

	(19) 대한민국특허청(KR)	(11) 공개번호	10-2014-0006401
	(12) 공개특허공보(A)	(43) 공개일자	2014년01월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인		
B82B 1/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)	고려대학교 산학협력단		
B82B 3/00 (2006.01)	서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)		
(21) 출원번호	10-2012-0073195	(72) 발명자	
(22) 출원일자	2012년07월05일	주진수	
심사청구일자	2012년07월05일	서울특별시 중랑구 신내로21길 16 (묵동, 신내두산아파트) 525-402	
		이석호	
		서울특별시 성북구 인촌로17가길 37-5, 1층 2호 (안암동2가)	
		이용백	
		서울특별시 종로구 평창문화로 152-3 (평창동)	
		(74) 대리인	
		특허법인다나	

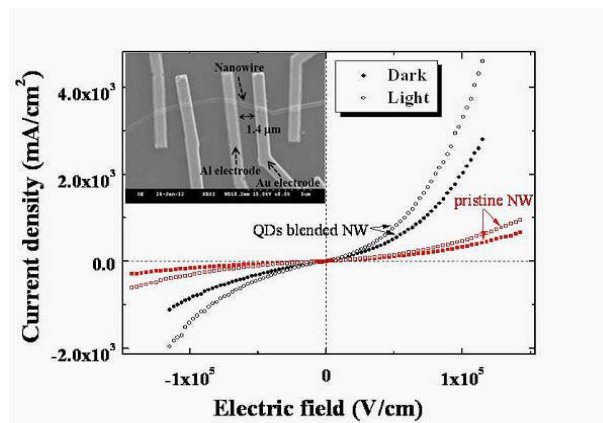
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 양자점이 혼합된 나노선 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양자점이 혼합된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 폴리(3-헥실티오펜), [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스터, 및 양자점을 포함하는 나노선을 제공한다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

폴리(3-헥실티오펜), [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스터, 및 양자점을 포함하는 나노선.

청구항 2

제1항에 있어서,

양자점은 나노선의 표면 및 내부에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 3

제1항에 있어서,

폴리(3-헥실티오펜), [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스터, 및 양자점의 중량비는 1:0.5~2:0.5~2인 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 4

제1항에 있어서,

양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 5

제1항에 있어서,

나노선의 전류밀도는 1×10^5 V/cm의 전기장에서 1×10^3 mA/cm² 이상이고, -1×10^5 V/cm의 전기장에서 -1×10^3 mA/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 6

제1항에 있어서,

나노선의 직경은 200 내지 300 nm인 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 7

용매에 폴리(3-헥실티오펜), [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스터, 및 양자점을 혼합하여 혼합용액을 만드는 단계;

혼합용액으로 나노 기공이 형성된 템플레이트를 습윤시켜 템플레이트의 나노 기공에 혼합용액을 주입하는 단계;

용매를 증발시켜 제거하는 단계; 및

템플레이트를 제거하는 단계를 포함하는 나노선의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

템플레이트는 Al_2O_3 로 이루어진 것을 특징으로 하는 나노선의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

습윤 방법은 혼합용액을 템플레이트 위로 적하시켜 스며들게 하는 것을 특징으로 하는 나노선의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양자점이 혼합된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 전기적 특성이 향상된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT) 및 [6,6]-페닐- C_{61} -부티르산 메틸 에스터(PCBM)는 벌크 이종접합(BHJ: bulk heterojunction) 유기 광전지(OPVCs: organic photovoltaic cells)에서 각각 p-타입과 n-타입으로 사용되는 물질로서, 전력 변환 효율(power conversion efficiency)이 대략 4~5%로 OPVCs에서는 상당한 높은 효율을 보인다.

[0003] 양자점(quantum dots)은 양자 구속 효과(quantum confinement effect)로 매우 높은 발광 효율을 보이며, 다른 물질과 혼합할 경우 에너지 또는 전하 이동(energy/charge transfer)이 가능하여, 발광 다이오드(light emitting diodes, LEDs) 또는 OPVCs 소자에서 효율을 증가시키기 위해 많이 응용되고 있다.

[0004] P3HT/PCBM으로 이루어진 BHJ 필름에서 OPVCs 소자의 구현은 많이 연구되었으나, P3HT/PCBM 나노선(NW, nanowire) 소자로의 응용 가능성을 실험한 예는 거의 없었다.

[0005] OPVCs 소자의 성능은 광전류(photocurrent)가 높아야 높은 효율을 발생시킬 수 있다. P3HT/PCBM 나노선은 기존의 P3HT/PCBM으로 구성된 OPVCs 소자의 나노화라고 생각할 수 있으나, 그 광전류가 상당히 낮다.

[0006] 따라서, P3HT/PCBM 나노선의 전기적 특성을 증가시켜야 OPVCs 소자로의 응용시 높은 효율이 발생될 것으로 기대된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 전기적 특성이 향상된 나노선 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, 폴리(3-헥실티오펜), [6,6]-페닐- C_{61} -부티르산 메틸 에스터, 및 양자점을 포함하는 나노선을 제공한다.

- [0009] 본 발명에 따른 나노선은 양자점이 나노선의 표면 및 내부에 분산되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 본 발명에서 폴리(3-헥실티오펜), [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스터, 및 양자점의 중량비는 1:0.5~2:0.5~2 일 수 있다.
- [0011] 본 발명에서 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 예를 들어 CdSe/ZnS 등을 사용할 수 있다.
- [0012] 본 발명에서 나노선의 전류밀도는 1×10^5 V/cm의 전기장에서 1×10^3 mA/cm² 이상이고, -1×10^5 V/cm의 전기장에서 -1×10^3 mA/cm² 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명에서 나노선의 직경은 200 내지 300 nm일 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은 용매에 폴리(3-헥실티오펜), [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스터, 및 양자점을 혼합하여 혼합 용액을 만드는 단계; 혼합용액으로 나노 기공이 형성된 템플레이트를 습윤시켜 템플레이트의 나노 기공에 혼합 용액을 주입하는 단계; 용매를 증발시켜 제거하는 단계; 및 템플레이트를 제거하는 단계를 포함하는 나노선의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명에서 템플레이트로는 Al₂O₃ 템플레이트 등을 사용할 수 있다.
- [0016] 본 발명에서 습윤 방법은 혼합용액을 템플레이트 위로 적하시켜 스며들게 하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 나노선은 재료로서 P3HT, PCBM 및 양자점을 사용하고, 습윤방법을 통해 구조적으로 양자점을 나노선의 표면과 내부에 분산시킴으로써, 우수한 전기적 특성을 갖는다.
- [0018] 또한, 본 발명에서 사용하는 나노선 제작기술인 습윤(wetting) 방법은 나노선을 쉽고 빠르게 제작할 수 있는 방법으로 나노선의 대량 생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 나노선의 제조에 사용되는 재료의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 나노선의 제조방법을 예시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 전기적 특성을 비교한 그래프이다.
- 도 4는 도 3의 전류밀도(J)-전기장(E) 곡선에 대한 대수좌표이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 표면 형태 및 구조적 특성을 나타낸 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에서 제조된 나노선의 EDX 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 UV/Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 LCM PL 스펙트럼(왼쪽) 및 도식적인 에너지 밴드 다이어그램(오른쪽)을 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 칼라 CCD 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 10은 공간 전하 제한 전류(SCLC) 특성을 나타낸 것이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 Fowler-Nordheim(F-N) 터널링 모델을 나타낸 것이다.
- 도 12는 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 시간 분해 공초점 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 13은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 라이프타임 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0021] 본 발명은 양자점이 혼합된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 본 발명의 나노선은 재료 구성에 있어서, 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스터 (PCBM), 및 양자점을 포함한다.
- [0023] P3HT 및 PCBM의 구조는 도 1에 예시되어 있다. P3HT는 p-타입으로 도너(donor)로서 작용하고, PCBM은 n-타입으로 어셉터(acceptor)로 작용할 수 있다.
- [0024] 양자점(QDs)은 일반적으로 코어/셸 구조를 갖는 중심 입자와, 상기 중심 입자의 표면에 결합된 리간드로 구성될 수 있다.
- [0025] 상기 중심 입자의 코어/셸 구조의 예로서는, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe과 같은 II-VI족 화합물 반도체 나노결정, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs와 같은 III-V족 화합물 반도체 나노결정 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 CdSe/ZnS 등을 사용할 수 있다.
- [0026] 상기 리간드는 양자점의 중심 입자들이 쉽게 서로 응집되어 소광(quenching)되는 것을 방지하는 역할을 하며, 또한 리간드는 중심 입자와 결합하여, 중심 입자가 소수성(hydrophobic)을 갖도록 한다. 리간드의 예로서는, 탄소수 6 내지 30의 알킬기를 갖는 아민계 화합물이나 카르복시산 화합물 등을 들 수 있다.
- [0027] 도 1에서는 중심입자가 CdSe/ZnS이고, 리간드가 각각 올레산 및 11-머캅토-1-운데카놀인 양자점(O-QDs, M-QDs)을 예시하였다.
- [0028] 본 발명에 따른 나노선은 구조적인 결합관계에 있어서, 도 2 및 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 양자점이 나노선의 표면 및 내부에 분산되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 이와 같이, 본 발명에서는 재료적으로 P3HT, PCBM 및 양자점을 조합하고, 구조적으로 양자점을 나노선의 표면 및 내부에 분산시킴으로써, 나노선의 전기적 특성을 획기적으로 개선할 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 본 발명에서 나노선의 전류밀도는 1×10^5 V/cm의 전기장에서 1×10^3 mA/cm² 이상이고, -1×10^5 V/cm의 전기장에서 -1×10^3 mA/cm² 이하인 것을 특징으로 한다(도 3 참조). 전류밀도의 상한치는 예를 들어 1×10^5 V/cm의 전기장에서 10×10^3 mA/cm²이고, -1×10^5 V/cm의 전기장에서 -10×10^3 mA/cm²일 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 나노선의 직경은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 200 내지 300 nm일 수 있다. 이러한 직경 범위 내에서 우수한 전기적 특성을 발휘할 수 있다.
- [0032] 도 2는 본 발명에 따른 나노선의 제조방법을 예시한 것으로, 벌크(bulk) 상태로 제작된 OPVCs로는 나노 소자의 제작이 불가능하므로, 본 발명에서는 활성 재료(active material) 자체의 나노화를 통해 나노 소자를 제작하였다.
- [0033] 본 발명의 나노선 제조방법은 습윤(wetting) 방법을 사용하는 것을 특징으로 한다. 습윤방법을 통해 양자점을 나노선의 표면 및 내부에 분산시킬 수 있고, 나노선을 쉽고 빠르게 제작하여 나노선의 대량 생산이 가능하다.
- [0034] 구체적으로, 본 발명에 따른 나노선의 제조방법은 용매에 P3HT, PCBM 및 양자점을 혼합하여 혼합용액을 만드는 단계; 혼합용액으로 나노 기공이 형성된 템플레이트를 습윤시켜 템플레이트의 나노 기공에 혼합용액을 주입하는 단계; 용매를 증발시켜 제거하는 단계; 및 템플레이트를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 사용 가능한 용매는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 등을 사용할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 P3HT, PCBM 및 양자점의 혼합비율은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 중량비로서 1:0.5~2:0.5~2 일 수 있으며, 구체적으로 1:1:1의 중량비로 혼합할 수 있다. 상기 중량비율 범위 내에서 우수한 전기적 특성을 발휘할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 사용 가능한 템플레이트(template)는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 Al₂O₃ 템플레이트 등을 사용할 수 있다. Al₂O₃ 템플레이트는 나노 기공이 높은 밀도로 구성되어 유리한 측면이 있다.

- [0038] 본 발명에서 습윤 방법은 혼합용액을 템플레이트 위로 적하시켜 스며들게 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 혼합용액을 템플레이트 위에 떨어뜨리면, 혼합용액이 템플레이트의 나노 기공(nanopore) 속으로 자연스럽게 스며들어간다. 또한, 습윤방법은 혼합용액에 템플레이트를 함침시키는 방법일 수도 있다.
- [0039] 템플레이트는 NaOH 등을 이용하여 제거할 수 있다.
- [0040] 템플레이트를 제거한 후, 초음파 처리(ultra sonication)를 이용하여 나노선을 메탄올 등에 분산시킬 수 있다.
- [0041] 이와 같이, P3HT/PCBM 나노선(NW)에 양자점을 혼합하여, 전기적 특성을 향상시켜, 나노 OPVC 소자의 성능 향상을 유도할 수 있다.
- [0042] [실시예]
- [0043] 도 2와 같은 제작하는 과정으로 나노선(NW)을 만들었다.
- [0044] 먼저, 디클로로벤젠에 P3HT, PCBM, 및 양자점(O-QDs, M-QDs)을 1:1:1의 중량비율로 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0045] 다음, 혼합용액을 Al_2O_3 템플레이트 위에 떨어뜨려 혼합용액이 템플레이트의 나노기공 속으로 자연스럽게 스며들어가게 하였다.
- [0046] 다음, 용매를 증발시켜 제거하고, 적절하게 열처리를 가해준 후, 템플레이트를 NaOH 용액으로 제거시켰다.
- [0047] 다음, 초음파 처리를 이용하여 각각의 나노선(NWs)을 메탄올에 분산시켰다.
- [0048] [비교예]
- [0049] 실시예(QDs blended NW)와 동일하되, 양자점을 사용하지 않았다(pristine NW).
- [0050] [시험예]
- [0051] 도 3은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 전기적 특성을 비교한 그래프이다. 각각 나노선을 SiO_2 기판 위에 분산시킨 후, 전자빔 리소그래피(E-lithography) 기술을 사용하여 Au, Al 전극을 나노선 위에 형성시켰다(도 3의 내부 SEM 사진 참조).
- [0052] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예(QDs blended NW)와 비교예(pristine NW)의 두 나노선 모두 광(light) 조사 상태에서 광전류 밀도(photocurrent density)가 어두운(dark) 상태일 때보다 높았으며, 즉 광조사에 의해 전류밀도가 증가하였다. 특히, 실시예(양자점이 혼합된 단일 나노선)의 경우 비교예(QDs가 없는 경우)보다 전류 밀도 레벨이 월등히 높아졌는데, 이러한 결과는 양자점의 혼합으로 유도된 P3HT 사슬 정돈(chain ordering) 및 추가적인 전하 운반체의 생성에 기인한 것으로 판단된다.
- [0053] 도 4는 도 3의 전류밀도(J)-전기장(E) 곡선에 대한 대수좌표로서, 높은 전기장($\geq 5.4 \times 10^4$ V/cm)에서 기울기 s 는 약 2 이상이어서, SCLC 특성을 나타내었다.
- [0054] 도 5는 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 표면 형태 및 구조적 특성을 나타낸 사진으로, 왼쪽은 SEM(scanning electron microscope) 이미지이고, 오른쪽은 HR-TEM(high resolution transmission electron microscope) 이미지이다.
- [0055] 도 5의 SEM 이미지를 통해 나노선이 형성되었음을 확인하였으며, 나노선의 직경은 250 ± 27 nm이었다. 또한, 도 5의 HR-TEM 이미지를 통해, 양자점이 혼합된 나노선에서 양자점은 주로 나노선의 표면 내부에 분포함을 확인하였다.
- [0056] 도 6은 본 발명의 실시예에서 제조된 나노선의 EDX(energy dispersive X-ray spectrometer) 패턴을 나타낸 것으로, 원소 분석을 통해 양자점의 구성 원소인 Cd, Se, Zn 및 S의 존재를 확인할 수 있다. C, O 및 S 원소는 P3HT, PCBM 및 양자의 리간드에서 유래되었다. Si 및 Cu 원소는 TEM 장비 및 그리드(grid)에서 각각 유래되었다.
- [0057] 도 7은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 UV/Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로, 양자점(M-QDs, 녹색 곡선)의 광발광(PL) 피크는 532 nm에서 관찰되었는데, 이 파장 대역에서 P3HT/PCBM 나노선의 흡수 스펙트럼과 중첩되었으며, 이로부터 양자점과 P3HT/PCBM 나노선 사이에 퍼르스터 공명 에너지 전이(FRET: Forster

resonance energy transfer)를 예상할 수 있다.

[0058] 표 1은 Huang-Ray factor(S)를 나타낸 것으로, 여기서 S는 도 7의 내부 그래프에 표시된 0-1 및 0-0 영역과 관련하여 다음 식으로 나타낸다.

[0059] $S = I_{0-1} / I_{0-0}$

표 1

	S
비교예(pristine NWs)	1.02
실시예(Qds blended NWs)	0.97

[0061] 실시예의 S 값이 비교예보다 낮았는데, 이러한 결과는 양자점의 침입형 배치(interstitial placement)로 인해, 상대적으로 더 길고 그리고/또는 정돈된 P3HT 주 사슬을 형성하는데 양자점이 일조한다는 것을 나타낸다.

[0062] 도 8은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 LCM(laser confocal microscope) PL(photoluminescence) 스펙트럼(왼쪽) 및 도식적인 에너지 밴드 다이어그램(오른쪽)을 나타낸 것으로, 양자점이 혼합된 단일 나노선(실시예)의 경우 P3HT/PCBM 나노선 및 양자점의 LCM PL 강도가 활성 전하 이동으로 인해 감소하였다.

[0063] 도 9는 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 칼라 CCD(charge coupled device) 이미지를 나타낸 것으로, 비교예(왼쪽)의 나노선에서는 적색 발광이 관측되었고, 실시예(오른쪽)의 나노선에서는 P3HT/PCBM의 적색 발광이 감소하였다.

[0064] 도 10은 공간 전하 제한 전류(SCLC: space charge limited current) 특성을 나타낸 것으로, 근사법으로 확산 전류가 무시할만하고, 전하 운반체(carrier)의 주입 장벽도 무시할만하다고 가정할 때, 전하 수송은 전하 주입 전극에 의해서 제어되는 것이 아니라, 반도체(절연체)의 벌크 컨덕턴스(bulk conductance)에 의해 제어된다.

[0065] 도 11은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 Fowler-Nordheim(F-N) 터널링 모델(tunneling mode 1)을 나타낸 것으로, 왼쪽은 실시예이고, 오른쪽은 비교예이다. $13 \text{ V}(1/\text{V} \leq 0.077\text{V}^{-1})$ 에서의 역 기울기는 양자점이 혼합된 나노선에서만 관측되었고, 이는 양자점 사이의 F-N 터널링을 나타낸다. 혼합된 양자점은 P3HT/PCBM 나노선에서 전자 수송을 일조하였다.

[0066] 도 12는 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 시간 분해 공초점 PL 스펙트럼(Time-resolved confocal PL spectra)을 나타낸 것이고, 도 13은 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 나노선의 라이프타임(lifetime) 이미지를 나타낸 것이며, 표 2는 라이프타임을 비교한 것이다.

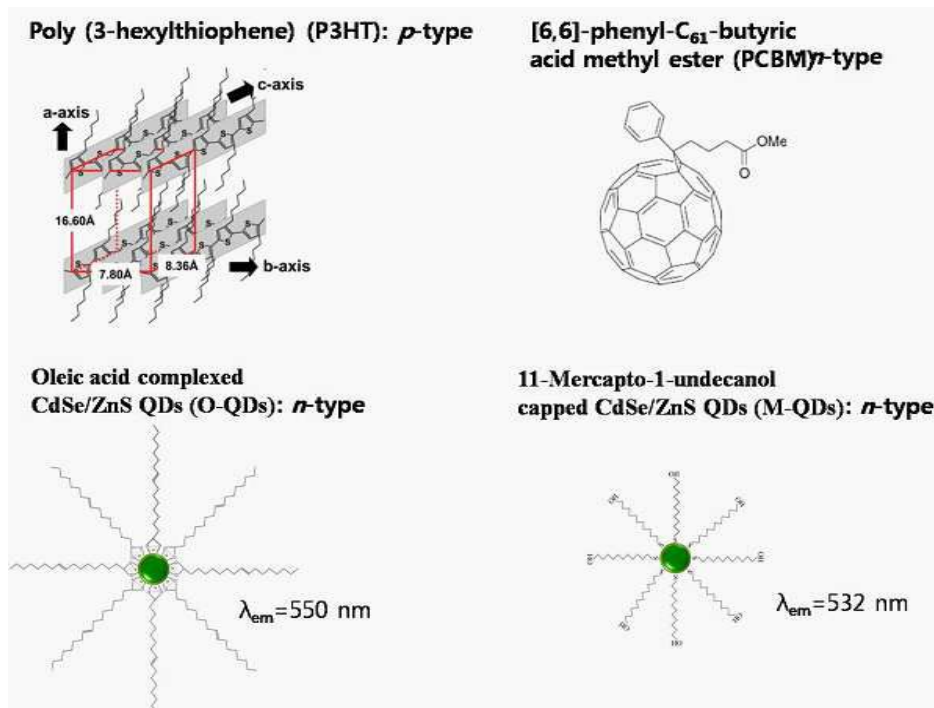
표 2

라이프타임(τ)(ns)	양자점	나노선	양자점이 혼합된 나노선
나노선의 τ	N/A	0.190	0.159
양자점의 τ	~40	N/A	1.44

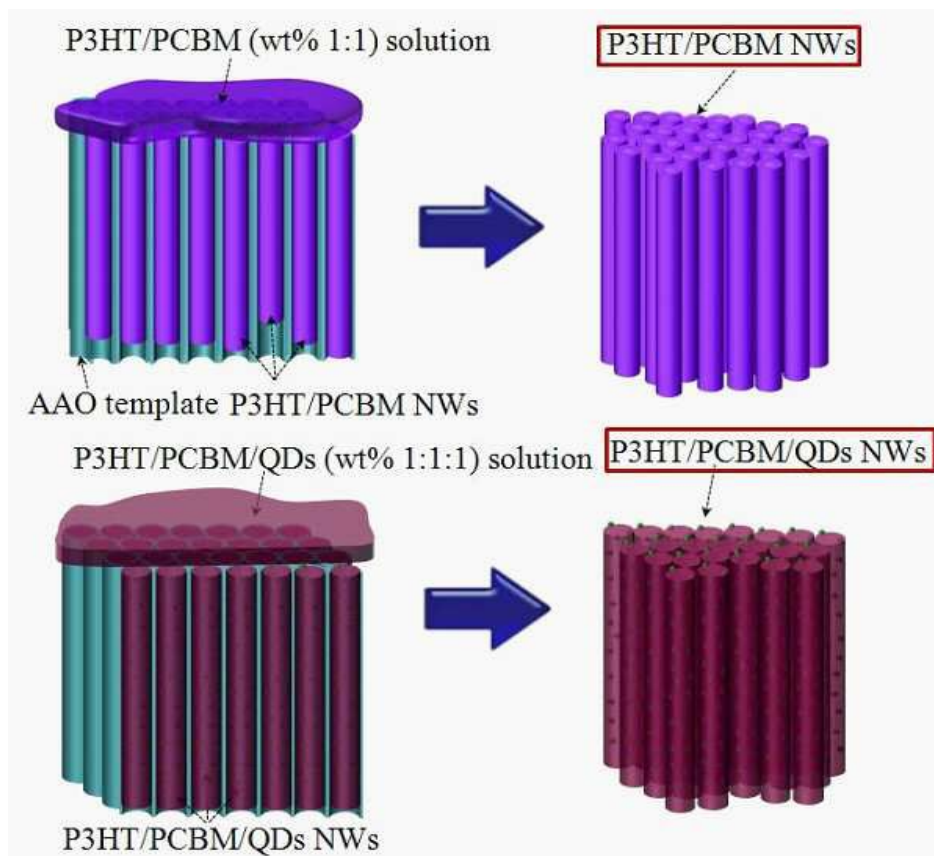
[0068] 도 12, 도 13 및 표 2에 따르면, P3HT/PCBM의 τ 는 비슷하였고, 하이브리드 나노선의 양자점의 τ 는 짧아졌는데, 즉 엑시톤 해리(exciton dissociation)가 더 빨라졌다. 이러한 결과는 양자점으로부터의 에너지/전하 이동 효과 때문인 것으로 판단된다.

도면

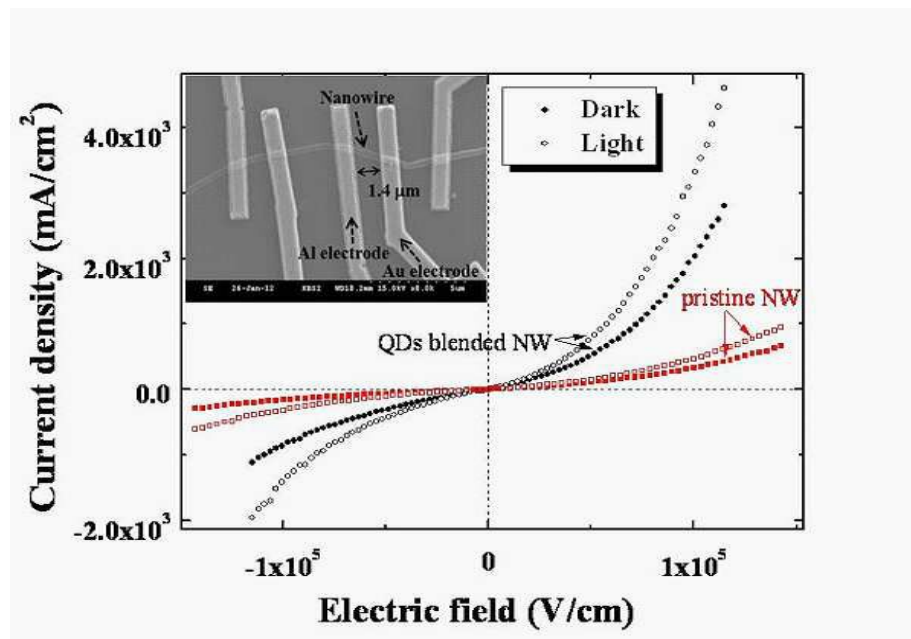
도면1



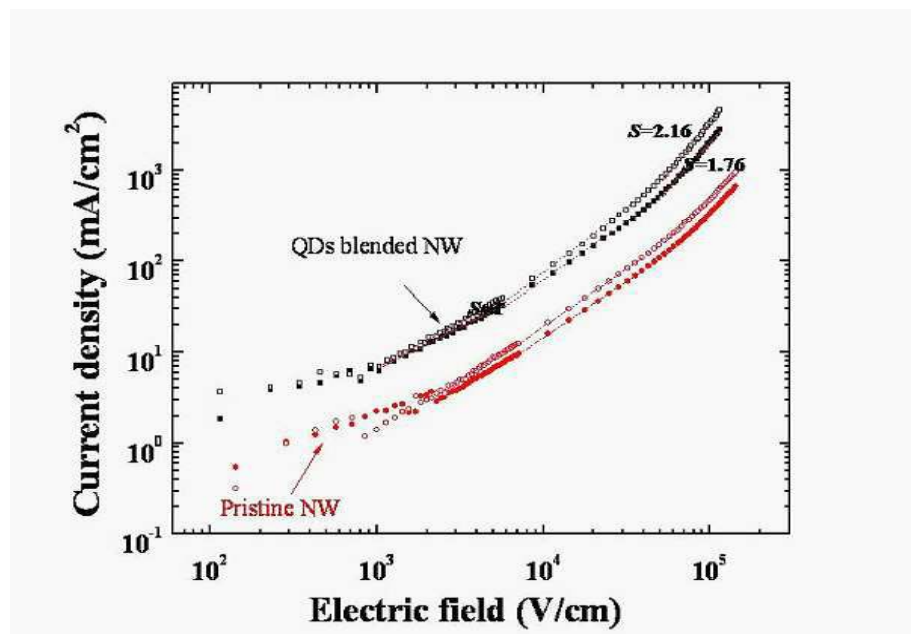
도면2



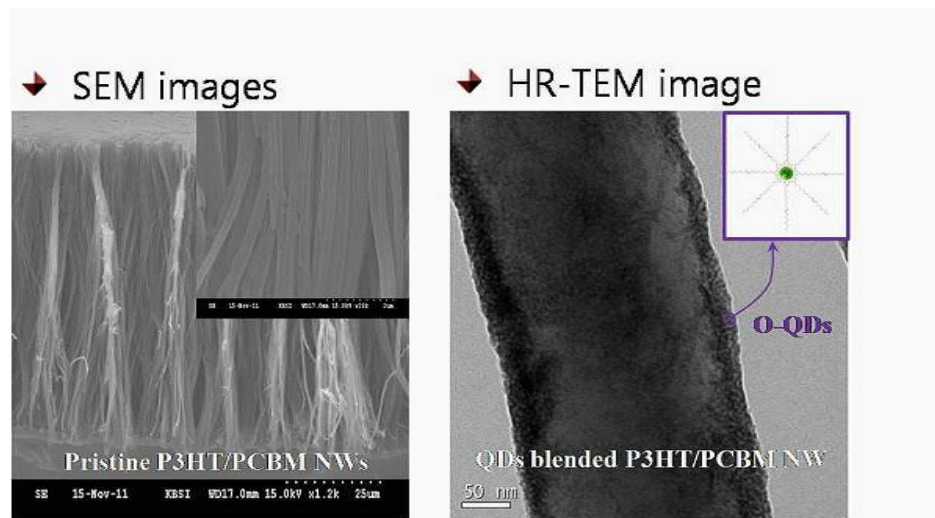
도면3



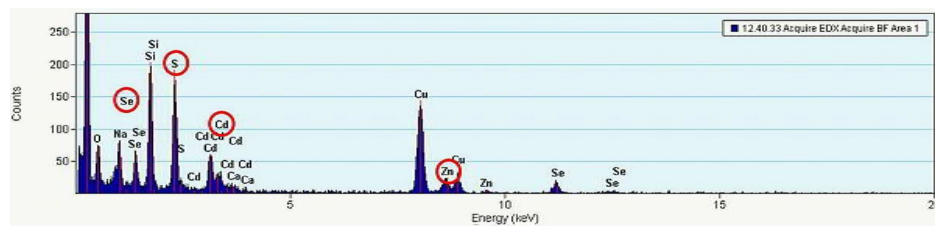
도면4



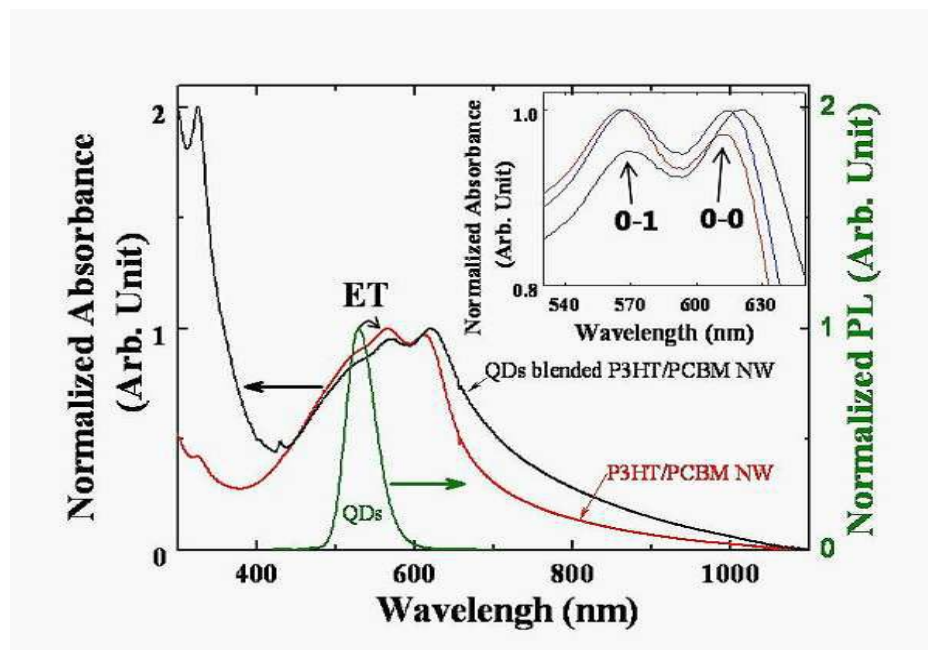
도면5



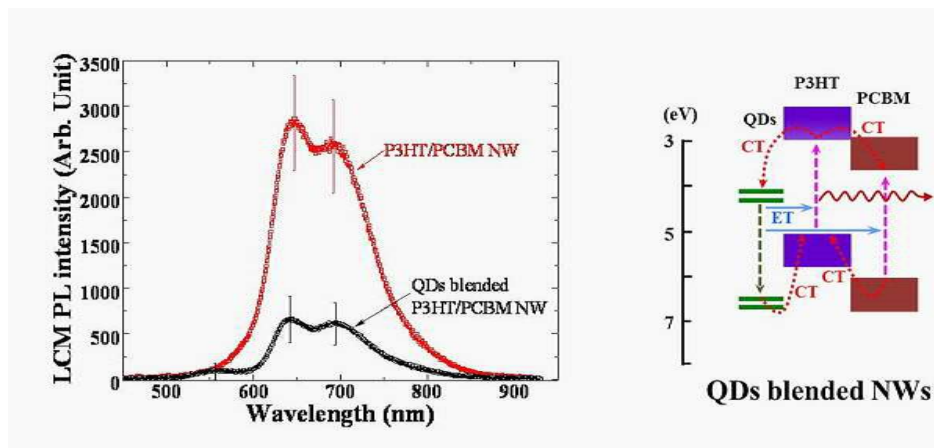
도면6



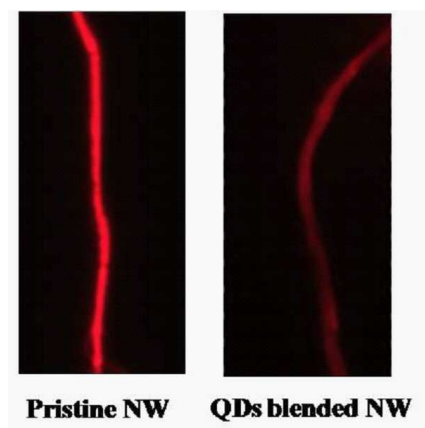
도면7



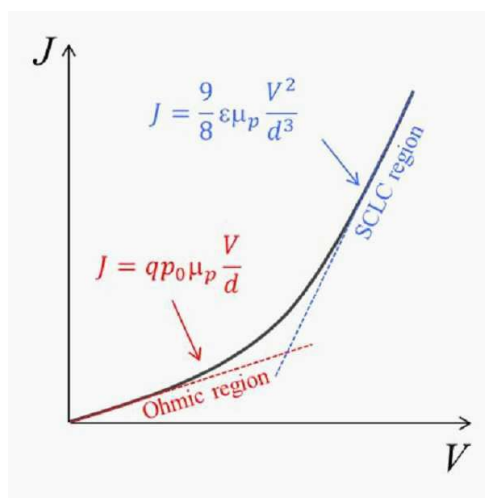
도면8



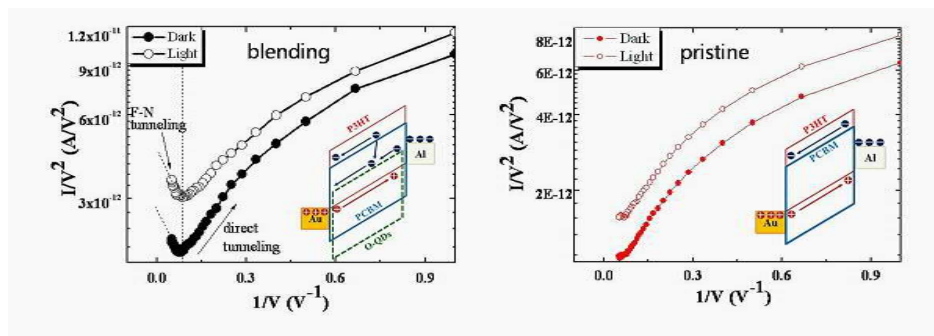
도면9



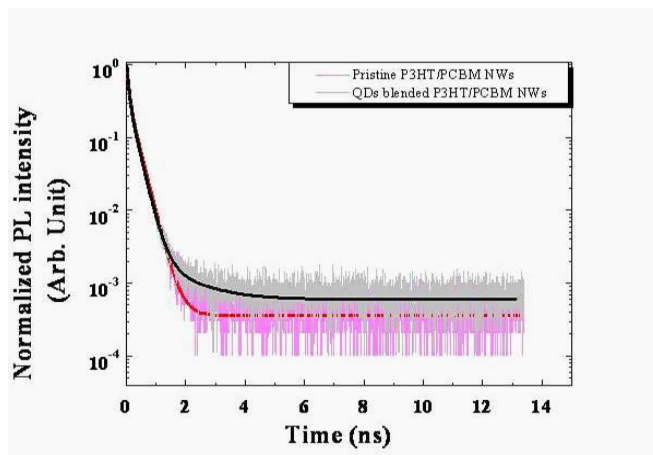
도면10



도면11



도면12



도면13

