

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0132920 (43) 공개일자 2012년12월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) C07D 333/08 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1
(21) 출원번호	10-2011-0051321	(72) 발명자
(22) 출원일자	2011년05월30일	주진수
심사청구일자	2011년05월30일	서울특별시 중랑구 신내로21길 16, 신내두산아파트 525동 402호 (북동)
		박동혁
		서울특별시 성북구 인촌로7가길 32, SM빌라 202호 (안암동2가)
		(뒷면에 계속)
		(74) 대리인
		특허법인다나

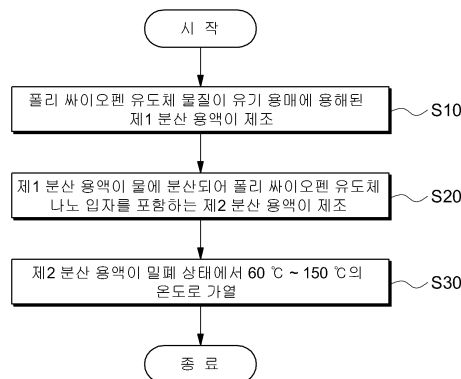
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법 및 이에 의해 제조된 유기 나노 입자를 포함하는 광전자 소자

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 의하면, 폴리 싸이오펜 유도체 물질을 열수 처리(hydrothermal treatment)함으로써 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자의 광학적 특성이 개질될 수 있고, 개질된 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자는 태양광 흡수율 등 광학적 특성이 개질될 수 있어 광전자 소자의 효율을 증가시킬 수 있는 효과가 있다. 이를 위해 특히, 본 발명의 일 실시예는 폴리 싸이오펜(PTh; polythiophene) 유도체 물질이 유기 용매에 용해된 제1 분산 용액이 제조되는 단계(S10); 제1 분산 용액이 물에 분산되어 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자를 포함하는 제2 분산 용액이 제조되는 단계(S20); 및 제2 분산 용액이 밀폐 상태에서 60 °C ~ 150 °C의 온도로 가열되는 단계(S30);를 포함하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법을 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이석호

서울특별시 성북구 인촌로17가길 37-5, 1층 2호 (안암동2가)

이용백

서울특별시 종로구 세검정로 434-3 (평창동)

조은혜

경기도 부천시 원미구 지봉로77번길 35, 동부센트
리빌아파트 105동 1106호 (역곡동)

김미숙

서울특별시 성북구 인촌로27길 34-8, A305호 (안암
동5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100019294

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구

연구과제명 하이브리드 나노구조체 물성 연구

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

폴리 싸이오펜(PTh; polythiophene) 유도체 물질이 유기 용매에 용해된 제1 분산 용액이 제조되는 단계(S10);
 상기 제1 분산 용액이 물에 분산되어 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자를 포함하는 제2 분산 용액이 제조되는 단계(S20); 및
 상기 제2 분산 용액이 밀폐 상태에서 60 ℃ ~ 150 ℃의 온도로 가열되는 단계(S30);를 포함하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 제1 분산 용액 제조단계(S10)에서,
 상기 폴리 싸이오펜 유도체 물질은 P3HT(poly(3-hexylthiophene)) 물질인 것을 특징으로 하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 제1 분산 용액 제조단계(S10)에서,
 상기 유기 용매는 THF(tetrahydrofuran)인 것을 특징으로 하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 제2 분산 용액 제조단계(S20)는,
 상기 물이 교반기를 통해 회전되는 상태에서 제1 분산 용액이 분사됨으로써 제2 분산 용액이 제조되는 단계인 것을 특징으로 하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 제2 분산 용액의 가열단계(S30)는,
 상기 제2 분산 용액의 가열이 5 시간 이상 지속되는 단계인 것을 특징으로 하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 제2 분산 용액의 가열단계(S30) 이후에,

상기 가열된 제2 분산 용액이 초음파 발생기에 의해 분산되는 단계(S40);를 더 포함하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6 항 중 어느 하나의 광학적 특성 개질 방법에 의해 제조된 유기 나노 입자를 포함하는 광전자 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 폴리 싸이오펜 유도체 물질에 열수 처리를 하여 광학적 특성이 개질된 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자를 제조하는 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법 및 광학적 특성이 개질된 유기 나노 입자를 활용한 광전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리 싸이오펜 유도체 물질은 유기 용매에 대해 잘 용해되고 그 구조의 제어 가능성으로 인해 유기 광전자 공학(organic optoelectronics)에서 많이 연구되고 있다.

[0003] 특히, 폴리 싸이오펜 유도체 중 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 물질은 유기 전계효과 트랜지스터(organic field effect transistor) 및 유기 광발전 전지(Organic Photovoltaic cells; OPVCs)에서 p-타입 활성층으로 많이 이용되고 있다. 이러한 P3HT 물질은 벌크 이종접합 유기 광발전 전지(BHJ OPVCs)에 사용되는 경우 광변환 효율(η)이 약 5 %까지 보고되고 있다.

[0004] 한편, 많은 연구들이 탠덤 구조(tandem structures) 및 하이브리드 구조(hybrid structures)를 형성하여 넓은 스펙트럼 대역에서 태양광의 흡수율을 증가시키기 위해 수행되어 왔다. 그러나, P3HT 물질과 같은 폴리 싸이오펜 유도체 물질이 태양 에너지를 효율적으로 흡수하기 위해서는 광학적 특성에 대한 연구가 필수적이며, 따라서 그 자체에 대한 개질을 통해 태양광 흡수율을 증가시키는 연구의 필요성이 대두된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 필요성에 의해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 유기 물질인 폴리 싸이오펜 유도체 물질을 열수 처리(hydrothermal treatment)함으로써 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자의 광학적 특성을 개질하고 개질된 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자를 광전자 소자에 활용하고자 하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기와 같은 본 발명의 목적은 폴리 싸이오펜(PTh; polythiophene) 유도체 물질이 유기 용매에 용해된 제1 분산 용액이 제조되는 단계(S10); 제1 분산 용액이 물에 분산되어 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자를 포함하는 제2 분산 용액이 제조되는 단계(S20); 및 제2 분산 용액이 밀폐 상태에서 60 °C ~ 150 °C의 온도로 가열되는 단계(S30);를 포함하는 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0007] 제1 분산 용액 제조단계(S10)에서, 폴리 싸이오펜 유도체 물질은 Poly(3-methylthiophene) (P3MT), Poly(3-butylthiophene) (P3BT), Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 및 Poly(3-octylthiophene) (P3OT) 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 유기 용매는 THF(tetrahydrofuran)일 수 있다.

[0008] 제2 분산 용액 제조단계(S20)는, 물이 교반기를 통해 회전되는 상태에서 제1 분산 용액이 분사됨으로써 제2 분산 용액이 제조되는 단계일 수 있다.

[0009] 제2 분산 용액의 가열단계(S30)는, 제2 분산 용액의 가열이 5 시간 이상 지속되는 단계일 수 있다.

[0010] 제2 분산 용액의 가열단계(S30) 이후에, 가열된 제2 분산 용액이 초음파 발생기에 의해 분산되는 단계(S40)를 더 포함할 수 있다.

[0011] 한편, 본 발명의 목적은 다른 카테고리로서, 열수 처리를 통한 광학적 특성 개질 방법에 의해 제조된 유기 나노 입자를 포함하는 광전자 소자를 제공함으로써 달성될 수 있다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명의 일 실시예에 의하면, 폴리 싸이오펜 유도체 물질을 열수 처리(hydrothermal treatment) 함으로써 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자의 광학적 특성이 개질될 수 있다.

[0013] 또한, 개질된 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자는 태양광 흡수율 등 광학적 특성이 개질될 수 있어 광전자 소자의 효율을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명인 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법의 일 실시예를 순차적으로 나타낸 순서도,

도 2는 pristine P3HT(도 2a)와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060 P3HT(도 2b), HT110 P3HT(도 2c), HT150 P3HT(도 2d) 나노 입자 각각에 대한 SEM 이미지 및 TEM 이미지(삽입도)를 나타낸 도면,

도 3은 pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT090, HT110, HT120, HT130, HT150 P3HT 나노 입자의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면,

도 4는 pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT090, HT110, HT120, HT130, HT150 P3HT 나노 입자에 대한 수용액 상태의 PL 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면,

도 5는 pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT110, HT150 P3HT 나노 입자 하나씩에 대한 건조 상태의 LCM PL 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면,

도 6은 bulk P3HT, pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT110, HT150 P3HT 나노 입자의 IR 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] <열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법>

[0016] 도 1은 본 발명인 열수 처리에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법의 일 실시예를 순차적으로 나타낸 순서도이다. 도 1을 참조하면, 우선, 폴리 싸이오펜(PTh; polythiophene) 유도체 물질이 유기 용매에 용해된 제 1 분산 용액이 제조된다(S10). 여기서, 폴리 싸이오펜 유도체 물질은 Poly(3-methylthiophene) (P3MT), Poly(3-butylthiophene) (P3BT), Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 및 Poly(3-octylthiophene) (P3OT) 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 유기 용매는 THF(tetrahydrofuran)일 수 있다.

[0017] 다음, 제1 분산 용액이 물에 분산되어 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자를 포함하는 제2 분산 용액이 제조된다(S20). 여기서, 물은 증류수일 수 있으며, 특히 S20 단계는 물이 교반기를 통해 회전되는 상태에서 제1 분산 용액이 분산됨으로써 제2 분산 용액이 제조되는 단계일 수 있다.

[0018] 마지막으로, 제2 분산 용액이 밀폐 상태에서 60 ℃ ~ 150 ℃의 온도로 가열됨으로써(S30) 열수 처리(hydrothermal treatment)에 의한 유기 나노 입자의 광학적 특성 개질 방법의 일 실시예가 수행될 수 있다. 아울러, 제2 분산 용액의 가열단계(S30) 이후에는, 가열된 제2 분산 용액이 초음파 발생기에 의해 분산되는 단계(S40)를 더 포함할 수도 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면 유기 나노 입자의 자외선 및 가시광선(UV/Vis; Ultraviolet and Visible) 흡수 스펙트럼 또는 광 발광(Photoluminescence; PL) 스펙트럼 등의 광학적 특성이 개질될 수 있어 광전자 소자의 효율성을 높일 수 있는 폴리 싸이오펜 유도체 나노 입자의 제작이 가능하다.

유기 나노 입자 제조예

[0020] 본 발명의 일 실시예에 사용되는 유기 나노 입자는 Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) 나노 입자로서 대부분의 유기물이 소수성을 가지고 있기 때문에 화학 물질들의 소수성과 친수성을 이용한 침전법을 통해 유기 나노 입자를 제작할 수 있다. P3HT (regioregularity=90~93%, 분자량 50,000, Sigma-Aldrich Corp.)를

tetrahydrofuran(THF)에 잘 분산시켜 밀도가 1 mg/ml가 되도록 용해시켜 제1 분산 용액을 제조한다. 그리고, 교반기를 이용하여 또 다른 비커에 증류수 20 ml를 빠르게 회전시킨 상태에서 P3HT/THF 용액인 제1 분산 용액을 마이크로피펫을 이용하여 200 μ l씩 5회 분사시켜 제2 분산 용액을 제조한다. THF 용액은 물에 잘 분산되므로, THF 용액 내의 P3HT는 증류수 내에서 나노입자의 형태로 응고 과정을 거치면서 증류수 내에서 고르게 분산이 될 수 있다. 분산된 용액의 색깔은 짙은 보라색이다.

[0022] 열수 처리 과정을 통한 유기 나노 입자의 개질 예

[0023] 본 발명의 일 실시예에 사용된 열수 처리 과정에는 Parr Instrument사의 4744 모델을 사용하였다. 증류수에 분산된 P3HT 나노 입자인 제2 분산 용액을 테플론(teflon) 비커 (전체 부피=45 ml)에 21 ml 부피로 채운다. P3HT 나노 입자가 포함된 테플론 비커는 오토클레이브(autoclave)에 장착된 후 잘 밀봉하여 오븐 내부에 위치시킨다. 오븐의 실내 온도는 60 $^{\circ}$ C에서 150 $^{\circ}$ C 사이에서 선택된 일정 온도로 약 10 시간 동안 열수 처리를 하였다. 열수 처리 완료된 P3HT 나노 입자는 증류수에 분산된 상태이며, 뭉쳐진 나노 입자의 분산도를 더욱 증가시키기 위해 초음파 발생기(ultra-high power sonicator (Ulsso Hi-tech Co., ULH 700s))로 60초 동안 분산시켰다.

[0024] 주사 및 투과 전자 현미경 관찰 결과

[0025] 본 발명의 일 실시예에서 개질된 P3HT 나노 입자는 열수 처리 온도(60, 90, 110, 120, 130, 150 $^{\circ}$ C)에 따라 구분하여, 각각 HT060, HT090, HT110, HT120, HT130, HT150 P3HT 나노 입자로 명명하였다. 그리고, 열수 처리를 하지 않는 P3HT 나노 입자는 pristine(프리스틴) P3HT 나노 입자로 명명하였다.

[0026] 도 2는 pristine P3HT(도 2a)와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060 P3HT(도 2b), HT110 P3HT(도 2c), HT150 P3HT(도 2d) 나노 입자 각각에 대한 SEM(Scanning electron microscope) 이미지 및 TEM(Transmission electron microscopy) 이미지(삽입도)를 나타낸 도면이다. 도 2에 도시된 각각의 이미지들은 열수 처리한 P3HT 나노 입자가 수용액 상태로 수득되므로 주사 및 투과 전자 현미경 관찰을 위해 유리 기판 및 그리드 위에 올려 수용액을 잘 건조하여 관찰한 결과이다.

[0027] 도 2에 도시된 바와 같이, Pristine P3HT 나노 입자 및 HT060 P3HT 나노 입자는 원형의 형태를 가지며 입자들이 서로 잘 분리되어 형태가 잘 보존되고 있다. 그에 반해 HT110, HT150 P3HT 나노 입자들은 서로 붙어 있으며, pristine과 HT060 P3HT 나노 입자보다 직경 크기가 증가된 상태이다. 이는 열수 처리가 pristine P3HT 나노 입자들의 뭉침 현상(aggregation)을 유도한 결과이며, 각 P3HT 나노 입자의 직경 크기는 아래의 표 1과 같다.

표 1

구분	P3HT 나노 입자의 직경 크기(nm)
pristine	77 $\pm$ 11
HT060	88 $\pm$ 11
HT110	184 $\pm$ 50
HT150	471 $\pm$ 107

[0029] 자외선 및 가시광선(UV/Vis) 영역 흡수 스펙트럼 측정 결과

[0030] 도 3은 pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT090, HT110, HT120, HT130, HT150 P3HT 나노 입자의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면이다. 여기서, pristine 및 열수 처리된 P3HT 나노 입자는 수용액 상태에서 UV/Vis 흡수 스펙트럼이 측정되었다. 도 3에 도시된 바와 같이, 열수 온도에 따라 전체적으로 UV/Vis 흡수 피크의 상대적인 크기가 순차적으로 변화함을 보여준다. 또한, Pristine 및 HT060 P3HT 나노 입자의 UV/Vis 흡수 스펙트럼은 거의 동일하며 510, 550, 600 nm 대의 P3HT 고유의 흡수 피크가 관찰됨을 알 수 있다.

[0031] 그리고, 도 3을 참조하면, P3HT 나노 입자의 UV/Vis 흡수 피크 중 510, 550 nm의 피크는 P3HT의 주사슬의 $\pi-\pi^*$ 전이로부터 나오는 것이며, 600 nm대의 흡수 피크는 P3HT 사슬과 사슬 사이의 상호작용(interaction)에 기인한다. 주된 흡수 피크는 510 nm대로 다른 P3HT 나노 입자의 UV/Vis 흡수 스펙트럼과 유사하다.

[0032] 특히, HT090 P3HT 나노 입자의 경우 550, 600 nm대의 흡수 세기가 510 nm 흡수 세기에 비해 상대적으로 증가하

였으며, HT110, HT120, HT130 P3HT 나노 입자의 경우는 550, 600 nm대의 흡수 피크의 상대적으로 크게 증가했음을 알 수 있다. 주된 흡수 스펙트럼 피크가 510 nm에서 550 nm대로 바뀌었다.

[0033] 또한, 열수 온도가 110 ℃에서 130 ℃로 증가함에 따라 510 nm대의 흡수 세기가 상대적으로 감소했으며, 600 nm대의 흡수 세기가 상대적으로 증가하는 경향을 보인다. HT150 P3HT 나노 입자의 UV/Vis 흡수 스펙트럼의 경우에는 주된 흡수 피크가 550 nm에서 600 nm대로 변화하였다.

[0034] 결론적으로 열수 온도를 90 ℃에서 150 ℃까지 증가시켰을 때 UV/Vis 흡수 스펙트럼의 주된 흡수 피크가 510 nm에서 550 nm, 600 nm로 전이하였다.

[0035] 이러한 UV/Vis 흡수 스펙트럼 내의 변화는 P3HT 나노 입자내의 P3HT 사슬들 사이의 상호작용에 기인하는 것으로서, 열수 온도가 증가함에 따라 P3HT 나노 입자는 높은 온도에서 외부 압력을 받아 온도와 압력 때문에 P3HT 나노 입자 내부의 P3HT 사슬들에 구조적인 변형이 일어나며, 이러한 구조적인 변형의 결과로서, P3HT 나노 입자 내부의 P3HT 고분자 주사슬 간의 상호작용의 세기가 증가한다. 따라서, P3HT 사슬간의 상호작용과 관련이 있는 UV/Vis 흡수 피크 (600 nm) 세기가 열수 온도에 따라 상대적으로 증가하게 되는 것이다.

[0036] 열수 온도에 따른 UV/Vis 흡수 스펙트럼에서 관찰된 P3HT 나노 입자의 또 다른 변화는 각 흡수 피크 위치의 적색 전이(red-shift) 현상이다. 이러한 UV/Vis 흡수 스펙트럼의 적색 전이는 P3HT 필름에 압력 증가에 기인한다. 열수 온도 증가에 따른 P3HT 나노 입자가 받는 압력이 증가하여 UV/Vis 흡수 스펙트럼의 적색 전이가 유도된 것이다.

[0037] 결국, UV/Vis 흡수 스펙트럼에서 열수 온도가 증가할수록 장파장(650 nm 이상) 영역대의 흡수가 상대적으로 증가되었다. 이는 열수 처리된 P3HT 나노 입자가 광전자 소자에서 활성층으로의 활용 가능성을 보여준다.

[0038] 일반적으로 P3HT 물질은 유기 태양전지 분야에서 p-타입 활성층으로 많이 이용되고 있다. P3HT는 450 nm에서 650 nm 파장 영역대의 태양광을 흡수하여 단일 셀로는 효율이 대략 5 %까지 보고되고 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따라 열수 처리된 P3HT 나노 입자는 P3HT 물질의 흡수 영역에 장파장 영역(650 nm 이상)까지 흡수를 할 수 있으므로 유기 태양전지 소자, 유기 발광 다이오드, 유기 박막 트랜지스터 등의 광전자 소자에 활용될 수 있다.

[0039] 광 발광(PL) 스펙트럼 측정 결과

[0040] 도 4는 pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT090, HT110, HT120, HT130, HT150 P3HT 나노 입자에 대한 수용액 상태의 PL 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면이다. UV/Vis 흡수 스펙트럼 측정 조건과 동일하게 P3HT 나노 입자를 수용액에 분산된 상태에서 PL 측정을 실시하였으며, 여기(excitation) 파장은 500 nm로 고정하여 측정하였고, 각 PL 스펙트럼은 주된 PL 피크의 세기로 기준을 맞추었다.

[0041] 도 4에 도시된 바와 같이, Pristine과 열수 처리된 P3HT 나노 입자의 PL 스펙트럼은 P3HT 필름의 PL 스펙트럼과 유사한 개형을 가지며, 650 nm의 주요한 PL 피크와 710 nm의 숄더 (shoulder) PL 피크로 구분되어진다. 열수 처리된 P3HT 나노 입자의 PL 스펙트럼에서 650 nm의 주된 PL 피크와 710 nm의 숄더 PL 피크의 상대적인 세기가 변화하였다(도 4의 삽입도 참조). 열수 처리 온도가 높아짐에 따라 710 nm의 숄더 PL 피크의 상대적인 세기가 110 ℃까지 증가하며, HT120/HT130/HT150 P3HT 나노 입자의 경우는 숄더 PL 피크의 상대적인 세기가 약간 감소하였다.

[0042] P3HT 나노 입자의 PL 스펙트럼에서 두 PL 피크는 P3HT 주사슬 겹침(stacking) 구조에서 alkyl side 체인 사이에 겹쳐짐(interdigitation)과 기울어짐(tilting) 정도에 따라 구분된다. 주된 PL 피크는 alkyl side 사슬이 서로 평행하게 잘 겹쳐져 있는 P3HT 주사슬 겹침 구조에서 나오며, 숄더 PL 피크는 alkyl side 사슬이 서로 기울어져 있는 P3HT 주사슬 겹침 구조에서 나온다. 그래서 열수 처리 온도가 증가함에 따라 PL 스펙트럼의 숄더 PL 피크의 상대적인 세기가 증가하는 것은 alkyl side 사슬이 서로 기울어져 있는 P3HT 주사슬 겹침 부분이 상대적으로 증가한다는 것을 의미한다. 열수 처리 온도가 증가함에 따라 높은 온도와 압력으로 인해, P3HT 주사슬들 사이의 상호작용이 강해져서 alkyl side 사슬이 기울어진 겹침 부분이 증가하는 것이다.

[0043] 레이저 공초점 현미경(Laser Confocal Microscope; LCM) PL 스펙트럼 측정 결과

[0044] 도 5는 pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT110, HT150 P3HT 나노 입자 하나씩에 대한 건조 상태의 LCM PL 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면이다. LCM PL은 발광 물질의 국소적인 영역에서의 발광 특성을 측정하는 것으로서 나노 시료의 발광 특성을 측정하기에 적합하다. LCM PL 측정에 사용된 레이저의 파장은 488 nm이며, 해상도는 대략 180 nm이다. 측정 샘플은 열수 처리된 P3HT 나노 입자 수용액을 얇은 유리 기판 위에 올린 후 수용액을 충분히 건조하여 고체 상태의 P3HT 나노 입자로 준비하였다.

[0045] 도 5에 도시된 각 P3HT 나노 입자의 LCM PL 스펙트럼은 도 4의 PL 스펙트럼과 유사하게 650, 710 nm에서 피크가 관찰되었다. Pristine의 LCM PL 스펙트럼과 비교하여, 열수 처리된 P3HT 나노 입자의 경우 710 nm의 LCM PL 피크의 세기가 650 nm의 피크에 비해 상대적으로 증가했으며, 이 증가폭은 도 4에서 관찰된 것보다 크다. 이러한 현상은 도 4의 PL 스펙트럼에 대한 분석 내용과 유사하게, P3HT 주사슬 간의 강한 상호작용으로 alkyl side 사슬이 기울어진 겹침(stack) 부분이 증가한 것이다. 그 증가폭이 큰 이유는 LCM PL은 수용액을 건조한 상태에서 측정해서 P3HT 나노 입자의 밀도가 더 증가하여 P3HT 주사슬 간의 상호작용 효과가 더 강하게 나타난 것이다.

[0046] **구조적 분석을 위해 적외선(IR) 스펙트럼 측정 결과**

[0047] 도 6은 bulk P3HT, pristine P3HT와 본 발명의 일 실시예에 따른 HT060, HT110, HT150 P3HT 나노 입자의 IR 스펙트럼 그래프를 나타낸 도면이다. IR 스펙트럼의 각 피크는 표 2와 같이 분석되었다

표 2

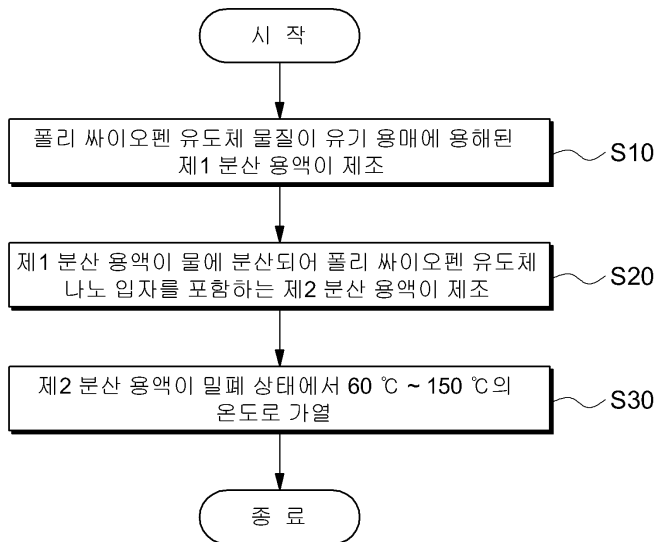
피크 위치 (cm ⁻¹)	IR 진동 모드
667	ring deformation
722	methyl rock mode of hexyl group
823	C _β -H bending
1057	C=S-O stretching
1377	methyl deformation
1460	symmetric ring stretching
1510,1560	asymmetric ring stretching
1633	C=C stretching
1712	C=O stretching

[0049] 전체적으로 pristine과 열수 처리된 P3HT 나노 입자의 IR 스펙트럼은 bulk P3HT 필름의 것과 유사하다. 이는 열수 처리 과정에도 불구하고 P3HT 나노 입자의 구조적인 변화가 크게 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 하지만, HT150 P3HT 나노 입자의 경우 667, 1560 cm⁻¹ 위치의 피크 세기가 다른 IR 피크 세기에 비해 증가하였다. 150 ℃로 열수 처리를 하였을 때 P3HT 링(ring)의 구조적인 변형(deformation)이 일어나며, 비대칭적(asymmetric) 링(ring) 진동 모드 세기가 강해졌다. 이는 열수 처리했을 때 P3HT 주사슬 간의 상호작용이 강해지면서 일어나는 현상이다. 즉, 서로 다른 P3HT 주사슬 내의 링 사이의 상호작용이 P3HT 링(ring)의 변형(deformation)과 비대칭적(asymmetric) 진동을 유도하는 것이다.

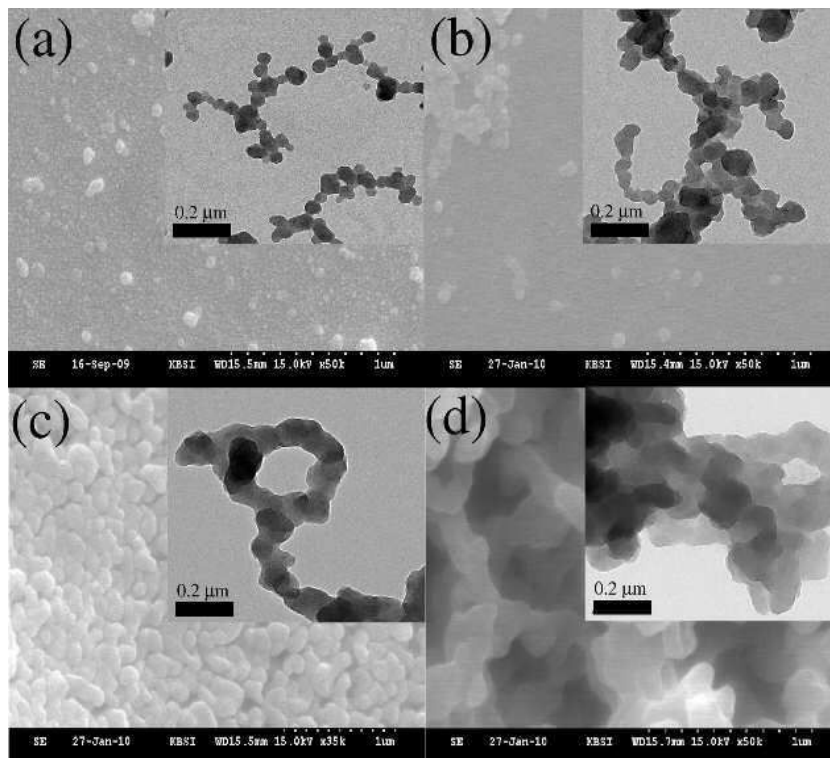
[0050] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

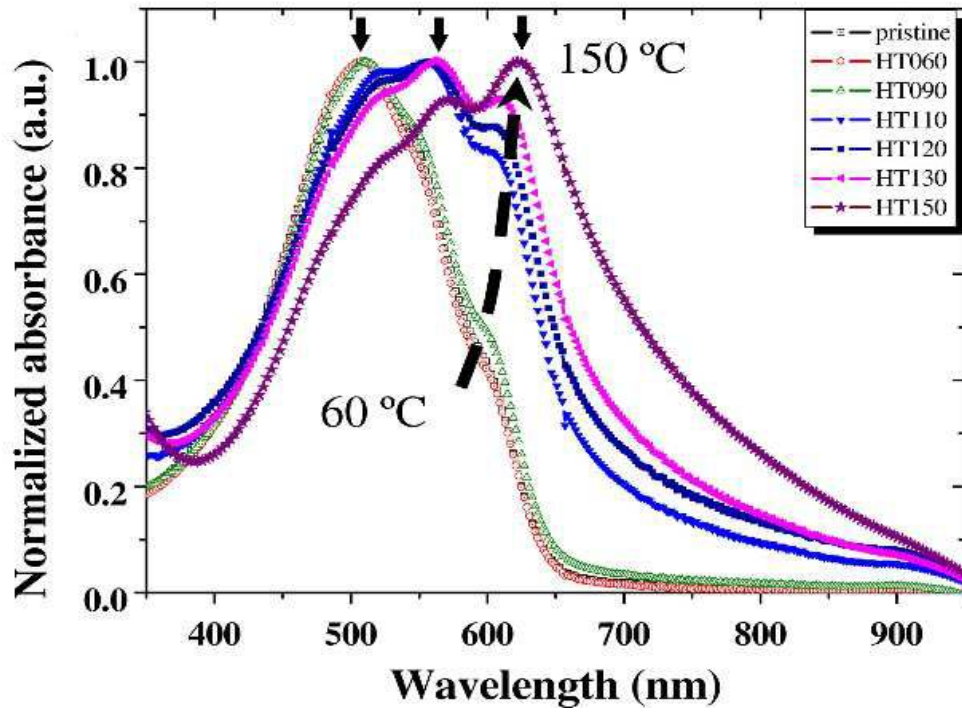
도면1



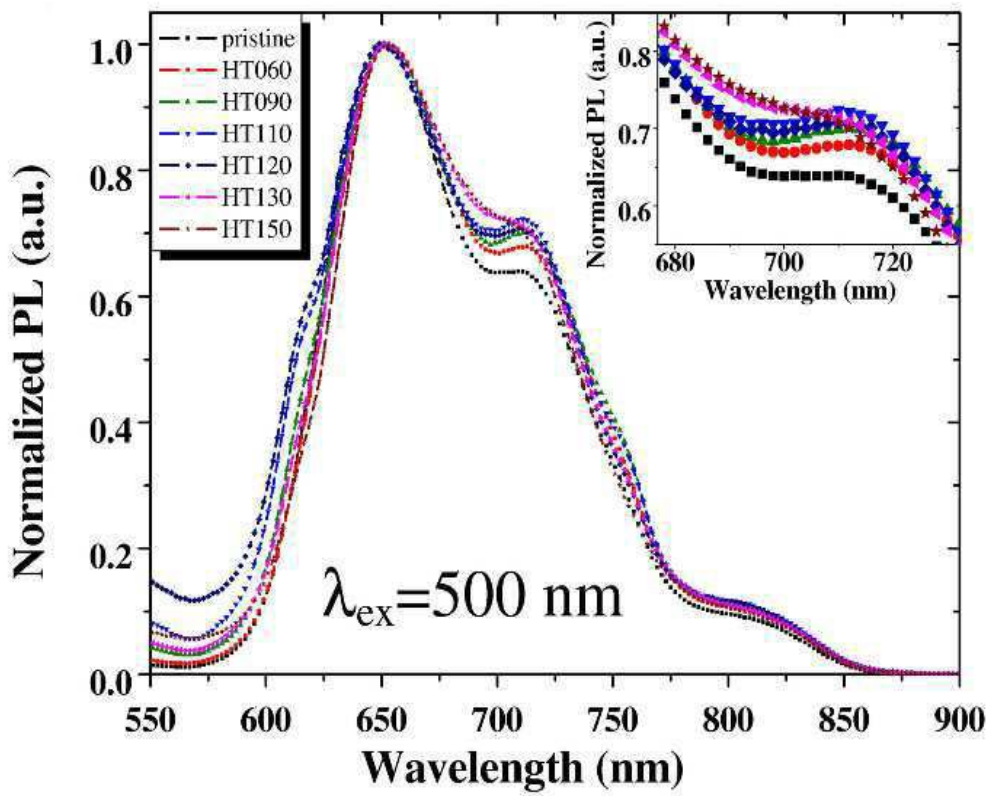
도면2



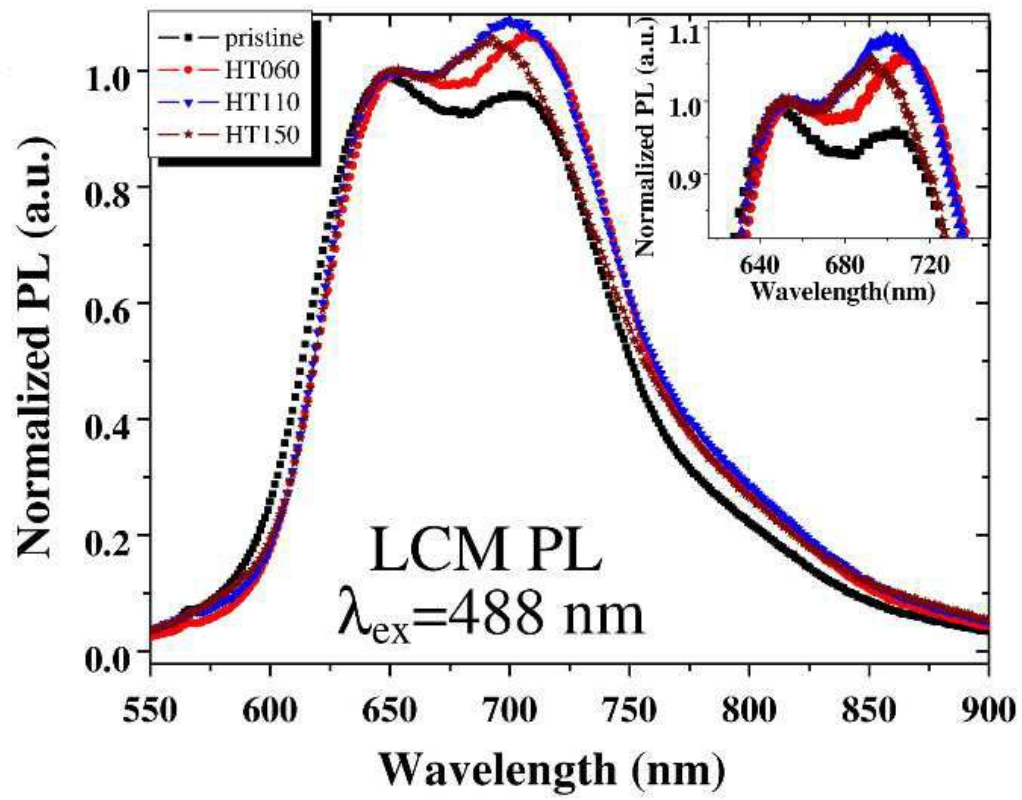
도면3



도면4



도면5



도면6

