



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0080139  
 (43) 공개일자 2017년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H05B 33/02 (2006.01) H01L 33/04 (2010.01)  
 H05B 33/10 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 H05B 33/02 (2013.01)  
 H01L 33/04 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0191378  
 (22) 출원일자 2015년12월31일  
 심사청구일자 2015년12월31일

(71) 출원인  
 기초과학연구원  
 대전광역시 유성구 유성대로1689번길 70 (전민동,KT대덕2연구센터)  
 한국과학기술원  
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)  
 (72) 발명자  
 유통  
 대전광역시 유성구 가정로 43 (신성동, 삼성한울아파트) 103-1304  
 김경수  
 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학기술원  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인 플러스

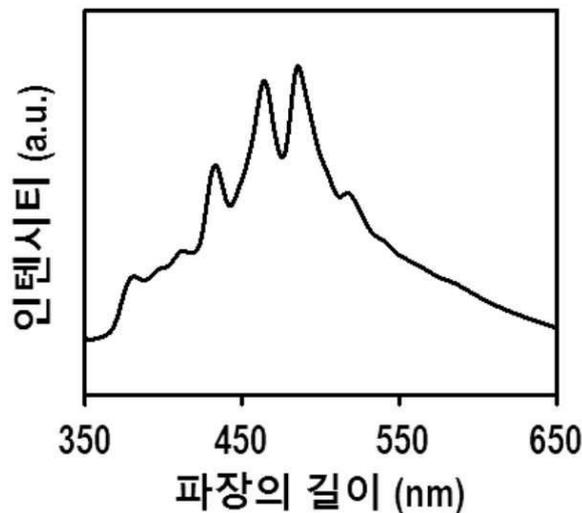
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **광 발광성 탄소 집합체 및 이의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명의 탄소 집합체는 탄소 닻을 포함하며, 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 광 발광특성을 갖는다. 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 집합체는 서브 나노미터 오더(sub-nm order) 내지 나노미터 오더(nm order)의 미세하고 극히 균일한 크기를 가지면서도, 서로 상이한 광 발광 특성을 가져, 백색광을 발생할 수 있다.

**대표도** - 도6



(52) CPC특허분류  
*H05B 33/10* (2013.01)

(72) 발명자

**권용현**

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학  
기술원

**이태경**

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학  
기술원

**고승현**

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학  
기술원

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

탄소 닷을 포함하며, 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 탄소 집합체.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 탄소 닷은 속 빈 중공형(hollow) 탄소 닷인 탄소 집합체.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 탄소 닷의 탄소간 결합은  $sp^2$  결합인 탄소 집합체.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

하기 관계식 1을 만족하는 탄소 집합체.

(관계식 1)

$$0nm \leq \sigma_n \leq 0.2nm$$

(관계식 1에서,  $\sigma_n$ 은 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다)

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 탄소 닷의 평균 직경은 0.7 내지 2nm인 탄소 집합체.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

상기 탄소 닷은 형광 피크의 중심이 350 내지 420nm인 제1탄소 닷, 형광 피크의 중심이 450nm 내지 550nm인 제2탄소 닷 및 형광 피크의 중심이 550 내지 650nm인 제3탄소 닷을 포함하는 탄소 집합체.

**청구항 7**

제 6항에 있어서,

상기 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 및 제3탄소 닷은 하기 관계식 2 및 관계식 3을 만족하는 탄소 집합체.

(관계식 2)

$$0.9 \leq D_{c2}/D_{c1} \leq 1.1$$

(관계식 2에서,  $D_{c1}$ 은 제1탄소 닷의 평균 직경이며,  $D_{c2}$ 는 제2탄소 닷의 평균 직경이다)

(관계식 3)

$$0.9 \leq D_{c3}/D_{c1} \leq 1.1$$

(관계식 3에서,  $D_{c1}$ 은 제1탄소 닷의 평균 직경이며,  $D_{c3}$ 는 제3탄소 닷의 평균 직경이다)

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 탄소 집합체는, 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공에 탄소가 증착된 주형체-탄소 복합체로부터 주형체를 제거함으로써 일체로 수득되는 탄소 집합체.

**청구항 9**

케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지 구조로부터 전사된 속 빈 중공형 탄소 닷들이 반데르 발스 인력에 의해 서로 결합되어, 상기 주형체의 결정 형상으로 응집된 응집체인 탄소 집합체.

**청구항 10**

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 액상 매질에 분산된 탄소 닷 분산액.

**청구항 11**

제 10항에 있어서,

상기 탄소 닷 분산액은 서로 다른 형광 피크를 갖는 탄소 닷을 분리 회수하여 설계된 형광 피크를 갖는 형광체를 제조하기 위한 원료인 탄소 닷 분산액.

**청구항 12**

제 11항에 따른 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 형광체.

**청구항 13**

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 탄소 집합체를 포함하는 형광체.

**청구항 14**

a) d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하며, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖거나 규칙적으로 배열된 1차원 기공 채널을 갖는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계;

b) 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하여 탄소 닷 또는 탄소 튜브 집합체를 수득하는 단계;  
 를 포함하는 탄소 닷 또는 탄소 튜브를 포함하는 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 15**

제 14항에 있어서,

상기 a) 단계 후, b) 단계 전,

주형체-탄소 복합체를 불활성 분위기에서 어닐링하는 단계;를 더 포함하는 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 16**

제 14항에 있어서,

상기 b) 단계 후,

b) 단계에서 수득되는 탄소 닷 집합체를 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷 별로 분리 회수하는 단계를 더 포함하는 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 17**

제 14항에 있어서,

상기 주형체는 d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속으로 이온 교환된 제올라이트인 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 18**

제 14항에 있어서,

상기 활성 금속은 탄소와 아세틸렌화물(acetylide)을 형성할 수 있는 금속인 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 19**

제 14항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 a) 단계는 불포화 지방족 탄화수소 가스, 캐리어 가스 및 수증기를 포함하는 혼합 가스를 이용한 화학증착에 의해 수행되는 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 20**

제 19항에 있어서,

상기 화학증착은 400 내지 500℃의 온도에서 수행되는 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 21**

제 19항에 있어서,

상기 혼합 가스내 불포화 지방족 탄화수소 가스 : 수증기의 몰비는 1: 0.1 내지 3인 탄소 나노구조체의 제조방법.

**청구항 22**

제 14항에 있어서,

상기 주형체는 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 가지며 기공 입구의 직경이 5Å 이하인 탄소 나노구조체의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 광 발광성 탄소 집합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 실질적으로 동일한 크기를 가지면서도 청색 내지 적색의 다양한 발광 특성을 가져, 백색광을 발생할 수 있는 광 발광성 탄소 집합체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 탄소 양자점은 스스로 빛을 내는 수 나노미터 크기의 탄소 신소재를 일컬으며 아직 상용화 단계에 이르지 못했지만 전극, 디스플레이, 에너지 등 다양한 분야에서 높은 잠재성으로 인해 활발한 연구가 진행 중이다. 특히, 카드뮴을 기반으로 합성하는 기존의 양자점 물질에 비해 독성이 매우 적고 생체 적합성이 높으며 물에 대한 용해도도 높아 센서나 세포 이미징 기술에 널리 활용되고 있다.

[0003] 탄소 양자점은 주로 유기분자나 고분자 등의 탄소 전구물질을 수열 탄화(hydrothermal carbonization) 시키는 방법, 레이저 용발법(laser ablation), 아크 방전법(arc discharge) 등으로 합성된다(J. Mater. Chem. C. 2014, 2, 6921). 그런데 이런 방법에서는 탄소 양자점의 크기가 넓은 분포로 합성되는 문제점이 존재하며 크기를 원하는 대로 조절하는 것도 쉽지 않다. 탄소 양자점의 광 발광(photoluminescence) 특성은 그 크기에 의해 크게 달라지기 때문에 탄소 양자점을 원하는 크기로 균일하게 합성하는 것은 발광소자로서 높은 효율성을 내기 위해 매우 중요하다. 이를 위해 제올라이트의 균일한 기공에 갇힌 구조 유도체(structure-directing agent) 유기 분자를 탄소 양자점 합성에 활용하는 시도가 있었다(Nanoscale 2015, 7, 1744). 유기 구조유도체를 소성시켜 제거하기 전 상태의 제올라이트를 그대로 고온 처리하면 제올라이트 기공 내부에서 구조유도체의 탄화에 의해

탄소 양자점을 합성될 수 있다. 하지만 여기서 제올라이트를 제거한 뒤 얻어지는 탄소 양자점의 크기는 5-12 nm 로 제올라이트 기공 크기에 해당하는 일정한 크기를 갖지 못하는 한계가 있다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

- [0004] (비특허문헌 0001) J. Mater. Chem. C. 2014, 2, 6921
- (비특허문헌 0002) Nanoscale 2015, 7, 1744

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 상술한 종래 기술의 한계를 극복하고자 한 본 발명의 목적은 광발광 특성을 가지며, 극히 균일한 크기를 갖는 탄소 집합체를 제공하는 것이다.
- [0006] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 백색광의 광발광 특성을 갖는 탄소 집합체를 제공하는 것이다.
- [0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 극히 균일한 크기를 가지며 주형체의 결정 형상을 그대로 갖는 탄소 닷의 응집체를 제공하는 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 물리, 화학 또는 물리화학적 분리에 의해, 특정 파장의 발광 특성을 갖는 형광체를 제조할 수 있는 원료인, 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷의 분산액을 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상술한 광 발광 특성을 갖는 탄소 집합체 또는 탄소 닷을 포함하는 형광체를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 용이하게 그 크기를 조절 가능하고, 극히 균일한 크기를 가지며, 백색광의 광발광 특성을 갖는 탄소 나노구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명에 따른 탄소 집합체는 탄소 닷을 포함하며, 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 광 발광 특성을 갖는다.
- [0012] 본 발명의 탄소 집합체에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷은 속 빈 중공형 닷일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 탄소 집합체에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷의 탄소간 결합은  $sp^2$  결합일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 탄소 집합체에 따른 일 실시예에 있어, 상기 탄소 닷은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.
- [0015] (관계식 1)
- [0016]  $0nm \leq \sigma_n \leq 0.2nm$
- [0017] 관계식 1에서,  $\sigma_n$ 은 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값( $\sigma_n$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 탄소 집합체에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷의 평균 직경은 0.7 내지 2nm, 구체적으로 0.7 내지 1.5nm, 보다 더 구체적으로 0.9 내지 1.2nm일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 탄소 집합체에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷은 형광 피크의 중심이 350 내지 420nm인 제1탄소 닷, 형광 피크의 중심이 450nm 내지 550nm인 제2탄소 닷 및 형광 피크의 중심이 550 내지 650nm인 제3탄소 닷을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 탄소 집합체에 따른 일 실시예에 있어, 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 및 제3탄소 닷은 하기 관계식 2 및 관계식 3을 만족할 수 있다.

- [0021] (관계식 2)
- [0022]  $0.9 \leq D_{c2}/D_{c1} \leq 1.1$
- [0023] 관계식 2에서,  $D_{c1}$ 은 제1탄소 닷의 평균 직경이며,  $D_{c2}$ 는 제2탄소 닷의 평균 직경이다.
- [0024] (관계식 3)
- [0025]  $0.9 \leq D_{c3}/D_{c1} \leq 1.1$
- [0026] 관계식 3에서,  $D_{c1}$ 은 제1탄소 닷의 평균 직경이며,  $D_{c3}$ 는 제3탄소 닷의 평균 직경이다.
- [0027] 본 발명의 탄소 집합체에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체는 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공에 탄소가 증착된 주형체-탄소 복합체로부터 주형체를 제거함으로써 일체로 수득된 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 탄소 집합체는 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지 구조로부터 전사된 속 빈 중공형 탄소 닷들이 반데르 발스 인력에 의해 서로 결합되어, 주형체의 결정 형상으로 응집된 응집체일 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 탄소 닷 분산액은 상술한 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 액상 매질에 분산된 분산액일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 탄소 닷 분산액에 따른 일 실시예에 있어, 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 광발광 특성을 갖는다.
- [0031] 본 발명의 탄소 닷 분산액에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷 분산액은 서로 다른 형광 피크를 갖는 탄소 닷을 분리 회수하여 설계된 형광 피크를 갖는 형광체를 제조하기 위한 원료일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 형광체는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0033] 본 발명에 따른 형광체는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유한다.
- [0034] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 형광체는 하기 관계식 4를 만족할 수 있다.
- [0035] (관계식 4)
- [0036]  $0nm \leq \sigma_{ns} \leq 0.2nm$
- [0037] 관계식 4에서,  $\sigma_{ns}$ 는 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값( $\sigma_{ns}$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.
- [0038] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 형광체는 형광 피크의 중심이 350 내지 420nm, 450nm 내지 550nm 또는 550 내지 650nm일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 발광 소자는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0040] 본 발명에 따른 발광 소자는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유한다.
- [0041] 본 발명의 발광 소자에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 발광 소자의 탄소 닷은 하기 관계식 4를 만족한다.
- [0042] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 발광소자에서, 탄소 닷은 관계식 4를 만족할 수 있다.
- [0043] (관계식 4)
- [0044]  $0nm \leq \sigma_{ns} \leq 0.2nm$
- [0045] 관계식 4에서,  $\sigma_{ns}$ 는 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값( $\sigma_{ns}$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.

- [0046] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 발광소자에서, 탄소 닷은 그 형광 피크의 중심이 350 내지 420nm, 450nm 내지 550nm 또는 550 내지 650nm일 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 디스플레이 소자는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0048] 본 발명에 따른 디스플레이 소자는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유한다.
- [0049] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 디스플레이 소자에서, 탄소 닷은 관계식 4를 만족할 수 있다.
- [0050] (관계식 4)
- [0051]  $0\text{nm} \leq \sigma_{\text{ns}} \leq 0.2\text{nm}$
- [0052] 관계식 4에서,  $\sigma_{\text{ns}}$ 는 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값( $\sigma_{\text{ns}}$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.
- [0053] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 디스플레이 소자에서, 탄소 닷은 그 형광 피크의 중심이 350 내지 420nm, 450nm 내지 550nm 또는 550 내지 650nm일 수 있다.
- [0054] 본 발명은 상술한 탄소 집합체를 포함하는 생화학물질 검출 센서를 포함한다.
- [0055] 본 발명은 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 포함하는 생화학물질 검출 센서를 포함한다.
- [0056] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 생화학물질 검출 센서에서, 탄소 닷은 하기 관계식 4를 만족할 수 있다.
- [0057] (관계식 4)
- [0058]  $0\text{nm} \leq \sigma_{\text{ns}} \leq 0.2\text{nm}$
- [0059] 관계식 4에서,  $\sigma_{\text{ns}}$ 는 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값( $\sigma_{\text{ns}}$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.
- [0060] 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 함유하는 생화학물질 검출 센서에서, 탄소 닷은 그 형광 피크의 중심이 350 내지 420nm, 450nm 내지 550nm 또는 550 내지 650nm일 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 탄소 닷 또는 탄소 튜브를 포함하는 탄소 나노구조체의 제조방법은 a) d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하며, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖거나 규칙적으로 배열된 1차원 기공 채널을 갖는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계; b) 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하여 탄소 닷 또는 탄소 튜브 집합체를 수득하는 단계;를 포함한다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은, 상기 a) 단계 후, b) 단계 전, 주형체-탄소 복합체를 불활성 분위기에 서 어닐링하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 b) 단계 후, b) 단계에서 수득되는 탄소 닷 집합체를 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷 별로 분리 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 주형체는 d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속으로 이온 교환된 제올라이트일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 활성 금속은 탄소와 아세틸렌화물(acetylide)을 형성할 수 있는 금속일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, a) 단계는 불포화 지방족 탄화수소 가스, 캐리어 가스 및 수증기를 포함하는 혼합 가스를 이용한 화학증착에 의해 수행될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 화학증착은 400 내지 500℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 혼합 가스내 불포화 지방족 탄화수소 가스 : 수증기의 몰비는 1: 0.1 내지 3일 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 주형체는 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 가지며 기공 입구의 직경이 5Å 이하일 수 있다.

**발명의 효과**

[0070] 본 발명에 따른 제조방법은 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖거나 규칙적으로 배열된 1차원 기공 채널을 갖는 마이크로 다공성 주형체에 탄소 형성을 촉진 시킬 수 있는 금속을 도입하고, 이를 통해 일반적인 탄화 온도보다 매우 낮은 온도에서도 탄소를 형성시킬 수 있게 함으로써, 주형체 내부에 선택적으로 균일한 막 형태로 탄소가 형성되도록 하여, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공으로부터 전사되는 탄소 닷 또는 1차원 기공 채널로부터 전사되는 탄소 튜브의 나노 구조체를 제조할 수 있다.

[0071] 또한, 증착 및 주형체 제거라는 극히 단순하고 상업적인 공정을 통해 그 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 탄소 닷 집합체 또는 탄소 튜브 집합체를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0072] 또한, 단일한 제조를 통해, 백색광을 생성하는 다양한 발광 특성을 갖는 탄소 닷 기반 탄소 집합체를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0073] 또한, 주형체의 1차원 기공 채널의 크기나 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공의 크기에 따라, 용이하게 그 크기가 조절된 나노 구조체(탄소 닷 또는 탄소 튜브)를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0074] 또한, 주형체의 케이지나 슈퍼 케이지형 기공, 채널형 기공 구조가 그대로 전사되며 나노 구조체가 형성될 뿐만 아니라, sp<sup>2</sup> 결합하는 단일막의 탄소층(단일막 그래핀)으로 이루어진 나노 구조체를 제조할 수 있는 장점이 있다. 나노 구조체가 단일막 그래핀으로 이루어진 속 빈 중공형 탄소 닷이나 탄소 튜브임에 따라, 열적 안정성 및 구조적 안정성이 우수한 형광체의 제조가 가능한 장점이 있다.

[0075] 또한, 매우 낮은 온도에서 주형체 내부에 탄소가 증착될 수 있음에 따라, 주형체에 요구되는 열적 안정성이 완화되어, 주형체 선택 및 설계의 폭이 넓은 장점이 있다.

[0076] 본 발명에 따른 탄소 집합체는 탄소 닷을 포함하며, 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 장점이 있다.

[0077] 또한, 본 발명에 따른 탄소 집합체는, 백색광을 야기할 수 있도록, 발광 특성이 서로 상이하면서도, 그 크기가 극히 균일한 탄소 닷들이 집합된 집합체인 장점이 있다.

[0078] 또한, 본 발명에 따른 탄소 집합체는 유사한, 실질적으로 거의 동일한 크기 및 크기 분포를 가지면서도, 적색, 녹색 및 청색의 발광특성을 갖는 탄소 닷들의 집합체인 장점이 있다.

[0079] 또한, 본 발명에 따른 탄소 집합체는 단일막 그래핀으로 이루어진 속 빈 중공형 탄소 닷이나 탄소 튜브의 집합체에 따라, 그래핀과 동일 내지 유사한 열적 안정성을 가지며, 우수한 구조적 안정성을 갖는 장점이 있다.

[0080] 또한, 본 발명에 따른 탄소 집합체는, 단일한 공정에 의해 일체로(일시로) 백색광의 발광특성을 갖는 집합체 자체가 제조될 수 있어, 상업성이 우수한 장점이 있다.

[0081] 본 발명에 따른 분산액은 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 분산매에 분산된 것으로, 자외선을 흡수하여 백색광을 발하는 발광특성을 갖는 장점이 있다.

[0082] 또한, 본 발명에 따른 분산액은, 단지 분산액으로부터 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷들을 분리하는 것만으로, 서로 유사 내지 동일한 크기를 가지며, 순도 높은 색 특성을 갖는 적색, 녹색 및 청색 형광체를 동시에 제조할 수 있는 원료인 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0083] 도 1은 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체를 관찰한 주사전자현미경(SEM) 사진이며,

도 2는 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체를 관찰한 투과전자현미경(TEM) 사진이며,

도 3은 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체의 13C MAS NMR 스펙트럼이며,

도 4는 자외-가시광 분광기를 이용하여 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체의 흡광도를 측정 도시한 도면이며,

도 5는 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체의 자외선 조사시 백색의 빛을 내는 발광 특성을 관찰한 광학 사진이며,

도 6은 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체에서 발생하는 백색의 광을 광 발광 분광기로 분석한 발광 스펙트럼이며,

도 7은 실시예 3에서 수행된 얇은 막 크로마토그래피 분리 후, 크로마토그래피의 고정상이 형성된 판의 발광 특성을 관찰한 광학 사진이며,

도 8은 실시예 3에서 분리 회수된 탄소 닷의 자외선 조사시 발광 특성을 분석한 발광 스펙트럼이며,

도 9는 실시예 4에서 제조된 탄소 집합체를 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 10은 실시예 4에서 제조된 탄소 집합체를 관찰한 투과전자현미경 사진이며,

도 11은 실시예 4에서 제조된 탄소 집합체의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 12는 실시예 4에서 제조된 탄소 집합체의 자외선 조사시 발광 특성을 관찰한 광학 사진이며,

도 13은 실시예 5에서 제조된 탄소 집합체를 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 14는 실시예 5에서 제조된 탄소 집합체를 관찰한 투과전자현미경 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 탄소 집합체, 분산액, 형광체 및 나노구조체의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0085] 본 발명은 백색 광발광 특성을 갖는 탄소 집합체를 제공한다.

[0086] 본 발명을 상술함에 있어, 마이크로 기공은 IUPAC 정의에 따른다. 구체적으로, 마이크로 기공은 직경이 2 nm보다 작은 기공, 보다 구체적으로는 직경이 0.3 내지 2 nm인 기공을 의미한다. 직경 2 nm에서 50 nm의 기공은 메소 기공으로, 50 nm이상의 기공을 매크로 기공으로 규정된다.

[0087] 본 발명을 상술함에 있어, 마이크로 다공성 주형체는 마이크로 기공을 포함하는 주형체를 의미할 수 있다. 상세하게, 주형체는 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체나, 1차원 기공 채널이 규칙적으로 배열된 마이크로 다공성 주형체를 의미할 수 있다.

[0088] 본 발명을 상술함에 있어, 탄소 집합체는 탄소 튜브나 탄소 닷과 같은 탄소 나노구조체의 '군'을 의미할 수 있으며, 이때, '군'의 의미는 적어도 '군'을 이루는 탄소 튜브나 탄소 닷(탄소 나노구조체)의 수에 의해 탄소 집합체의 흡광 특성 및/또는 발광 특성이 변화되지 않는 정도의 수 이상을 의미한다. 즉, 탄소 집합체의 광특성이 일정하게 나타날 수 있는 정도의 크기 이상의 탄소 튜브나 탄소 닷들로 이루어진 집단을 의미할 수 있다. 다른 의미로, '군'은 신뢰성 있는 평균 크기 및 분산값이 얻어질 수 있는 정도의 크기를 갖는 입자 집단을 의미할 수 있다. 상술한 측면에서, 탄소 집합체는 탄소 튜브나 탄소 닷의 나노 구조체가 적어도 100개 이상, 구체적으로 적어도 300개 이상, 보다 구체적으로 적어도 500개 이상, 보다 더 구체적으로 적어도 1000개 이상인 집단을 의미할 수 있다. 실험적으로는, 후술하는 제조방법에 따라, 다공성 주형체로부터 주형체-탄소 복합체를 제조한 후, 주형체를 제거하는 단일한 공정에 의해 대량 수득되는 탄소 닷 또는 탄소 튜브들을 의미할 수 있다. 이때, 탄소 집합체의 용어는 탄소 튜브나 탄소 닷들의 군(집합)을 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 특별히 한정하여 서술하지 않는 한, 탄소 닷이나 탄소 튜브들의 분산상나 응집상과 같이 한정된 물리적 형상으로 해석되어서는 안된다.

[0089] 이하, 본 발명에 따른 탄소 집합체, 분산액, 형광체, 나노구조체의 제조방법의 세부적 구성에 대해 상술한다. 세부적 구성을 상술함에 있어, 특별히 본 발명에 따른 일 양태를 한정하며 서술하지 않는 한, 상술한 내용은 본 발명에서 제공하는 모든 양태에 전체적으로 해당되는 것이다. 보다 명확한 서술을 위해, 본 발명에서 제공하는 모든 양태에 전체적으로 해당되는 경우, '본 발명에 따른 일 실시예'를 전체하여 상술하며, 특정 일 양태에 보

다 적합한 구성에 대해 서술하는 경우, '본 발명의 일 양태에 따른 일 실시예'를 전제하여 상술한다. 이하, 제공하는 탄소 집합체 중, 탄소 닷을 포함하며 자외선을 흡수하여 백색광의 광특성을 갖는 탄소 집합체를 제1양태로 하고, 탄소 닷을 포함하며 자외선을 흡수하여 가시광의 발광 특성을 갖는 탄소 집합체를 제2양태로 하며, 탄소 튜브를 포함하며 자외선을 흡수하여 가시광의 발광 특성을 갖는 탄소 집합체를 제3양태로 하여 상술한다. 또한, 여기서 사용되는 단수 형태들은, 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한, 복수 형태들도 포함함을 인식하여야 한다.

- [0090] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체는 탄소 닷을 포함하며, 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 발광 특성을 갖는다. 보다 구체적으로, 적어도 365nm의 광을 흡수하여, 백색광을 발생하는 탄소 닷 집합체를 포함한다.
- [0091] 탄소 집합체가 백색광의 발광 특성을 갖는다 함은, 탄소 집합체가 적어도 적색, 녹색 및 청색을 포함하는 가시광을 포함하는 광을 발생시키는 것을 의미할 수 있다. 구체적으로 탄소 집합체가 백색광의 발광 특성을 갖는다 함은, 탄소 집합체가 적어도 430 내지 600nm 영역 전체에 걸쳐 연속적인 파장을 갖는 광을 발생, 보다 구체적으로는 적어도 400nm 내지 650nm 영역 전체에 걸쳐 연속적인 파장을 갖는 광을 발생, 보다 구체적으로는 적어도 380nm 내지 650nm 영역 전체에 걸쳐 연속적인 파장을 갖는 광을 발생시키는 것을 의미할 수 있다. 이때, 탄소 집합체의 발광 특성은 탄소 집합체에 365nm의 파장을 포함하는 자외선을 조사하여 발생하는 광일 수 있다.
- [0092] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체가 흡수하는 광은 적어도 자외선을 포함할 수 있다. 구체적으로, 탄소 집합체는 10nm 내지 460nm 파장 대역에 속하는 파장의 광을 흡수할 수 있다. 보다 구체적으로 탄소 집합체는 300 내지 460nm 파장 대역에 속하는 광을 흡수할 수 있다. 이때, 탄소 집합체의 흡광 특성은 자외선-가시광선 분광분석법을 사용하여 측정된 것일 수 있다.
- [0093] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷은 속 빈 중공형 탄소 닷일 수 있다. 이러한 속 빈 중공형 구조에 의해, 극히 균일한 크기의 탄소 닷들, 실질적으로 극히 유사하거나 동일한 크기로 이루어진 탄소 닷들로 이루어진 집합체에서 백색광과 같은 발광 특성이 나타날 수 있다.
- [0094] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 속 빈 중공형 탄소 닷은 속 빈 중공형 탄소 입자로도 통칭될 수 있다. 그러나, 입자의 크기가 통상적으로 양자점으로 통칭될 수 있는 10nm이하의 크기임에 따라, 속 빈 중공형 탄소 양자점으로 통칭될 수 있다.
- [0095] 이러한 관점에서, 본 발명의 제1양태에 따른 탄소 집합체는 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 속 빈 중공형 탄소 양자점 집합체일 수 있다.
- [0096] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷의 탄소간 결합은  $sp^2$  결합일 수 있다. 즉, 탄소 닷은  $sp^2$  결합하는 탄소로 이루어질 수 있다. 탄소 닷이  $sp^2$  결합하는 탄소로 이루어진다는 함은, 탄소 닷이 단일한 원자층의 탄소층으로 이루어졌음을 의미할 수 있다.
- [0097]  $sp^2$  결합하는 탄소들로 이루어지는 탄소 닷은 단일한 원자층의 탄소로 이루어진 셸(shell)을 갖는 속 빈 중공형 탄소 닷을 의미할 수 있다.
- [0098] 제조 방법 측면에서, 탄소 닷은 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공이 전사된 탄소 닷일 수 있다. 상세하게, 탄소 닷은 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공으로부터 전사되는 단일한 원자층의 탄소로 이루어진 셸을 갖는 속 빈 중공형 탄소 닷일 수 있다.
- [0099] 이때, 상술한 설명에서 탄소 닷이  $sp^2$  결합의 탄소들로 이루어진다는 함은, 적어도,  $^{13}C$  MAS NMR (magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance) 스펙트럼 상, 모든 탄소 원자들이  $sp^2$  결합을 가짐을 의미할 수 있다. 즉,  $^{13}C$  MAS NMR 스펙트럼 상,  $sp^2$  결합만이 검출됨을 의미할 수 있다.
- [0100] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체는 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.
- [0101] (관계식 1)
- [0102]  $0nm \leq \sigma_n \leq 0.2nm$
- [0103] 관계식 1에서,  $\sigma_n$ 은 탄소 닷의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실험적으로, 관계식 1의 분산값이 도출되는

직경 분포는 탄소 닷의 투과전자현미경 관찰 결과를 기반으로 산출된 것일 수 있다. 보다 실질적으로, 본 발명에 따른 일 실시예에서 제공하는 탄소 집합체는  $\sigma_n$ 이 0nm 내지 0.15nm인 극히 균일한 크기를 갖는 탄소 닷의 집합체일 수 있다.

- [0104] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 관계식 1은 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 극히 균일한 크기를 가지면서도 백색광을 발생하는 광특성을 나타냄을 의미한다.
- [0105] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷의 평균 직경은 0.7 내지 2nm, 구체적으로 0.7 내지 1.5nm, 보다 더 구체적으로 0.9 내지 1.2nm일 수 있다.
- [0106] 2nm 이하의 극 미세한 탄소 닷으로 이루어지면서도, 고도의 크기 균일도를 갖는 탄소 집합체는 제조방법적 특징으로부터 야기되는 것이다. 상세하게, 상술한 2nm 이하의 극히 미세한 크기 및 관계식 1에 따른 크기 균일도(분산값)는 탄소 닷이 마이크로 다공성 주형체 내부의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공이 단일 원자층의 탄소막을 통해 전사되어 생성된 것임에 따라 가질 수 있는 크기 및 크기 균일도이다. 상세하게, 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷의 크기 및 균일도는 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공의 크기 및 크기 균일도에 거의 상응할 수 있다.
- [0107] 알려진 바와 같이, 동일 물질의 양자점에서 그 크기를 제어함으로써 발광특성을 조절하는 것이 통상적이며, 또한, 발광 특성을 갖는 양자점의 크기 분포 조절이 형광 특성을 제어하는 중요한 요소로 작용해 왔다.
- [0108] 그러나, 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체는 관계식 1을 만족하는 극히 균일한 크기 분포를 가지면서도 백색광의 발광 특성을 가질 수 있다. 이는, 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 균일한 크기, 나아가 실질적으로 서로 거의 동일한 크기를 가지면서도, 서로 상이한 발광 특성(서로 상이한 형광 파장)을 갖는 탄소 닷으로 이루어진 것을 의미한다.
- [0109] 상세하게, 탄소 집합체는 관계식 1을 만족하는 극히 균일한 크기를 갖는 탄소 닷으로 이루어짐과 동시에, 백색광의 발광 특성이 구현될 수 있는, 적어도, 적색, 녹색 및 청색의 서로 상이한 발광 특성을 갖는 탄소 닷을 포함할 수 있다.
- [0110] 이를 다시 상술하면, 탄소 집합체는 관계식 1을 만족하는 크기 균일도를 갖되, 적어도, 청색 발광 특성을 갖는 제1탄소 닷, 녹색 발광 특성을 갖는 제2탄소 닷 및 적색 발광 특성을 갖는 제3 탄소 닷을 포함함을 의미할 수 있다.
- [0111] 보다 구체적으로, 탄소 집합체는 관계식 1을 만족하는 탄소 닷을 포함하되, 탄소 닷은 형광 피크의 중심이 350 내지 420nm인 제1탄소 닷, 형광 피크의 중심이 450nm 내지 550nm인 제2탄소 닷 및 형광 피크의 중심이 550 내지 650nm인 제3탄소 닷을 포함할 수 있다. 이때, 제1탄소 닷이 350 내지 420nm에 속하는 단일한 형광 피크를 갖는 것으로 국한되어 해석되어서는 안된다. 제1탄소 닷은 350 내지 420nm에 속하는 한개, 두개, 세 개, 네 개 또는 그 이상의 형광 피크를 가질 수 있다. 또한, 제2탄소 닷은 450nm 내지 550nm에 속하는 한개, 두개, 세 개, 네 개 또는 그 이상의 형광 피크를 가질 수 있다. 또한, 제3탄소 닷은 550 내지 650nm에 속하는 한개, 두개, 세 개, 네 개 또는 그 이상의 형광 피크를 가질 수 있다. 이때, 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 또는 제3탄소 닷의 형광 피크는 각 탄소 닷에 365nm의 파장을 포함하는 자외선을 조사하여 발생하는 광을 분광분석기로 분석하여 얻어지는 분광 스펙트럼 상의 피크일 수 있다.
- [0112] 상술한 바와 같이, 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 관계식 1을 만족하는 균일한 크기를 가지면서도, 적어도 적색, 녹색 및 청색의 서로 상이한 발광 특성을 가질 수 있다.
- [0113] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체와 탄소 집합체로부터 분리 회수된 특정 형광 특성을 갖는 탄소 닷은 실질적으로 유사 내지 동일한 입자 크기 및 크기 분포를 가질 수 있다. 이는, 탄소 집합체가 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 주형체로부터 일체로(단일한 제조를 통해) 수득될 수 있기 때문이다.
- [0114] 즉, 탄소 집합체와 제1탄소 닷, 탄소 집합체와 제2탄소 닷, 및/또는 탄소 집합체와 제3탄소 닷은 실질적으로 유사 내지 동일한 입자 크기 및 크기 분포를 가질 수 있다. 이를 통해, 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 및 제3탄소 닷은 서로 유사한, 실질적으로 거의 동일한 평균 크기 및 크기 분포를 가질 수 있다.
- [0115] 구체적으로, 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 및 제3탄소 닷은 하기 관계식 2 및 3을 만족할 수 있으며, 이와 동시에 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 및 제3탄소 닷은 각각 관계식 1과 동일한 분산값을 가질 수 있음에 따라, 관계식 5, 6 및 7을 만족할 수 있다.

- [0116] (관계식 2)
- [0117]  $0.9 \leq D_{c2}/D_{c1} \leq 1.1$
- [0118] 관계식 2에서,  $D_{c1}$ 은 제1탄소 닻의 평균 직경이며,  $D_{c2}$ 는 제2탄소 닻의 평균 직경이다. 보다 실질적으로, 관계식 2의  $D_{c2}/D_{c1}$ 는 0.95 내지 1.05일 수 있다.
- [0119] (관계식 3)
- [0120]  $0.9 \leq D_{c3}/D_{c1} \leq 1.1$
- [0121] 관계식 3에서,  $D_{c1}$ 은 제1탄소 닻의 평균 직경이며,  $D_{c3}$ 는 제3탄소 닻의 평균 직경이다. 보다 실질적으로, 관계식 3의  $D_{c3}/D_{c1}$ 는 0.95 내지 1.05일 수 있다.
- [0122] (관계식 5)
- [0123]  $0nm \leq \sigma_{n1} \leq 0.2nm$
- [0124] 관계식 5에서,  $\sigma_{n1}$ 은 제1탄소 닻의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 제1탄소 닻의 직경 분포 (크기 분포)에서의 분산값( $\sigma_{n1}$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.
- [0125] (관계식 6)
- [0126]  $0nm \leq \sigma_{n2} \leq 0.2nm$
- [0127] 관계식 6에서,  $\sigma_{n2}$ 은 제2탄소 닻의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 제2탄소 닻의 직경 분포 (크기 분포)에서의 분산값( $\sigma_{n2}$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.
- [0128] (관계식 7)
- [0129]  $0nm \leq \sigma_{n3} \leq 0.2nm$
- [0130] 관계식 7에서,  $\sigma_{n3}$ 은 제3탄소 닻의 직경 분포에서의 분산값을 의미한다. 실질적으로, 제3탄소 닻의 직경 분포 (크기 분포)에서의 분산값( $\sigma_{n3}$ )은 0 내지 0.15nm일 수 있다.
- [0131] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체는, 주형체의 기공에 탄소가 증착된 주형체-탄소 복합체로부터 주형체를 제거함으로써 일체로(일시에, 동시에) 수득될 수 있다. 상세하게, 주형체가 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체인 경우, 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공에 단일한 원자층의 탄소가 증착된 주형체-탄소 복합체로부터 주형체를 제거함으로써 속 빈 중공형 탄소 닻들로 이루어진 탄소 집합체가 일체로(동시에, 일시에) 수득될 수 있다.
- [0132] 이러한 특성에 의해, 본 발명의 제1양태에 따른 탄소 집합체로부터 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닻이 분리 회수된 경우, 분리 회수된 탄소 닻은 탄소 집합체와 유사한, 실질적으로 탄소 집합체와 동일한 평균 크기 및 크기 분포를 가질 수 있다. 이는 탄소 집합체가 실질적으로 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공의 수에 대응하는 수의 탄소 닻의 집합체로 일시에 수득될 수 있기 때문이다. 이러한 거대 모집단인 탄소 집합체로부터 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닻이 분리 회수되어도, 분리 회수된 형광 특성 별의 탄소 닻(제1탄소 닻, 제2탄소 닻 및/또는 제3탄소 닻)은 충분히 모집단과 유사 내지 실질적으로 동일한 크기 및 분포를 갖는 집단을 이룰 수 있다. 이때, 유사 내지 실질적으로 동일한 크기 및 분포로 기재한 것은, 모집단인 탄소 집합체와 형광 특성 별의 탄소 닻의 평균 크기 및 분포가 수학적으로 정확히 일치하는 것으로 국한되어 해석될 위험을 방지하기 위한 것임을 인식하여야 한다. 실험적 측정 방법이나 조건 및 측정에 따른 불가피한 오차등에 의해 동일한 평균 크기 및 분포를 갖는 경우에도 미세한 차이가 발생할 수 있으며, 이는 나노 입자를 제조하거나 입자의 특성을 평가해야 하는 모든 관련 분야의 종사자에게 주지의 사실이다.
- [0133] 본 발명의 제2양태에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체는 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지 구조로부터 전사된 속 빈 중공형 탄소 닻(속 빈 중공형 탄소 닻)들이 반데르 발스 인력에 의해 서로 결합되어, 주형체의 결정 형상으로 응집된 응집체일 수 있다.

- [0134] 이는 탄소 닳들이 서로 반데르 발스 결합에 의해 결합되는 특성과 함께, 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공에 균일하고 균질하게 탄소가 증착되어, 주형체-탄소 복합체로부터 주형체가 제거되는 경우에도 기공들에 형성된 탄소 닳들에 의해 주형체의 결정 형상이 붕괴되지 않고 그대로 유지됨에 기인한 것이다.
- [0135] 이때, 응집체는 상술한 바와 같이, sp<sup>2</sup> 결합하는 탄소들로 이루어진 탄소 닳들단일한 원자층의 탄소로 이루어진 셸(shell)을 갖는 속 빈 중공형 탄소 닳)의 응집체이다. 이에 따라, 응집체는 주형체의 표면 영역이 전사되어 형성되는 탄소 껍질을 포함하지 않는다.
- [0136] 다시 상술하면, 응집체는 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공으로부터 전사된 탄소 닳들로 이루어지되, 주형체의 입자(결정 입자) 표면 영역이 전사되어 형성되는 탄소 껍질(carbon-shell)이 존재하지 않을 수 있다.
- [0137] 이는, 후술하는 제조방법에 따라, 결정 입자상의 주형체에 탄소를 증착시켜 주형체-탄소 복합체를 제조한 후, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 구획하는 골격(주형체의 골격)이 사라지더라도(주형체를 제거하더라도) 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공들로부터 전사된 탄소 닳들에 의해 주형체의 결정 입자상이 붕괴되지 않음을 의미한다. 이러한 주형체의 결정 형상과 실질적으로 동일한 응집체의 형성은 후술하는 제조방법의 우수함을 입증하는 것이기도 하다. 이때, 주형체의 결정 형상은, 주형체의 물질에 따라 기 알려진 것이다.
- [0138] 이러한 응집체 형상의 탄소 집합체 또한, 자외선을 흡수하여 가시광에 속하는 파장의 광을 발광하는 특성을 가질 수 있다. 구체적으로는, 365nm의 광을 흡수하여 형광 피크의 중심이 350 내지 570nm, 구체적으로 500 내지 570nm인 가시광 발광특성을 가질 수 있다. 이때, 탄소 집합체가 350 내지 570nm에 속하는 한개, 두개, 세 개, 네 개 또는 그 이상의 형광 피크를 가질 수 있음은 물론이다.
- [0139] 본 발명의 제3양태에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 집합체는 1차원 채널을 갖는 마이크로 다공성 주형체의 1차원 채널로부터 전사된 탄소 튜브가 반데르 발스 인력에 의해 서로 결합되어, 탄소 튜브 다발 형상으로 응집된 응집체일 수 있다.
- [0140] 탄소 튜브의 탄소간 결합은 sp<sup>2</sup> 결합일 수 있다. 즉, 탄소 튜브는 sp<sup>2</sup> 결합하는 탄소로 이루어질 수 있다. 탄소 튜브가 sp<sup>2</sup> 결합하는 탄소로 이루어진다는 함은, 탄소 튜브가 단일한 원자층의 탄소층으로 이루어졌음을 의미할 수 있다.
- [0141] 이에 따라, sp<sup>2</sup> 결합하는 탄소들로 이루어진 탄소 튜브는, 단일한 원자층의 탄소로 이루어진 벽 을 갖는 속 빈 튜브를 의미할 수 있다.
- [0142] 제조 방법 측면에서, 탄소 튜브는 1차원 기공 채널이 규칙적으로 배열된 주형체의 1차원 기공 채널로부터 전사된 탄소 튜브일 수 있다. 상세하게, 탄소 튜브는 1차원 기공 채널로부터 전사되는 단일한 원자층의 탄소로 이루어진 벽을 갖는 속 빈 튜브일 수 있다.
- [0143] 이때, 상술한 설명에서 탄소 튜브가 sp<sup>2</sup> 결합의 탄소들로 이루어진다는 함은, 적어도, <sup>13</sup>C MAS NMR (magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance) 스펙트럼 상, 모든 탄소 원자들이 sp<sup>2</sup> 결합을 가짐을 의미할 수 있다. 즉, <sup>13</sup>C MAS NMR 스펙트럼 상, sp<sup>2</sup> 결합만이 검출됨을 의미할 수 있다.
- [0144] 탄소 튜브의 평균 단축 직경은 0.5 내지 2nm일 수 있다. 보다 구체적으로 탄소 튜브의 평균 단축 직경은 0.5 내지 1nm일 수 있다. 탄소 튜브의 평균 단축 직경은 실험적으로, 아르곤 가스 흡착법(아르곤 가스 등은 흡탈착 곡선)을 이용한 상대 압력 대비 흡착량의 데이터를 DFT(density functional theory)으로 해석하여 얻어진 기공 지름 분포에서 피크의 위치일 수 있다. 또는, 탄소 튜브가 너무 미세하여 아르곤 가스 흡착법으로 정확한 측정이 어려운 경우 탄소 닳과 유사하게 투과전자현미경을 이용하여 측정할 수도 있음은 물론이다.
- [0145] 또한, 2nm 이하의 극 미세한 크기 및 극히 균일한 크기를 갖는 탄소 튜브의 응집체는 주형체의 1차원 기공 채널이 단일 원자층의 탄소막을 통해 전사된 것임에 따라 가질 수 있는 크기 및 균일도이다. 상세하게, 탄소 집합체를 이루는 탄소 튜브의 크기 및 크기 균일도는 1차원 기공 채널이 규칙적으로 배열된 마이크로 다공성 주형체의 1차원 기공 채널의 단축 직경 및 단축 직경의 균일도에 상응할 수 있다.
- [0146] 이러한 탄소 튜브의 응집체인 탄소 집합체 또한, 자외선을 흡수하여 가시광에 속하는 파장의 광을 발광하는 특성을 가질 수 있다. 구체적으로는, 탄소 튜브의 응집체는 290 내지 400nm 파장 대역의 자외선 광을 흡수할 수 있으며, 형광 피크의 중심이 500 내지 590nm 대역에 속하는 가시광 발광 특성을 가질 수 있다. 구체적으로, 탄

소 튜브의 응집체는 365nm의 광을 흡수하여 형광 피크의 중심이 500 내지 590nm, 구체적으로 530 내지 590nm인 가시광 발광특성을 가질 수 있다. 이때, 탄소 튜브의 응집체가 500 내지 590nm에 속하는 한개, 두개, 세 개, 네 개 또는 그 이상의 형광 피크를 가질 수 있음은 물론이다.

- [0147] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 분산액은 상술한 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 액상 매질에 분산된 분산액(탄소 닷 분산액) 또는 상술한 탄소 집합체를 이루는 탄소 튜브가 액상 매질에 분산된 분산액(탄소 튜브 분산액)일 수 있다. 이때, 탄소 닷 분산액은 제2양태로 상술한 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷의 분산액을 포함할 수 있다.
- [0148] 분산액의 액상 매질은 통상적으로 사용하는 유기 용매이면 무방하다. 이는 본 발명에서 제공하는 탄소 집합체들이 유기 용매에 극히 용이하게 용해될 수 있기 때문이다. 구체적으로, 액상 매질은 서로간 반데르 발스 결합하는 탄소 닷 또는 탄소 튜브들을 균질하게 분산시킬 수 있는 유기 용매이면 족하다. 실질적인 일 예로, 액상 매질은 감마-부티로락톤, 다이에틸렌트리아민, N-메틸에탄올아민, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 메탄올, 에탄올, 2-메톡시 에탄올, 다이에틸에탄올아민, 에틸렌다이아민, 디메틸포름아미드, 모노메틸포름아마이드, 포름아마이드, 다이메틸아세트아미드, 펜타인, 헥센, 사이크로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 클로로폼, 에틸아세테이트, 아세트익스이드, 1,2-다이클로로벤젠, tert-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에테르, 디에틸렌글리콜 에틸에테르, 디에틸렌글리콜 부틸에테르, 디프로필렌글리콜 메틸에테르, 글리세롤, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 프로필 카보네이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 부틸 포르메이트, 또는 이들의 혼합물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 고 농도로 보다 용이하게 탄소 집합체를 용해하는 측면에서, 유기 용매는 루이스 염기성을 가지며, 수소를 공여하지 않는 유기 용매인 것이 좋다. 루이스 염기성을 가지며, 수소를 공여하지 않는 유기 용매의 대표적인 일 예로, 아마이드류 용매를 들 수 있으며, 아마이드류 용매로 n-메틸피롤리돈, 감마부티로락톤, 디메틸설폭사이드, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸포름아미드, 모노메틸포름아마이드, 포름아마이드등을 들 수 있다.
- [0149] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 닷 분산액은 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 광발광 특성을 가질 수 있다. 즉, 탄소 닷 분산액은 제1양태로 상술한 탄소 집합체와 유사 내지 동일한 광발광 특성을 가질 수 있다.
- [0150] 탄소 닷 분산액은 서로 다른 형광 피크를 갖는 탄소 닷을 분리 회수하여 설계된 형광 피크를 갖는 형광체를 제조하기 위한 원료일 수 있다.
- [0151] 이는, 기존의 합성법에서는 탄소 양자점으로부터 다른 색깔의 빛을 구현하기 위해서는 합성 조건을 다르게 하여 각각 합성해야 하는 한계가 있었다. 그러나, 본 발명은, 단일한(일시의, 동시의) 공정을 통해 백색광의 발광 특성을 갖는 탄소 집합체를 제공함에 따라, 간단한 분리 공정을 통해 탄소 집합체로부터 적색, 녹색 및 청색 발광 특성을 갖는 형광체를 각각 수득할 수 있다.
- [0152] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 형광체는 상술한 탄소 집합체를 포함한다. 이러한 경우, 형광체는 자외선을 흡수하여 백색광을 발생하는 광발광 특성을 가질 수 있다.
- [0153] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 형광체는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 탄소 닷을 포함한다. 이러한 경우, 형광체는 앞서 상술한 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 또는 제3탄소 닷을 포함할 수 있으며, 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 또는 제3탄소 닷의 크기 및 크기 분포를 가질 수 있으며, 제1탄소 닷, 제2탄소 닷 또는 제3탄소 닷의 형광 피크를 가질 수 있다. 구체적으로, 형광체는, 앞서 상술한 제1탄소 닷을 포함하는 청색 형광체, 앞서 상술한 제2탄소 닷을 포함하는 녹색 형광체, 또는 앞서 상술한 제3탄소 닷을 포함하는 적색 형광체일 수 있다.
- [0154] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 발광 소자는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0155] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 발광 소자는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 형광체(청색 형광체, 녹색 형광체 또는 적색 형광체)를 포함한다.

- [0156] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 디스플레이 소자는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0157] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 디스플레이 소자는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 형광체(청색 형광체, 녹색 형광체 또는 적색 형광체)를 포함한다.
- [0158] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 광촉매는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0159] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 광촉매는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 형광체(청색 형광체, 녹색 형광체 또는 적색 형광체)를 포함한다.
- [0160] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 에너지 저장 매체는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0161] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 에너지 저장 매체는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 형광체(청색 형광체, 녹색 형광체 또는 적색 형광체)를 포함한다.
- [0162] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 생화학물질 검출 센서는 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0163] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 생화학물질 검출 센서는 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 형광체(청색 형광체, 녹색 형광체 또는 적색 형광체)를 포함한다.
- [0164] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 바이오 이미징 장치 또는 바이오 이미징 시약은 상술한 탄소 집합체를 포함한다.
- [0165] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 바이오 이미징 장치 또는 바이오 이미징 시약은 상술한 탄소 닷 분산액으로부터 분리 회수된 형광체(청색 형광체, 녹색 형광체 또는 적색 형광체)를 포함한다.
- [0166] 이하, 탄소 닷 또는 탄소 튜브인 탄소 나노구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0167] 이때, 상술한 탄소 집합체의 형태로 탄소 나노구조체가 수득된 후, 탄소 집합체를 대상으로 하여 물리, 화학, 또는 물리화학적 분리를 수행함으로써, 특정 발광 특성을 갖는 탄소 닷 또는 탄소 튜브인 탄소 나노구조체가 수득될 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 '탄소 나노구조체의 제조방법' 뿐만 아니라, 상술한 '탄소 집합체의 제조방법'을 제공하고 있는 것이며, 나아가, 탄소 집합체로부터 특정 발광 특성을 갖는 형광체를 제조하는 '형광체의 제조방법' 또한 제공하고 있음을 인식하여야 한다.
- [0168] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 a) d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계; 및 b) 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하는 단계;를 포함하되, 마이크로 다공성 주형체가 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 주형체이거나, 규칙적으로 배열된 1차원 기공 채널을 갖는 주형체일 수 있다.
- [0169] d-오비탈의 전자가 비어있는 금속인 활성 금속은 탄소 전구체의 탄소와 d- $\pi$  결합하여 탄소의 형성을 촉진할 수 있으며, 매우 낮은 온도에서도 탄소가 형성될 수 있도록 하여, 주형체의 표면에 탄소-셸(carbon-shell)이 형성되는 것을 방지할 수 있다. 즉, 주형체의 활성 금속은 주형체의 케이지형 기공(또는 슈퍼 케이지형 기공)이나 기공 채널 안에 탄소 형성을 촉진하는 활성점 작용을 하여, 마이크로 다공성 주형체의 주형 내부에 선택적으로 탄소가 형성될 수 있도록 한다.
- [0170] 또한, d-오비탈의 전자가 비어있는 금속인 활성 금속은 주형체-탄소 복합체의 탄소와 d- $\pi$  상호 결합하여 복합체의 탄소를 안정화시킬 수 있다. 상세하게, 주형체-탄소 복합체의 탄소는 sp<sup>2</sup> 결합하는 탄소를 포함할 수 있으며, 구체적으로 주형체-탄소복합체에 함유된 탄소는 sp<sup>2</sup> 결합하는 탄소들로 이루어질 수 있다.
- [0171] 즉, 마이크로 다공성 주형체의 활성 금속은 탄소 전구체의 탄소 또는 주형체-복합체의 탄소와 d- $\pi$  결합할 수 있다.
- [0172] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 활성 금속은 탄소와 아세틸렌화물(acetylide)을 형성할 수 있는 금속일 수 있다. 상세하게, 아세틸렌화물을 형성할 수 있는 금속은 아세틸렌의 수소 원자가 금속으로 치환되어, M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(M=금속), MC<sub>2</sub>(M=금속) 또는 M<sub>2</sub>C<sub>6</sub>(M=금속)의 화합물을 형성할 수 있는 금속을 의미할 수 있다.
- [0173] 비어있는 d 오비탈을 가지며, 탄소와 아세틸렌화물을 형성할 수 있는 금속이면 활성 금속으로 사용 가능하나, 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체와 강한 친화력을 제공하는 측면에서, 활성금속은 란타늄, 칼슘 및 이트

름에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속인 것이 좋다.

- [0174] 주형체의 활성 금속 함량은 활성 금속의 강한 탄소 친화력에 의해, 주형체 내부 기공에 균일하게 탄소가 증착될 수 있는 함량이면 족하다. 구체적인 일 예로, 주형체는 10 내지 25 중량%의 활성 금속을 함유할 수 있다.
- [0175] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 탄소 전구체는 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 화합물일 수 있다. 불포화 탄소 결합은 2중 탄소 결합 및/또는 3중 탄소 결합을 포함할 수 있다. 탄소 전구체의 불포화 탄소 결합은 주형체에 함유된 활성 금속과의 결합을 가능하게 하여, 주형체의 마이크로 기공 내부에서 탄소 형성이 촉진될 수 있다.
- [0176] 탄소 전구체는 불포화 탄소 결합을 포함하며, 마이크로 다공성 주형체에 용이하게 침투 가능하고, 기체상이거나 용이하게 기화될 수 있는 탄소 화합물이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 탄소 전구체는 불포화 지방족 탄화수소일 수 있으며, C2 내지 C8의 불포화 지방족 탄화수소일 수 있다. 불포화 지방족 탄화수소는 2중 탄소 결합을 포함하는 에틸렌계 탄화수소, 3중 탄소 결합을 포함하는 아세틸렌계 탄화수소 및/또는 2중 탄소결합과 3중 탄소결합을 모두 포함하는 탄화수소일 수 있다. 보다 구체적으로, 불포화 지방족 탄화수소는 에틸렌, 부타디엔, 펜타디엔, 메틸부타디엔, 헥사디엔, 메틸펜타디엔, 디메틸부타디엔, 아세틸렌, 및 이들의 혼합물로 구성된 균을 포함할 수 있다. 좋게는, 탄소 전구체는 마이크로 다공성 주형체의 마이크로 기공 구조 내에 용이하게 침투할 수 있는 에틸렌, 아세틸렌 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0177] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, a) 단계는 주형체에 탄소를 증착하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계일 수 있으며, 탄소 증착은 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 이용한 화학 증착에 의해 수행될 수 있다.
- [0178] 본 발명에 따른 바람직한 일 실시예에 있어, a) 단계는 불포화 지방족 탄화수소 가스, 캐리어 가스 및 수증기를 포함하는 혼합 가스를 이용한 화학증착에 의해 수행될 수 있다. 상세하게, a) 단계는, d-오비탈의 전자가 비어 있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 지방족 탄화수소 가스, 캐리어 가스 및 수증기를 함유하는 혼합 가스를 이용하여 탄소를 증착하는 단계일 수 있다. 이때, 캐리어 가스는 아르곤, 질소등과 같은 통상의 불활성 기체를 포함할 수 있다.
- [0179] 활성 금속을 함유하는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하는 경우, 활성 금속은 탄소 전구체의 탄소와 d- $\pi$  결합하여 탄소의 형성을 촉진할 수 있다. 그러나, 활성 금속을 함유하는 마이크로 다공성 주형체에 단지 불포화 지방족 탄화수소 가스를 공급하는 경우,  $sp^2$  결합하는 단일막의 탄소층 형태로, 주형체로부터 제공되는 기공이 전사되지 못할 위험이 있다.
- [0180] 즉, 탄소의 화학증착시, 불포화 지방족 탄화수소 가스 및 캐리어 가스와 함께 수증기를 공급하여야, 비로소 탄소 나노구조체가  $sp^2$  결합하는 탄소로 이루어진 단일한 원자층의 탄소층(단일막 그래핀)의 쉘(탄소 닷)이나 벽(탄소 튜브)의 형태로 제조될 수 있다. 상세하게, 탄소의 화학증착시, 불포화 지방족 탄화수소 가스, 캐리어 가스 및 수증기를 함유하는 혼합 가스를 공급하여야, 비로소, 중공형 닷의 껍질(셸)이  $sp^2$  결합하는 단일한 탄소막(단일막 그래핀)으로 이루어지거나, 튜브의 벽이  $sp^2$  결합하는 단일한 탄소막(단일막 그래핀)으로 이루어진 탄소 나노구조체가 제조될 수 있다.
- [0181] 혼합 가스내 불포화 지방족 탄화수소 가스 : 수증기의 몰비는 1: 0.1 내지 3일 수 있으며, 구체적으로는 1 : 0.4 내지 1일 수 있다. 이러한 불포화 지방족 탄화수소 가스 대비 수증기의 몰비는 주형체의 표면에 탄소-셸이 형성되는 것을 방지할 수 있을 정도로 현저하게 낮은 증착 온도에서 증착이 가능하도록 한다. 또한, 상술한 혼합 가스내 불포화 지방족 탄화수소 가스 : 수증기의 몰비는, 상술한 활성 금속의 도움 하, 저온에서 안정적으로  $sp^2$  결합하는 단일한 탄소막들이 주형체의 기공에 균일하고 균질하게 형성될 수 있는 조건이다.
- [0182] 혼합 가스내 불포화 지방족 탄화수소 가스의 함량은 원활한 탄소의 기상 증착이 이루어질 수 있는 함량이면 무방하다. 구체적인 일 예로, 혼합 가스는 2 내지 15 몰%의 불포화 지방족 탄화수소 가스를 함유할 수 있으나, 본 발명이 혼합 가스 내 불포화 지방족 탄화수소 가스의 함량에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0183] a) 단계의 탄소 증착시 혼합 가스의 유량은 증착이 수행되는 챔버의 크기, 처리량(주형체의 장입량)등과 같은 제조 설비에 따라 적절히 조절 가능하다. 구체적인 일 예로, 탄소 증착시 혼합 가스의 유량은 10 내지 300ml/분의 속도로 공급될 수 있으나, 본 발명이 혼합 가스의 유량에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0184] 상술한 혼합 가스의 공급시 주형체 내부에는 서로간  $sp^2$  결합하는 단일막의 탄소(만)이 형성될 수 있음 따라,

증착이 어느 정도 수행된 후에는 주형체에 더 이상의 탄소가 증착되지 않게 된다. 이에 따라, a) 단계는, a1)d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 지방족 탄화수소 가스, 캐리어 가스 및 수증기를 함유하는 혼합 가스를 이용하여 탄소를 증착하는 단계; a2) 탄소가 증착되는 주형체의 질량이 더 이상 증가하지 않는 시점, 즉, 더 이상 탄소의 증착이 이루어지지 않는 시점에서 탄소의 증착을 중지하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0185] 화학기상증착법을 이용하여 주형체에 탄소를 증착시키기 위해, 700℃ 이상의 온도, 구체적으로는 800 내지 1100℃의 온도에서 증착이 이루어지는 것이 통상적이다. 그러나, 상술한 활성 금속을 함유하는 주형체 및 불포화 지방족 탄화수소 가스, 캐리어 가스 및 수증기를 함유하는 혼합 가스를 이용하여 탄소의 증착이 수행되는 경우, 탄소 증착 온도를 현저하게 낮출 수 있다. 구체적으로, a) 단계의 탄소 증착 온도는 700℃ 미만의 온도일 수 있으며, 보다 구체적으로 400 내지 650℃의 온도일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 400 내지 500℃일 수 있다. 상술한 활성 금속 및 혼합 가스의 구성과 함께, 극히 낮은 온도에서 탄소의 증착이 이루어짐에 따라,  $sp^2$  결합 이외의 결합을 갖는 탄소가 증착되는 것을 방지할 수 있으며, 앞서 상술한 탄소-셀의 형성 또한 방지할 수 있다.

[0186] 상술한 바와 같이, a) 단계에서, 주형체 내부에 선택적으로 탄소가 증착된 주형체-탄소 복합체가 제조될 수 있다. 또한, 매우 낮은 온도에서 탄소의 증착이 이루어질 수 있음에 따라, 실리콘 알루미늄노포스페이트와 같은 열에 취약한 마이크로 다공성 물질 또한 주형체로 사용 가능한 장점이 있다.

[0187] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 제조되는 탄소 나노구조체의 구조적 안정성을 보다 향상시키고 동시에, 탄소 나노구조체의 광발광 특성을 조절하기 위한 어닐링 단계가 더 수행될 수 있다. 상세하게, a) 단계가 수행된 후, 주형체에 탄소가 증착되어 수득되는 주형체-탄소복합체를 불활성 분위기에서 어닐링하는 단계가 더 수행될 수 있다. 어닐링 온도는 상대적으로 a) 단계의 탄소 증착 온도보다 높은 온도일 수 있다. 구체적으로 어닐링 온도는 a) 단계의 탄소 증착 온도 기준, 탄소 증착 온도보다 200 내지 400℃ 높은 온도일 수 있다.

[0188] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은, LTA 제올라이트등과 같이 매우 작은 기공에 의해 기공 내부에 탄소를 형성시키기 어려워 주형체로 사용하지 못해왔던 물질을 이용하여도, 주형체의 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공이나 기공 채널로부터 거의 완벽하게 전사된 탄소 나노구조체를 제조할 수 있다. 이에 따라, 제조시, 단지 마이크로 기공 구조를 갖는 주형체를 변경하는 것만으로, 극히 다양한 기공 구조를 갖는 탄소 나노구조체를 제조할 수 있으며, 탄소 나노구조체의 크기 또한 용이하게 조절할 수 있다.

[0189] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 마이크로 다공성 주형체는, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 포함하는 마이크로 다공성 주형체 또는 1차원 기공 채널이 규칙적으로 배열된 마이크로 다공성 주형체를 의미할 수 있다.

[0190] 마이크로 다공성 주형체는, 제조하고자 하는 탄소 나노구조체에 부합하는 기공 구조를 제공할 수 있는 물질이며, 탄소 증착시 열적 안정성을 갖는 물질이면 사용 가능하다.

[0191] 마이크로 다공성 주형체의 대표적인 일 예로, 제올라이트를 들 수 있다. 제올라이트는 이온 교환에 의해 활성 금속을 극히 균질하게 함유할 수 있으며, 매우 다양한 케이지형 또는 채널형 마이크로 기공 구조를 제공할 수 있어 주형체로 보다 적합하다.

[0192] 제올라이트는 알려진 바와 같이, 격자 실리카 및 임의로 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온과 같은 교환가능한 양이온과 혼합된 알루미늄으로 이루어져 있다. 본 발명에 따른 일 실시예에 따라 주형체로 사용되는 제올라이트의 용어에 있어, 제올라이트는 실리카 및 임의로 알루미늄을 함유하는 물질을 포함한다. 그러나, 실리카 및 알루미늄 부분이 전부 또는 부분적으로 다른 산화물로 대체될 수 있음을 인식하여야 한다. 일 예로, 산화게르마늄, 산화주석, 산화인듐이 실리카 부분을 대체할 수 있다. 산화붕소, 산화철, 산화갈륨, 산화인듐등이 알루미늄 부분을 대체할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 일 실시예에 따라 주형체로 사용되는 제올라이트의 용어에 있어, 제올라이트는 결정상 격자 구조중에 실리콘, 및 임의로 알루미늄 원자를 함유하는 물질만이 아니라, 갈로실리케이트, 실리코알루미늄노포스페이트(SAPO) 및 알루미늄노포스페이트(ALPO)와 같이, 실리콘 및 알루미늄에 대해 적합한 대체 원자를 함유하는 물질 또한 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0193] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 주형체는 활성 금속으로 이온 교환된 제올라이트일 수 있다. 활성 금속으로 이온 교환된 제올라이트 내에서, 활성 금속은 제올라이트 골격에 존재하는 이온교환점에 활성 금속의 양이온이 쿨롱 상호 작용에 의해 결합한 상태로 존재할 수 있다.

[0194] 제올라이트에 함유된 활성 금속의 함량은 2 중량% 이상, 구체적으로는 2 내지 30 중량%일 수 있다. 상술한 바와 같이, 활성 금속은 양이온의 상태로 제올라이트 골격에 균질하게 존재할 수 있다.

- [0195] 1차원 기공 채널을 제공하거나, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 제공하는 제올라이트라면 주형체로 사용 가능하다. 좋게는, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공 을 갖는 제올라이트 중, 기공 입구의 직경이 5Å 이하인 제올라이트를 주형체로 사용하는 것이 좋다. 이는 이러한 주형체를 사용하는 경우, 물리적으로 서로 안정하게 독립된 탄소 닷 형상으로 주형체 기공이 전사될 수 있기 때문이다. 즉, 주형체는 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공 을 갖는 제올라이트 중, 작은 기공 크기 제올라이트로 분류되는 제올라이트인 것이 좋다. 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 작은 기공 크기 제올라이트의 예로는 CHA, ERI, RHO 그리고 LTA 구조 타입 제올라이트등을 예로 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0196] 탄소 튜브형태의 탄소 나노구조체를 제조하기 위해, 1차원 기공 채널이 규칙적으로 배열된 제올라이트를 주형체로 사용할 수 있다. 이때, 1차원 기공 채널이 서로 연결되지 않고 평행하게 배열된 기공 구조를 갖는 제올라이트라면, 어떠한 제올라이트를 사용하여도 탄소 튜브 형태의 나노구조체를 제조할 수 있다. 이러한 1차원 기공 채널이 배열된 제올라이트의 예로는 MOR, ATS 그리고 LTL 구조 타입 제올라이트등을 예로 들수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0197] 그러나, 본 발명에 따른 일 실시예의 제조방법을 이용하는 경우, 종래 주형으로 사용되지 못했던 LTL, LTA, MFI 구조 타입 제올라이트로부터도 거의 완벽하게 전사된 탄소 나노구조체가 제조될 수 있음에 따라, 주형체로 사용되는 제올라이트는 구조적 제약을 갖지 않음을 참고하여야 한다.
- [0198] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, b) 단계는 습식 에칭에 의해 수행될 수 있다. 구체적으로, 주형체의 에칭액과 주형체-탄소 복합체를 혼합하여 주형체를 제거하는 습식 에칭에 의해 b) 단계가 수행될 수 있다.
- [0199] 에칭액은 주형체를 선택적으로 녹여 제거할 수 있는 액상 물질이면 무방하며, 주형체의 물질에 따라, 적절한 에칭액이 선택될 수 있음은 물론이다. 일 구체예로, 제올라이트가 주형체인 경우, 알려진 바와 같이, 염산과 불산을 함유하는 수용액을 에칭액으로 사용할 수 있으며, 또는 복합체를 염산과 수산화나트륨 수용액으로 번갈아 처리하여 제올라이트를 제거하고 탄소 닷 또는 탄소 튜브 집합체를 수득할 수 있다. 이때, 복합체로부터 주형체를 제거하여 수득한 수득물이, 상술한 응집체에 대응할 수 있다.
- [0200] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, b) 단계 후, 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하여 수득되는 탄소 닷 또는 탄소 튜브 집합체를 개질 또는 활성화 하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상세하게, 집합체를 이루는 탄소 닷 또는 탄소 튜브를 부분 산화처리, 산 수용액을 이용한 산 처리, 유기 관능화 처리 또는 금속 담지 처리하여, 탄소 나노구조체(탄소 닷 또는 탄소 튜브)를 개질하거나 활성화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0201] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 b) 단계 후, b) 단계에서 수득되는 탄소 닷 집합체를 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷 별로 분리 회수하는 단계(분리단계)를 더 포함할 수 있다.
- [0202] 분리 단계는 서로 상이한 형광 특성을 갖는 양자점을 분리회수할 수 있는, 알려진 어떠한 물리적 방법, 화학적 방법 또는 물리화학적 방법을 사용하여도 무방하다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 집합체가 극히 균일한 크기를 가지며 백색광의 발광 특성을 가짐에 따라, 분리 단계는 크로마토그래피를 통해 수행되는 것이 좋다.
- [0203] 크로마토그래피(Chromatography)는, 알려진 바와 같이, 고체 또는 액체를 고정상(Stationary phase)으로 하고, 기체 또는 액체를 이동상(Moving phase)으로 하여, 이동상이 고정상을 통과토록 하면서 이동상에 시료를 투입하여 시료의 이동상과 고정상 사이에서의 흡착성 또는 분배계수의 차를 이용하여 시료를 성분별로 분리하는 분석법을 일컫는 것이다.
- [0204] 분리단계에서 사용되는 크로마토그래피는 이동상으로 기체가 사용되는 가스크로마토그래피(Gas Chromatography), 이동상으로 액체가 사용되는 액체크로마토그래피(Liquid Chromatography)일 수 있다. 보다 좋게는 액체크로마토그래피이며, 더욱 좋게는 박막크로마토그래피(Thin Layer Chromatography)를 이용하여 수행될 수 있다. 박막크로마토그래피는 유리판이나 합성수지판에 실리카(또는 실리카겔) 분말을 입힌 것을 포함할 수 있다. 즉, 고정상은 실리카를 포함할 수 있다. 유동상은 특별히 한정되지 않으나, 헥산(Hexane)과 에틸아세테이트(Ethylacetate)의 혼합물을 들 수 있다.
- [0205] 크로마토그래피를 이용하여 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷 별로 분리가 수행된 후, 탄소 닷들이 위치하는 고정상 영역을 영역별로 회수한 후, 회수된 고정상(특정 발광 특성을 갖는 탄소 닷을 포함하는 고정상)으로부터 탄소 닷을 분리 회수하여, 특정 발광 특성을 갖는 탄소 닷(형광체)를 수득할 수 있다. 회수된 고정상으로부터 탄소 닷을 분리회수하기 위해, 고정상을 선택적으로 용해 제거하거나, 회수된 고정상과 유기 용매를 혼합

한 후 원심분리등을 통해 특정 발광 특성을 갖는 탄소 닷(형광체)을 회수할 수 있다.

- [0206] 상술한 분리단계를 고려하면, 분리 단계에 앞서 수행되는 a) 및 b) 단계는 탄소 집합체의 제조방법에 상응하며, 분리단계는 제조된 탄소 집합체로부터 형광체를 제조하는 형광체의 제조방법에 상응한다.
- [0207] 이에 따라, 상술한 전체적인 발명의 사상 아래, 본 발명은 제1양태의 탄소 구조체, 제2양태의 탄소 구조체 및 제3양태의 탄소 구조체에 해당하는 구체 양태의 제조방법 및 형광체의 제조방법을 모두 포함한다.
- [0208] 제1양태의 탄소 구조체의 제조방법으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 나노구조체의 제조방법은 a) d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하며, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계; b) 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하여 자외선을 흡수하여 백색광의 발광 특성을 갖는 탄소 집합체를 수득하는 단계;를 포함한다. 이때, a) 단계의 탄소 증착 온도가 700℃ 미만의 온도, 보다 구체적으로 400 내지 650℃의 온도일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 400 내지 500℃인 저온 증착인 것이 좋고, b) 단계 후 탄소 닷을 이루는 탄소들의 결합이나 배열에 영향을 미칠 수 있는 어닐링이 수행되지 않는 것이 좋다.
- [0209] 제2양태의 탄소 구조체의 제조방법으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 집합체의 제조방법은 a1) d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하며, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계; a2) 주형체-탄소 복합체를 불활성 분위기에서 어닐링하는 단계; 및 b) 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하여 탄소 닷의 응집체인 탄소 집합체를 수득하는 단계;를 포함한다.
- [0210] 제3양태의 탄소 구조체의 제조방법으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 집합체의 제조방법은 a) d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하며, 규칙적으로 배열된 1차원 기공 채널을 갖는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계; 및 b) 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하여 탄소 튜브의 응집체인 탄소 집합체를 수득하는 단계;를 포함한다.
- [0211] 형광체의 제조방법으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 형광체의 제조방법은 a) d-오비탈의 전자가 비어있는(empty d-orbital) 금속인 활성 금속을 함유하며, 케이지 또는 슈퍼 케이지형 기공을 갖는 마이크로 다공성 주형체에 불포화 탄소 결합을 포함하는 탄소 전구체를 공급하여 주형체-탄소 복합체를 제조하는 단계; b) 주형체-탄소 복합체에서 주형체를 제거하여 자외선을 흡수하여 백색광의 발광 특성을 갖는 탄소 집합체를 수득하는 단계; 및 c) 탄소 집합체로부터 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷별로 탄소 닷을 분리 회수하여 형광체를 제조하는 단계를 포함한다. 이때, c) 단계는, c1) 탄소 집합체를 유기 용매에 분산하여 탄소 닷 분산액을 제조하는 단계; c2) 크로마토그래피를 이용하여 탄소 닷 분산액으로부터 서로 상이한 형광 특성을 갖는 탄소 닷들을 분리 회수하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0212] 실시예 1.
- [0213] LTA 제올라이트를 주형물질로 활용한 탄소 닷 제조
- [0214] 이 물질을 합성하기 위해 0.5M CaCl<sub>2</sub> 수용액을 이용해 LTA 제올라이트를 칼슘 이온교환 시켰다. 상세하게, 0.5M CaCl<sub>2</sub> 수용액에 LTA 제올라이트를 20분 동안 침지시킨 후 필터를 통해 수득하는 과정을 세 번 반복하여 칼슘 이온 교환된 LTA 제올라이트를 제조하였다. 칼슘 이온 교환된 제올라이트의 칼슘 함량은 약 4 중량% 이었다.
- [0215] 이 칼슘 이온 교환된 LTA 제올라이트를 15 mm 디스크가 달린 석영 관 반응기에 넣은 후, 질소 분위기 하에서 반응기를 450℃로 가열시켰다. 반응기 내부의 온도가 450℃에 다다르면 아세틸렌, 수증기 및 질소의 혼합가스를 반응기 내부로 통과시켜 3시간 동안 탄소를 형성 시킨 후, 상온으로 반응기를 식혔다. 사용한 혼합가스의 아세틸렌/수증기/질소 조성은 5몰%/4몰%/91몰%이었고, 60 ml/min의 속도로 가스를 통과시켰다. 탄소 형성 후 수득한 탄소-제올라이트 복합체를 HCl과 HF 혼합 수용액으로 처리하여 제올라이트를 선택적으로 제거하여 탄소 집합체를 제조하였다.
- [0216] 도 1은 제조된 탄소 집합체를 관찰한 주사전자현미경(SEM) 사진들이다. 도 1에서 알 수 있듯이, 작은 알갱이들이 뭉쳐있는 형태의 탄소 집합체가 제조됨을 알 수 있다. 도 2는 제조된 탄소 집합체를 관찰한 투과전자현미경(TEM) 사진으로, 탄소 닷들이 1~2 nm 범위에서 균일한 크기분포를 가지고 있음을 보여주었다. 투과전자현미경 관찰을 통해, 평균 직경과 그 분산값을 측정된 결과, 평균 직경이 약 1.1 nm 이고, 분산값이 0.11nm인 탄소 닷들로 이루어진 탄소 집합체가 제조됨을 확인하였다. 이러한 크기는 LTA 제올라이트의 마이크로기공 내부의 직경

크기와 거의 유사하다. LTA 제올라이트의 마이크로 기공 내부의 직경과 유사한 탄소 닷의 직경 및 극히 작은 탄소 닷의 크기 분포 상의 분산값을 통해, 탄소 닷이 제올라이트의 균일한 기공구조 안에서 형성되었음을 알 수 있다. 도 3은 제조된 탄소 집합체의 <sup>13</sup>C MAS NMR 스펙트럼으로 125 ppm 부근의 화학적 이동에 해당하는 피크를 보여준다. 이러한 투과전자현미경 관찰 결과 및 NMR 결과를 통해, 탄소 집합체가 sp<sup>2</sup> 결합하는 탄소들로 껍질(shell)이 이루어진 속빈 중공형 탄소 닷으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

[0217] 도 4는 자외-가시광 분광기를 이용하여 제조된 탄소 집합체의 흡광도를 측정된, 자외-가시광 흡수 스펙트럼이다. 흡수 스펙트럼은 탄소 집합체를 이루는 탄소 닷이 300 내지 460nm 영역, 구체적으로 300~350 nm 영역 및 410~460 nm 영역에서 빛을 흡수하는 것 보여준다. 도 5에서 알 수 있듯이, 제조된 탄소 집합체에 자외선 램프(365 nm 광원)를 조사하는 경우 백색의 빛을 내는 것을 눈으로 확인할 수 있다. 도 6은 탄소 집합체에서 발생하는 광(백색의 광)을 광 발광 분광기로 분석한 발광 스펙트럼으로, 전 가시광선 영역의 파장에 해당하는 빛을 내는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 스펙트럼은 백색 발광을 하는 물질에서 확인되는 스펙트럼과 일치한다.

[0218] 실시예 2.

[0219] 탄소 닷 분산액

[0220] 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체(1 mg)와 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone, 5 ml)를 혼합하였다. 제조된 탄소 집합체가 유기 용매인 NMP에 매우 쉽게 녹아들며, 분산상이 형성되는 것을 확인하였다.

[0221] 실시예 3

[0222] 형광 특성이 상이한 탄소 닷의 분리 회수(형광체 제조)

[0223] 실시예 2에서 제조된 탄소 닷 분산액 및 얇은 막 크로마토그래피(Thin Layer Chromatography, TLC)를 이용하여 형광 특성이 상이한 탄소 닷을 분리 회수하였다. 탄소 닷 분산액을 정지상인 실리카(silica)에 로딩하고 헥산(Hexane)과 에틸아세테이트(Ethylacetate)의 혼합물(1(v):1(v))을 이동상으로 하여 분리하였다. 분리된 탄소 닷들을 따로 수거하여 분석하기 위해 TLC판은 20 cm x 20 cm 크기의 것을 사용하였다.

[0224] 이동상의 이동이 다 끝난 후 TLC판에 자외선 램프(365 nm 광원)를 조사하여 분리된 탄소 닷들의 발광 특성을 살펴본 결과, 도 7과 같이, 청색, 녹색, 적색의 세 가지의 선명한 띠로 분리된 것을 관찰하였다. 각각의 띠에 해당하는 실리카를 TLC판에서 긁어내어 NMP에 고르게 섞어주어 실리카와 함께 수거된 탄소 양자점들을 녹여내었다. 실리카는 NMP에 녹지 않기 때문에 원심분리기를 사용하여 NMP에 녹아 있는 탄소 양자점을 실리카로부터 쉽게 분리 회수하였다.

[0225] 도 8은 TLC를 이용하여 분리 회수한 탄소 닷들을 다시 NMP에 완전히 녹인 후, 자외선 램프(365 nm 광원) 조사시 발생하는 광을 광 발광 분광기로 분석하여 각각의 발광 스펙트럼을 측정된 결과이다. 도 8에 도시한 바와 같이, 세가지(세 종류)로 나뉜 탄소 닷은 각각 380-430 nm (청색), 480-550 nm (녹색), 560-630 nm (적색) 영역에서 형광을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 다시 투과전자현미경 관찰을 통해, 청색 탄소 닷(청색 발광체), 녹색 탄소 닷(녹색 발광체) 및 적색 탄소 닷(적색 발광체)의 평균 탄소 닷 직경과 크기 분포상의 분산값을 측정하였다. 그 결과, 청색 탄소 닷(청색 발광체), 녹색 탄소 닷(녹색 발광체) 및 적색 탄소 닷(적색 발광체) 모두 실시예 1에서 제조된 탄소 집합체와 실질적으로 동일한 평균 크기 및 분산값을 가짐을 확인하였다.

[0226] 실시예 4.

[0227] 응집체 및 발광 특성의 조절

[0228] 실시예 1에서 3시간의 탄소형성과정 후, 혼합 가스 대신 질소 분위기 하에서 800 °C의 온도로 3시간 동안 어닐링 처리를 한 다음, 제올라이트를 제거하여 탄소 닷 집합체를 제조하였다.

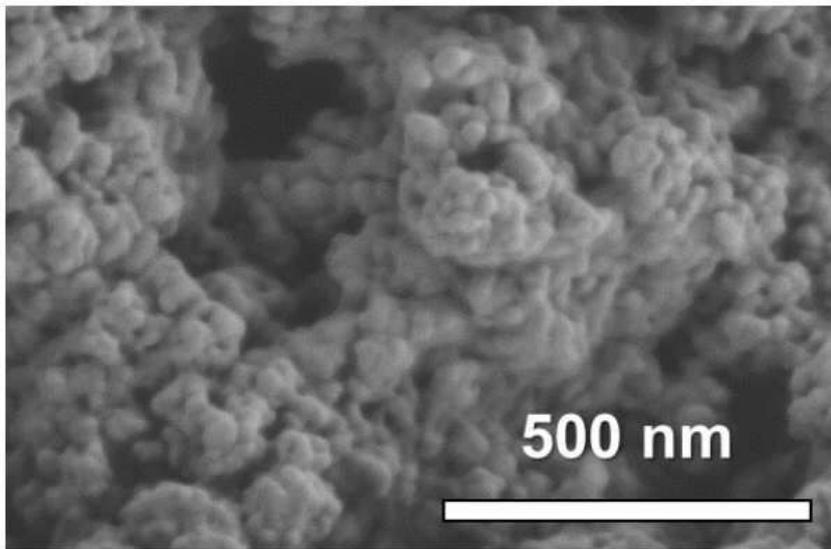
[0229] 제조된 탄소 닷 집합체를 주사전자현미경으로 관찰한 도 9에서 알 수 있듯이 탄소 닷 집합체가 큐빅형태의 기존에 주형이 가지고 있던 LTA 제올라이트의 결정모양을 유지하고 있음을 알 수 있다. 탄소 닷 집합체의 투과전자현미경인 도 10을 통해, 집합체를 이루는 탄소 닷들이 규칙적인 배열을 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 어닐링 동안 LTA 제올라이트의 골격이 수축하면서 각각의 탄소 닷 사이가 가까워져 서로 간의 반데르발스 인력에 의해 결정모양을 유지한 상태로 붙어 있는 것으로 해석할 수 있다. 비록 응집체라 하나, 실시예 1을 통해 제조된 샘플과 동일하게 유기 용매에 쉽게 용해되었다. 이는 LTA 제올라이트 내부의 구형 슈퍼케이지(super cage)를 잇는 좁은 입구부분에는 탄소가 형성되지 않고 슈퍼케이지에 단일한 원자층의 탄소가 형성되면서 만들어지는 탄소 나

노드들이 반데르발스 인력에 의해 결정모양을 유지한 상태로 서로 붙어 있기 때문이다.

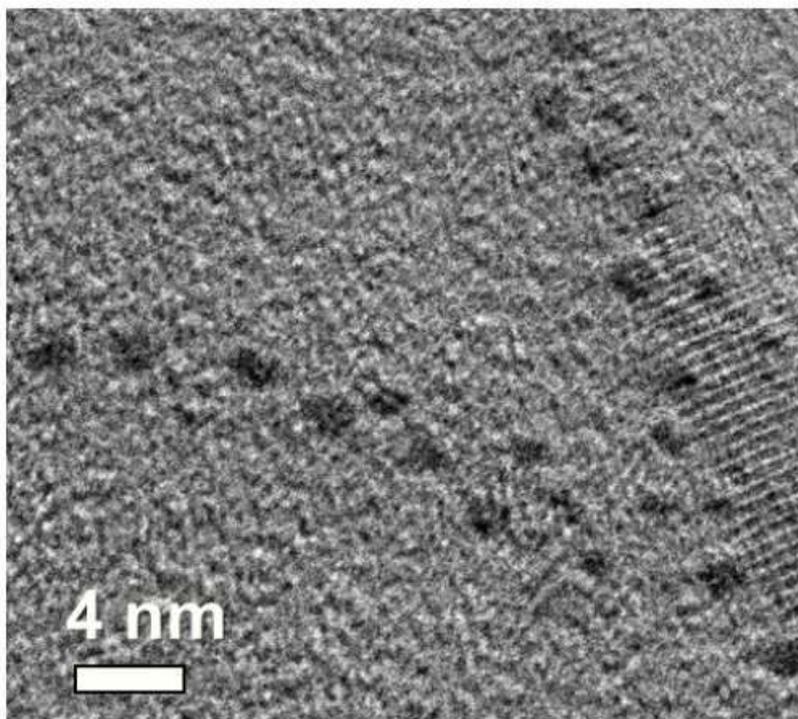
- [0230] 또한 결정모양의 탄소 집합체(응집체)를 깨트려 그 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 도 11과 같이, 결정 내부(응집체 내부)에도 빈 구멍으로 보이는 부분을 관찰할 수 없었으며, 이를 통해 LTA 구조가 매우 좁은 기공 입구를 가지고 있음에도 불구하고 모든 기공에 탄소 닷이 만들어졌음을 확인 할 수 있다.
- [0231] 또한 도 12에 도시한 발광 스펙트럼과 같이, 어닐링 처리를 통해 수득된 탄소 닷 집합체는 자외선(365 nm 광원)을 받아 청록색의 빛을 발광하는 것을 볼 수 있으며, 이는 어닐링을 통해, 속빈 중공형의 탄소 닷을 구성하는 탄소원자의 결합구조나 배열이 달라지면서 광학적 특성이 튜닝된 것으로 해석된다. 즉, 본 발명은 백색광의 광 특성을 갖는 탄소 집합체 뿐만 아니라, 추가 어닐링 처리(열처리)등과 같이, 탄소 원자의 결합 구조나 배열에 영향을 미칠 수 있는 공정 인자를 제어함으로써, 그 형광 특성이 조절된 탄소 집합체를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0232] 실시예 5
- [0233] 탄소 튜브 집합체
- [0234] 0.5M  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  수용액에 LTL 제올라이트를 20분 동안 침지시킨 후 필터를 통해 수득하는 과정을 세 번 반복하여 란타넘 이온교환된 LTL 제올라이트를 제조하였다. 란타넘 이온교환된 LTL 제올라이트 내 란타넘의 함량은 약 12 중량% 이었다.
- [0235] 실시예 1에서, 주형체를 란타넘 이온교환된 LTL 제올라이트로 변경하고, 탄소 형성을 500 °C에서 5시간 동안 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 탄소 집합체를 제조하였다.
- [0236] 제조된 탄소 집합체를 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 도 13과 같이, 1차원 나노구조를 갖는 탄소 입자가 다발 형태로 존재함을 확인 할 수 있었다. 이는 LTL 제올라이트 주형이 1차원 채널형의 기공구조를 가지고 있기 때문에, 이를 따라 자라난 1차원 탄소 구조체가 제올라이트 제거 후 반데르발스 인력에 의해 팩킹(packing)되기 때문이다. 도 14와 같이, 1차원 튜브형태의 탄소가 다발을 이룬 형태로 탄소 집합체가 제조되는 것을 투과전자현미경 관찰을 통해서도 명확히 알 수 있다. NMR 결과를 통해, 탄소 튜브를 이루는 탄소원자들이  $sp^2$  결합성질은 가짐을 확인하였다. 이 탄소 튜브 집합체 또한, 톨루엔, N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)등의 유기 용매에 완전히 녹아 분산상을 형성함을 확인하였다.
- [0237] 탄소 집합체(탄소 튜브 응집체)를 이루는 탄소 튜브의 평균 단축 직경은 0.7 nm이었으며, 이는 LTL 제올라이트의 1차원 채널 직경에 대응한다. 또한, 자외-가시광 분광기를 이용하여 제조된 제조된 탄소 튜브 집합체의 흡광도를 측정한 결과, 290 내지 400 nm영역에서 빛을 흡수하는 것을 확인하였으며, 자외선 램프(365 nm 광원)를 조사하는 경우 연두색의 빛을 내는 것을 확인하였다.
- [0238] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0239] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

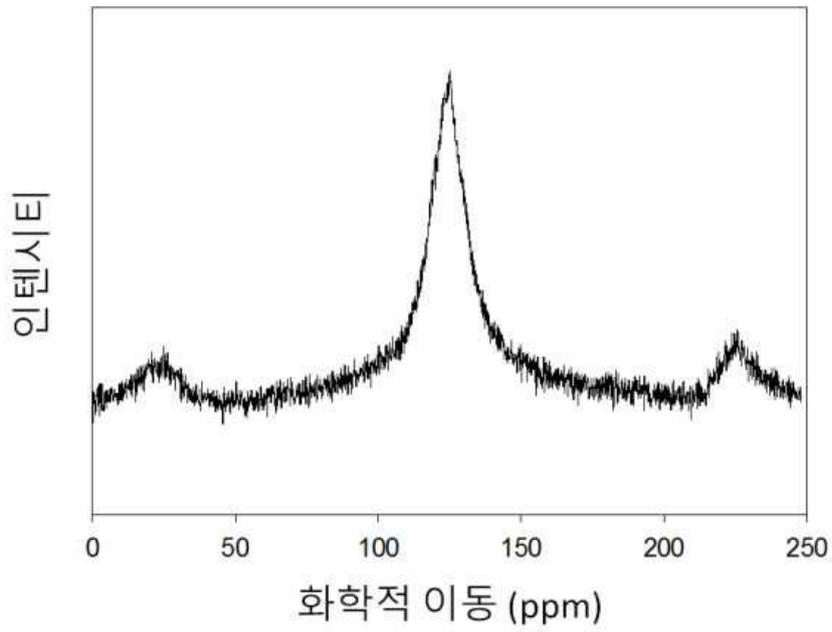
도면1



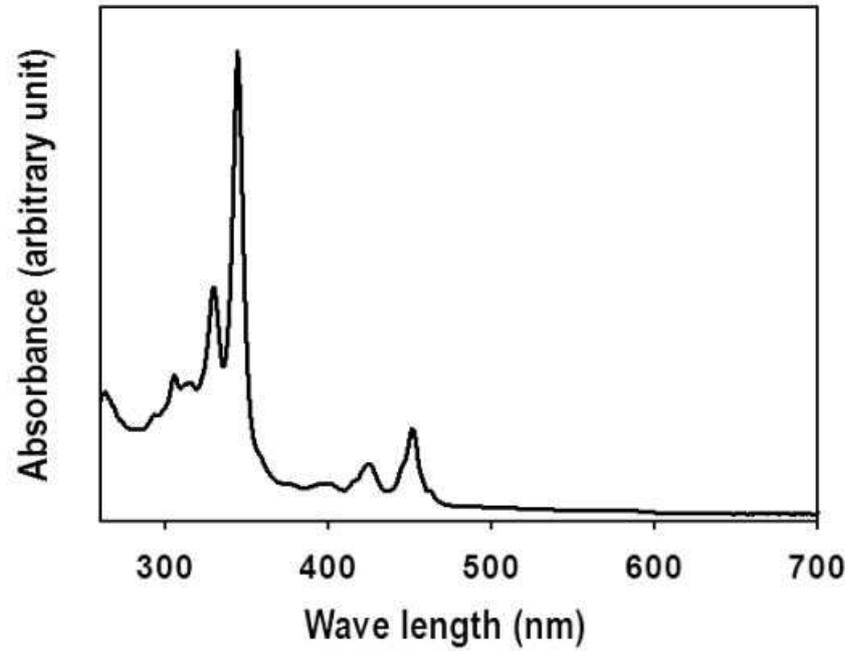
도면2



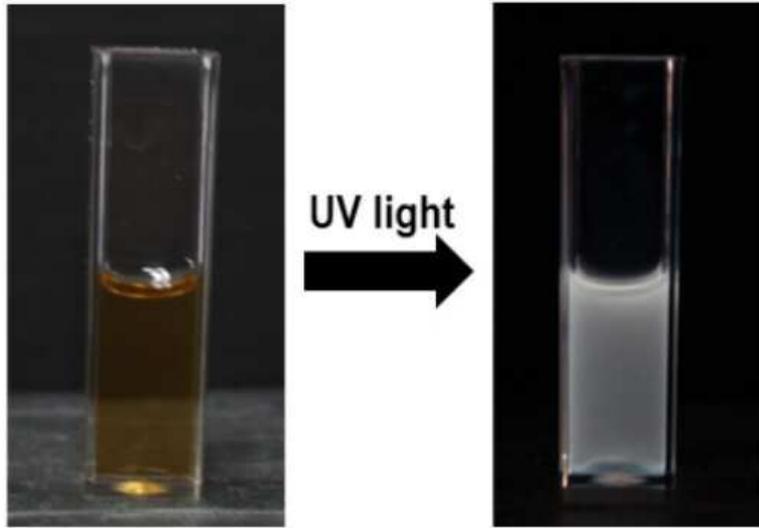
도면3



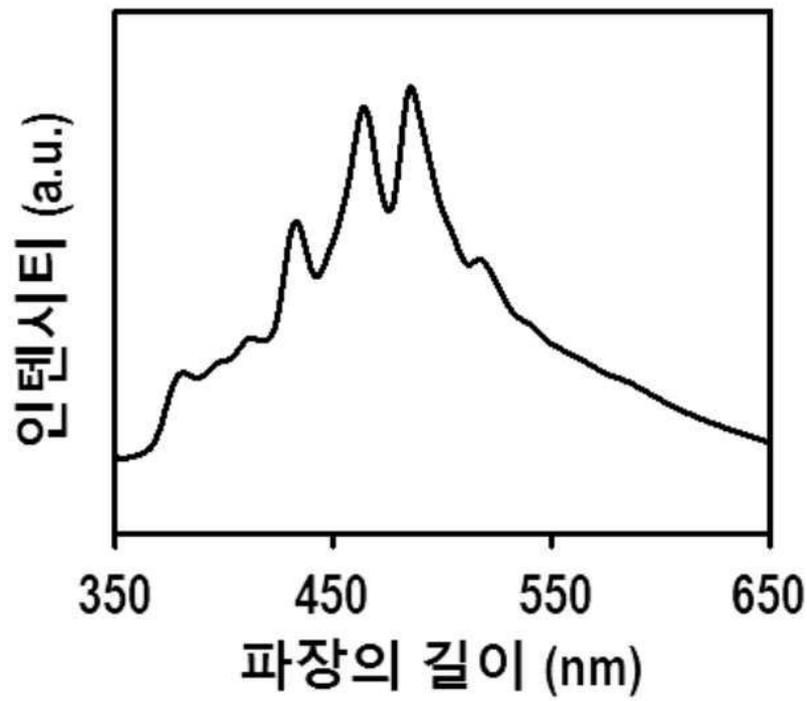
도면4



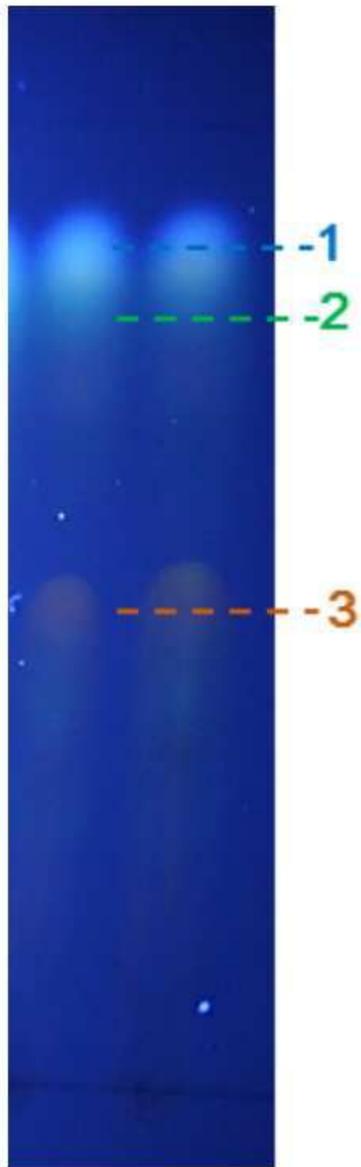
도면5



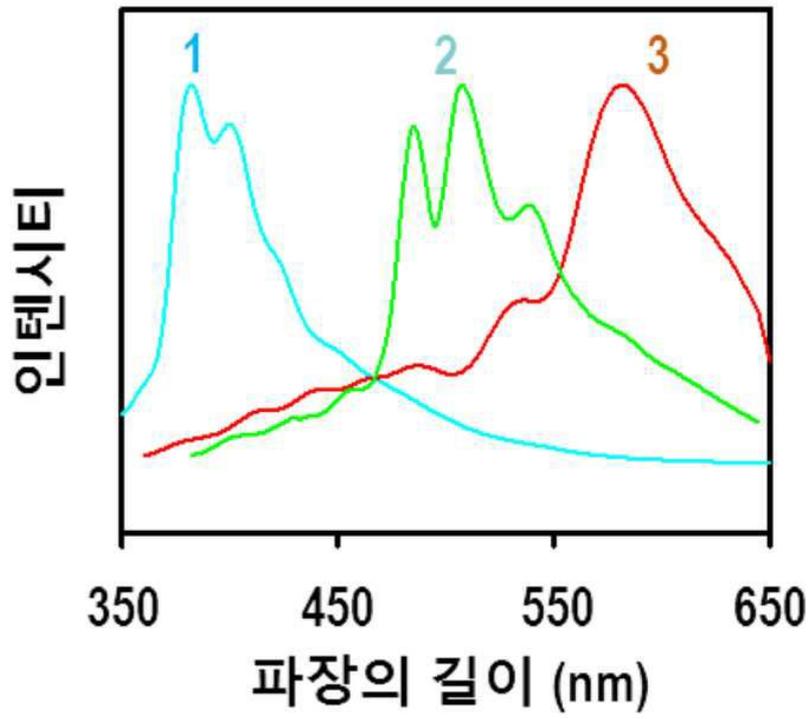
도면6



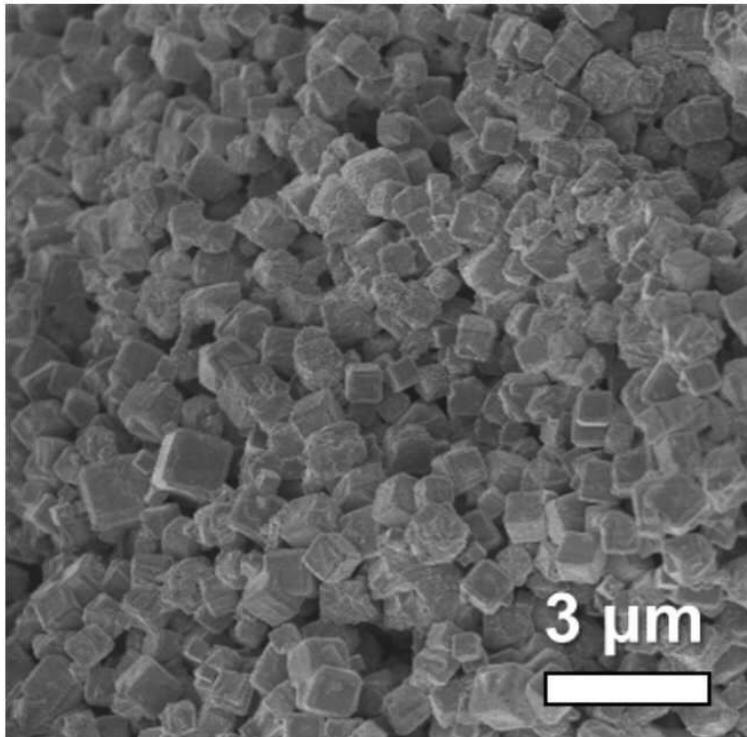
도면7



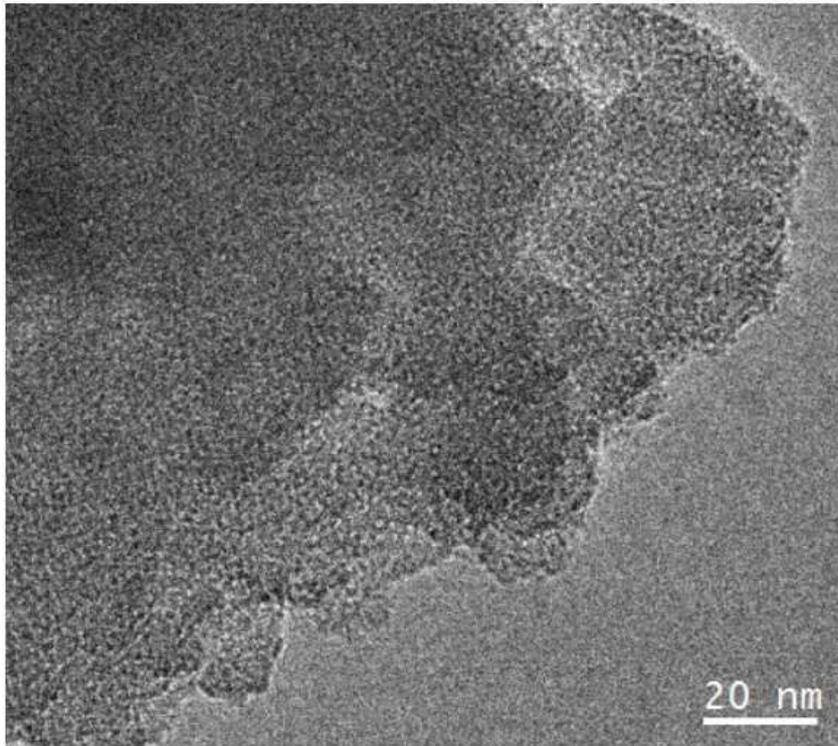
도면8



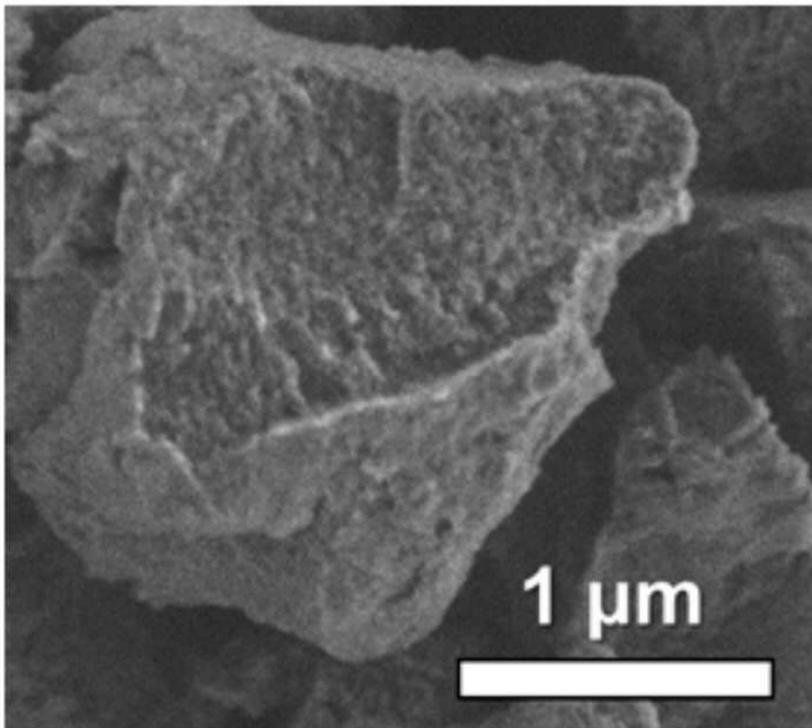
도면9



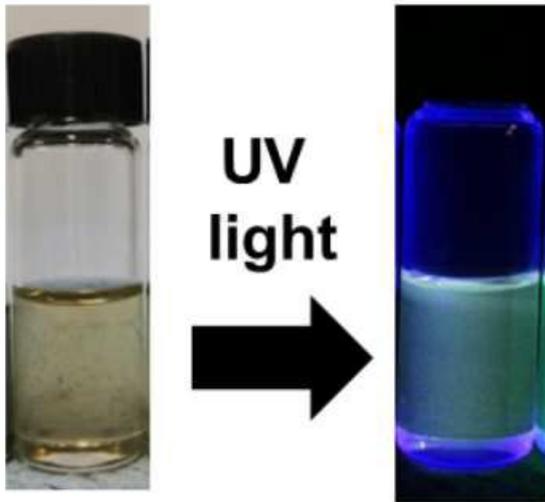
도면10



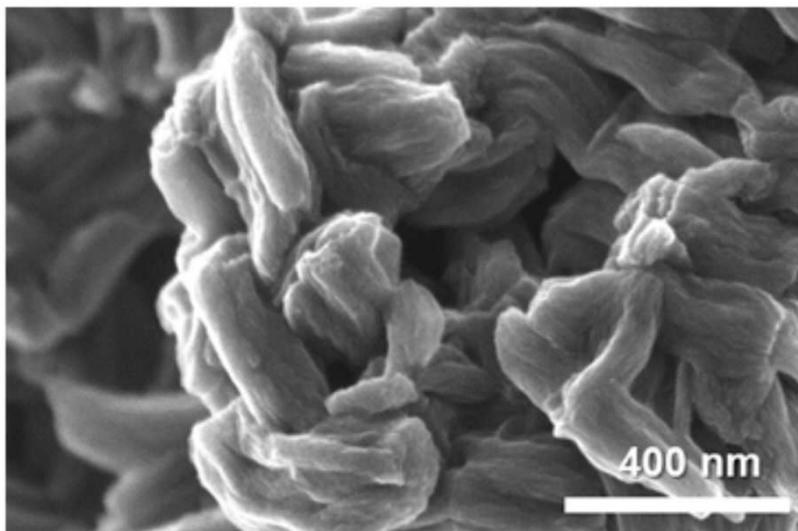
도면11



도면12



도면13



도면14

