au
比較例 1	PTh	—
比較例 2	P3MT	—
比較例 3	P3BT	—

【0065】

(実施例 10～13)

発光高分子ナノ物質の製造及びドーピング状態の調節

多孔性物質としては、Whatmanから購入したanodisc aluminum oxide (Al_2O_3) template (直径: 25mmまたは47mm、pore size: 0.2 μm 以下) を使って金 (Au) を蒸着させた後、ステンレススチールに付着させた。引き続き、発光高分子ナノ物質を製造するために、有機溶媒、単量体、ドーパントを混合して30分間攪拌して均質な電気化学重合溶液を製造した。有機溶媒としては、アセトニトリル (CH_3CN) を使い、単量体としては、3-メチルチオフェンを使った。ドーパントとしては、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート (TBAFPF_6 、Aldrich社製) を使い、前記単量体とドーパントとのモル比は、5:1であった。次いで、前記で製造されたアルミナ多孔性テンプレート電極を前記電気化学重合溶液に投入して電気化学的重合を進行することで、有機発光高分子ナノチューブを形成した。以後、単量体なしにアセトニトリルに1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (BMIMPF_6) 0.1Mを溶解させた溶液に、前記ナノチューブが形成されているテンプレートを浸漬させてサイクリックボルタンメトリーを用いてドーピングレベルを調節した。ドーピング時の印加電圧は0Vから-1.0Vであり、非ドーピング時の印加電圧は0Vから1.0Vであった。前記印加電圧で10サイクルの酸化と還元とを遂行してドーピングレベルが0.67であるサンプルと0.04であるサンプルとを得て、ドーピングレベルが0.52であるサンプルを5サイクルの還元を遂行してドーピングレベルが0.25であるサンプルを得た。

【0066】

金属層積層

金属層としては、サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いてニッケル (Ni) を前記ドーピングレベルが調節された有機発光高分子ナノチューブの外側に約10nm厚さで均一に取り囲んだ。金属層成長のための溶液は、溶媒として脱イオン化された2次蒸溜水を使い、これに $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (270g/L)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40g/L)、 H_3BO_3 (40g/L) を溶解させて使った。最後に、前記アルミナ多孔性テンプレートをステンレススチールで除去して2MのHF水溶液を用いて、前記アルミナ多

孔性テンプレートを除去して発光高分子ナノ物質にナノ単位の金属層がコーティングされた金属-高分子ハイブリッドナノ物質を得た。

【0067】

実施例10：ドーピングレベルが0.04であるP3MT/Niハイブリッドナノチューブ、実施例11：ドーピングレベルが0.25であるP3MT/Niハイブリッドナノチューブ、実施例12：ドーピングレベルが0.52であるP3MT/Niハイブリッドナノチューブ、実施例13：ドーピングレベルが0.67であるP3MT/Niハイブリッドナノチューブ。

【0068】

(実験例1)

二重層ナノチューブの成長如何をScanning Electron Microscope (SEM)、Transmission Electron Microscope (TEM)、High resolution TEM (HR-TEM)を用いて確認した。また、構造的、光学的特性を確認するために、UV/VIS吸収曲線を測定し、FT-IR、Photoluminescence (PL)の実験を遂行した。最後に、Laser Confocal Microscopeを用いてナノ構造の単一鎖の特性をPLを通じて確認した。

【0069】

図2Aないし図2Cは、それぞれ本発明の一具現例によるポリチオフェン (PTh) ナノチューブと金属 (ニッケル、銅、コバルト) とからなる二重層ナノチューブのSEM写真である。図2Aないし図2Cを参照すれば、ポリチオフェンナノチューブの外部にナノ金属であるニッケル、銅、コバルトがそれぞれ形成された二重層ナノチューブを確認することができる。

【0070】

図3は、本発明の一具現例によるPTh-Niからなる二重層ナノチューブの透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope (TEM)) イメージと回折パターンとである。図3を参照すれば、NiがPThの外部に形成されて直径が200nmであることを確認することができる。図4は、本発明の一具現例によるPTh-Niの高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 写真である。図4を参照すれば、PThナノチューブ上にNiが蒸着されており、最外郭には酸化によってNiO_xが積層されているということを確認することができる。図5は、本発明の一具現例によるPTh-Cuからなる二重層ナノチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) イメージと高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) との写真である。製造された二重層ナノチューブ構造は長さが10~40μmであり、直径がそれぞれ200nm程度であり、発光高分子ナノ物質と金属層との厚さはそれぞれ約10nm程度である。

【0071】

図6A及び図6Bは、それぞれ本発明の一具現例によるPTh-NiとPTh-CuとのX線回折結果である。図6A及び図6Bを参照すれば、X線回折実験を通じてNi及びCuが存在するということを確認することができる。前記図面を参照すれば、最外郭のNiは、Face-centered cubic (FCC) 構造を有して格子定数 (lattice constant) は約0.2nmであり、銅の場合もFCC構造を有して格子定数は約0.21nmであるということを確認することができる。これは、HR-TEMを用いて測定されたイメージの格子縞の間隔とring patternとを通じて分析した値と一致する。一方、図6Bの右側上部にある図面は、PThナノチューブとPTh-Cu二重層ナノチューブとに対するX線回折実験結果であるが、構造的に大きな変化がないということを確認することができる。

【0072】

一方、図7Aないし図7Cは、それぞれポリ (3-メチルチオフェン) (P3MT) ナノチューブとニッケル、銅、コバルトからなる二重層ナノチューブとのSEM写真であるが、図7Aないし図7Cを参照すれば、発光高分子ナノチューブの外部でニッケル、銅、

10

20

30

40

50

コバルトが成長したことを確認することができる。

【0073】

図8は、P3MT-Niの高分解能透過電子顕微鏡写真とEnergy Dispersive Spectroscopy (EDS) 結果である。図8を参照すれば、P3MTの外側に結晶構造を有しているナノ単位のニッケル層が均一にコーティングされているということが分かり、EDS結果によれば、内部にはニッケル成分とともにP3MTの硫黄(S)成分が検出されたために内側に発光高分子ナノチューブが形成されており、外側にはナノ単位のニッケル層が均一に形成されているということを確認することができる。また、前記金属-高分子ハイブリッドナノ物質の直径が約200nmであり、発光高分子とニッケルナノチューブとの厚さがそれぞれ約10nmであるということを確認することができる。

10

【0074】

図9は、それぞれPTh、P3MT、PTh/Ni、P3MT/CuのFourier transform infrared (FT-IR) 結果である。図9を参照すれば、PThとP3MTとがよく形成され、二重構造を有しても主チェーンに大きい構造的な変化がないということを確認することができる。図9に対するピーク(peak)の分析を次の表2及び表3に表わした。

【0075】

【表2】

FT-IR Assignments	PTh	PTh/Ni
C β -H out of plane bending	634,784	642, 842
C α -H out of plane bending	723	787
C β -H in plane bending	1026	1036
C-C stretching	1201	1208
C=C stretching	1326	1330
Ring stretching	1388	1383
	1431	1435
	1508	1490
	1618	1509
		1647
		1728

20

30

【0076】

【表 3】

FT-IR Assignments	P3MT	P3MT/Cu
C β -H out of plane bending	629, 837	617, 833
C α -H out of plane bending	735	737
C β -H in plane bending	1004	1008
C-C stretching	1203	1203
C=C stretching	1301	1307
Methyl C-H in-phase bending	1390	1389
Ring stretching	1454	1455
	1510	1514
		1643

10

【0077】

図10及び図11は、クロロホルム（CHCl₃）溶液内で測定したPTh、P3MT
ナノチューブのUV/Vis吸収曲線結果である。図10及び図11を参照すれば、UV
/Vis吸収曲線を通じて二重層ナノチューブの合成後、スペクトルに構造的な変化があ
るということを確認することができる。クロロホルム溶液内でそれぞれP3MTは390
nm、PThは430nmでp-p*遷移峰が観察されるということを確認した。以後、
二重層ナノチューブを形成した後にp-p*遷移峰の大きな変化はないが、560nmと
610nmとで新たな吸収が生ずるということを確認することができるが、これは表面プ
ラズモン（surface plasmons、SPs）による影響であると判断される
。

20

【0078】

図12は、クロロホルム（CHCl₃）溶液内で測定した二重層ナノチューブのPho
toluminescence（PL）結果を表わす。図12を参照すれば、P3MTは
約500nm付近で発光をするのに比べて、P3MT-金属は赤色遷移現象を示しつつ、
約540nm付近で発光するというを確認することができる。

30

【0079】

蛍光強度及びスペクトルの比較

図13は、レーザ共焦点顕微鏡（Laser confocal microscope）を用いて測定した二重層ナノチューブ（PTh-金属）の単一鎖の2次元発光イメ
ージであり、図14は、レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ（PTh
-金属）の単一鎖の発光量の3次元比較イメージである。PTh、PTh-金属の場合に
測定された蛍光強度の値を次の表4に表わした。

40

【0080】

【表 4】

	蛍光強度
実施例 1	0.3 ~ 0.6 V
実施例 2	0.7 ~ 0.8 V
実施例 3	0.4 ~ 0.45 V
比較例 1	8 ~ 12 mV

10

【0081】

表 4 を参照すれば、P T h のみを使う比較例 1 と比べて、本発明による実施例 1 ないし実施例 3 が、約 2 5 で 1 0 0 倍さらに明るいということを確認した。

【0082】

一方、図 1 5 は、レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ（P T h－金属）の単一鎖の P L スペクトルである。P T h は、クロロホルム内で測定された結果より赤色遷移現象を示しつつ、約 6 0 0 n m 付近で最大 P L 強度を示した。しかし、P T h－金属の場合には、約 5 8 0 n m 近所で P L 強度が急増しながら、6 3 0 n m と 6 8 0 n m とで P L ピークが観察された。最大ピークの強さの差は P T h を 1 であると仮定した時、P T h / N i は 7 0、P T h / u は 5 0、P T h / C o は 4 0 で大きな差を見せて二重層の場合、発光強度が大幅に増加するということを確認することができる。

20

【0083】

図 1 6 は、レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ（P 3 M T－金属）の単一鎖の発光量の 3 次元比較イメージである。P 3 M T、P 3 M T－金属の場合に測定された蛍光強度の値を次の表 5 に表わす。

【0084】

【表 5】

	蛍光強度
実施例 4	1.6 ~ 2.5 V
実施例 5	1.0 ~ 1.4 V
実施例 6	0.5 ~ 0.8 V
比較例 2	15 ~ 20 mV

30

【0085】

表 5 を参照すれば、P 3 M T のみを使う比較例 2 と比べて、本発明による実施例 4 ないし実施例 6 が、約 2 5 で 1 6 7 倍さらに明るいということを確認した。

【0086】

40

図 1 7 は、レーザ共焦点顕微鏡を用いて測定した二重層ナノチューブ（P 3 M T－金属）の単一鎖の P L スペクトルである。P 3 M T は、クロロホルム内で測定された結果より赤色遷移現象を示しつつ、約 5 8 0 n m 付近で最大 P L 強度を示した。しかし、P 3 M T－金属の場合には、約 5 8 0 n m 近所で P L 強度が急増しながら、6 3 0 n m と 6 8 0 n m とで P L ピークが観察された。最大ピークの強さの差は P T h を 1 であると仮定した時、P 3 M T / C u は 1 0 0、P 3 M T / N i は 5 0、P 3 M T / C o は 2 0 で大きな差を見せて二重層の場合、発光強度が大幅に増加するということを確認することができる。

【0087】

前記の結果から固体状態で相対的に光度が小さな発光高分子ナノ物質をナノ単位の金属層で取り囲みながら、二重層ナノチューブを形成する場合に、光度が大きく増加する新た

50

な現象を発見した。また、P 3 M Tを成長させた後、N iを時間を調節して部分成長させた後に観察した単一鎖の結果でニッケルが取り囲まれた部分を境界で発光強度が急激に変わるということを確認した。すなわち、これを通じて金属の構造が、発光高分子ナノ物質の発光現象を向上させることに寄与するということを確認することができる。

【0088】

図18は、二重層ナノチューブの発光現象分析のために測定したニッケルと銅ナノ線のUV/V i s吸収曲線結果を表わす。新たな構造を確認するために、発光高分子ナノ物質のなしにニッケルと銅ナノワイヤとを成長してUV/V i s吸収曲線を測定したものである。図18を参照すれば、二重層ナノチューブで見える新たな構造が、ナノ金属で起因したことであるという事実を確認することができる。二重層ナノチューブの発光現象分析のために測定したP L効率結果を次の表6に表わした。

【0089】

【表6】

	$Q \cdot Y(\Phi_{QY})$		$Q \cdot Y(\Phi_{QY})$
比較例 1	0.053±0.011	比較例 2	0.045±0.006
実施例 1	0.102±0.011	実施例 4	0.101±0.013
実施例 2	0.108±0.023	実施例 5	0.116±0.016
実施例 3	0.112±0.010	実施例 6	0.119±0.016

【0090】

表6を参照すれば、P L効率測定を通じて比較例1、2に比べて実施例1ないし6が、約2～2.5倍程度P L効率が増加するということを確認した。前記の結果を分析して見れば、二重層ナノチューブが優れた発光現象を示す理由は、表面プラズモンによるエキシトン形成の増加が最も大きな要因であると見られる。したがって、発光高分子ナノ物質、及び前記発光高分子ナノ物質のバンドギャップと表面プラズモンバンドギャップとが一致する金属を使うことで、発光効率を大幅に増加させうということが分かる。

【0091】

(実験例2)

UV/V i s吸収曲線を通じるドーピング状態の確認

電気化学方法を用いて発光高分子P 3 M Tナノチューブを合成し、サイクリックボルタンメトリーを用いてドーピング状態を調節した後、HFで多孔性アルミナテンプレート除去した後にクロロホルムに均一に分散させてUV/V i s吸収曲線スペクトルを測定して発光高分子ナノチューブのドーピング状態の変化を確認した。図19は、クロロホルムに発光高分子P 3 M Tナノチューブを均一に分散させた後、測定したUV/V i s吸収曲線スペクトルである。図19を参照すれば、吸収遷移に該当する最大ピークは390nmであり、ドーピングが進行することによってバイポーラロン吸収に該当する800nmの吸収の強さが大きくなることを確認することができた。吸収遷移の強さを1であるとした時、バイポーラロンの強さを0.67、0.52、0.25、0.04で調節した。

【0092】

(実験例3)

共焦点顕微鏡を利用した発光強度の比較

図20は、共焦点顕微鏡を利用したバイポーラロンのドーピング状態が、0.04と0.67とであるP 3 M Tナノチューブと、これらにナノ単位のニッケル層が取り囲まれた異種二重壁P 3 M Tナノチューブの光発光強度を比べるための単一鎖の2次元光発光イメージである。単純なP 3 M Tナノチューブの場合には、ドーピング状態が0.67である場合、発光強度が最も弱いながら0.04でドーピング状態が減少するにつれて発光強度

が増加する現象を観察した。しかし、ナノ単位のニッケル層が取り囲まれた P 3 M T / N i ナノチューブの場合には、ドーピング状態が 0.04 である場合より 0.67 である場合、発光強度が巨大に増加する現象を観察することができた。さらに定量的な比較のために、図 2 1 には、前記発光強度をボルト (V) 単位で測定して 3 次元発光イメージで比べ、図 2 2 には、P L スペクトルの強さを比べた。前記図面を参照すれば、ドーピング状態が減少するほど発光強度が増加し、最大発光ピークが赤色遷移するということを確認することができる。すなわち、測定された発光イメージの強さは、P 3 M T ナノチューブのドーピング程度が 0.04 である場合が約 40 ~ 44 mV であり、ドーピング程度が 0.67 である場合が約 58 mV で 5 ~ 11 倍程度発光強度が差が生ずるということを確認した。図 2 2 の単一鎖の光発光スペクトルの結果でドーピング状態が最も高い場合 (バイポーラロン吸収の強さが 0.67 である場合) の P L 強度を 1 で規格化した時、ドーピング状態が最も低い場合 (バイポーラロン吸収の強さが 0.04 である場合) は、P L 強度が 1.4 で発光強度が増加する現象を観察することができる。また、ドーピング状態が減少するにつれて最大峰の位置が 560 nm の緑色発光で約 580 nm 近所で光発光強度が急増しながら、640 nm と 685 nm とで光発光最大ピークで赤色遷移現象を示しつつ、赤色の発光が観察される。

【0093】

一方、図 2 3 と図 2 4 とには、レーザ共焦点顕微鏡を用いてドーピング状態の変化による P 3 M T / N i ハイブリッドナノチューブの発光強度を比べた。本図面を参照すれば、バイポーラロンの強さの程度と関係なく約 580 nm 近所で光発光強度が急増しながら、630 nm と 680 nm とで光発光の峰が観察された。ナノ単位のニッケル層を取り囲んだ後、バイポーラロン状態がほとんどない場合 (ドーピング状態 0.04) は、単純な P 3 M T ナノチューブの場合より約 10 倍の光発光強度の増加が観察されたが、バイポーラロンの強さが最も強い場合 (ドーピング状態 0.67) には、約 350 倍の光発光強度の増加が観察された。3 次元発光イメージでは、ドーピング程度が 0.04 である場合が約 1.2 ~ 1.6 V であり、ドーピング程度が 0.67 である場合が約 3.1 ~ 3.8 V でドーピング状態が増加するほど発光強度が増加しているということを確認することができる。これは、既述したように、表面プラズモン共鳴によるエネルギー伝達及び電子伝達によってエキシトンの数が増加するためである。

【0094】

下記表 7 は、ドーピング程度による P 3 M T ナノチューブの発光強度と P 3 M T / N i ハイブリッドナノチューブの発光強度とを 3 次元 P L イメージの強さで比べたデータであり、表 8 は、P L スペクトルの強さで比べたデータである。

【0095】

【表 7】

	3次元PL イメージの強さ		3次元PL イメージの強さ
Doped-P3MT (0.67)	5~8 mV	Doped-P3MT (0.67) /Ni	3.1~3.8 V
Doped-P3MT (0.52)	12~16 mV	Doped-P3MT (0.52) /Ni	2.5~2.7 V
Doped-P3MT (0.25)	26~31 mV	Doped-P3MT (0.25) /Ni	1.8~2.1 V
Doped-P3MT (0.04)	40~44 mV	Doped-P3MT (0.04) /Ni	1.2~1.6 V

【0096】

【表 8】

	PLスペクトルの 強さ		PLスペクトルの 強さ増加率
Doped-P3MT (0. 67)	1	Doped-P3MT (0. 67) /Ni	350
Doped-P3MT (0. 52)	2	Doped-P3MT (0. 52) /Ni	135
Doped-P3MT (0. 25)	6	Doped-P3MT (0. 25) /Ni	35
Doped-P3MT (0. 04)	14	Doped-P3MT (0. 04) /Ni	10

10

【0097】

(実験例4)

巨大発光効率の増加分析結果

発光高分子ナノチューブのドーピング状態の変化による発光効率の変化とナノ規模の金属のコーティングされた異種二重壁P3MTナノチューブの巨大発光効率の増加とを分析するために、UV/Vis吸収曲線、及び光発光の量子効率を測定した。図25は、バイポーラロン状態で電荷伝達現象の証拠を確認するためのUV/Vis吸収曲線である。小文字a、b、c及びdは、それぞれP3MT(0.04)、P3MT(0.25)、P3MT(0.52)及びP3MT(0.67)を表わし、大文字A、B、C及びDは、それぞれP3MT(0.04)/Ni、P3MT(0.25)/Ni、P3MT(0.52)/Ni及びP3MT(0.67)/Niを表わす。

20

【0098】

UV/Vis吸収曲線を通じてクロロホルム溶液内でP3MTナノチューブは、390nmでp-p*遷移峰が観察される。P3MT/Niナノチューブを形成した後にp-p*遷移峰の大きな変化はないが、表面プラズモン(SPs)による影響であると判断される563nmと615nmとで新たな吸収ピークが観察され、その強さはドーピング程度が0.04から0.67にバイポーラロン状態が強いほど増加するということを確認することができる。これは、ナノ単位のニッケル層で取り囲まれたハイブリッドP3MTナノチューブでバイポーラロン状態を通じる電荷伝達現象とエネルギー伝達現象とが起きるためである。図26は、バイポーラロン状態による発光効率を分析するためのP3MTナノチューブとハイブリッドP3MT/Niナノチューブとの光発光の量子効率結果である。クロロホルム溶液内で測定した光発光の量子効率でバイポーラロン状態が0.04から0.67に増加するほどP3MTナノチューブは、0.102から0.029に減少する傾向を見せているが、ハイブリッドP3MT/Niナノチューブの場合は、反対に0.129から0.221に増加する現象を示しつつ、バイポーラロン状態が最も強い場合に、大きな光発光の量子効率を観察される。すなわち、ドーピング状態が0.04である場合は、光発光の量子効率が0.102から0.129に約1.3倍増加し、ドーピング状態が0.67である場合は、光発光の量子効率が0.029から0.221に7.6倍に増加するということを確認することができる。

30

40

【0099】

(実験例5)

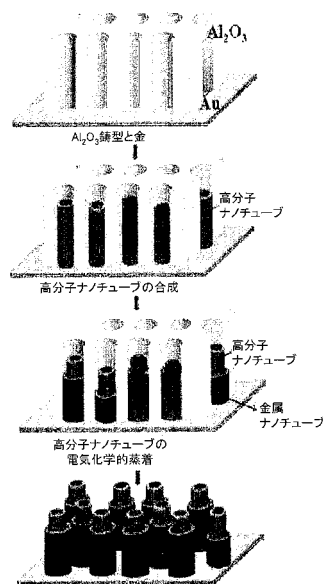
巨大発光効率の増加解析のためのエネルギーバンド図式図

図27は、ハイブリッドP3MT/Niナノチューブの巨大発光効率の増加を説明するためのエネルギーバンド図式図を表わす。前記の結果を分析して見れば、高分子-金属ハイブリッドナノ物質が優れた発光現象を示す理由は、表面プラズモン共鳴状態でエネルギー伝達と電荷伝達現象とによるエキシトン増加が最も大きな要因であると見られる。図27の表面プラズモン共鳴による巨大発光効率の増加は、次のように説明することができる。非ドーピング状態で約2.0eVを表わすP3MTの例を有して記述する。ナノ規模のニッケルによる表面プラズモンエネルギーは、約2.03~2.19eV(563~61

50

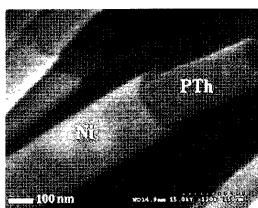
5 nm) であり、発光高分子 P 3 M T のバンドギャップはドーピング状態によって 2.0 ～ 2.3 eV まで調節が可能である。ニッケルと P 3 M T とがナノ規模の接合を形成すれば、金属と半導体との接合によってフェルミエネルギー準位が合わせられ、ニッケルの表面プラズモンエネルギーが P 3 M T の伝導準位より高位置に存在する。すなわち、ドーピング状態によってバンドギャップ内に形成されるバイポーラロンを通じてニッケルで電子伝達が可能となり、金属の表面プラズモン共鳴エネルギー準位を通じて P 3 M T とエネルギー伝達とが可能となる。それによって、より多くのエキシトンが形成され、発光高分子である P 3 M T の巨大発光効率の増加現象を起こしうる。

【図 1】



【図 2 a】

[Figure 2a]



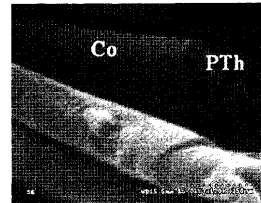
【図 2 b】

[Figure 2b]



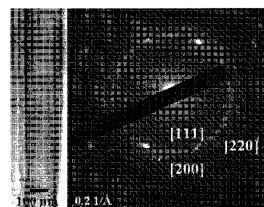
【図 2 c】

[Figure 2c]



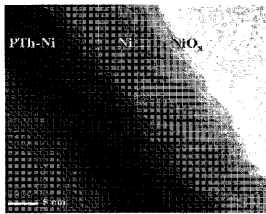
【図 3】

[Figure 3]



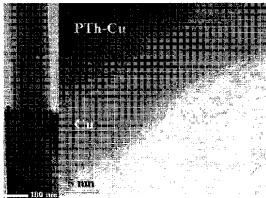
【図 4】

【Figure 4】

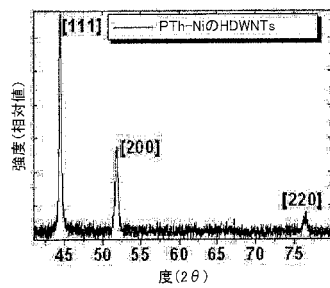


【図 5】

【Figure 5】

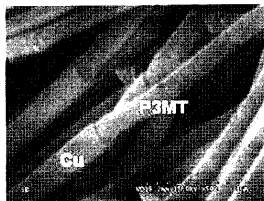


【図 6 A】



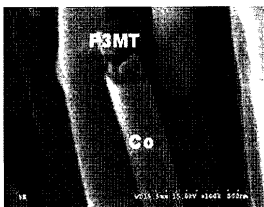
【図 7 b】

【Figure 7b】

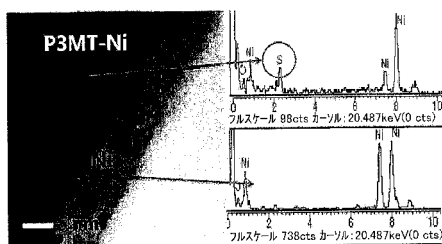


【図 7 c】

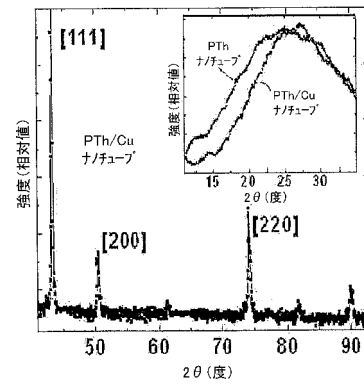
【Figure 7c】



【図 8】

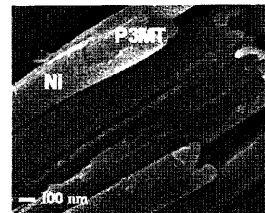


【図 6 B】

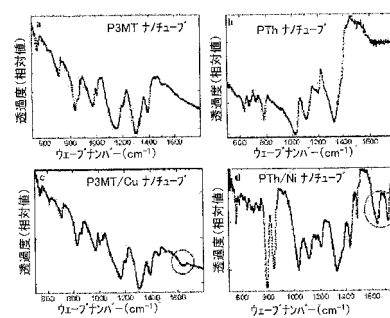


【図 7 a】

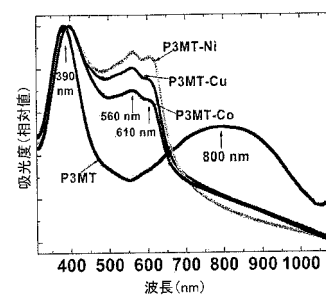
【Figure 7a】



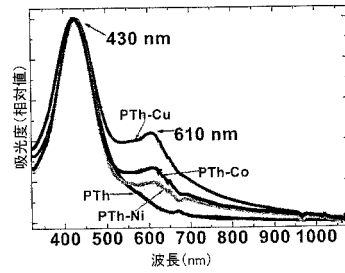
【図 9】



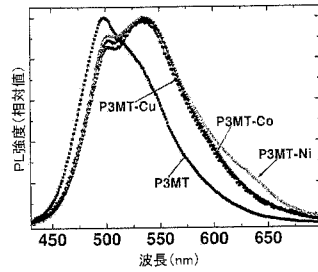
【図 10】



【図 1 1】

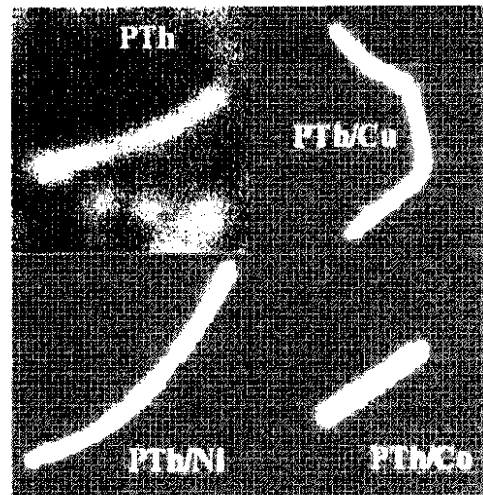


【図 1 2】



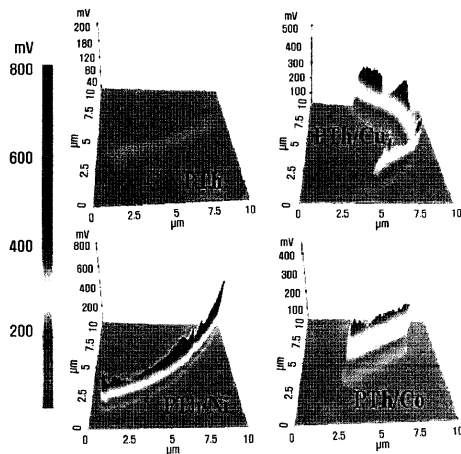
【図 1 3】

【Figure 13】

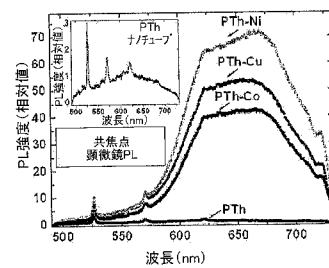


【図 1 4】

【Figure 14】

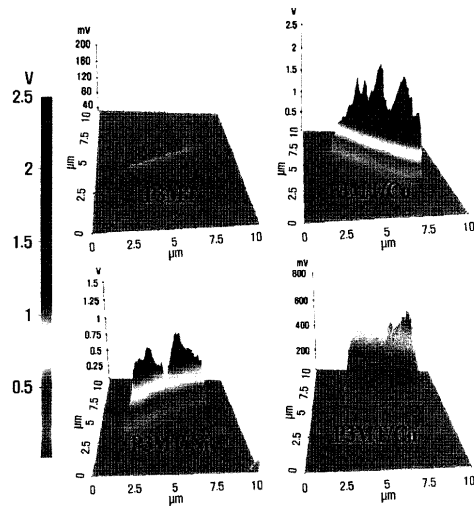


【図 1 5】

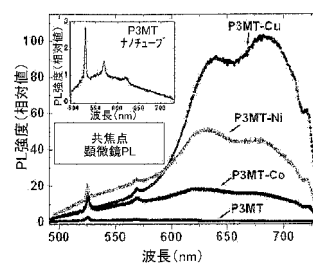


【図 1 6】

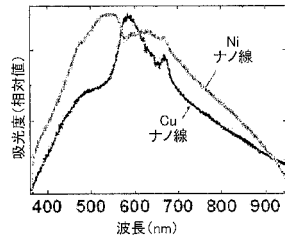
【Figure 16】



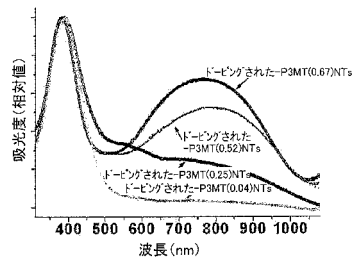
【図 1 7】



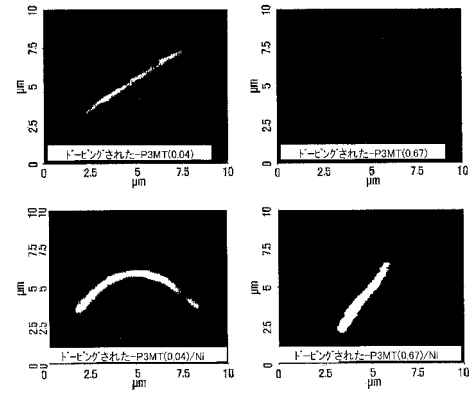
【図 18】



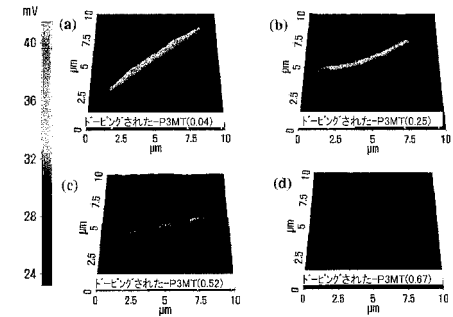
【図 19】



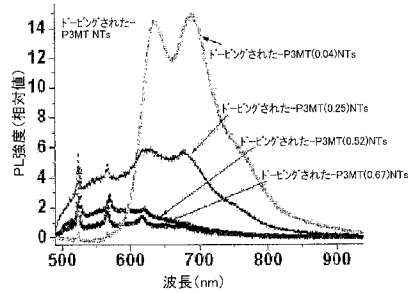
【図 20】



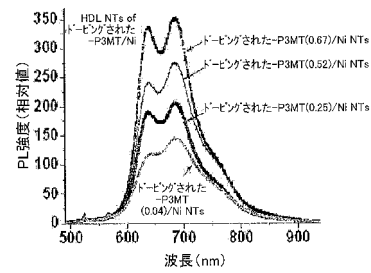
【図 21】



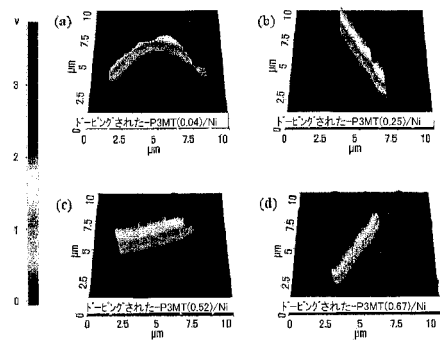
【図 22】



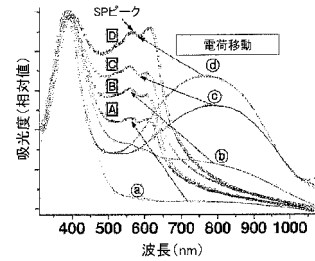
【図 24】



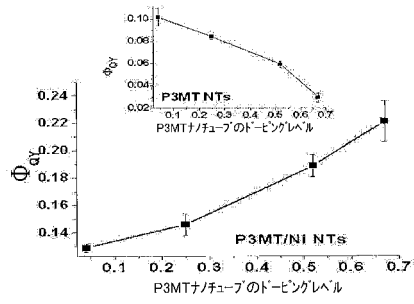
【図 23】



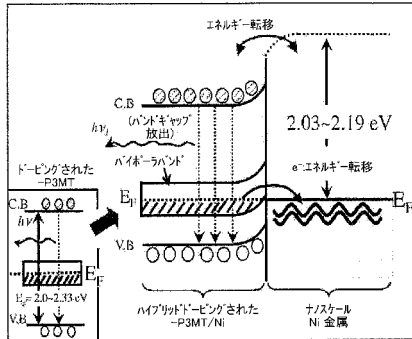
【図 25】



【図 26】



【図 27】



フロントページの続き

(72)発明者 パク, ドン－ヒョク

大韓民国, ソウル 136-072, ソンブク－ク, アナム－ドン 2－ガ 138, エスエム
ヴィラ, 202

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 国際公開第2005/023704 (WO, A1)

PARK D et al., Fabrication and magnetic characteristics of hydrid double walled nanotube of ferromagnetic nickel encapsulated conducting polypyrrole, APPLIED PHYSICS LETTERS, 米国, 2007年 3月 1日, vol.90, p.093122-1~093122-3

田中宏幸, 高分子ナノシートを用いた金属ナノ粒子－ルテニウム錯体ハイブリッド集積体の構築とその応用, 高分子学会予稿集 (CD－ROM), 2004年, 53,2 DISK1, 1J14

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00

B82B 3/00

C09K 11/06

C08J 5/00

C08J 7/06