

## Single Light Emitting Study of Poly (3-butylthiophene) Nanowire and their Hybrid Double Layered Nanowire through Nanoscale Metal Coating

김미경<sup>1</sup>, 박동혁<sup>1</sup>, 김미숙<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 증합방법을 통해서 발광 고분자인 poly (3-butylthiophene) (P3BT) 나노선을 성장하였다. 또한 P3BT 나노선을 먼저 합성하고 무기 금속 구리 (Cu), 니켈 (Ni) 나노튜브를 연속적인 전기화학방법을 이용하여 합성하여 원통모양의 이중층 구조로 이루어진 이중 이중벽 나노선을 합성하였다. P3BT 나노선과 나노 규모의 금속으로 둘러싸인 이중벽 나노선의 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 (Ultra-violet visible, UV/Vis) 흡수 스펙트럼, 광발광 (photoluminescence, PL), 자체 제작된 원자력 현미경 (Atomic Force Microscope, AFM)과 레이저 공초점 현미경 (laser confocal microscope, LCM)를 사용하여 합성된 P3BT 나노선과 나노 규모의 금속으로 둘러싸인 이중벽 나노선의 한가닥 발광을 관찰하였다. 나노 규모의 금속으로 둘러싸인 이중벽 나노선이 P3BT 나노선에 비하여 약 20 배 정도의 향상된 광발광 현상을 관찰하였다. 광발광 특성 향상을 표면 플라즈몬 공명 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 현상으로 해석하였다.

### 1. 서론

Polythiophene(PTh)은 5 각형의 방향족 구조를 가지는 대표적인 π-공액 고분자로서 밴드갭이 작고, 뛰어난 전기적, 광학적 특성 및 공기중에서 안정하기 때문에 다양한 분야에서 활발하고 연구하고 있다. 특히, PTh에 다양한 치환기를 붙임으로서 발광하는 색을 조절하거나, 전기적 특성 등을 쉽게 조절할 수 있어서 그 연구 방향은 정말 다양하다. 최근 들어서는 PTh의 유도체중 알킬기가 치환된 Poly (3-alkylthiophene) (P3AT)는 높은 용해도를 이용하여 저온 공정을 통해서 대면적의 태양전지나 유기 트랜지스터 등의 광-전자소자의 응용 가능성에 대해서 활발한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 Poly (3-butylthiophene) (P3BT)는 P3AT 중에서 치환기가 가장 짧은 첫번째 물질로서 광반응성이 우수하고 높은 결정성을 보여주고 있어서 광전자 소자로 응용 될 수 있다. 그러나, P3BT를 포함하는 P3AT 나노 물질의 광발광 특성 및 광발광 향상에 대한 연구는 아직 초기 단계에 있다.

본 연구실에서 앞선 결과로 PTh에 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>1</sup>. 이러한 광발광 특성의 향상을 유전체와 금속의 경계면에 존재하는 표면 전하 밀도의 진동을 여기시키는 표면 플라즈몬 공명에 의한 현상으로 해석을 하였

본 연구에서는 P3BT 나노선 및 무기 금속 구리와 니켈을 나노 규모로 P3BT를 둘러싸서 이중벽 나노선을 전기화학 방법을 이용하여 합성하였다. 공초점 레이저 현미경을 이용하여 도핑 정도에 따른 한가닥 P3BT 나노선의 광발광 특성을 연구하였다. 또한, 무기 금속으로 둘러싸이지 않은 P3BT 나노선에 비해서 향상된 광발광 현상을 이중벽 나노선 한가닥에서 LCM을 이용하여 확인하였고, 이러한 현상을 나노 규모로 코팅된 무기금속과 발광 고분자 표면사이에 형성되는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의한 것으로 해석하였다. 그리고, 자외선 (Ultra violet visible, UV/Vis) 흡수 곡선을 통해 형성된 새로운 피크를 통하여 검증하였다.

### 2. 실험 방법

P3BT 나노선 및 발광 고분자를 나노 규모의 구리로 감싼 이중벽 나노선은 전기화학 방법에 의하여 합성하였다<sup>1,4-5</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-butylthiophene을 사용하였고, 도펀트는 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF<sub>6</sub>)를 사용하였다. 단분자와 도펀트는 5 대 1의 비율로 섞었다. 발광 고분자 나노튜브를 형성한 후 Cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 구리를 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 P3BT를 나노 규모의 구리로 코팅이된 이중벽 나노선이 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 P3BT 나노선 및 무기 금속 구리와 니켈을 나노 규모로 P3BT를 둘러싸서 이중벽 나노선의 나노 광발광 현상을 관찰하였다.

### 3. 측정 결과

그림 1은 발광 고분자 P3BT 나노선과 나노규모의 구리로 둘러싸인 P3BT 나노선을 합성한 후 HF를 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 템플레이트를 제거한 후 측정된 주사전자 현미경 이미지이다. 그림 1 (a)에서 직경 200 nm급의 P3BT 나노선이 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 그림 1 (b)에서 상대적으로 안쪽의 어두운 부분이 발광 고분자 P3BT이고 밝은 색을 나타내는 바깥쪽이 무기 금속인 구리로 둘러싸인 나노선을 나타낸다.

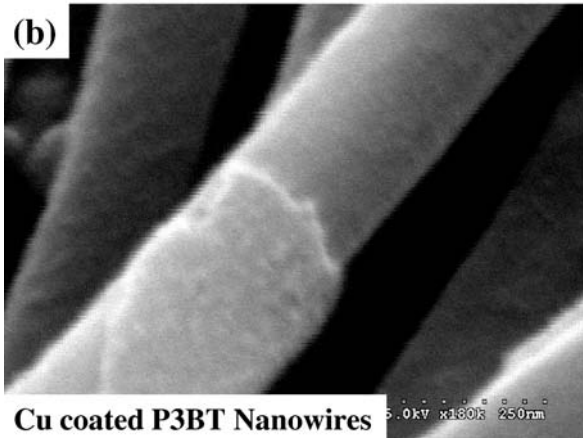
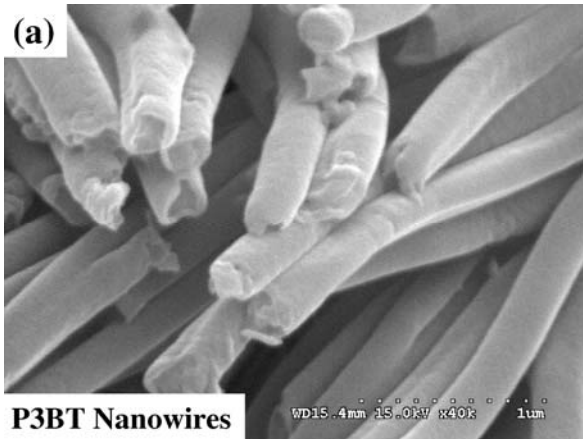


그림 1. (a) P3BT 나노선과 (b) 나노규모의 구리로 둘러싸인 P3BT 나노선에 주사전자 현미경 (SEM) 이미지

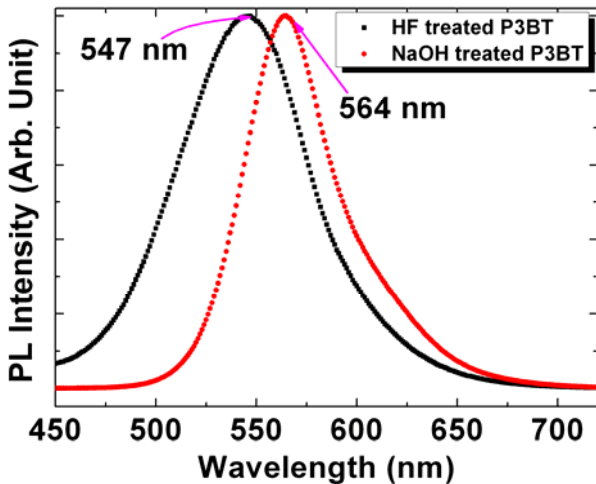


그림 2. Chloroform 용액안에 P3BT 분산 시킨 후 측정된 광발광 곡선.

그림 2는 P3BT 나노선을 합성한 후 배경물질이 되는  $Al_2O_3$ 를 HF와 NaOH를 이용하여 제거한 후 chloroform에 균일하게 분산 시킨 후 측정된 광발광 곡선을 나타낸다. HF로 처리된 P3BT 나노선은 547 nm에서 광발광 곡선의 주 피크가 보이는 전형적인 노랑색의 빛을 보인다. 그러나, NaOH로 처리된 P3BT 나노선은 564 nm로 주황색에 가까운 광발광 특성을 보이고 있다. 주 피크의 적색 천이 현상을 보이고 있고 이는 NaOH 처리된 P3BT가 디도핑 효과에 의해서 나타난 현상이다.

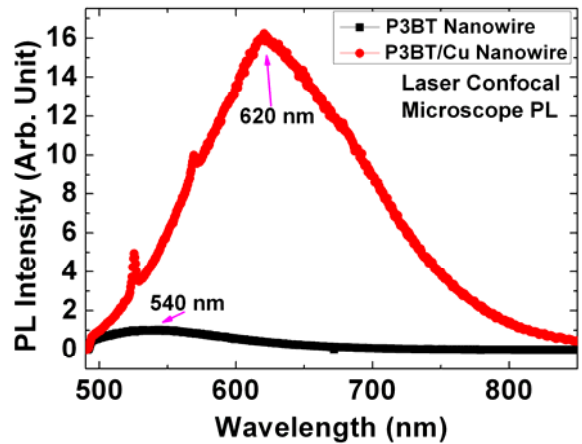


그림 3. 공초점 레이저 현미경을 이용하여 측정한 한가닥 P3BT 나노선과 이중벽 P3BT 나노선의 광발광 곡선.

그림 3은 공초점 레이저 현미경을 이용하여 측정한 한가닥 P3BT 나노선과 P3BT 나노선에 나노규모의 구리로 둘러싸인 이중벽 나노선의 광발광 곡선을 나타낸다. P3BT 나노선의 경우에는 540 nm에서 광발광의 주 피크가 되었다. 나노 규모의 무기 금속 구리로 둘러싸인 이중벽 나노선의 경우에는 광발광의 세기가 급격하게 증가하다가 약 620 nm에서 주 피크가 보이는 새로운 현상을 관찰할 수 있다. P3BT 나노선의 주 피크의 광발광의 세기를 1이라고 하였을 때, 구리로 둘러싸인 이중벽 나노튜브는 약 16을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 나노 규모의 구리로 둘러싸임으로 발광 고분자 P3BT의 광발광 특성이 크게 향상되었음을 확인하였다. 이는 나노 규모의 금과 발광 고분자인 P3BT 사이에 형성되는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의한 것으로 해석하였다.

#### 4. 결론

나노 규모 직경을 가지는 다공성 무기 배경 물질 (anodisc membrane pore size 100~200 nm)을 이용하여 전기화학 중합방법을 통해서 발광 고분자인 poly (3-butylthiophene) (P3BT) 나노선을 성장하였다. 또한 P3BT 나노선을 먼저 합성하고 무기 금속 구리 (Cu), 니켈 (Ni) 나노튜브를 연속적인 전기화학방법을 이용하여 합성하여 원통모양의 이중층 구조로 이루어진 이중 이중벽 나노선을 합성하였다. 공초점 레이저 현미경을 이용하여 측정한 한가닥 P3BT 나노선과 나노규모의 구리로 둘러싸인 이중벽 P3BT 나노선의 광발광 곡선을 비교하였을 때 구리로 둘러싸기 전보다 구리로 둘러싸이면서 발광의 세기가 약 16배 이상 향상되었음을 확인하였다. 이러한 현상을 나노 규모의 금과 발광 고분자인 P3BT 사이에 형성되는 표면 플라즈몬공명 현상에 의한 것으로 해석하였다.

#### 참고문헌

- [1] 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).
- [2] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).
- [3] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartsner, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, *Nat. Mater.* **3**, 601 (2004).
- [4] D. H. Park, B. H. Kim, M. G. Jang, K. Y. Bae, and J. Joo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113116 (2005).
- [5] 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)