



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0059477
(43) 공개일자 2013년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0125466

(22) 출원일자 2011년11월29일

심사청구일자 2011년11월29일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

주진수

서울특별시 중랑구 신내로21길 16, 신내두산아파트 525동 402호 (묵동)

이석호

서울특별시 성북구 인촌로17가길 37-5, 1층 2호 (안암동2가)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

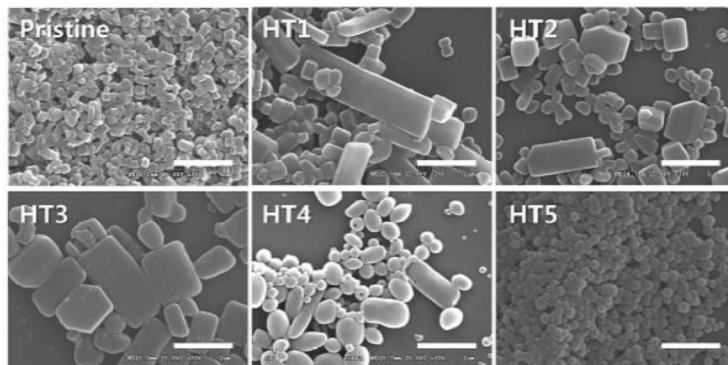
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광학적 특성이 개질된 유기 단분자 나노입자

(57) 요약

본 발명은 광학적 특성이 개질된 유기 단분자 나노입자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 개질 전 유기 단분자 나노입자 보다 UV/Vis 흡광도는 장파장으로 이동하며, 빛 발광(PL) 피크는 단파장으로 이동하는 광학적 특성을 갖는 유기 단분자 나노입자에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

조은혜

경기도 부천시 원미구 역곡2동 동부센트레빌 105동 1106호

이용백

서울특별시 종로구 세검정로 434-3 (평창동)

김효민

인천광역시 계양구 작전2동 뉴서울2차 아파트 201동 1908호

김미숙

경기도 안산시 상록구 광덕4로 460, 501동 805호 (사동, 푸른마을5단지주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110020481

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구

연구과제명 하이브리드 나노구조체 물성 연구

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

개질 전 유기 단분자 나노입자 보다 UV/Vis 흡광도는 장파장으로 이동하며, 빛 발광(PL) 피크는 단파장으로 이동하는 광학적 특성을 갖는 유기 단분자 나노입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 단분자는 페를린(perylen) 또는 루브렌(rubrene)인 유기 단분자 나노입자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

알파(α) 상의 결정형태를 갖는 유기 단분자 나노입자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

수열 합성으로 개질된 유기 단분자 나노입자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

120 내지 150 °C에서 수열 합성한 유기 단분자 나노입자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

UV/Vis 흡광도가 350 내지 460 nm 파장에서 430 내지 500 nm 파장 범위로 이동하는 유기 단분자 나노입자.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

PL 피크는 550 내지 570 nm 파장에서 470 내지 530 nm 파장 범위로 이동하는 유기 단분자 나노입자.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 하나의 유기 단분자 나노입자를 포함하는 광전자 소자.

청구항 9

기관, 제1전극, 버퍼층, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 광전지에 있어서,
상기 버퍼층에 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 하나의 유기 단분자 나노입자를 포함하는 광전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

하기 일반식 1을 만족하는 광전지:

[일반식 1]

$$X \geq 7.5\%$$

상기 X는 450 ~ 550 nm의 LED 램프 사용 시 광전지의 전력 변환 효율(η)을 나타낸다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광학적 특성이 개질된 유기 단분자 나노입자 및 이를 이용한 광전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 나노구조체의 본질적인 성질을 조절하기 위해 에너지 밴드갭과 물리적 차원에 대한 연구는 꾸준히 연구되어왔다. 이러한 연구는 나노 기술이나 바이오기술에 접목되어 응용되었다[비특허문헌 1~5]. 양자점 등의 반도체 나노 결정은 조절 가능한 에너지 밴드갭과 빛발광 성질을 가졌다. 이는 양자점 크기 효과(quantum-size effect)에 의한 것으로 연구되었다[비특허문헌 6,7]. 유기 결정과 그 나노 구조체는 두 가지 크기 효과(size effect)를 동시에 보이는데 첫 번째는 10 nm 이하의 무기 양자점이나 반도체 구조에서의 양자점 크기 효과이고 두 번째는 유한 크기 영향(finite-size effect)에 해당한다[비특허문헌 8]. 이러한 광학적 특징 개질 효과는 광전기 소자에 응용된다[비특허문헌 8,9].

[0003] 유기 반도체 결정과 그 구조체에서는 파이-공액 구조의 분자 사이에서 일어나는 파이-파이 상호작용이 결정화, 전하 이동 및 광학적 성질에 큰 역할을 한다. 결정 정도나 물리적 크기 및 모양은 외부 압력이나 온도를 바꾸어 파이-파이 상호작용을 조절함으로써 쉽게 조절 가능하다[비특허문헌 10, 11]. 이러한 조절방법으로는 수열합성법이 존재한다. 수열합성 방법은 용액 상에 잘 분산된 금속 산화 분말[비특허문헌 12]이나 금속 나노 구조체[비특허문헌 13]을 만드는데 좋은 방법으로 쓰여왔다.

[0004] 페롤린과 같은 유기 평판형 분자와 그 유도체들은 WOLEDs(white organic light-emitting diodes)[비특허문헌 14,15], OSCs(organic solar cells)[비특허문헌 16~18]와 OFETs(organic field effect transistors)[비특허문헌 19, 20]의 활성층으로 많이 응용되어왔다. 왜냐하면 페롤린과 페롤린 유도체는 상대적으로 높은 전자 친화도와 넓은 범위의 발광성질을 가지기 때문이다. 최근에 Zang 연구그룹에서는 페롤린 유도체를 이용해 잘 정렬된 파이-적층 구조의 나노벨트를 제작하고 파이 전하의 비국소화로 인해 넓은 범위로의 전하 이동현상을 보인다고 보고하였다[비특허문헌 21]. 화학적으로 자가 조립된 나노입자들과 크기 조절에 의한 광학적 특성 변화 또한 보고되었다[비특허문헌 22].

[0005] 그러나, 수열 합성법을 이용하여 페롤린의 광학적 특성을 개질시킨 연구는 아직 보고된 바 없다.

[0006] 다만, 특허문헌 1에 수열 합성으로 구리 프탈로시아닌에 대해 특허 출원되었으나, 결정성 변화 및 UV/Vis 흡수 피크 변화에 대한 기재만 있을 뿐 빛 발광특성(PL 피크)에 대해 전혀 언급된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허 출원 제2009-59135호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) A. P. Alivisatos , Science 1996 , 271 , 933 .
 (비특허문헌 0002) W. U. Huynh et al, Science 2002 , 295 , 2425 .
 (비특허문헌 0003) A. P. Alivisatos , Nature Biotechnol. 2004 , 22 , 47 .
 (비특허문헌 0004) L. S. Li et al, Nano Lett. 2001 , 1 , 349.
 (비특허문헌 0005) C. Burda et al, Chem. Rev. 2005 , 105 , 1025 .
 (비특허문헌 0006) Y. Wang, N. Herron, J. Phys. Chem. 1991 , 95 , 525 .
 (비특허문헌 0007) H.-B. Fu , J. N. Yao , J. Am. Chem. Soc. 2001 , 123 , 1434 .
 (비특허문헌 0008) Y. S. Zhao et al, Adv. Mater. 2008 , 20 , 2859 .
 (비특허문헌 0009) A. M.-C. Ng et al, Adv. Funct. Mater. 2008 , 18 , 566 .
 (비특허문헌 0010) Q. Sun et al, Nature Photonics 2007 , 1 , 717 .
 (비특허문헌 0011) D. Das et al, Nature Mater. 2010 , 9 , 36 .
 (비특허문헌 0012) A. L. Goodwin , Nat. Mater. 2010 , 9 , 7 .
 (비특허문헌 0013) W. J. Li et al, J. Cryst. Growth 1999 , 203 , 186 .
 (비특허문헌 0014) B. Liu, H. C. Zeng , J. Am. Chem. Soc. 2003 , 125 , 4430 .
 (비특허문헌 0015) C.-H. Kim, J. Shinar , Appl. Phys. Lett. 2002 , 80 , 2201 .
 (비특허문헌 0016) C. H. Jeong et al Org. Electron. 2007 , 8 , 683 .
 (비특허문헌 0017) P. Peumans et al, Nature 2003 , 425 , 158 .
 (비특허문헌 0018) A. J. Breeze et al, Appl. Phys. Lett. 2002 , 81 , 3085 .
 (비특허문헌 0019) W. Feng et al, J. Appl. Phys. 2000 , 88 , 7120 .
 (비특허문헌 0020) R. Schmidt et al, J. Am. Chem. Soc. 2009 , 131 , 6215 .
 (비특허문헌 0021) A. L. Briseno et al, Nano Lett. 2007 , 7 , 2847 .
 (비특허문헌 0022) Y. Che et al, J. Am. Chem. Soc. 2007 , 129 , 7234 .

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에, 본 발명자들은 수열합성 처리로 인해 광전환 효율이 우수한 광전지용으로 사용 가능한 광학적 특성을 개질시킨 유기 단분자 나노입자를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0010] 따라서, 본 발명은 개질 전 유기 단분자 나노입자 보다 UV/Vis 흡광도는 단파장에서 장파장으로 이동하며, 빛발광(PL) 피크는 장파장에서 단파장으로 이동하는 특성을 갖는 유기 단분자 나노입자를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 유기 단분자 나노입자를 포함하는 광전자 소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 기관, 제1전극, 버퍼층, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 광전지에 있어서, 상기 버퍼층에 상기 유기 단분자 나노입자를 포함하는 광전지를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명은
- [0014] 개질 전 유기 단분자 나노입자 보다 UV/Vis 흡광도는 장파장으로 이동하며, 빛 발광(PL) 피크는 단파장으로 이동하는 광학적 특성을 갖는 유기 단분자 나노입자를 제공한다.
- [0015] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은
- [0016] 상기 유기 단분자 나노입자를 포함하는 광전자 소자를 제공한다.
- [0017] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은
- [0018] 기관, 제1전극, 버퍼층, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 광전지에 있어서, 상기 버퍼층에 상기 유기 단분자 나노입자를 추가로 포함하는 광전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명은 유기 단분자 나노입자의 수열합성법을 통해 결정성과 크기의 변화로부터 광학적 특성을 개질하여 우수한 전력변환 효율을 나타냄으로써 광전자 소자에 적용 가능하다.
- [0020] 특히, 본 발명의 개질된 유기 단분자 나노입자는 개질 전 유기 단분자 나노입자 보다 장파장으로 이동하여 가시광 영역 안에서 넓은 흡수 스펙트럼을 가지므로 기존의 광전자 소자의 취약점을 보완하는 역할로 사용 가능하다. 즉, 기존의 광전자 소자가 주로 흡수하지 못하는 단파장 영역의 태양 스펙트럼을 흡수하여 광전 변환 효율을 높이는데 사용될 수 있다. 일반적으로 페를린 구조체는 P3HT 등의 고분자보다 단파장 영역에서 흡수특성을 보이나, 제조된 페를린 나노입자가 (프리스틴, 개질된 나노입자 전체) P3HT의 흡수를 보완할 수 있도록 400 ~ 480 nm 영역의 빛을 흡수하여 광전 변환 효율 증가에 기여하고 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 페를린 나노입자를 침전법으로 제작하는 과정에 대한 개략도이다.
- 도 2는 수열합성 과정을 나타낸 것이다.
- 도 3은 제침전법으로 제조된 본연의 페를린(pristine perylene) 나노입자의 수열합성 처리 온도에 따른 변화를 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 4는 페를린 나노입자의 결정형을 주사 전자 현미경으로 확인한 것이다.
- 도 5는 페를린 나노입자의 크기를 동적광산란법(Dynamic Light Scattering)으로 확인한 것이다.
- 도 6은 페를린 나노입자의 결정형을 X-선 회절(X-ray diffraction)로 확인한 것이다.
- 도 7은 증류수에 분산된 프리스틴 페를린 나노입자와 개질 변화된 페를린 나노입자의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼이다.
- 도 8은 증류수에 분산된 프리스틴 페를린 나노입자와 개질 변화된 페를린 나노입자의 발광 스펙트럼이다.
- 도 9는 증류수에 분산된 프리스틴 페를린 나노입자와 개질 변화된 페를린 나노입자의 365 nm의 자외선 조사시 발광 사진이다[①: 프리스틴, ②: HT1, ③: HT2, ④: HT3, ⑤: HT4, ⑥: HT5 페를린 나노입자].
- 도 10은 페를린 나노입자를 버퍼층에 사용하여 제작된 유기 태양 전지의 개략도이다.
- 도 11은 reference 유기 태양 전지와 페를린 나노입자를 버퍼층에 사용하여 제작된 유기 태양 전지의 전류-전압 특성 곡선이다. 왼쪽 위는 reference 유기 태양전지의 전류-전압 특성 곡선이고 오른쪽 위, 왼쪽 아래, 오른쪽

아래 순서로 프리스틴, HT2, HT4 페를린 나노입자를 사용한 유기 태양전지의 전류-전압 특성 곡선이다. 사용한 LED 램프의 파장은 455 nm, 470 nm, 505 nm, 530 nm, 633 nm이다.

도 14는 루브렌 나노입자의 광발광 특성 그래프를 나타낸 것이다.

도 15는 루브렌 나노입자의 결정형을 주사 전자 현미경으로 확인한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 개질 전 유기 단분자 나노입자 보다 UV/Vis 흡광도는 장파장으로 이동하며, 빛 발광(PL) 피크는 단파장으로 이동하는 광학적 특성을 갖는 유기 단분자 나노입자에 관한 것이다.

[0023] 일반적으로 수열 합성 처리로 개질된 유기 나노입자들은 결정성 변화 및 광학적 특성의 변화가 나타나며, 광학적 특성 변화는 UV/Vis 흡광도 및 빛 발광 특성(PL 피크)으로 확인할 수 있다. 특히, UV/Vis 흡광도의 피크 이동과 PL 피크 이동은 유사한 경향(패턴)을 보이는 것이 일반적이나(UV/Vis 흡광도가 장파장으로 이동하면 PL 피크도 장파장으로 이동 또는 UV/Vis 흡광도가 단파장으로 이동하면 PL 피크도 단파장으로 이동), 본 발명의 페를린, 루브렌 등과 같은 유기 단분자의 경우에는 UV/Vis 흡광도가 장파장으로 이동하는 반면, PL 피크는 단파장으로 이동하는 광학적 특성을 보이고 있다. 이러한 광학적 특성은 나노입자의 결정성과 크기라는 두 가지 요인에 의해 좌우되는 것으로 판단된다. HT2, HT3 의 경우, PL 스펙트럼이 프리스틴에 비해 넓은 영역(480~520 nm)에 걸쳐 나타난다.

[0024] 페를린 나노입자가 개질을 거치게 되면 마이크로 수준의 판이나 선으로 성장하게 되는데 이와 동시에 결정성도 증가하게 된다. HT2, HT3 의 경우, 결정성이 프리스틴 페를린 나노 입자에 비해 크게 증가하며 UV/Vis 흡광도에서 장파장 영역의 피크가 우세해 지는 것과 관련이 있다. 그러나 일부 나노입자들은 무결정성을 보이며 성장하지 못하고 남아 있게 된다. 이러한 나노입자들은 단파장 영역의 PL 증가에 기여하게 된다. HT2와 HT3의 장파장 영역대의 UV/Vis 흡광도가 마이크로 수준의 판이나 선에 의해 결정되었다면 단파장 영역의 PL은 남아있는 무결정형 나노입자에 의해 결정된다.

[0025] 본 발명에 따른 개질된 유기 단분자 나노입자는 UV/Vis 흡광도가 350 내지 460 nm 파장에서 430 내지 500 nm 파장 범위로 장파장으로 이동하는 광학적 특성을 가진다. 또한, 본 발명에 따른 개질된 유기 단분자 나노입자는 PL 피크가 550 내지 570 nm 파장에서 470 내지 530 nm 파장 범위로 이동하는 광학적 특성을 가진다.

[0026] 또한, 개질 전 유기 단분자 나노입자는 알파, 베타 결정상이 공존하고, 본 발명에 따른 개질된 유기 단분자 나노입자는 알파(α) 상의 결정형태를 갖는다.

[0027] 본 발명에서 유기 단분자는 페를린(perylen) 또는 루브렌(rubrene)이며, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 본 발명에 따른 개질된 유기 단분자 나노입자는 수열 합성법에 의해 제조되며, 바람직하게는 120 내지 150 °C의 온도에서 수열 합성 처리된 것이다

[0029] 상기와 같은 개질된 유기 단분자 나노입자는 광학적 특성이 기존 페를린에 비해 월등히 우수하므로, 광전자 소자로 사용할 수 있다.

[0030] 본 발명은, 또한 광전지의 버퍼층에 본 발명에 따른 개질된 유기 단분자 나노입자를 포함하는 광전지에 관한 것이다.

[0031] 보다 구체적으로, 본 발명은 기판, 제1전극, 버퍼층, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 광전지에 있어서, 상기 버퍼층에 본 발명에 따른 개질된 유기 단분자 나노입자를 추가로 포함하는 광전지를 포함한다.

[0032] 본 발명에서 광전지는 통상적인 유기 광전지 제조방법으로 제조할 수 있으며, 각각 구성 성분도 당분야에서 사용하는 것이라면 모두 가능하나, 구체적으로는 하기와 같다.

[0033] 상기 기판은 투명기판이며, 상기 제1전극은 투명전극이며, 상기 제2전극은 금속전극인 것이 바람직하다.

[0034] 상기 투명전극은 In_2O_3 , ITO(indium-tin oxide), IGZO(indium-gallium-zinc oxide), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, ZnO, ZnO- In_2O_3 , AZO(Aluminium-zinc oxide; ZnO:Al), $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, SnO_2 , FTO(Fluorine-doped tin oxide; $\text{SnO}_2\text{:F}$), ATO(Aluminium-tin oxide; $\text{SnO}_2\text{:Al}$)과 같이 인듐(In), 틴(Sn), 갈륨(Ga), 아연(Zn), 알루미늄(Al)과 같은 금속

의 단독 혹은 복합산화물로 구성된 그룹으로부터 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 금속전극용 소재로는 은(Ag), 백금(Pt), 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브데늄(Mo), 금(Au), 니켈(Ni) 등과 같은 금속이 가능하다.

[0035] 상기 버퍼층은 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 방향족 아민화합물, PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)], G-PEDOT[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate):polyglycol (glycerol)], PANI:PSS[polyaniline:poly(4-styrene sulfonate)], PANI:CSA(polyaniline: camphor sulfonic acid), PDBT[poly(4,4'-dimethoxy bithophene)], 아릴아민기(aryl amine group)를 가지는 저분자와 고분자, 방향족아민기(aromatic amine group)를 가지는 저분자와 고분자로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 또는 하나 이상일 수 있다.

[0036] 특히, 본 발명에서는 상기 버퍼층에 상기 개질된 유기 단분자 나노입자를 추가 사용함으로써 기존 광전지에 비해 월등한 광전 변환 효율을 나타내고 있다. 바람직하게는 상기 개질된 유기 단분자 나노입자를 상기 버퍼층 조성 100 부피부에 대하여 10 내지 120 부피부(바람직하게는 20 내지 100 중량부)를 사용하는 것이 적합하다. 만일 개질된 유기 단분자 나노입자를 너무 적게 사용하면 광전 변환 효율에 변화를 관찰할 수 없고, 너무 많이 사용하면 정공수송층의 정공 전도도를 떨어트리는 문제가 발생할 수 있다.

[0037] 상기 광활성층이 전자수용체 물질과 정공수용체 물질의 혼합박막층이 형성된 1층 구조, 전자수용체 물질과 정공수용체 물질이 각각 적층된 형태의 2층 구조, 전자수용체층과 정공수용체층 사이에 상기 혼합박막이 끼어 있는 3층 구조 중에서 선택된 하나일 수 있으며, 상기 전자수용체 물질은 풀러렌(fullerene; C60), PCBM([6,6]-phenyl-C61-utyric acid methyl ether), PC70BM([6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ether)와 같은 풀러렌 유도체 중에서 선택된 하나 또는 하나 이상일 수 있다. 또한, 상기 정공수용체는 CuPc(copper phthalocyanine)과 같은 프탈로 시아닌계 안료, 인디고, 티오인디고계 안료, 멜로시아닌 화합물, 시아닌 화합물 등의 화합물과 폴리파라페닐렌비닐렌(poly- p-phenylenevinylene) 등과 같은 페닐렌비닐렌계 고분자 유도체, 폴리티오펜(polythiophene), PCPDTBT(poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]), P3HT(poly(3-hexylthiophene) 등과 같은 티오펜계 고분자 유도체로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 또는 하나 이상일 수 있다.

[0038] 상기와 같이 개질된 유기 단분자 나노입자를 버퍼층에 추가 포함하여 제작된 광전지는 하기 일반식 1을 만족한다:

[0039] [일반식 1]

[0040] $X \geq 7.5\%$

[0041] 상기 X는 450 ~ 550 nm의 LED 램프 사용 시 광전지의 전력 변환 효율(η)을 나타낸다. 또한, 상기 광전지는 상기 X가 보다 바람직하게는 8.0% 이상, 더욱 바람직하게는 8.5% 이상의 전력 변환 효율을 만족할 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0043] 실시예 1: 유기 단분자(perylen) 나노입자의 제작

[0044] 도 1은 페를린 나노입자를 침전법으로 제작하는 방법에 대한 개략도이다. 본 발명에서 사용된 침전법은 화학 물질들의 소수성과 친수성을 이용한 방법으로 소수성을 가지고 있는 페를린을 잘 녹일 수 있고 물에도 잘 녹는 유기 용매인, THF(tetrahydrofuran)를 이용하여 제작하였다.

[0045] 먼저, 페를린(Sigma-Aldrich Corp.)를 THF에 1 mg/ml 비율로 잘 녹였다. 그리고 준비된 200 μ l의 페를린/THF 용액을 미리 준비된 증류수 20 ml를 교반기 위에서 회전시킨 상태에서 마이크로피펫으로 빠르게 주사하였다. THF는 증류수에 잘 녹아 들므로 녹아있던 페를린 분자들은 회전하는 증류수 안에서 나노입자 형태로 성장하게 된다. 교반 과정이 끝나면 페를린 나노입자가 잘 분산된 용액의 색은 밝은 노란색이 되었다.

[0046] 실시예 2: 수열 합성법(hydrothermal synthesis)을 이용한 유기 단분자(perylen) 나노입자의 구조적 성질 관찰

[0047] 본 발명에서 사용된 수열 합성법은 고온의 액상이 부피 팽창을 하지 못하도록 단단한 용기에 담은 상태에서 수열 합성 온도를 변화시켜 액상 안의 나노 물질의 특성을 변화시키는 방법이다.

[0048] 본 실시예에서는 Parr Instrument에서 구입한 4744 모델이 사용되었다. 상기 실시예 1에서 침전법으로 제조된 페를린 나노입자를 Teflon 비커에 20 ml 부피로 채운 뒤, Teflon 비커를 오토클레이브(autoclave)에 장착하여 밀봉하였다. 예열된 오븐(110 ℃에서 160 ℃)에 밀봉된 오토클레이브를 넣고 10시간 동안 수열 합성하였다. 도 2는 수열 합성법에 대한 개략도이다. 수열 합성 온도에 따라 나노입자의 구조와 발광색이 변하게 됨을 보여주었다. 처리가 끝난 후에는 실온(25 ℃)까지 식을 수 있도록 두었다.

[0049] **실시예 3: 수열 합성 처리된 나노입자의 구조(형태, 크기 및 결정 정도) 변화**

[0050] 상기 수열 합성 처리하여 개질된 나노입자는 수열 합성 온도에 따라(110 ℃: HT1, 130 ℃: HT2, 140 ℃: HT3, 150 ℃: HT4, 160 ℃: HT5) 명명하였으며, 재침전법으로 제조된 뒤 수열 합성 처리하지 않은 나노입자를 프리스틴 페를린(pristine perylene) 나노입자로 구분하였다. 도 3에서는 프리스틴 페를린 나노입자의 형태가 수열 합성 온도에 따라 변화하는 과정을 모식도로 보여주었다. 페를린 나노입자의 수열 합성 처리 후 나노 입자의 모양 및 크기는 주사 전자 현미경과 DLS(dynamic light scattering)으로 확인하였다.

[0051] 먼저, 나노입자의 형태를 확인하기 위해 증류수 상에 분산된 나노 입자를 유리 기판 위에 뿌린 뒤 건조하여 Pt를 4 nm 정도 도포한 후 관찰하였다.

[0052] 도 4에서는 프리스틴, HT1, HT2, HT3, HT4, 그리고 HT5 페를린 나노입자의 주사 전자 현미경 사진이 나와 있으며, 스케일 바(scale bar)는 1 μm 이다. 프리스틴 페를린 나노입자는 직육면체 형태의 100 ~ 200 nm 정도의 크기를 갖고 있다. 수열 합성 처리를 하면 합성 온도에 따라 마이크로 판, 마이크로 막대, 다면체 등으로 성장하다가 임계 온도(140 ℃) 이상이 되면 크기가 작아지면서 나노 크기의 타원형이나 구형의 입자로 바뀌게 된다. 임계 온도 근처에서는 직육면체 입자, 마이크로 구조물, 그리고 구형 입자 등의 다양한 형태의 입자가 공존했다. 정확한 크기 측정을 위해 DLS 방법을 통해 각 나노 구조물의 크기를 관찰하였다(도 5).

[0053] [표 1]

Avg. size (nm)	pristine		HT2		HT5	
	Non-filtered	filtered	Non-filtered	filtered	Non-filtered	filtered
	167.0 (± 53.2)	117.8 (± 44.6)	201.0 (± 82.2)	151.7 (± 21.8)	155.5 (± 42.3)	132.0 (± 11.3)

[0054] 상기 표 1에는 측정된 나노입자의 크기가 명시되었다. 프리스틴 페를린 나노입자의 직경 크기는 167.0 ± 53.2 nm이며, 130 ℃의 비교적 저온 영역에서 수열 합성 처리를 했을 때 직경 크기가 201.0 ± 82.2 nm로 증가하였다. 수열 합성 온도가 160 ℃로 증가하면 크기는 다시 155.5 ± 42.3 nm로 감소하였다. 이러한 결과는 수열 합성 온도가 특정 온도($T_c = 140$ ℃) 이하일 때 페를린 나노입자가 결정성을 가진 나노판으로 커지고 T_c 이상의 온도에서는 결정성이 사라지며 크기도 작아지는 것을 보여준다.

[0056] 도 6에서는 XRD(X-ray diffraction pattern)를 통해 페를린 나노입자의 결정성의 변화를 관찰하였다.

[0057] 재침전법으로 제조된 프리스틴 페를린 나노입자는 unit cell에 4개의 페를린 분자가 헤링본(herringbone) 구조로 위치한 알파-페를린 결정 상태를 보였다. $2\theta = 8.805^\circ$ 에서 관찰된 피크는 (001) 면을, $2\theta = 11.457^\circ$ 에서 관찰된 피크는 (110) 방향을 가리킨다. 수열합성 온도가 증가하면 (001), (110) 방향의 XRD 피크의 반치폭이 감소하면서 결정성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 수열 합성 온도가 T_c 에 가까워지면 (001) XRD 피크만 남고 T_c 이상이 되면 결정성이 사라지고 무결정 상태가 된다.

[0058] 개질 전 프리스틴 페를린은 알파, 베타 결정상이 공존(알파가 우세)하고, HT2, HT3, HT4 페를린의 경우에는 알파(α) 상의 결정형태만 갖는다.

[0059] **실시예 4: 수열합성 온도 조절을 통한 Full-color 나노입자의 광학적 특성 조절**

[0060] 페를린 벌크 결정의 엑시톤 상태는 FE (프리 엑시톤), Y(partially self-trapped 엑시톤), STE(self-trapped

엑시톤)으로 구분된다.

- [0061] 페를린의 PL은 558, 525, 484 nm에서 각각 STE, Y, FE 발광을 보였다. 결정 정도가 높을수록 STE 발광이 잘 관찰되고 Y 발광은 부분적인 결정도에 따라서도 나타나며 무결정도가 높을수록 FE 발광이 잘 나타내었다. 개질 후 페를린 나노입자의 PL은 525 nm와 484 nm의 PL이 점차 강해진다. Tc 온도 근처의 HT2와 HT3의 경우 525 nm와 484 nm의 PL이 558 nm의 STE 발광에 비해 강해지며 전체 발광색이 노란색에서 녹색으로 단파장 이동하게 된다. Tc를 넘어선 HT4의 경우, 무결정형 구조에서 관찰되는 484 nm의 PL이 가장 강해지며 발광색도 완전히 파란색으로 변하게 된다. 개질 온도변화로 인해 페를린 나노입자의 형태 및 크기뿐만 아니라 광학적 특징(PL)도 변화하였다.
- [0062] 페를린 나노입자의 수열합성 온도에 따른 결정성 및 크기의 변화는 광학적 특성의 변화와도 밀접한 관련이 있다.
- [0063] 도 7에서는 프리스틴 페를린 나노입자와 수열 합성 처리된 페를린 나노입자의 UV/Vis 흡수 곡선을 보여주고 있다.
- [0064] 프리스틴 나노입자의 경우 페를린 분자들이 b-축 방향으로 p-p 적층되며 나타나는 엑시톤 피크(excitonic peak)가 455nm에서 관찰되었다. Tc 이하의 온도에서 개질된 HT1, HT2, HT3 페를린 입자들은 이 엑시톤 피크가 455 nm에서 474 nm으로 움직이며 반치폭은 증가하였다. HT4, HT5 나노입자의 경우, 415 nm의 흡수 피크가 우세해지며 0-0 흡수 피크는 상대적으로 감소하였다. 이는 높은 진동-전자 준위(vibronic level)로의 엑시톤 전이(exciton transition)가 이루어지며, 페를린 분자 간의 무질서도가 증가함을 보여주었다. 즉, 개질 온도에 따라 결정성 및 크기를 조정하여 UV/Vis 흡광도를 조절할 수 있음을 알려준다.
- [0065] 페를린 나노입자의 광학적 흡수는 에너지 밴드 구조를 이해하는데 중요한 요소가 된다. UV/Vis 스펙트럼에서 페를린 나노입자의 흡수 곡선은 점차적으로 변화한다. 프리스틴 나노입자는 b-축 방향으로의 파이-파이 적층 구조로부터 나타나는 엑시토닉 흡수가 455 nm에서 관찰된다. 이 흡수 피크는 페를린 구조가 결정성을 갖고 있다는 것을 보여주는 중요한 피크이다. 결정성질이 증가하는 HT1이나 HT2에서는 이 피크가 가장 우세해지며 전체적으로 스펙트럼이 적색-이동(red-shift, 장파장 이동)한다. 스펙트럼의 적색-이동(red-shift)은 샘플의 크기가 성장했다는 것을 보여주고 흡수 피크의 우세(dominance)가 변했다는 것은 결정성질이 변화했다는 것을 보여준다. 나노입자에 비해 결정성을 잘 드러내는 Tc 이하의 샘플들에서 이 위치에서의 엑시토닉 피크가 잘 관찰된다. 하지만 점차적으로 수열 합성 온도가 증가함에 따라 b-축으로의 파이-파이 적층 구조가 사라지고 나노입자의 형태가 무결정 성질을 띄게 된다. 즉, 흡수 곡선에서도 결정형에 관련된 흡수 밴드가 사라지게 된다. 결과적으로 HT5 샘플에서는 415 nm의 흡수 피크만 보이고 결정성질에 의한 흡수 밴드는 나타나지 않는다. 이는 페를린 분자의 무질서화(disordering)에 의해 페를린 나노입자의 결정성이 떨어지게 됨을 보여준다.
- [0066] 수열 합성 처리된 후, HT1 페를린 나노입자의 480 nm에서의 p-p* 흡수 피크가 프리스틴의 경우보다 강해지고 적색 이동(red-shift)하였다. 이는 결정성이 증가하면서 페를린 분자들 간의 간격이 좁아지고 결정 도메인(domain) 크기가 커졌다는 것을 말해준다. 수열 합성 온도를 단계별로 증가시키면 결정성이 다시 감소하면서 p-p* 흡수 피크가 약해지고 HT5 페를린 나노입자의 경우에는 관찰되지 않는다.
- [0067] 또한, 페를린 나노입자의 빛발광 성질은 PL 측정 결과를 통해 보여졌다. 페를린 벌크 결정의 엑시톤 상태는 FE(free 엑시톤) 발광, Y(partially self-trapped 엑시톤) 발광, STE(self-trapped 엑시톤) 발광으로 구분된다. 각각의 엑시톤으로부터의 빛 발광은 480, 520, 600 nm의 PL 피크로 나타난다.
- [0068] 도 8에서는 프리스틴 페를린 나노입자와 수열 합성 처리된 페를린 나노입자를 400 nm로 여기(excitation)시켰을 때 광발광 곡선을 보여주고 있다. 제침전법으로 합성된 페를린 나노입자는 555 nm에서 STE 발광에 의한 강한 PL 피크를 보였다. 수열 합성 처리를 하게 되면 페를린 결정 안에서 페를린 분자 간의 배열이 변화하며 각각 520 nm와 480 nm의 PL 피크에 대응하는 Y 발광, FE 발광을 동시에 보이게 된다. Y 발광은 부분적 STE 발광이라고도 불리며 결정에서 무질서화(disordering)가 증가하게 되면 관찰된다. FE 발광은 완전히 무결정성 특징을 갖게 된 HT5 상태에서 잘 관찰된다.
- [0069] 즉, PL 스펙트럼 또한 UV/Vis 흡수 곡선과 마찬가지로 수열 합성 온도를 통해 조절 가능하다는 것을 보였다.
- [0070] 도 9에서는 $\lambda = 365$ nm의 UV등에서 촬영한 증류수에 분산된 페를린 나노입자의 광발광 사진이다. 프리스틴 페를린 나노입자의 발광색은 비교적 균일한 결정형 나노입자에 의해 진한 노란색으로 나타나고 수열 합성 처리 온도

가 증가함에 따라 무결정형의 나노입자와 결정형 입자가 혼재하게 된다. HT2, HT3 샘플에서는 밝은 파란색 발광 특성을 갖는 무결정 입자의 혼재비율이 증가함에 따라 노란색, 녹색으로 단계적으로 변하다가 HT5 페를린 나노입자의 발광색은 밝은 파란색이 된다. 이로써 수열 합성 온도를 조절해 첨가물이나 이종 물질의 적용 없이 페를린만을 이용한 다양한 발광색의 나노입자를 얻을 수 있었다.

[0071] 실시예 5: 수열 합성법으로 처리된 페를린 나노입자를 이용한 광전자 소자 제작

[0072] 수열 합성 처리된 페를린 나노입자는 광학적 흡수 특성과 광 발광성이 다양하게 변화한다.

[0073] 본 실시예에서는 이를 응용한 광전자 소자로 유기 광전지를 제작하였다.

[0074] 도 10에서는 투명 전극 쪽으로 빛을 준 상태에서 광전자 소자가 작동하는 모습을 모식도로 나타내었다.

[0075] 먼저, 유기 광전지를 제작하기 위하여, 약 8 W/□의 저항을 갖는 ITO 유기 기판을 양극으로 준비하였다. 준비된 기판을 아세톤과 IPA (isopropanol)로 깨끗하게 닦아 이물질을 제거한 뒤 UV 오존 처리하였다. 앞에서 수열 합성 처리된 페를린 나노입자를 PSS(polystyrene sulfonic acid) 으로 도핑된 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 용액 (PEDOT:PSS)에 1:5의 부피비로 섞고 준비된 기판에 스핀 코팅하였다(버퍼층 형성). 광활성 물질은 디클로로벤젠에 P3HT(poly(3-hexylthiophene))과 PCBM(phenyl-C61-butyric acid methyl ester)을 1:0.7의 중량비로 잘 녹여 준비하였다. 준비된 P3HT/PCBM을 약 200 nm 두께로 스핀 코팅한 뒤 약 2시간 가량 질소 분위기에서 건조시켰다(광활성층 형성). 열 증발증착(Thermal evaporator)을 이용해 Al을 약 100 nm 두께로 증착하여 음극으로 사용하였다. 광전기 특성을 관찰하기 위하여,

[0076] 도 10에서와 같이 투명한 ITO 전극 쪽으로 빛을 주었다. $\lambda = 455, 470, 505, 530$, 그리고 633 nm 의 다섯 가지 파장대의 LED 램프가 광원으로 사용되었으며, 전력밀도는 5.15 mW/cm^2 으로 고정되었다.

[0077] 각 광원에 대한 광전기 특성 그래프는 도 11에 도시되었다. 모든 종류의 광원에 대해 광전기 특성이 관찰되었다. 첫 번째 그래프는 페를린 나노입자를 사용하지 않은 reference 소자의 I-V 곡선이다. LED 램프 파장이 505 nm일 때, 가장 높은 I_{sc} (short-circuit current)를 보였다. 프리스틴 페를린 나노입자를 사용하였을 때, 특정 파장의 빛 ($\lambda = 470 \text{ nm}$)을 쏘았을 때, I_{sc} 가 가장 크게 증가하고 광전기 특성이 좋아졌다(두 번째 그래프 참조). 수열 합성 처리된 페를린 나노입자를 사용하였을 때는 상대적으로 긴 파장인 $\lambda = 530 \text{ nm}$ 의 LED 램프를 사용하였을 때 가장 높은 I_{sc} 가 측정되었다(세 번째 그래프-HT2, 네 번째 그래프-HT4). 특히, HT2 페를린 나노입자를 이용한 유기 광전지는 그 증가 폭이 가장 크고 빛에 대한 반응성도 가장 뚜렷하게 나타났다.

[0078] 실시예 6: 나노 입자의 UV/Vis 흡수 곡선과 이를 이용한 광전자 소자 특성 비교 및 효율 개선

[0079] 도 12에서는 각 광전지의 광원별 V_{oc} (open-circuit voltage)와 J_{sc} (open-circuit current density)의 변화를 나타내었다. 페를린 나노입자를 사용한 경우, reference 광전지에 비해서 V_{oc} 와 J_{sc} 가 모두 증가하였다. 특히, 프리스틴 페를린 나노입자를 사용한 경우는 단파장대 빛에 HT2, HT4 페를린 나노입자를 사용한 경우는 장파장대 빛에 더 잘 반응한 것으로 나타났다.

[0080] 도 13에서는 각 나노입자의 UV/Vis 흡수 곡선과 광전지의 광전 변환 효율(power-conversion efficiency, η)를 비교하였다. η 는 공식 $\text{FF}V_{oc}I_{sc}/P_{inc}$ 으로 계산되었으며 P_{inc} 는 동일한 전력밀도 5.15 mW/cm^2 가 적용되었다.

Reference 태양전지의 최고 η 는 7.27%로 505 nm 파장인 LED 램프를 사용하였을 때 나타났다. 프리스틴 페를린 나노입자를 사용하였을 때는 470 nm 파장인 LED 램프를 사용하였을 때 8.25%의 최고 η 를 보였다. HT2 페를린 나노입자를 사용하였을 때는 이에 비해 상대적으로 장파장인 530 nm의 LED 램프를 사용하였을 때, 가장 높은 η 를 나타내었으며(9.03%) 이는 본 실시예에서 측정된 모든 유기 광전지 중 가장 높은 효율이었다. HT4 페를린 나노입자를 사용하였을 때도 마찬가지로 530 nm의 LED 램프에 가장 잘 반응하였다. 이러한 경향은 프리스틴 페를린 나노입자가 단파장 영역에서 흡수가 강하고 수열 처리된 페를린 나노입자가 장파장 영역에서 강한 흡수를 보인다는 사실과 일치한다. 즉, 페를린 입자가 유기 광전지의 효율 증가에 기여를 했음을 보여준다.

[0081] 실시예 7: 루브렌(rubrene)를 이용한 수열 합성 처리 효과 재현

[0082] 유기 단분자 루브렌을 이용하여 같은 수열 합성 처리하고, 그 효과에 대해 확인하였다.

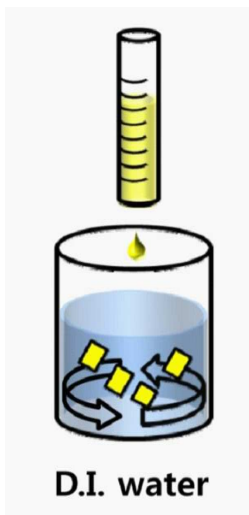
[0083] 재침전법으로 합성된 루브렌 나노입자를 페를린과 같은 방법으로 수열 합성 처리한 후, 주사 전자 현미경 사진과 투과 전자 현미경 사진을 관찰했다. 본 실시예에서 발명된 나노입자는 수열 합성 온도에 따라 (110 ℃: HT-110, 130 ℃: HT-130, 140 ℃: HT-140, 150 ℃: HT-150, 160 ℃: HT-160, 170 ℃: HT-170, 180 ℃: HT-180)이라 명명하였으며 재침전법으로 제조된 뒤 수열 합성 처리하지 않은 나노입자를 프리스틴 루브렌 나노입자라 구분하였다.

[0084] 도 14는 루브렌 나노입자의 광발광 특성 그래프이다. 프리스틴 루브렌 나노입자는 560 nm 근처에서 최대 피크(maximum peak)를 가지며 수열 합성 처리된 후 점차 480 nm 근처의 광범위 피크(broad peak)가 우세해진다. UV 램프 (λ = 365 nm)에 쬔 후 바이엘 사진에서도 보이듯이 수열 합성 처리를 통해 나노입자의 광발광 특성이 오렌지색에서 옅은 파란색으로 다양하게 변했음을 확인하였다.

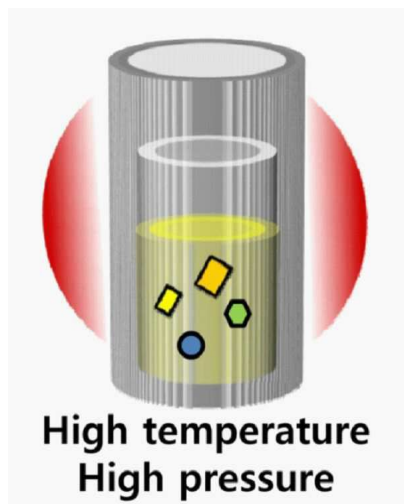
[0085] 도 15에서는 프리스틴 루브렌 나노입자가 구형의 형태를 가지는 것을 볼 수 있다. 수열 합성 처리된 후 루브렌 나노입자는 수백 나노미터로 크기가 증가하고 특정 온도 이상에서부터 투과 전자 현미경 사진에서 확인할 수 있듯이 구멍이 나거나 안쪽이 움푹 패인 형태가 되었다. 루브렌 입자는 수열합성 처리 후 응집(aggregation) 현상에 의해 상대적 장파장 영역에서의 광학 특성을 보이는 J-aggregate 상태에서 상대적 단파장 영역에서의 광학 특성을 보이는 H-aggregate 상태로 변화하여 도 14에서의 광발광 특성을 보였다.

도면

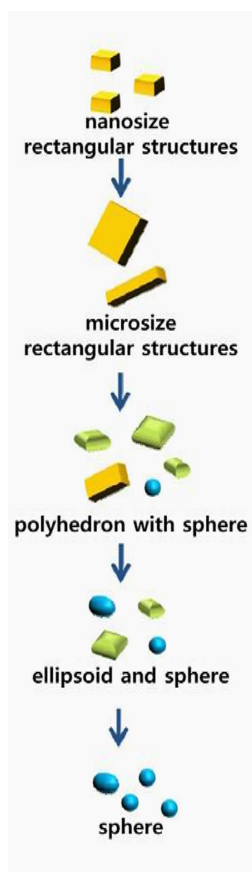
도면1



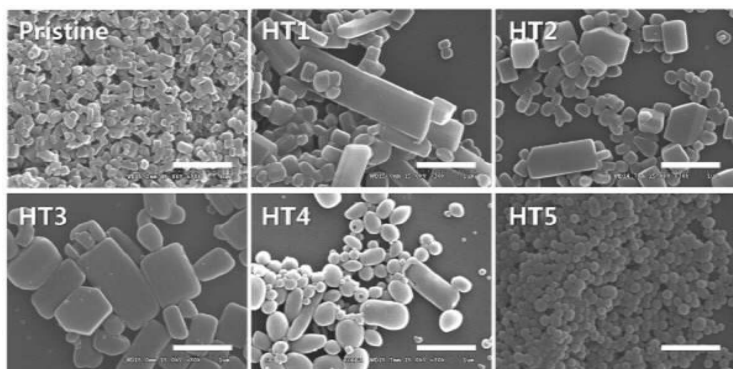
도면2



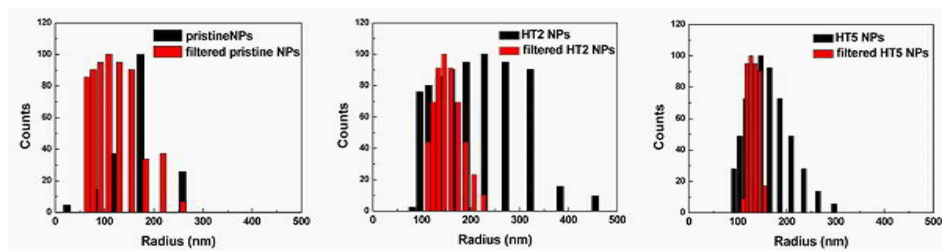
도면3



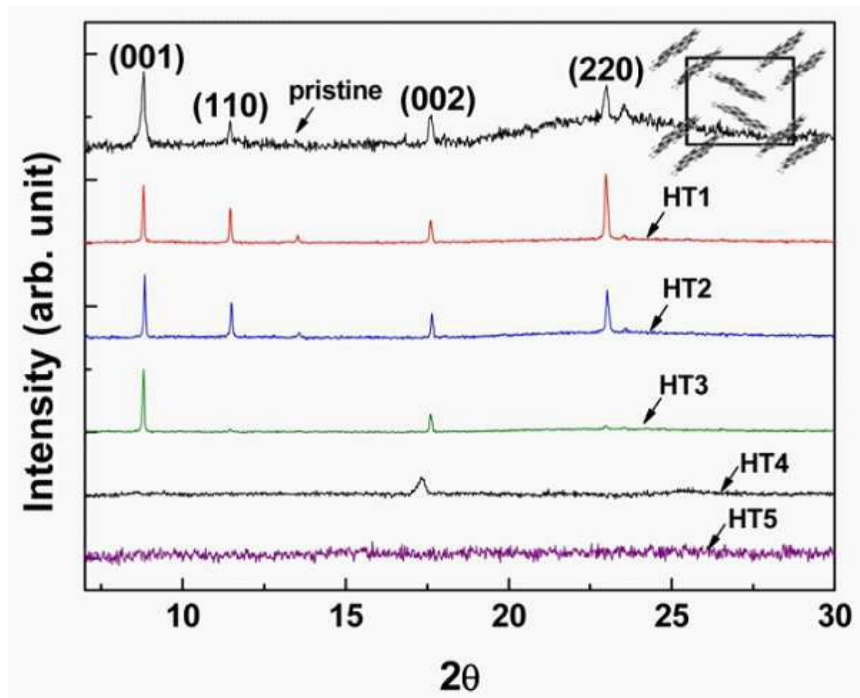
도면4



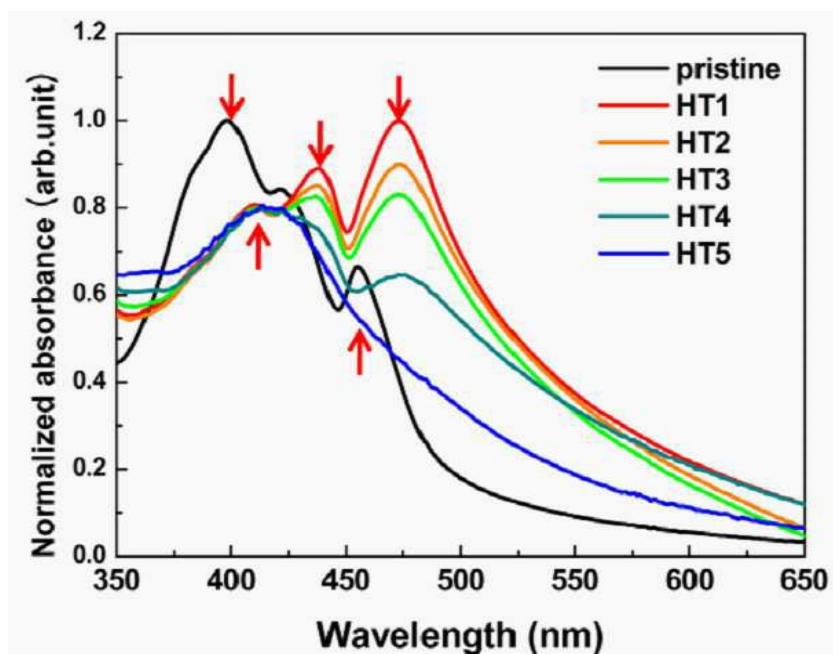
도면5



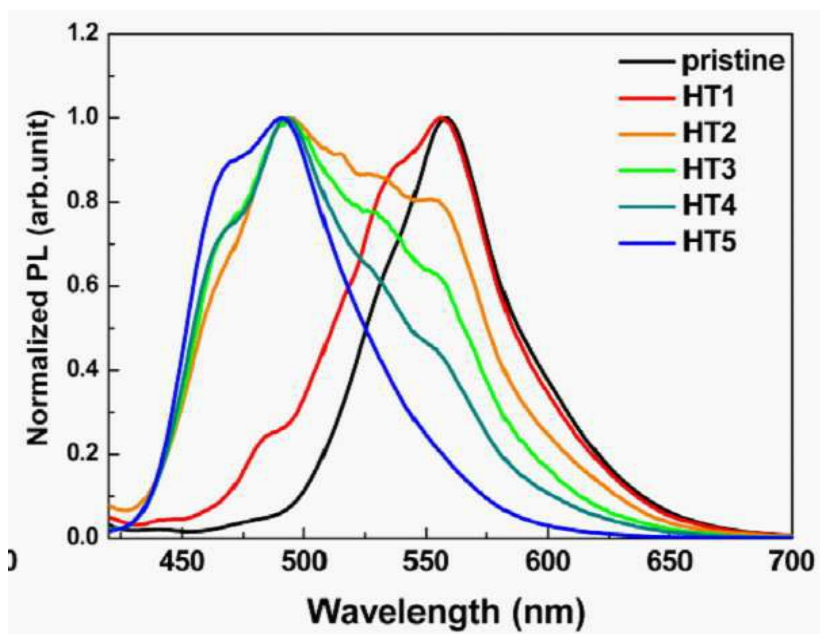
도면6



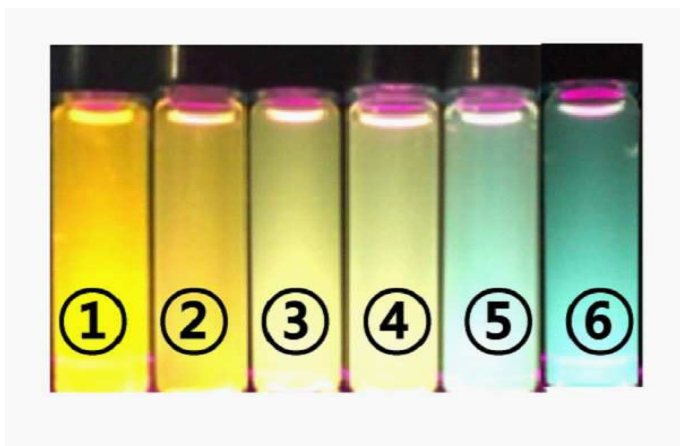
도면7



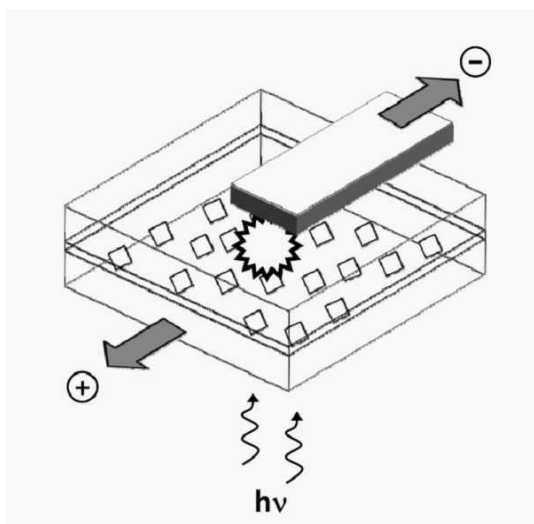
도면8



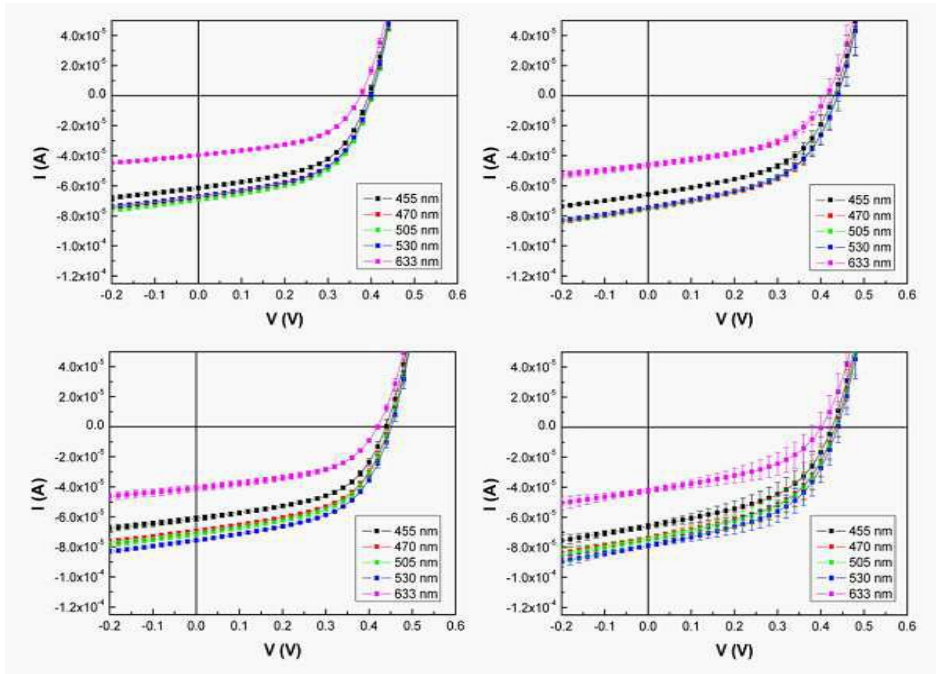
도면9



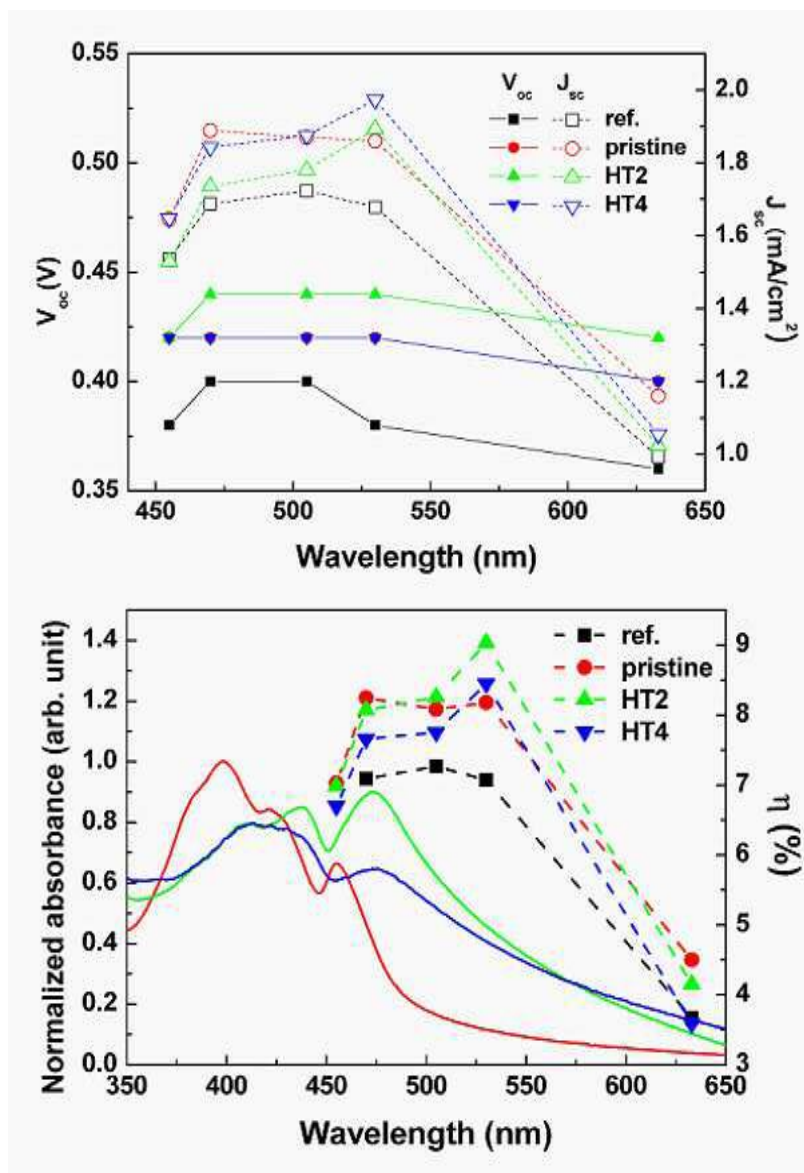
도면10



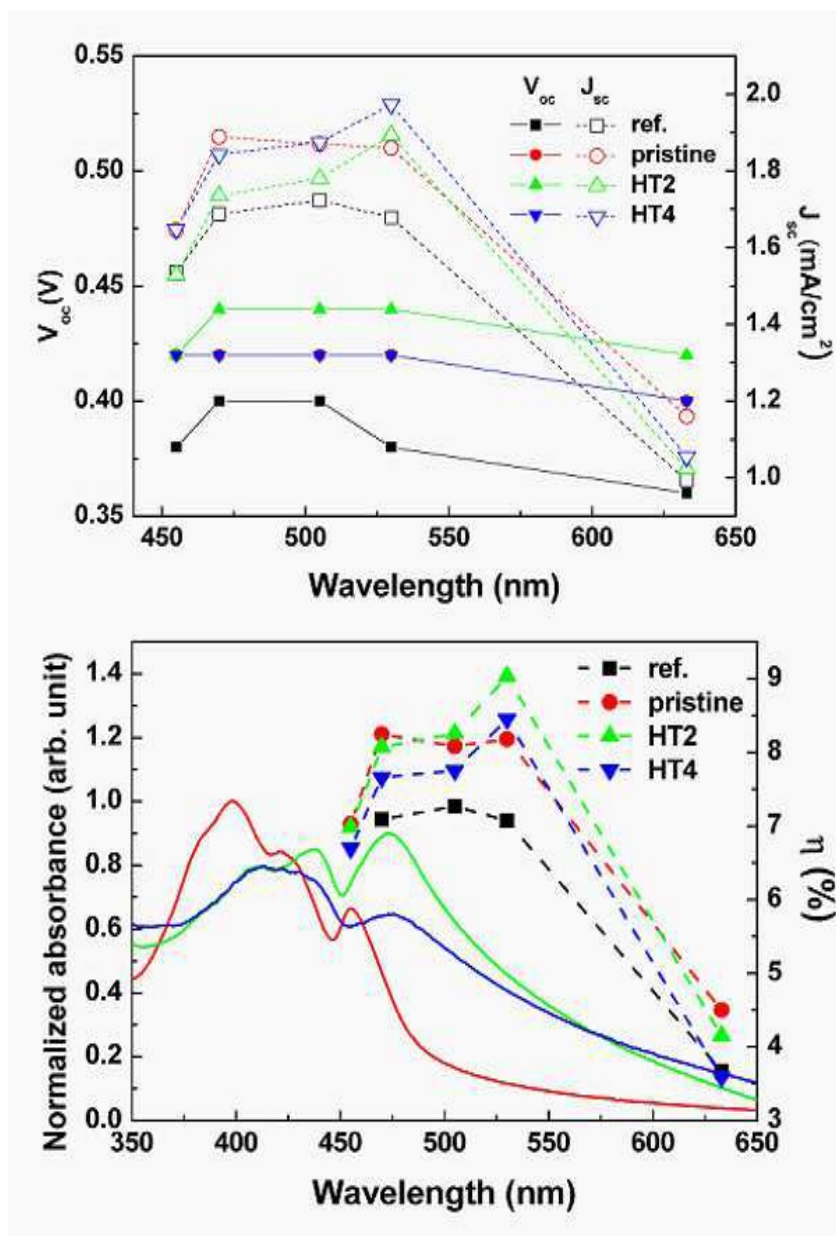
도면11



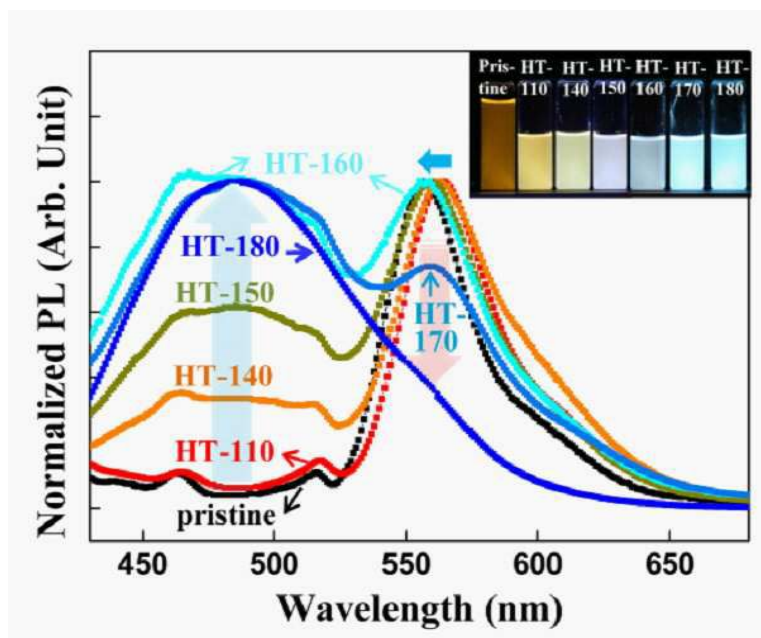
도면12



도면13



도면14



도면15

