

## 나노규모의 금으로 코팅된 발광 고분자 나노튜브의 광발광 특성 향상 연구

박동혁<sup>1</sup>, 김미경<sup>1</sup>, 김미숙<sup>1</sup>, 홍영기<sup>1</sup>, 김대철<sup>2</sup>, 김정용<sup>2</sup>, 주진수<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 고려대학교 물리학과<sup>2</sup> 인천대학교 물리학과

## 초록

나노 규모 직경을 가지는 다공성 무기 배경 물질 (anodisc membrane pore size 100~200 nm)을 이용하여 전기화학 중합방법을 통해서 발광 고분자인 polythiophene (PTh)와 그 유도체인 poly (3-methylthiophene) (P3MT) 나노튜브를 합성하고 연속적으로 금 (Au) 나노튜브를 합성하여 원통모양의 이중층 구조로 이루어진 이중벽 나노튜브를 합성하였다. 나노튜브의 합성 여부를 전자주사 현미경 (Scanning electron microscope, SEM)과 투과 전자 현미경 (Transmission electron microscope, TEM) 및 고분해능 투과 전자 현미경 (High resolution transmission electron microscope, HR-TEM)을 이용하여 확인하였다. 합성된 나노튜브의 광학적, 구조적 및 자기적 특성을 확인하기 위해서 자외선 흡수 스펙트럼, 광발광 (PL), X 선 회절 (XRD)을 수행하였다. 자체 제작된 원자력 현미경 (AFM)과 레이저 공초점 현미경 (laser scanning confocal microscope)를 사용하여 합성된 나노 튜브의 한가닥 발광 및 라만 특성을 관찰하였다. 광발광 특성 향상을 표면 플라즈몬 공명 현상으로 해석하였다.

## 1. 서론

표면 플라즈몬은 유전체와 금속의 경계면에 존재하는 표면 전하 밀도의 진동이다<sup>1-3</sup>. 표면 전하가 여기되는 현상을 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance, SPR)이라 한다. 따라서 표면 플라즈몬은 유전체 및 금속의 특성과 구조에 영향을 받게된다. 이러한 이유로 금속 박막 두께 측정, 유전체의 유전률 측정, 광변조기, 화학·생체 센서 등과 같은 분야에 응용되고 있다. 최근 들어서 표면 플라즈몬을 이용한 발광 물질의 광발광 (photoluminescence, PL) 특성이 크게 향상됨이 보고되고 있고, 이를 이용한 다양한 광전자 소자들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 앞선 결과로 대표적인 발광 고분자인 polythiophene (PTh)에 무기 나노 금속의 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 구리 (Cu) 등을 약 10 nm 두께로 코팅을 하였으며, 공초점 레이저 현미경 (Laser Confocal Microscope, LCM)을 이용하여 한가닥 이중벽 나노튜브에서 금속을 감싸기 전보다 약 70 배 이상 빛이 밝아지는 현상을 확인하였다<sup>4</sup>.

본 연구에서는 무기 금속 중 표면 플라즈몬 연구에서 가장 활발하게 연구되고 있는 금을 발광 고분자인 PTh와 P3MT에 나노 규모로 코팅을 하여 이중벽 나노튜브를 제작하였다. 그리고, 기존의 결과보다 더욱 향상된 광발광 현상을 이중벽 나노튜브 한가닥에서 LCM을 이용하여 확인하였고, 이러한 현상을 나노 규모로 코팅된 금과 발광 고분자 표면사이에 형성되는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의한 것으로 해석하였다. 그리고, 자외선 흡수 (Ultra violet visible absorbance, UV/Vis) 곡선을 통해 형성된 새로운 피크를 통하여 검증하였다.

## 2. 실험 방법

발광 고분자를 나노 규모의 금으로 감싼 이중벽 나노튜브

는 연속적인 전기화학 방법에 의하여 합성하였다<sup>4-6</sup>. 합성을 하기 위해서 나노 기공을 형성하는 알루미늄 산화막 (Anodisc Alumina Oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 템플레이트를 사용하였다. 전기화학 방법을 이용하여 이중벽 나노튜브를 합성하기 위한 전극을 위해서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 한 쪽면에 금을 증착하였다.

발광 고분자 합성을 위한 용액은 단분자, 도펀트, 유기용매로 구성되어 있다. 유기 용매는 acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN)을 사용하였고, 단분자는 thiophene, 3-methylthiophene을 사용하였고, 도펀트는 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>)를 사용하였다. 단분자와 도펀트는 5 대 1의 비율로 섞었다. 발광 고분자 나노튜브를 형성한 후 Cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 금을 합성하였다. 이중벽 나노튜브를 성장한 후 HF를 이용하여 배경물질인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제거하였다. 전자주사 현미경 (SEM)과 투과 전자 현미경 (TEM) 및 고분해능 투과 전자 현미경 (HR-TEM)을 이용하여 발광 고분자인 PTh와 P3MT를 나노 규모의 금으로 코팅이 된 이중벽 나노튜브가 형성되었음을 확인하였다. Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) 용액안에 분산 시킨 후 자외선 흡수 실험을 수행하였고, 얇은 slide glass에 분산 후 진공 오븐에서 용매가 날아갈 때까지 건조를 한 후 공초점 현미경을 이용하여 한가닥 나노 광발광 현상을 관찰하였다.

## 3. 측정 결과

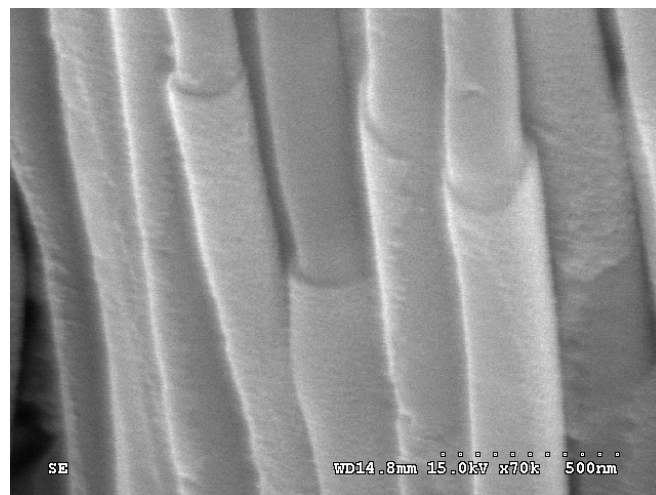


그림 1. 발광 고분자 P3MT 나노튜브에 나노규모의 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브의 전자주사 현미경 (SEM) 이미지

그림 1은 발광 고분자 P3MT 나노튜브에 나노규모의 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브를 합성한 후 HF를 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 템플레이트를 제거한후 측정된 주사전자 현미경 이미지이다. 안쪽의 어두운 부분이 발광 고분자 P3MT이고 상대적으로 밝은 색을 나타내는 바깥쪽이 금 나노튜브를 나타낸다.

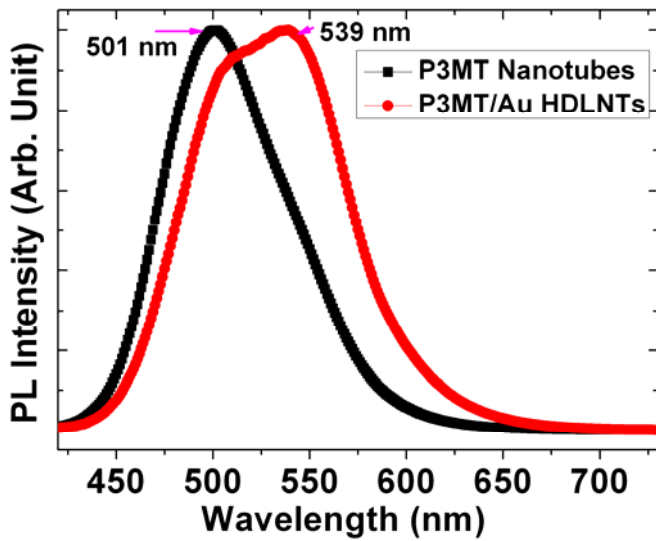


그림 2. Chloroform 용액안에 P3MT 나노튜브와 P3MT 나노튜브에 나노규모의 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브를 분산 시킨 후 측정된 광발광 곡선.

그림 2는 발광 고분자 P3MT 나노튜브와 P3MT 나노튜브에 나노규모의 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브를 분산 시킨 후 측정된 광발광 곡선을 나타낸다. P3MT 나노튜브는 501 nm 에서 광발광 곡선의 주 피크가 보이는 전형적인 녹색의 빛을 보인다. 그러나, 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브는 539 nm 에서 주 피크가 보인다. 노란색에 가까운 광발광 특성을 보이고 있다. 즉, 주 피크의 위치가 약 38 nm 정도 적색 천이 현상을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 전기화학 방법을 이용하여 무기 금을 코팅하는 과정에서 발광 고분자 P3MT 의 주 사슬의 구조적인 변화에 기인한다고 볼 수 있거나, 금으로 둘러싸는 과정에서 P3MT 와 금 사이에 새로운 결합이 형성되었다고 볼 수 있다.

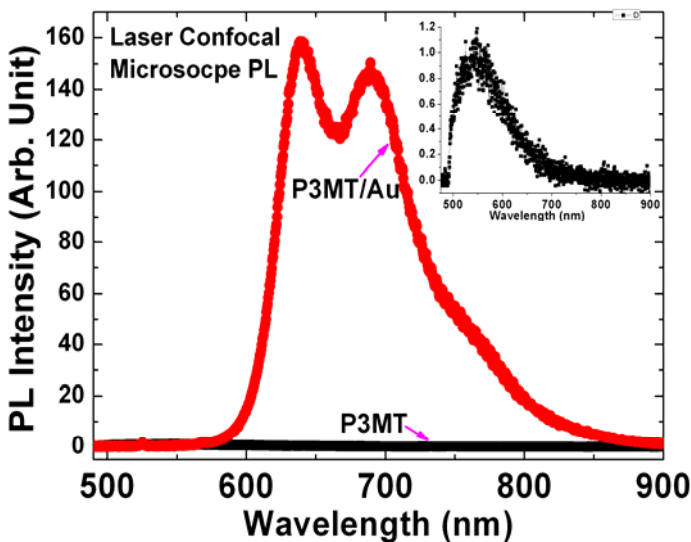


그림 3. 공초점 레이저 현미경을 이용하여 측정한 한가닥 P3MT 나노튜브와 P3MT 나노튜브에 나노규모의 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브 광발광 곡선.

그림 3 은 공초점 레이저 현미경을 이용하여 측정한 한가닥 P3MT 나노튜브와 P3MT 나노튜브에 나노규모의 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브 광발광 곡선을 나타낸다. P3MT 나노튜브의 경우에는 광발광 주 피크가 550 nm 로 chloroform 용액안에 분산 되어 있을 경우보다 적색천이 현상을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 금으로 둘러 싸인 이중벽 나노 튜브의 경우에는 580 nm 근처에서 광발광의 세기가 급격하게 증가하다가 약 640 nm 와 670 nm 에서 주 피크가 보이는 새로운 현상을 관찰할 수 있다. P3MT 나노 튜브의 주 피크의 광발광의 세기를 1 이라고 하였을 때, 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브는 약 150 을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 나노 규모의 금으로 둘러 싸움으로 발광 고분자 P3MT 의 광발광 특성이 크게 향상되었음을 확인 하였다. 이는 나노 규모의 금과 발광 고분자인 P3MT 사이에 형성되는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의한 것으로 해석하였다.

#### 4.결론

나노 직경을 가지는 다공성 무기 배경 물질(anodisc membrane pore size 100~200 nm)을 이용하여 전기화학 중합방법을 통해서 발광 고분자인 polythiophene (PTh)와 그 유도체인 Poly (3-methylthiophene) (P3MT) 나노튜브를 합성하고 연속적으로 금 (Au) 나노튜브를 합성하여 원통모양의 이중층 구조로 이루어진 이중 이중벽 나노튜브를 합성하였다. 공초점 레이저 현미경을 이용하여 측정한 한가닥 P3MT 나노튜브와 P3MT 나노튜브에 나노규모의 금으로 둘러싸인 이중벽 나노튜브 광발광 곡선을 비교하였을 때 금으로 둘러 쌓기 전보다 금으로 둘러 쌓으면서 발광의 세기가 약 150 배이상 향상되었음을 확인하였다. 이러한 현상을 나노 규모의 금과 발광 고분자인 P3MT 사이에 형성되는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의한 것으로 해석하였다.

#### 참고문헌

- [1] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, Nature 424, 824 (2003).
- [2] R. F. Wallis and G. I. Stegeman, electromagnetic surface excitations; Springer-Verlag; Berlin (1986); H. Raether, Surface Plasmons, Springer-Verlag, Hamberg (1989).
- [3] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, Nat. Mater. 3, 601 (2004).
- [4] J. Joo, D. H. Park, M.-Y. Jeong, Y. B. Lee, H. S. Kim, W. J. Choi, Q.-H. Park, H.-J. Kim, D.-C. Kim, and J. Kim, Adv. Mater. 19, 2824 (2007).
- [5] D. H. Park, B. H. Kim, M. G. Jang, K. Y. Bae, and J. Joo, Appl. Phys. Lett. 86, 113116 (2005).
- [6] D. H. Park, Y. B. Lee, M. Y. Cho, B. H. Kim, S. H. Lee, Y. K. Hong, J. Joo, H. C. Hong, and S. R. Lee, Appl. Phys. Lett. 90, 093122 (2007).