(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0050028
(43) 공개일자 2024년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *C08L 79/02* (2006.01)
H10K 50/00 (2023.01) *H10K 99/00* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/152 (2023.02)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0129700
(22) 출원일자 2022년10월11일
심사청구일자 2022년10월11일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
대구대학교 산학협력단
경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201 (대구대학교)
(72) 발명자
이병훈
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 101동 1507호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
이성호
대구광역시 동구 이노밸리로29길 56, 208동 703호 (각산동, 대구혁신도시 서한 이다음)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

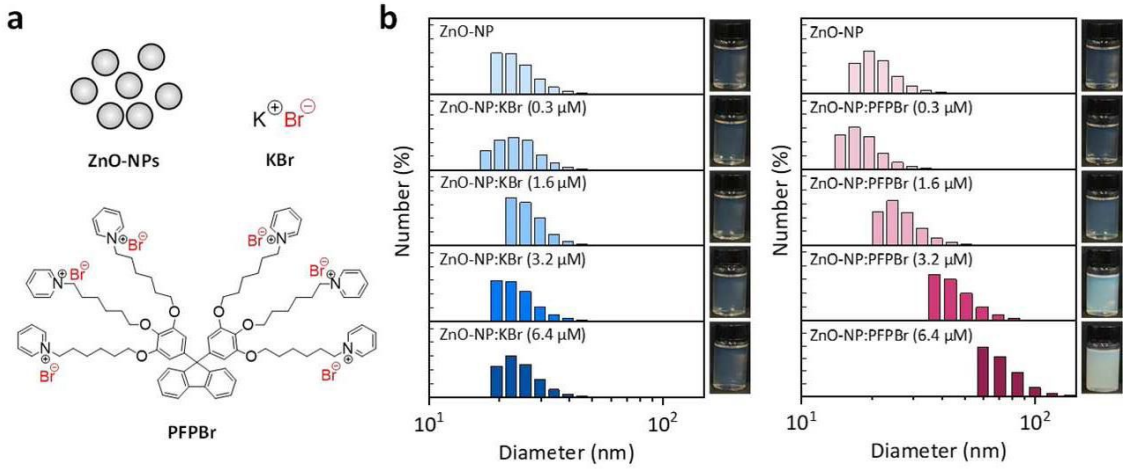
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **기계적 유연성이 향상된 산화아연 나노입자 박막**

(57) 요 약

본원은 본원은 기계적 유연성이 향상된 산화아연 나노입자 박막을 제공하고자 한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08L 101/005 (2013.01)
C08L 79/02 (2013.01)
H10K 50/15 (2023.02)
H10K 50/16 (2023.02)
H10K 50/18 (2023.02)
H10K 85/654 (2023.02)
C08K 2003/2296 (2013.01)
C08K 2201/011 (2013.01)
(72) 발명자
변희경
서울특별시 동작구 동작대로35가길 19, 1층 (사당동)
김보연
인천광역시 부평구 열우물로 90, 107동 3505 호 (십정동, 더샵부평센트럴시티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711153783
과제번호 2022R1A4A2000835
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 엑시톤 나노구조의 양자 물성 제어 연구실
기 여 율 1/10
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160847
과제번호 2019R1C1C1010426
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 배향된 고분자 반도체의 전하 이동 특성 연구
기 여 율 9/10
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

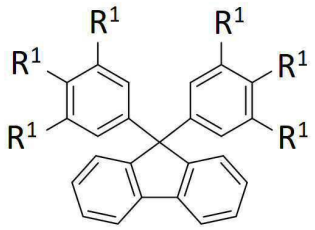
청구항 1

하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물, 하기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머, 또는 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물을 말단에 포함하는 덴드리머; 및

산화아연 나노입자

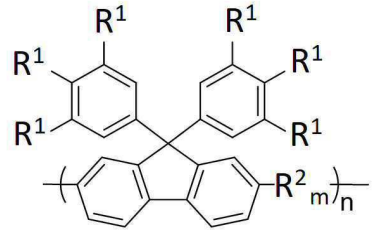
를 포함하는, 유연 막:

[화학식 Ⅰ]



;

[화학식 Ⅱ]



;

상기 화학식 Ⅰ 및 상기 화학식 Ⅱ에서,

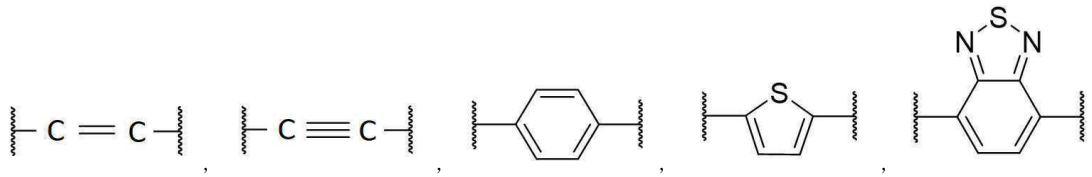
R^1은 수소 또는 $-O-R^a-R^b$이고,

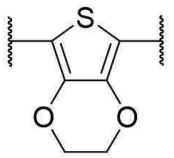
R^a는 C_{1-10}의 알킬렌기이고,

R^b는 할로겐화 암모늄염이며, 상기 암모늄염은 암모늄염($-NH_3^+$), 질소를 하나 이상 포함하는, C_{1-20}의 1차 알킬아민, 2차 알킬아민, 또는 3차 알킬아민, C_{3-10}의 헤테로시클로알킬기, 또는 C_{3-10}의 헤테로아릴기의 암모늄염이며,

상기 할로겐화 암모늄염에서 할로겐화 이온은 F^-, Cl^-, Br^-, 또는 I^-이고,

단, R^1이 모두 수소인 경우는 제외하며,

R^2는 , 또는



이고,

m은 0 또는 1이고, n은 1 내지 10의 정수이고,

파선은 연결 부분임.

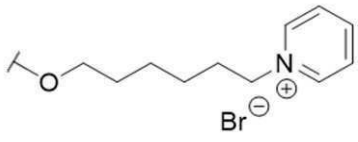
청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R^b의 암모늄염은 암모늄염($-NH_3^+$), 트리메틸암모늄염, 트리에틸암모늄염, 트리프로필암모늄염, 메틸암모늄염, 에틸암모늄염, 프로필암모늄염, 디메틸암모늄염, 에틸메틸암모늄염, 메틸프로필암모늄염, 디에틸암모늄염, 에틸프로필암모늄염, 디프로필암모늄염, 에틸디메틸암모늄염, 디메틸프로필암모늄염, 디에틸메틸암모늄염, 에틸메틸프로필암모늄염, 메틸디프로필암모늄염, 디에틸프로필암모늄염, 에틸디프로필암모늄염, 피리디늄염, 아지리디늄염, 아제티디늄염, 피롤리디늄염, 피페리디늄염, 아제파니움염, 아조케니움염, 및 이미다졸륨염에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유연 막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

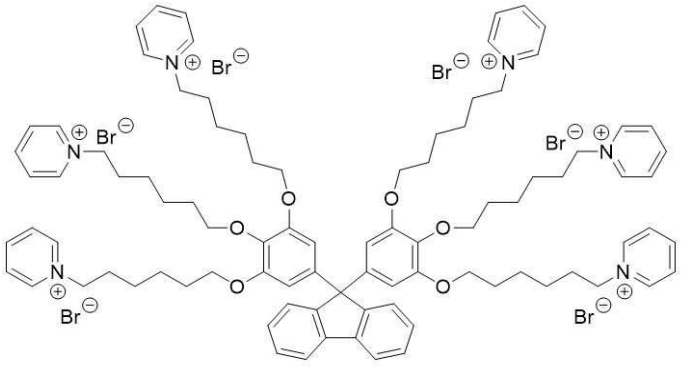
상기 R^1은  인 것인, 유연 막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I로서 표시되는 화합물은 하기 화학식 1로서 표시되는 다이페닐플루오렌 피리디늄 브로마이드인 것인, 유연 막:

[화학식 1]



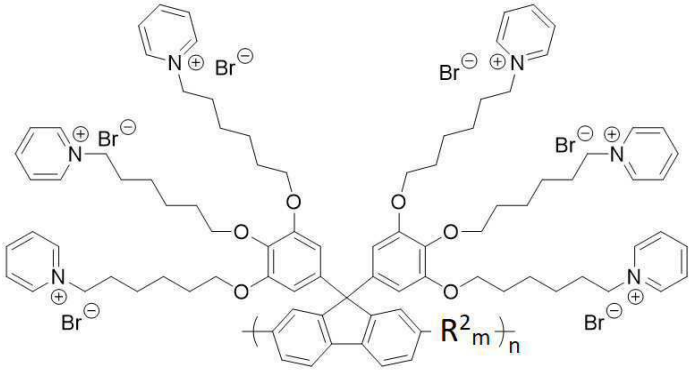
.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

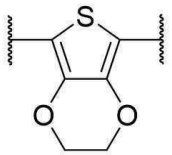
상기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머는 하기 화학식 2로서 표시되는 것인, 유연 막:

[화학식 2]



;

상기 화학식 2에서,

R^2는 , 또는 이고,

m은 0 또는 1이고, n은 1 내지 10의 정수이고,

파선은 연결 부분임.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 덴드리머는 폴리에틸렌이민 (PEI), 폴리프로필렌이민 (PPI), 또는 폴리아미도아민 (PAMAM)의 덴드리머인 것인, 유연 막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 R^b의 할로겐화 이온과 상기 산화아연 나노입자의 Zn^{2+}이 배위결합하여 상기 산화아연 나노입자가 응집되는 것인, 유연 막.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 산화아연 나노입자의 직경은 1 nm 내지 100 nm인 것인, 유연 막.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 유연 막의 두께는 1 nm 내지 1 μm인 것인, 유연 막.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 유연 막은 100 nm 이하의 두께 범위에서, 굽힘 반경 2.5 mm에서 300 회 이상 굽혀도 균열이 발생하지 않는 것인, 유연 막.

청구항 11

제 1 항에 따른 유연 막을 전하 이동층으로서 포함하는, 유연 전자 소자.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 유연 전자 소자는 유연 유기발광다이오드, 유연 태양전지, 유연 광센서, 페로브스카이트 발광다이오드, 유연 트랜지스터, 및 유연 화학센서에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유연 막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 기계적 유연성이 향상된 산화아연 나노입자 박막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 용액 기반 제조 공정을 사용하여 다양한 유연 기판에 박막 소자를 제작할 수 있는 것은 유연 전자 장치(electronics)에 대한 관심을 불러일으킨다. 플라스틱 기판에 다층 전자 박막을 통합하면 가볍고 저렴하며 유연한, 유기 발광 다이오드 (organic light-emitting diode; OLED), 태양광 소자 (photovoltaic; OPV) 및 광센서(photodetector; OPD)와 같은 광전자 소자를 개발할 수 있다. 각 구성 요소는 효율적이고 기계적으로 견고한 광전자 소자를 개발하기 위하여 다양한 기계적 응력 하에서 전기 전도성이 있고 견고한 전자 재료로 구성되어야 한다. 금속성 및 반도체성 고분자는 유연한 전극 및 광활성 재료의 우수한 후보이다. 그러나, 주변 공기에서의 보통의 안정성 및 금속 전극과의 열악한 전기 접촉으로 인하여 소자 성능이 저하될 수 있다. 고성능 고분자 기반 전자 장치를 개발하려면 전기 전도성이 있고 공기에 안정적인 계면층이 필요하다.

[0003] 고분자 기반 광전자 소자의 계면층 재료로서 산화아연(ZnO) 및 산화니켈과 같은 금속 산화물 나노입자(metal oxide nanoparticle; MONP)가 집중적으로 연구되어 왔다. 이는, 금속 산화물 나노입자는 높은 결정성으로 인하여 고온 열처리 공정 없이 간단한 용액 공정으로 전기 전도성 박막을 쉽게 형성할 수 있기 때문이다. 이러한 저온 공정은 고온에서 열화될 수 있는 하부 고분자 반도체 박막에 통합하는 데 유리하다. 또한, 금속 산화물 나노입자 박막은, 각각 효과적인 전하 수송 및 높은 투과도를 가능하게 하는 높은 전하 캐리어 이동도 및 넓은 밴드 갭을 나타내어, OPV 및 OPD와 같은 유기 광전자 소자의 고성능을 초래한다. 금속 산화물 나노입자 박막은 고분자 기반 광활성층 위에서 캡슐화층 역할을 하여 OPV 및 OPD의 공기 안정성을 향상시킨다. 그러나, 금속 산화물 나노입자는 나노입자 간의 약한 상호 작용으로 인해 부서지기 쉬우므로, 상기 설명한 이점에도 불구하고 유연 광전자 소자에 거의 사용되지 않았다.

[0004] 높은 전자 이동도(> 0.002 cm^2/Vs), 넓은 밴드 갭(> 3.3 eV) 및 작은 직경(< 100 nm)으로 인하여 ZnO 나노 입자(ZnO NP)는 유기 광전자 소자에서 전자 수송층(electron transport layer; ETL)으로서 가장 많이 연구된 재료 중 하나이다. 상기 특성은 고성능 및 공기 안정한 OPV 및 OPD로 이어졌으나, 유연 전자 소자에는 거의 사용되지 않았다. 팬(Fan) 연구진은 ZnO-NP: 폴리스티렌 복합 박막의 향상된 유연성을 보고하였으나 (P. Fan, D. Zhang, Y. Wu, J. Yu,T.P. Russell, "Polymer-modified ZnO nanoparticles as electron transport layer for polymer-based solar cells" Adv. Funct. Mater. 30 (2020), 2002932), 전기 절연 고분자의 사용은 ZnO-NP 기반 ETL의 전기적 특성을 감소시키고 상 분리를 초래할 수 있다. 또한, o-자일렌과 같은 일반적인 유기 용매에 대한 폴리스티렌의 용해도는 알코올 기반 ZnO-NP 용액의 적용을 방해한다. 따라서, 기계적으로 유연한 ZnO-NP 박막에 대한 최적의 첨가제는 1) 작은 크기 (상 분리를 피하기 위해), 2) π-공액 백본(더 나은 전하 수송을 위해), 및 3) 극성 용매에서 높은 용해도(ZnO-NP 알코올 용액에서 더 나은 혼화성을 위해)를 가져야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

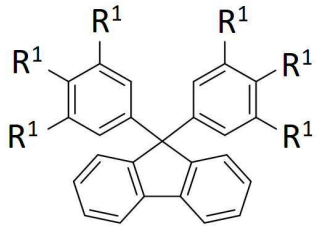
[0005] 본원은 기계적 유연성이 향상된 산화아연 나노입자 박막을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

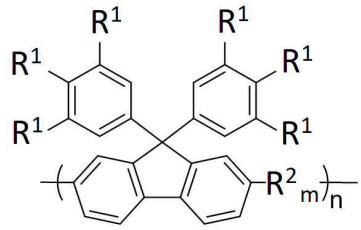
[0007] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물, 하기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머, 또는 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물을 말단에 포함하는 덴드리머; 및 산화아연 나노입자를 포함하는, 유연 막을 제공한다:

[0008] [화학식 Ⅰ]



[0009] ;

[0010] [화학식 Ⅱ]



[0011] ;

[0012] 상기 화학식 Ⅰ 및 상기 화학식 Ⅱ에서,

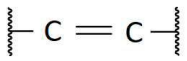
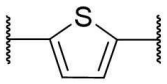
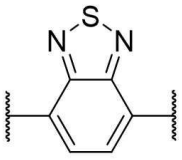
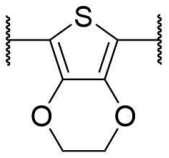
[0013] R^1은 수소 또는 -O-R^a-R^b이고,

[0014] R^a는 C_{1-10}의 알킬렌기이고,

[0015] R^b는 할로겐화 암모늄염이며, 상기 암모늄염은 암모늄염(-NH_3^+), 질소를 하나 이상 포함하는, C_{1-20}의 1차 알킬아민, 2차 알킬아민, 또는 3차 알킬아민, C_{3-10}의 헤테로시클로알킬기, 또는 C_{3-10}의 헤테로아릴기의 암모늄염이며,

상기 할로겐화 암모늄염에서 할로겐화 이온은 F^-, Cl^-, Br^-, 또는 I^-이고,

[0016] 단, R^1이 모두 수소인 경우는 제외하며,

[0017] R^2는 , , , , , 또는  이고,

[0018] m은 0 또는 1이고, n은 1 내지 10의 정수이고,

[0019] 파선은 연결 부분임.

[0020] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 유연 막을 전하 이동층으로서 포함하는, 유연 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본원의 구현예들에 따른 유연 막은, 다중이온 공액 전해질(multicharged conjugated electrolyte; MCCE) 및 산화아연 나노입자를 포함하는 것으로서, 다중이온 공액 전해질 및 산화아연 나노입자 사이의 강한 이온 상호작용으로 인하여 산화아연 나노입자가 응집체를 형성할 수 있으며, 이에 막의 기계적 유연성이 향상되는 특징이 있다.

[0022] 본원의 구현예들에 따른 유연 막은, 폴리스티렌 등의 전기 절연 고분자를 포함하는 것이 아닌, 박막의 전기적 특성에 영향을 끼치지 않는 다중이온 공액 전해질을 포함하는 것으로서, 유연 전자 소자의 전하 이동층으로서 사용될 때 소자의 전기적 특성을 저하시키지 않는 특징이 있다.

[0023] 본원의 구현예들에 따른 유연 막은, 향상된 유연성으로 인하여 약 500 nm 이하의 두께 범위에서, 굽힘 반경 (r) 약 1.5 mm에서 인장 굽힘을 수 회 반복하여도 균열이 발생하지 않는 특징이 있다. 본원의 구현예들에 따른 유연 막은, 향상된 유연성으로 인하여 약 100 nm 이하의 두께 범위에서, 굽힘 반경 (r) 약 2.5 mm으로 인장 굽힘을 수 회 또는 수백 회 반복하여도 균열이 발생하지 않는 특징이 있다. 본원의 구현예들에 따른 유연 막은, 향상된 유연성으로 인하여 약 100 nm 이하의 두께 범위에서, 굽힘 반경 (r) 약 2.5 mm으로 인장 굽힘을 약 300 회 또는 약 250 회 반복하여도 균열이 발생하지 않는 특징이 있다.

[0024] 본원의 구현예들에 따른 유연 전자 소자는, 전하 이동층으로서 본원의 유연 막을 포함함으로써 굽힘 반경 (r) 약 2.5 mm으로 인장 굽힘을 수 회 또는 수백 회 반복하여도 원래의 전기적 특성이 유지되는 특징이 있다.

[0025] 본원의 구현예들에 따른 유연 막은, 전자 소자의 전기적 특성을 저하시키지 않는 간단한 용액 공정을 통하여 제조될 수 있는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다이페닐플루오렌 피리디늄 브로마이드 (diphenylfluorene pyridinium bromide; PFPBr)의 합성 경로를 나타내는 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 화합물 2의 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 화합물 3의 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, PFPBr의 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 산화아연 나노입자(ZnO nanoparticle; ZnO-NP)의 개략도와 KBr 및 PFPBr의 화학 구조 (a), 및 ZnO-NP에 대하여 다양한 양의 KBr 및 PFPBr을 포함하는 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-

NP:PFPBr 용액에 대한 동적 광 산란 (dynamic light scattering; DLS) 분석 결과 및 해당 용액 이미지 (괄호 안의 숫자는 Br^-의 몰 농도 (즉, [Br^-])를 나타냄.) (b)를 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 2-메톡시에탄올에 용해된 다양한 농도의 PFPBr 용액의 사진이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 양의 KBr 및 PFPBr를 포함하는 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 박막의 Br 3d 코어-레벨 XPS 스펙트럼 (괄호 안의 숫자는 Br^-의 몰 농도를 나타냄)과 다양한 몰 농도의 KBr 및 PFPBr에서 ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 복합체의 구성을 나타내는 개략도 (a), KBr 및 PFPBr의 몰 농도의 함수로서 자유 Br의 피크 면적에 대한 Zn-Br 서브피크의 면적 (A_{Zn-Br}/A_{freeBr}) (b), 및 ZnO-NP/PFPBr 계면에서 Zn^{2+}-Br^--N^+ 이온 결합을 갖는 ZnO-NP:PFPBr 복합체의 개략도 (c)를 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, ZnO-NP (a), ZnO-NP:KBr([Br^-] = 1.6 μM) (b), 및 ZnO-NP:PFPBr([Br^-] = 1.6 μM) (c)의 후막(thick film)의 굽힘 반경 (r) = 1.5 mm에서 5 회 굽힘 후 광학 현미경 이미지를 나타낸 것이다 (스케일 바: 20μm, 화살표는 굽힘 방향을 나타냄).

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, ZnO-NP (a, d, g), ZnO-NP:KBr ([Br^-] = 1.6 μM) (b, e, h), 및 ZnO-NP:PFPBr ([Br^-] = 1.6 μM) (c, f, i)의 후막의 r = 1.5 mm에서 5 회 굽힘 후 주사전자현미경 (scanning electron microscope; SEM)이미지 (여기서 이미지는 다양한 배율로 수득됨 (각각, $5X10^3$, $1X10^5$, 및 $5X10^4$); 및 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr, 및 ZnO-NP:PFPBr 후막의 서로 다른 표면 형태를 나타내는 개략도 (j)를 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, ZnO-NP (a, d), ZnO-NP:KBr ([Br^-] = 1.6 μM) (b, e), 및 ZnO-NP:PFPBr([Br^-] = 1.6 μM) (c, f)의 후막의 r = 1.5 mm에서 5회 굽힘 후 원자힘 현미경 (atomic force microscopy; AFM) 이미지 이다 (눈금 막대: 2 μm (상단), 0.5 μm (하단)).

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, ZnO-NP (a, d, g), ZnO-NP:KBr ([Br^-] = 4.0 μM) (b, e, h), 및 ZnO-NP:PFPBr ([Br^-] = 4.0 μM) (c, f, i)의 박막 (thin film)의 r = 1.5 mm에서 굽힘 후(a 내지 f) 및 전(g 내지 i)의 SEM 이미지이다 (여기서, 다양한 배율(각각, $3X10^4$, $1X10^5$, 및 $2X10^5$)에서 이미지를 수득함, 삽입 이미지는 스핀 캐스팅 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 박막에 해당하는 개략도를 나타내며, 여기서 회색 원은 ZnO-NP를 나타냄.).

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 유연 유기 광센서 (organic photodetector; OPD)의 소자 구조 (a) 와 에너지 레벨 다이어그램 (b); 인장 응력을 가하지 않은 유연 OPD (좌측) 및 r = 2.5 mm로 인장 응력을 가한 유연 OPD (우측)의 사진 (스케일바: 1 cm) (c); ZnO-NP, ZnO-NP:KBr ([Br^-] = 0.6 μM), 및 ZnO-NP:PFPBr ([Br^-] = 0.6 μM) 박막을 ETL/HBL로 사용하여 제작된 유연 OPD의 반응도 (responsivity; R) (d) 및 검출능 (detectivity; D^*) (e) (r = 2.5 mm에서 250 회 반복 인장 굽힘 전 (좌측) 및 후(우측)); r = 2.5 mm에서 250 회 굽힘 후 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr의 ETL/HBL로 제작된 유연 OPD의 전면 광학 현미경 이미지 (화살표는 인장 굽힘 방향을 나타냄, 스케일 바: 100 μm) (f); 및 ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr ETL/HBL를 포함하는 유연 OPD의 인장 굽힘 후 개략도 (좌측: 측면도, 우측: 평면도) (g)를 나타낸 것이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 박막을 ETL/HBL로 사용하여 제작된 유연 OPD의 외부양자효율(EQE) 측정 결과로서, r = 2.5 mm에서 250 회 굽힘 전 (a); 및 후 (b)의 측정 결과를 나타낸 것이다 (빨간색 화살표는 반복 굽힘 후 소자 고장으로 인하여 감소된 파라미터를 나타냄.).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를

붙였다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0031] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0032] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

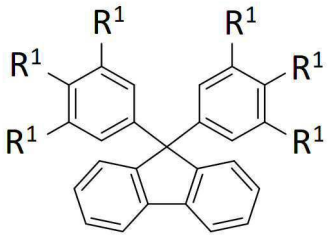
[0034] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(^{n}Pr), iso-프로필기(^{i}Pr), n-부틸기(^{n}Bu), iso-부틸기(^{i}Bu), tert-부틸기(tert-Bu, ^{t}Bu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(^{n}Pe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^{t}Pe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸펜틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

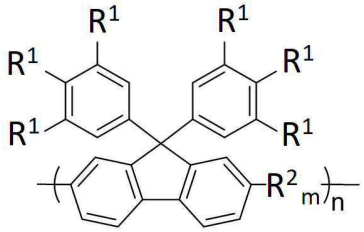
[0039] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물, 하기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머, 또는 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물을 말단에 포함하는 덴드리머; 및 산화아연 나노입자를 포함하는, 유연 막을 제공한다:

[0040] [화학식 Ⅰ]



[0041] ;

[0042] [화학식 Ⅱ]

[0043]  ;

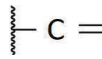
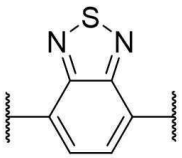
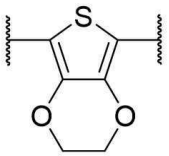
[0044] 상기 화학식 Ⅰ 및 상기 화학식 Ⅱ에서,

[0045] R^1은 수소 또는 -O-R^a-R^b이고,

[0046] R^a는 C_{1-10}의 알킬렌기이고,

[0047] R^b는 할로겐화 암모늄염이며, 상기 암모늄염은 암모늄염(-NH_3^+), 질소를 하나 이상 포함하는, C_{1-20}의 1차 알킬아민, 2차 알킬아민, 또는 3차 알킬아민, C_{3-10}의 헤테로시클로알킬기, 또는 C_{3-10}의 헤테로아릴기의 암모늄염이며, 상기 할로겐화 암모늄염에서 할로겐화 이온은 F^-, Cl^-, Br^-, 또는 I^-이고,

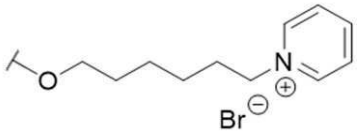
[0048] 단, R^1이 모두 수소인 경우는 제외하며,

[0049] R^2는 , , , , , 또는 이고,

[0050] m은 0 또는 1이고, n은 1 내지 10의 정수이고,

[0051] 파선은 연결 부분임.

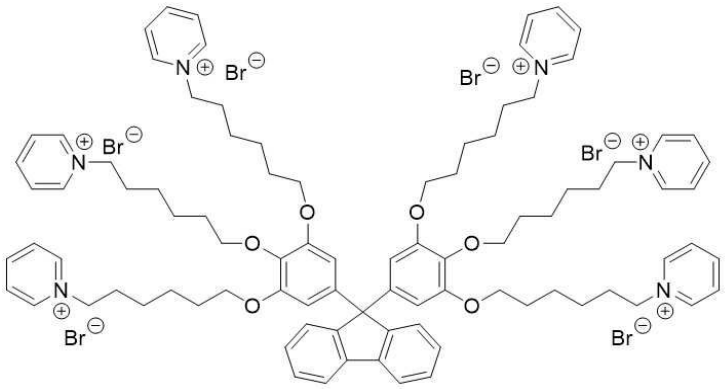
[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R^b의 암모늄염은 암모늄염(-NH_3^+), 트리메틸암모늄염, 트리에틸암모늄염, 트리프로필암모늄염, 메틸암모늄염, 에틸암모늄염, 프로필암모늄염, 디메틸암모늄염, 에틸메틸암모늄염, 메틸프로필암모늄염, 디에틸암모늄염, 에틸프로필암모늄염, 디프로필암모늄염, 에틸디메틸암모늄염, 디메틸프로필암모늄염, 디에틸메틸암모늄염, 에틸메틸프로필암모늄염, 메틸디프로필암모늄염, 디에틸프로필암모늄염, 에틸디프로필암모늄염, 피리디늄염, 아지리디늄염, 아제티디늄염, 피롤리디늄염, 피페리디늄염, 아제파니움염, 아조케니움염, 및 이미다졸륨염에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 할로겐화 암모늄염의 할로겐화 이온은 플루오르화이온, 염화이온, 브롬화이온, 또는 요오드화이온일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R^1은  일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물은 하기 화학식 1로서 표시되는 다이페닐플루오렌 피리디늄 브로마이드 (diphenylfluorene pyridinium bromide; PFPBr)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을

수 있다:

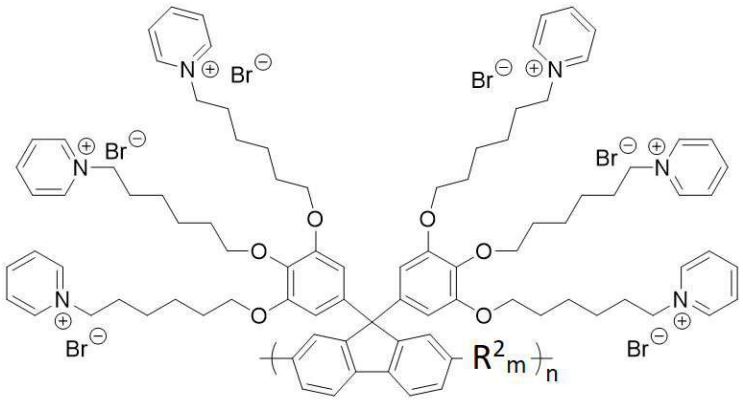
[0055] [화학식 1]



[0056] .

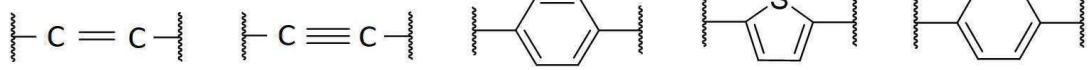
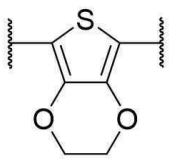
[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머는 하기 화학식 2로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0058] [화학식 2]



[0059] ;

[0060] 상기 화학식 2에서,

[0061] R^2는 , 또는 이고,

[0062] m은 0 또는 1이고, n은 1 내지 10의 정수이고,

[0063] 파선은 연결 부분임.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물; 상기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머; 및 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물을 말단에 포함하는 덴드리머는, 말단에 다중의 이온성 작용기를 포함하는 다중이온 공액 전해질(multicharged conjugated electrolyte; MCCE)일 수 있다. 본원의 유연 막은 상기 산화아연 나노입자 및 상기 다중이온 공액 전해질을 포함하는 것으로서, 다중이온 공액 전해질의 다중의 이온성 작용기와 산화아연 나노입자 사이의 강한 이온 상호작용 (다가 상호작용(multivalent interaction))으로 인하여 산

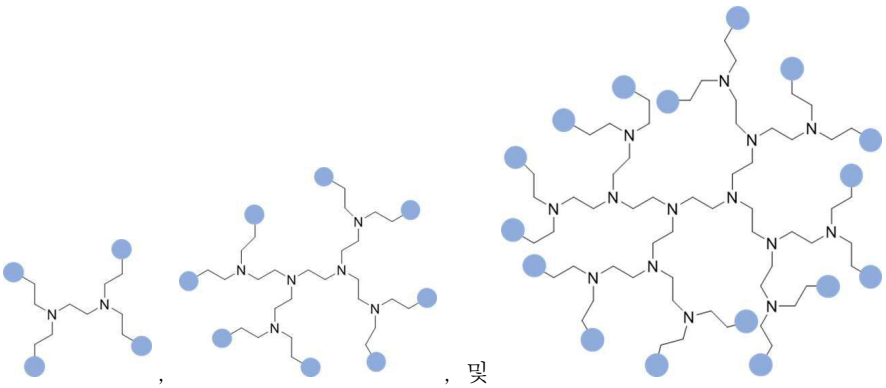
화아연 나노입자가 응집체를 형성할 수 있으며, 이에 막의 기계적 유연성이 향상되는 특징이 있다. 따라서, 기본적인 상기 화학식 Ⅰ의 구조에 포함되는 다중의 이온성 작용기가 본 발명의 효과를 도출할 수 있는 주요 구조이며, 기본 골격은 단일 화합물로서 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 다중이온 공액 전해질뿐만 아니라, 이러한 구조가 확장된 상기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머, 및 말단에 상기 화학식 Ⅰ의 구조를 다수 포함하는 덴드리머까지 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 다중이온 공액 전해질과 동일하거나, 유사 또는 향상된 수준의 효과를 보유할 수 있을 것을 예상할 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물; 상기 화학식 Ⅱ로서 표시되는 올리고머; 및 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 화합물을 말단에 포함하는 덴드리머에서, 상기 다중의 이온성 작용기는 상기 R^b를 의미할 수 있다.

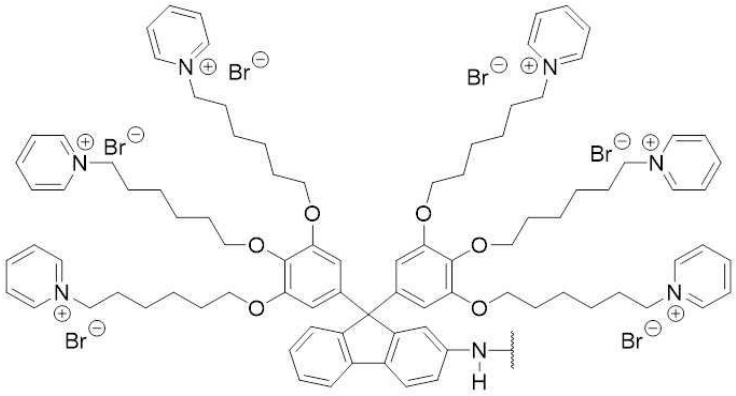
[0066] 통상적으로, 덴드리머는 중심에서부터 나뭇가지 모양의 일정한 단위구조가 반복적으로 뻗어 나오는 고분자 물질 혹은 거대분자를 의미하며, 중심부(central core), 내부 브랜치 유닛(interio branching unit), 및 외부 표면 작용기(exterior surface functional group)로 구성되어 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 덴드리머는 외부 표면 작용기로서 다중의 이온성 작용기를 포함하는 화합물을 결합할 수 있는, 통상적인 덴드리머 구조의 고분자라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 덴드리머는 폴리에틸렌이민 (PEI), 폴리프로필렌이민 (PPI), 또는 폴리아미도아민 (PAMAM)의 덴드리머일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 덴드리머는 1 세대 내지 5 세대의 덴드리머일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 덴드리머는 내부 브랜치 유닛 및 외부 표면 작용기 사이의 연결을 도와주는 링커(linker) 화합물을 추가 포함할 수 있으며, 상기 덴드리머의 종류에 따라 상기 링커 화합물의 종류는 달라질 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리에틸렌이민의 덴드리머는, 비제한적 예로서, 하기의 구조로 표시되는 1 세대 내지 3 세대의 폴리에틸렌이민의 덴드리머일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0069] 
,
, 및
.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리에틸렌이민의 덴드리머 구조에서 
는, 외부 표면 작용기를 의미할 수 있으며, 상기 외부 표면 작용기가 상기 화학식 1로서 표시되는 다이페닐플루오렌 피리디늄 브로마이드(PFPBr)인 경우, 하기의 구조와 같이 플루오렌기의 2 번 탄소에 덴드리머 골격이 결합되는 것일 수 있으며, 아민 등의 링커(linker) 화합물을 추가 포함할 수 있다:

[0071] 
.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R^b의 할로겐화 이온(X^-)(즉, 상기 다중이온 공액 전해질의 할로겐화 이온)과 상기 산화아연 나노입자의 Zn^{2+}이 배위결합하여 상기 산화아연 나노입자가 응집되는 것일 수 있다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화아연 나노입자가 응집되는 과정을 보다 상세히 설명한다: 상기 다중이온 공액 전해질 및 상기 산화아연 나노입자를 용매 내에서 혼합하면, 상기 다중이온 공액 전해질의 할로겐화 이온(X^-)이 상기 산화아연 나노입자의 표면에서 아연 양이온(Zn^{2+})을 조정할 수 있으며, 상기 산화아연 나노입자 사이의 계면에서 Zn^{2+}-X^--N^+ 결합을 통한 이온 상호작용에 의하여 응집된 할로겐화물 킬레이트화된 산화아연 나노입자가 생성될 수 있다. 이후, 상기 다중이온 공액 전해질 및 상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을, 용액 공정을 통하여 막으로 제조함으로써 본원의 유연 막을 수득할 수 있다.

[0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 2-메톡시에탄올, 또는 이소프로필알코올의 알코올 용액일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용액 공정은 전자 소자의 막을 제작하는데 통상적으로 사용되는 용액 공정일 수 있으며, 비제한적 예로서, 스핀 캐스팅 (spin casting)법, 스프레이(spray)법, 또는 잉크젯(inkjet)법일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화아연 나노입자의 직경은 약 1 nm 내지 약 100 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연 막의 두께는 약 1 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연 막의 두께는 적용되는 유연 전자 소자의 특성에 따라 적절히 조절될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 유연 전자 소자에 적용되기 위한 상기 유연 막의 두께는 바람직하게는 약 10 nm 내지 약 100 nm일 수 있고, 더 바람직하게는 약 40 nm 내지 약 80 nm일 수 있다.

[0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연 막은 약 100 nm 이하의 두께 범위에서, 굽힘 반경 약 2.5 mm에서 약 300 회 이상 또는 약 250 회 이상 굽혀도 균열이 발생하지 않는 것일 수 있다.

[0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연 막은, 폴리스티렌 등의 전기 절연 고분자를 포함하는 것이 아닌, 박막의 전기적 특성에 영향을 끼치지 않는 다중이온 공액 전해질을 단분자로서 포함하는 것으로서, 유연 전자 소자의 전하 이동층으로서 사용될 때 소자의 전기적 특성을 저하시키지 않는 특징이 있다.

[0081] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 유연 막을 전하 이동층으로서 포함하는, 유연 전자소자를 제공한다.

[0082] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0083] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연 전자 소자는 유연 유기발광다이오드, 유연 태양전지, 유연 광센서, 페로브스카이트 발광다이오드, 유연 트랜지스터, 및 유연 화학센서에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0084] 본원의 일 구현예에 있어서, 유연 전자 소자는, 전하 이동층으로서 본원의 유연 막을 포함함으로써 굽힘 반경(r) 약 2.5 mm으로 인장 굽힘을 수 회 또는 수백 회 반복하여도 원래의 전기적 특성이 유지될 수 있다.

[0086] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] **[실시예]**

[0089] **1. PFPBr의 합성 및 특성평가**

[0090] **재료**

[0091] 합성에 사용된 모든 화학 물질은 시약 등급이며 추가 정제 없이 사용하였다. 피리딘(pyridine)은 각각 시그마

알드리치 (Sigma Aldrich) 및 준세이 화학 (Junsei Chemical Company)에서 구입하였다. 1,6-디브로모헥산(1,6-dibromohexane)은 도쿄 화성 공업 (Tokyo Chemical Industry Company)에서 구입하였다. 메르캅토프로피온산(mercaptopropionic acid)과 아세토니트릴(acetonitrile)은 알파에이사 (Alfa Aesar)에서 구입하였다. 피리딘은 피로갈롤(pyrogallol)이고, N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide), 탄산칼륨, 및 황산은 대정에서 구입하였다. 실리카겔(머크, 230 메쉬 내지 400 메쉬)은 모든 중간물 및 목표 분자의 크로마토그래피 정제에 사용되었다. 다른 모든 화학 물질 및 용매는 시그마 알드리치, 피셔 사이언티픽 (Fisher Scientific), 또는 아크로스 화학 (Acros Chemical Company)에서 구입하였다.

[0093] **합성 및 특성 평가**

[0094] 도 1은 PFPBr의 합성 경로를 나타낸다. 피로카테콜이 부착된 플루오렌 (pyrocatechol appended-fluorene)(도 1의 화합물 2)는 참고문헌 B.H. Lee, I.H. Jung, H.Y. Woo, H.K. Shim, G. Kim, and K. Lee, "Multi-Charged Conjugated Polyelectrolytes as a Versatile Work Function Modifier for Organic Electronic Devices", Adv. Funct. Mater. 24 (2014), 1100-1108.에 설명된 바와 같이 상업적으로 이용 가능한 9-플루오레논(9-fluorenone)으로부터 88% 수율로 제조되었다. 전구체 화합물 3은 1,6-디브로모헥산 (1,6-dibromohexane)을 사용하여 표준 방법에 따라 합성하였다. 그후, 피리딘을 화합물 3에 쉽게 결합하여 PFPBr을 76% 수율로 생성했다. PFPBr은 6 개의 수용성 피리디늄기를 갖는 알킬화된 스파이로형 디페닐플루오렌(alkylated spiro-type diphenylfluorene)을 특징으로 한다. PFPBr의 구조는 ^{1}H-NMR), ^{13}C-NMR, 전자분무 이온화 질량분석(electrospray ionization mass spectrometry; ESI-MS) 및 성분 분석에 의하여 특성 평가되었다. 합성 및 특성평가 세부사항은 하기와 같다.

[0095] **9,9-비스(3,4,5-트리하이드록시페닐)플루오렌 (9,9-Bis(3,4,5-trihydroxyphenyl)fluorene) (화합물 2)의 합성**

[0096] 황산(0.018 mL)을 9-플루오레논(3.0 g, 16.6 mmol), 피로카테콜(9.2 g, 73.0 mmol) 및 3-메르캅토프로피온산(0.13 mL)의 혼합물에 실온에서 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤 가스 하에서 60℃에서 3 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 생성된 혼합물을 톨루엔을 첨가하여 퀜칭(quenching)하였다. 진공 여과를 통해 분홍색 침전물을 수득한 후, 150 mL의 온수로 세척하였다. 건조 후, 연한 노란색 고체를 수득하였다.

[0097] 수율: 88%; ^{1}H NMR (400 MHz, 메탄올-d_4): δ 7.74 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.23 (t, 2H), 6.23 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, 메탄올-d_4): 153.62, 146.46, 141.50, 138.53, 132.87, 128.42, 128.29, 127.62, 120.93, 120.78, 108.99, 65.96 (도 2).

[0098] **9,9-비스(3,4,5-트리스(6-브로모헥실옥시)페닐)플루오렌 (9,9-Bis(3,4,5-tris(6-bromohexyloxy)phenyl)fluorine) (화합물 3)의 합성**

[0099] 아세토니트릴 (100 mL) 중 화합물 2(2.0 g, 4.83 mmol)의 용액에 무수 K_2CO_3 (4.4 g, 31.9 mmol)를 첨가하였다. 5 분 동안 교반한 후, 용액에 1,6-디브로모헥산(7.8 g, 31.9 mmol)을 적가하였다. 생성된 혼합물을 아르곤 기체 하에서 80℃에서 24 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 진공에서 제거하였다. 반응 혼합물을 디클로로메탄 (dichloromethane) (150 mL)으로 추출하였다. 유기층을 분리하고 물(50 mL)로 세척하고 무수 $MgSO_4$로 건조하여, 용매를 증발시켜 노란색 고체를 수득하였다. 순수한 생성물은 용리제로서 에틸 아세테이트:헥산 (1/10, v/v)을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통해 분리하였다.

[0100] 수율: 15%; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.76 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.38 (t, 2H), 7.30 (d, 2H), 6.34 (s, 4H), 3.89 (t, 4H), 3.74 (t, 8H), 3.41 (t, 12H), 1.85 (m, 12H), 1.69 (m, 12H), 1.45 (m, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 152.53, 151.19, 141.03, 140.23, 137.11, 127.67, 126.25, 120.39, 107.60, 73.18, 68.90, 65.72, 34.14, 34.00, 33.87, 33.02, 32.87, 32.71, 30.32, 29.90, 29.86, 29.33, 28.26, 28.19, 28.09, 27.50, 25.52, 25.46, 25.39, 22.90 (**도 3**).

[0101] **PFPBr의 합성**

[0102] 피리딘(3.1 g, 3.9 mmol)을 아세토니트릴(30 mL) 중 화합물 3(4.6g, 3.3 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된

혼합물을 아르곤 기체 하에서 80℃에서 24시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 진공에서 제거하였다. 반응 혼합물을 디클로로메탄 (150 mL)으로 추출하였다. 유기층을 분리하고 물 (100 mL)로 세척하고 무수 $MgSO_4$로 건조하고 용매를 진공에서 증발시켰다. 조생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 에틸 아세테이트/헥산(1/3, v/v))를 통해 정제하여 흰색 고체를 수득하였다.

[0103] 수율: 95%; ^{1}H NMR (400 MHz, 에탄올-d_6): δ 9.22 (t, 12H), 8.63 (t, 3H), 8.58 (t, 3H), 8.14 (m, 12H), 7.84 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.31 (t, 2H), 6.38 (s, 4H), 4.76 (m, 12H), 3.87 (t, 4H), 3.74 (t, 8H), 2.04 (m, 12H), 1.68 (m, 12H), 1.44 (m, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, Ethanol-d_6): 153.38, 152.19, 151.93, 146.73, 146.63, 145.99, 142.33, 141.11, 129.46, 129.40, 128.74, 128.62, 126.97, 121.27, 108.16, 79.49, 73.95, 69.47, 66.65, 62.68, 62.61, 57.52, 57.38, 57.17, 56.96, 56.74, 56.53, 32.43, 30.71, 29.88, 26.68, 26.59, 26.56, 26.41, 17.95, 17.76, 17.58, 17.39, 17.20, 17.01, 16.82 (도 4).

[0105] **2. 산화아연 나노입자 및 이를 포함하는 막의 제조 및 특성평가**

[0106] **2-1. 재료 및 방법**

[0107] **재료**

[0108] 평균 입자 크기가 10 nm 내지 15 nm인 산화아연 나노입자(ZnO-NP) (2.5 wt%, 이소프로필알코올 중)를 시그마 알드리치에서 구입하였다. 전자 도너(donor)인 폴리[(2,6-(4,8-비스(5-(2-에틸헥실-3-플루오로)티오펜-2-일)-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜))-알트-(5,5-(1',3'-디-2-티에닐-5',7'-비스(2-에틸헥실)벤조[1',2'-c:4', 5'-c']디티오펜-4,8-디온)](poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]; PM6) 및 억셉터(acceptor)인 2,2'-[[12,13-비스(2-에틸헥실)-12,13-디히드로-3,9-디운데실비스티에노[2",3":4',5']티에노[2',3':4,5]피롤로[3,2-e:2',3'-g][2,1,3] 벤조티아디아졸-2,10-디일]비스[메틸리딘(5,6-디플루오로-3-옥소-1H-인덴-2,1(3H)-디일리덴)]]비스[프로판디니트릴] (2,2'-[[12,13-Bis(2-ethylhexyl)-12,13-dihydro-3,9-diundecylbisthieno[2",3":4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-e:2',3'-g][2,1,3]benzothiadiazole-2,10-diyl]bis[methylidyne(5,6-difluoro-3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile]; Y6)은 브릴리언트 매터스(Brilliant Matters)에서 구입하였다. 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)] (poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]; PFN)은 1-머티리얼(1-Material)에서 구입하였다. PEDOT:PSS 수용액(AI 4083 및 PH 1000 등급 모두)은 헤라우스 (Heraeus)에서 구입하여 그대로 사용하였다. 본 발명의 실시예에서 사용된 모든 용매와 브롬화칼륨(KBr)은 시그마 알드리치에서 구입하였다. 플렉서블 OPD용 기판으로 사용되는 투명 폴리이미드(polyimide) 필름(두께 100 μm)은 미쓰비시가스화학으로부터 구매하였다.

[0109] **동적 광 산란 (Dynamic light scattering; DLS)**

[0110] ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr의 크기 분포는 동적 광산란(DLS) 분석 (DLS-7000, 오츠카전자)을 사용하여 측정하였다. DLS 측정의 경우 산란각을 135° 로 고정하였고, 샘플의 온도는 25.0℃ ± 0.1℃로 일정하게 유지하였다. ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 용액의 경우, 먼저 KBr 및 PFPBr을 2-메톡시에탄올 (2-methoxyethanol; 2-ME)에 용해시켜 다양한 농도의 KBr 및 PFPBr 용액을 각각 제조하였다. 충분히 교반한 후, 다양한 양의 KBr 및 PFPBr 2-ME 용액을 ZnO-NP IPA(isopropyl alcohol) 분산액에 첨가하고 12 시간 동안 혼합하여 각각 총 농도가 약 8 mg/mL 내지 약 10 mg/mL인, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 용액을 수득하였다. 혼합 용액의 농도를 조절하기 위해 순수 IPA를 혼합 용액에 첨가하였다.

[0111] **XPS 분석**

[0112] XPS 실험은 hν= 1,486.6 eV에서 미세 초점 모노크로메이터 Al Kα가 장착된 XPS 분광계(K-alpha+, 써모 사이언티픽)를 사용하여 수행하였다. ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 박막은 UV 오존으로 세척된 실리콘 기판에 각 용액을 스핀 캐스팅(spin casting)하여 준비하였다. 그 후, 박막을 질소로 채워진 글로브 박스에서 80℃에서

5 분 동안 어닐링한 후, 샘플을 XPS 분광계에 로드하고 5 X 10^{-9} mbar의 압력에서 XPS 스펙트럼을 수득하였다.

[0113] **광학 현미경 분석**

[0114] 광학 현미경 (optical microscopy; OM)(LV100NPOL, 니콘)을 사용하여 인장 굽힘 전후의 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 막의 표면 이미지를 캡처하였다.

[0115] **원자힘현미경 (Atomic force microscopy) 분석**

[0116] 원자힘현미경(AFM) 시스템(AFM5100N, 히타치)에는 OM 분석에 사용된 것과 동일한 박막을 사용하였으며, 높이 이미지를 캡처하기 위해 탭핑 모드 원자현미경을 사용하였다.

[0117] **굽힘 테스트 (bending test)**

[0118] ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 막을 투명한 폴리이미드 기판 상에 드롭 캐스팅 (drop casting) 또는 스핀 캐스팅 (spin casting)을 통하여 제작하였다. 그 후, 막을 맞춤형 굽힘 기계(SNM)에 장착하고 다양한 굽힘 반경 (r = 0.5 mm 내지 1.5 mm)으로 반복적으로 굽혔다.

[0119] **주사전자현미경 (scanning electron microscopy; SEM) 분석**

[0120] 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy; FE-SEM, S-4800, 히타치)를 사용하여 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 막의 표면 미세 구조 및 두께 특성을 평가하였다. SEM 이미지는 15 kV의 가속 전압에서 수득하였다.

[0121] **소자 제작 및 특성평가**

[0122] 유연 광센서 (organic photodetector; OPD)는 투명한 폴리이미드 기판 위에 PEDOT:PSS(PH1000 등급) 전극을 스핀 캐스팅(spin casting)하여 제작하였다. PEDOT:PSS 용액에 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 5 wt% 및 조닐 (Zonyl) FS-300 화합물 (0.16 wt%)을 첨가하여 PEDOT:PSS의 전기전도도 및 습윤성을 증가시켰다. 전극은 주변 공기에서 150℃에서 10 분 동안 베이킹되었다. 정공 수송층/전자 차단층(hole transporting layer/electron blocking layer; HTL/EBL)으로서, PEDOT:PSS(AI4083 등급)를 주변 공기에서 PEDOT:PSS/DMSO/Zonyl FS-300 투명 전극 위에 스핀 캐스팅하였다. 막을 150℃에서 15 분 동안 베이킹한 후 질소가 채워진 글로브 박스로 옮겨 광활성 층을 증착하였다. 총 농도가 14 mg/mL인 PM6:Y6(중량 기준 1:1.2) 클로로포름 용액을 사용하여 PEDOT:PSS(AI4083 등급) 위에 스핀 캐스팅하였다. 첨가제로서 소량(5 μL)의 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene; 1-CN)을 PM6:Y6 용액에 첨가하였다. 그 후, PM6:Y6 층에, ETL/HBL에 대한 ZnO-NP 기반 용액의 더 나은 습윤성을 위하여 소량의 아세트산(2 μL)이 포함된 메탄올 용액(0.5 m/mL)으로부터 PFN 층을 스핀 캐스팅하였다. ZnO-NP, ZnO-NP:KBr (중량 기준 1:0.010, $[Br^-]$ = 0.6 μM), 또는 ZnO-NP:PFPBr (중량 기준 1:0.025, $[Br^-]$ = 0.6 μM) 층을 스핀 캐스팅하여 PFN 층 위에 ETL/HBL을 형성하였다. 마지막으로, Ag 전극(두께 100 nm)은 고진공 조건(약 2 X 10^{-6} Torr)에서 열 증발기를 이용하여 증착하였다. 유연 OPD의 소자 파라미터는 QE 측정 시스템(QuantX-300, Newport)을 이용하여 수득하였다.

[0124] **2-2. 결과**

[0125] **ZnO-NP 및 PFPBr 사이의 다가 상호작용 (multivalent interactions between ZnO-NP and PFPBr)**

[0126] ZnO-NP/MCCE (multicharged conjugated electrolyte) 박막의 유연성 향상에 대한 ZnO-NP와 MCCE 간의 이온 상호 작용 효과를 조사하기 위하여, PFPBr (분자 구조는 도 5의 a 참조)을 설계하고 합성하였다. 도 1 내지 도 4는 PFPBr의 합성 및 특성평가 대한 자세한 정보를 나타낸다. 다중이온 PFPBr 전해질 (multicharged PFPBr electrolyte)은 ZnO-NP와 MCCE 사이의 계면에서 Zn^{2+}-Br^--N^+ 결합의 형성을 통하여 ZnO-NP와 다중 이온 상호작용 (multiple ionic interaction)을 유도하도록 설계되었다. ZnO-NP:KBr 복합체의 단일-이온 (single-charged) K^+ 양이온과 달리, 다중이온 PFP^+ 및 여러 ZnO-NP 사이의 다중 이온 상호작용은 ZnO-NP:PFPBr 박막의 유연성을 향상시킬 수 있다.

[0127] ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 용액의 DLS 측정을 수행하여, ZnO-NP 및 PFPBr 사이의 강한 이온 상호작용으로 인한 ZnO-NP:PFPBr 용액에서 가능한 응집(aggregate)을 조사하였다. 도 5의 b는 다양한 양의 KBr 또는

PFPBr 화합물에 따른 ZnO-NP의 크기 분포 및 이미지를 나타낸다. ZnO-NP:KB는, 원래의 ZnO-NP (직경 약 15 nm 내지 50 nm)의 크기 분포와 비교하여 ZnO-NP:KBr 용액의 KBr 양에 관계없이, 거의 동일한 크기 분포를 나타낸다. 그러나, 대조적으로, ZnO-NP:PFPBr 용액은 ZnO-NP:PFPBr 용액에서 PFPBr의 양이 증가함에 따라 점차적으로 입자 크기 분포가 증가하는 것을 나타낸다. 따라서, ZnO-NP:PFPBr 용액의 탁도는 점진적으로 증가하며, 이는 용액의 이미지로 확인된다 (도 5의 b). 반면, ZnO-NP:KBr 용액은, ZnO-NP:PFPBr 용액과 비교하여 ZnO-NP:KBr 용액에 동일한 몰비의 KBr (즉, $[Br^-]$)이 추가되었음에도 불구하고, 투명하게 유지된다. 점진적으로 증가하는 크기 분포 및 탁도는, ZnO-NP:PFPBr 용액에 사용된 것과 동일한 농도에서 원래의 PFPBr 용액의 변하지 않은 탁도를 고려하였을 때, 흡착-탈착 평형에서 ZnO-NP와 PFPBr 사이의 이온 상호작용에 의한 ZnO-NP의 강화된 응집에서 기인한 것일 수 있다 (도 6). ZnO-NP:PFPBr 혼합물의 점진적으로 증가된 입자 크기 분포와 탁도는 ZnO-NP 간의 화학적 상호작용을 개선하기 위한 다중 이온 PFPBr의 효과를 보여준다.

[0129] **ZnO-NP:PFPBr 박막의 특성평가**

[0130] ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 박막에서 XPS 측정을 수행하여 ZnO-NP와 PFPBr 사이의 이온 상호작용을 확인하였다. 도 7의 a는, DLS 측정과 동일한 다양한 몰 농도의 KBr 및 PFPBr을 갖는 ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 박막의 Br 3d 코어-수준 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 원래의 KBr 및 PFPBr의 XPS 스펙트럼도 수득하여 도 7의 a에 나타냈다. KBr의 스펙트럼은 K^+ 양이온과 결합된 Br^- 음이온(이하 자유 Br (free Br)으로 칭함)에서 각각, Br $3d_{5/2}$ 및 Br $3d_{3/2}$에 해당하는 68.8 eV 및 69.8 eV를 중심으로 하는 두 개의 결합된 하위 피크를 나타낸다. ZnO-NP:KBr 혼합물은 ZnO-NP:KBr 혼합물의 KBr 양에 관계없이 원래의 KBr과 거의 동일한 스펙트럼을 나타내지만, Zn^{2+}-Br^-에 해당하는 70.0 eV 및 71.0 eV를 중심으로 하는 매우 작은 하위 피크가 관찰되었다.

[0131] 대조적으로, ZnO-NP:PFPBr 박막은 원래의 PFPBr 박막의 것과 비교하여 더 높은 결합 에너지로 명확하게 이동된 스펙트럼을 나타낸다. ZnO-NP:PFPBr의 이동된 스펙트럼은, Br $3d_{5/2}$ 및 Br $3d_{3/2}$(즉, 자유 Br)에 각각 해당하는 67.2 eV 및 68.2 eV를 중심으로 하는 원래의 PFPBr의 두 개의 결합된 하위 피크와 비교되는, Zn^{2+}-Br^- 이온 결합에 해당하는 약 69.0 eV 및 69.8 eV를 중심으로 하는 추가 하위 피크를 갖는다. 자유 Br과 비교하여 Zn-Br에 대한 서브피크의 면적 (즉, $A_{Zn-Br}/A_{free\ Br}$)은 PFPBr의 양이 0.27 μM($[Br^-]$ = 1.6 μM에 해당)으로 증가함에 따라 증가하였으며, 그 후, 더 많은 양의 PFPBr이 사용됨에 따라 점차 감소하였다 (도 7의 b). 하기 표 1에 자세한 XPS 파라미터를 나열하였다. 도 7의 a는 PFPBr의 Br^- 음이온이 KBr의 Br^- 음이온에 비해 PFPBr의 더 낮은 몰 농도에서도 ZnO-NP 표면의 Zn^{2+} 양이온과 더 효과적으로 배위된다는 것을 보여준다. Zn^{2+}와 Br^- 이온 사이의 효과적인 배위는 ZnO-NP:PFPBr 계면에서 Zn^{2+}-Br^--N^+ 이온 결합을 형성함으로써 링커로서 다중 이온 PFP^+ 양이온을 통해 ZnO-NP가 강한 상호작용을 하도록 한다 (도 7의 c). 각각의 PFPBr은 다중 Zn^{2+}-Br^--N^+ 이온 결합을 가지므로 PFPBr은 ZnO-NP:PFPBr 혼합물에서 여러 ZnO-NP를 보유하여 박막 유연성을 향상시킬 수 있다.

표 1

Material	Molar concentration of Br^- (μM)	BE at the maximum intensity (eV)				Bromide ratio
		Free Br		Zn–Br		$A_{Zn-Br}/A_{Free\ Br}$
		$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	
KBr	-	68.8	69.8	-	-	-
ZnO-NP:KBr	0.3	68.5	69.5	70.0	71.0	0.051
ZnO-NP:KBr	1.6	68.5	69.5	70.0	71.0	0.051
ZnO-NP:KBr	3.2	68.4	69.5	70.0	71.0	0.062
ZnO-NP:KBr	6.4	68.3	69.3	70.0	71.0	0.043
PFPBr	-	67.2	68.2	-	-	-
ZnO-NP:PFPBr	0.3	67.4	68.3	69.0	69.7	1.078
ZnO-NP:PFPBr	1.6	67.4	68.3	69.0	69.8	1.108
ZnO-NP:PFPBr	3.2	67.4	68.3	69.0	69.7	0.919
ZnO-NP:PFPBr	6.4	67.4	68.3	69.0	69.7	0.595

[0132]

[0134] **ZnO-NP:PFPBr 후막의 기계적 성질**

[0135] 반복적인 인장 굽힘에 의한 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 후막 (thick film) (두께 약 320 nm 내지 약 450 nm)의 굽힘 안정성을 조사하고 비교하여, 고체 상태 ZnO-NP:PFPBr 복합체의 기계적 성질에 대한 이온 상호작용의 영향을 추가 조사하였다. 투명한 폴리이미드 기판(두께 100 μm) 위에 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 용액을 드롭 캐스팅(drop casting)하여 후막을 제조하였다. 후막을 다양한 굽힘 반경 (bending radius; r)으로 반복적으로 굽히고, 광학현미경을 사용하여 반복 굽힘 전후의 후막 표면을 조사하였다. 도 8은 r = 1.5 mm에서 5 회 인장 굽힘 후 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 후막의 광학현미경 이미지를 나타낸다. ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 후막은 굽힘 방향에 수직인 방향에서 대부분 더 많은 수의 균열을 나타낸다. 대조적으로, ZnO-NP:PFPBr 후막은 동일한 기계적 응력을 가한 후에도 균열 없이 매끄럽고 연속적인 표면을 나타내어, 상기 설명한 Zn^{2+}-Br^--N^+ 배위 결합된 강력한 분자간 상호 작용으로 인한 ZnO-NP:PFPBr 후막의 향상된 유연성을 보여준다.

[0136] SEM 측정을 통하여 후막 간의 표면 변화를 추가로 조사하였다 (도 9). 광학현미경 결과와 유사하게, ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 후막 표면에서 많은 균열이 관찰되었다. 그러나, ZnO-NP:PFPBr 후막은 동일한 굽힘 조건을 적용한 후에도 균열이 없는 손상되지 않은 표면을 나타내며, 더 높은 배율에서도 작은 균열이 관찰되지 않았다. 박막 유연성에 불리한, ZnO-NP:PFPBr 후막의 상대적으로 두꺼운 두께(도 9의 g 내지 i)를 고려할 때, ZnO-NP:PFPBr 후막의 현저히 향상된 기계적 유연성은 기계적으로 견고한 ZnO-NP:PFPBr 필름에 대한 다중이온 PFPBr의 효과를 보여준다.

[0137] 특히, ZnO-NP:PFPBr 후막의 표면 형태는 ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 후막과 다르다. ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 후막에 비하여 ZnO-NP:PFPBr 후막의 표면이 상대적으로 거친 것은, 막의 건조 과정에서 PFPBr과의 이온 상호작용에 의해 더 적은 이동성을 갖는 ZnO-NP에 의한 것일 수 있다 (도 9의 j). ZnO-NP 및 PFPBr 사이의 다가 상호작용은 필름 건조 과정에서 ZnO-NP의 자유도를 감소시켜 많은 응집 부위 및 이와 관련된 거친 표면을 초래할 수 있다. 또한, AFM 이미지는 상기 설명한 대로 균열(ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 후막의 경우) 및 거친 표면 형태(ZnO-NP:PFPBr 후막의 경우)를 확인한다 (도 10). 상기 결과는 ZnO-NP와 PFPBr 사이의 효과적인 이온 상호작용; 및 ZnO-NP:PFPBr 막의 향상된 기계적 유연성을 보여준다.

[0139] **ZnO-NP:PFPBr 박막의 기계적 성질**

[0140] ZnO-NP:PFPBr 박막 (두께 55 nm 내지 60 nm) 또한, ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 박막에 비하여 유연성이 향상되었다 (도 11). 투명 폴리이미드 기판 위에 ZnO-NP, ZnO-NP:KBr 및 ZnO-NP:PFPBr 용액을 스핀 캐스팅 (spin casting)하여 박막을 제조하였다. 박막의 필름 두께는 후막의 두께보다 훨씬 작으므로 (도 9의 g 내지 i), 광학현미경 측정으로 박막에서 큰 균열은 관찰되지 않는다. 따라서, SEM 측정을 수행하여 박막 표면의 작은 균열을 찾았다. 후막과 유사하게, ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 박막은 인장 굽힘 후에 작지만 많은 균열을 나타낸다. ZnO-NP:KBr 박막은 ZnO-NP 박막에 비하여 상대적으로 균열 수가 적은 것으로 보이지만 (도 11의 a 내지 b), 고배율 ($1 X 10^5$)에서 더 많은 수의 균열이 관찰되었다 (도 11의 e). 대조적으로, ZnO-NP:PFPBr 박막은 고배율에서도 ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 박막과 비교하여 동일한 굽힘 조건(r = 1.5 mm)에서 인장 굽힘 후 균열을 나타내지 않는다 (도 11의 c 및 f).

[0142] **유연 광센서 (flexible organic photodetector; flexible OPD)**

[0143] 전자 수송층/정공 차단층(electron transport layer/hole blocking layer; ETL/HBL)로서 ZnO-NP:PFPBr을 사용하여 투명 폴리이미드 기판 위에 유연 OPD를 제작하여, ZnO-NP:PFPBr 박막의 향상된 기계적 유연성을 이용하였다. 비교를 위하여 ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 박막을 사용한 유연 소자도 제작하였다. 도 12의 a 및 b는 각각 소자 구조 및 해당 에너지 준위 다이어그램을 나타낸다. 특히, PFN은 ZnO-NP 기반 ETL/EBL을 캐스팅할 때, ZnO-NP 기반 용액의 습윤성을 개선하기 위하여 사용하였다. 그 후, 일부 소자는 질소 충전된 글로브박스에서 r = 2.5 mm에서 인장 굽힘을 가하였다 (도 12의 c). 도 12의 d 및 e는 250 회 반복적인 굽힘 전후 다양한 ETL/HBL로 제작된 유연 OPD의 반응도 (responsivity; R) 및 검출능 (detectivity; D^*) 스펙트럼을 나타내며, 여기서, 데이터는 단락 조건(short-circuit condition) (0 V)에서 수득하였다. 해당 외부 양자 효율 (external quantum efficiency; EQE) 스펙트럼은 도 13에 나타냈다.

[0144] 원래의 소자는 ETL/HBL의 유형에 관계없이 유사한 EQE 스펙트럼을 나타냈으며, 750 nm의 스펙트럼에서 약 69% 이상의 값을 보였다. 그러나, r = 2.5 mm에서 250 회 굽힘 후 ZnO-NP로 제작된 소자의 EQE는 약 46.4% 감소하였다. ZnO-NP:KBr를 포함하는 소자는 250 회 반복 굽힘 후 전체 스펙트럼 범위에서 EQE가 크게 감소하였다. 대조적으로, ZnO-NP:PFPBr 기반 OPD는 동일한 조건(r = 2.5 mm에서 250 회)에서 굽힘 후에도 원래의 소자와 비교하여 거의 변하지 않은 EQE 스펙트럼을 나타냈다.

[0145] 따라서, ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr ETL/HBL로 제작된 유연 OPD의 R 및 D^*는 r = 2.5 mm에서 250 회 굽힘 후 크게 감소한 반면, ZnO-NP:PFPBr 소자는 굽힘 전후에 거의 동일한 R 스펙트럼을 나타냈다 (도 12의 d). 하기 표 2에 나타난 바와 같이, ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 소자의 R은 r = 2.5 mm에서 250 회 굽힘 후 각각 45.2% 및 47.6% 감소에 해당하는 0.23 A/W 및 0.22 A/W로 감소하였다. 한편, D^* 값은 각각 $2.28 X 10^{12}$ Jones 및 $2.25 X 10^{12}$ Jones로 감소했으며, 이는 원래의 소자에 비하여 46.3% 및 44.2% 감소에 해당한다 (각각 $D^* = 4.25 X 10^{12}$ Jones 및 $4.03 X 10^{12}$ Jones). 대조적으로, 동일한 굽힘 시험 후 ZnO-NP:PFPBr 소자의 R 및 D^*는, 각각 0.38 A/W 및 $3.62 X 10^{12}$ Jones로 나타났다. 상기 값은 굽힘 전의 원래의 소자의 성능 ($R = 0.41$ A/W 및 $D^* = 4.02 X 10^{12}$ Jones)과 비교하여 각각 7.3% 및 10.0%만 감소하였다.

[0146] ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 소자의 현저한 성능 저하는 인가된 인장 응력(tensile stress)에 의해 ETL/캐소드(cathode) 층에서 생성된 균열에 기인한다. 유연 OPD에서 ZnO-NP/Ag 및 ZnO-NP:KBr/Ag 층 위에 생성된 균열은 광학현미경 이미지로 확인되었으며, ZnO-NP:PFPBr/Ag는 눈에 띄는 균열 없이 매끄러운 표면을 나타낸다 (도 12의 f). OPD 성능은 균열에서 나타나는 전자 수집 저하로 인하여 감소하였으며, 이는, 종방향 전자 수송에 대한 전기 저항을 증가시키고 광활성/ETL/캐소드 계면에서 효율적인 접촉을 방해할 수 있기 때문이다. 이는, 균열 부분 근처의 내부 전기장을 감소시킨다. 이러한 결과는 상기 설명한 광학현미경, SEM 및 AFM 결과와 일치했으며, ZnO-NP와 PFPBr 사이의 효과적인 이온 배위 및 강력한 분자 상호 작용을 통하여 ZnO-NP:PFPBr 박막의 기계적 유연성이 크게 향상되었음을 나타낸다.

표 2

[0147]

ETL/HBL	Bending cycles @ r = 2.5 mm	R @ λ=750 nm (A/W)	D^* @ λ=750 nm (× 10^{12}, Jones)
ZnO-NP	-	0.42	4.25
	250	0.23	2.28
ZnO-NP:KBr	-	0.42	4.03
	250	0.22	2.25
ZnO-NP:PFPBr	-	0.41	4.02
	250	0.38	3.62

[0149] 본 발명에서는 ZnO-NP 및 다중이온 PFPBr 전해질 사이의 이온 상호작용과 상기 상호작용이 ZnO-NP:PFPBr 박막의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 디페닐플루오렌 기반 백본(diphenylfluorene-based backbone)을 기반으로, 이온성 펜던트기(ionic pendant group)로서 다중 피리디늄 브로마이드를 갖는 PFPBr을 합성하였다. ZnO-NP:PFPBr 복합체의 상기 다중 이온성 펜던트기는 단일 PFPBr 분자에 의해 여러 Zn^{2+}-Br^--N^+ 배위를 형성한다. 따라서, 다중이온 PFP^+ 양이온은 ZnO-NP와 PFPBr 사이의 이온 배위를 통하여 여러 ZnO-NP를 가질 수 있다. 대조적으로, ZnO-NP:KBr 복합체에서 단일 K^+ 양이온을 갖는 KBr은 Zn^{2+}-Br^--K^+ 결합의 비효율적인 배위로 인하여 여러 ZnO-NP를 가질 수 없다. 또한, 단일 K^+ 양이온은 각각의 K^+ 양이온이 하나의 ZnO-NP를 가질 수 있으므로 ZnO-NP 표면의 Zn^{2+}-Br^--K^+ 배위에도 불구하고 여러 ZnO-NP를 가질 수 없다. 따라서, ZnO-NP:PFPBr 박막은 기계적 유연성이 크게 향상된 반면 ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr 박막은 반복적인 인장 굽힘 응력에서 부서지기 쉬운 상태가 된다. 이는, 광학현미경, SEM, 및 AFM 조사를 통하여 확인하였다.

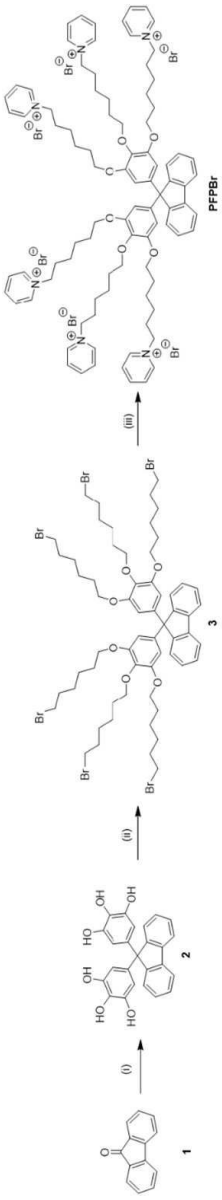
[0150] 유연 OPD는 본 발명에서 개발된 기계적으로 견고한 ZnO-NP:PFPBr 박막으로 인하여 제조된다. r = 2.5 mm에서 250 회 반복 굽힘 후에도 투명한 폴리이미드 기판 위에 ZnO-NP:PFPBr ETL/HBL을 사용하여 제작된 유연한 OPD는 각각, 0.38 A/W 및 3.62 X10^{12} Jones의 높은 R 및 D^* 값으로 매우 안정적인 성능을 나타냈다. 상기 값은 굽힘 전의 원래의 소자의 값과 거의 비슷하다 (R = 0.41 A/W 및 D^* = 4.02 X 10^{12} Jones). 대조적으로, ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr를 포함하는 OPD는 ZnO-NP 및 ZnO-NP:KBr ETL/HBL의 균열 형성으로 인해 굽힘 전의 원래의 소자와 비교하여 R 및 D^*가 크게 감소하였다. 본 발명은 PFPBr이 ZnO-NP:PFPBr 박막의 전기적 특성을 변화시키지 않는다는 점을 고려할 때, 금속 산화물 나노입자 기반 박막의 기계적 특성을 개선하기 위한 간단하고 효과적인 전략을 제시하고 현재까지 개발된 금속 산화물 나노입자를 다양한 유연 유기 광전자 소자에 사용할 수 있도록 할 수 있다.

[0152] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

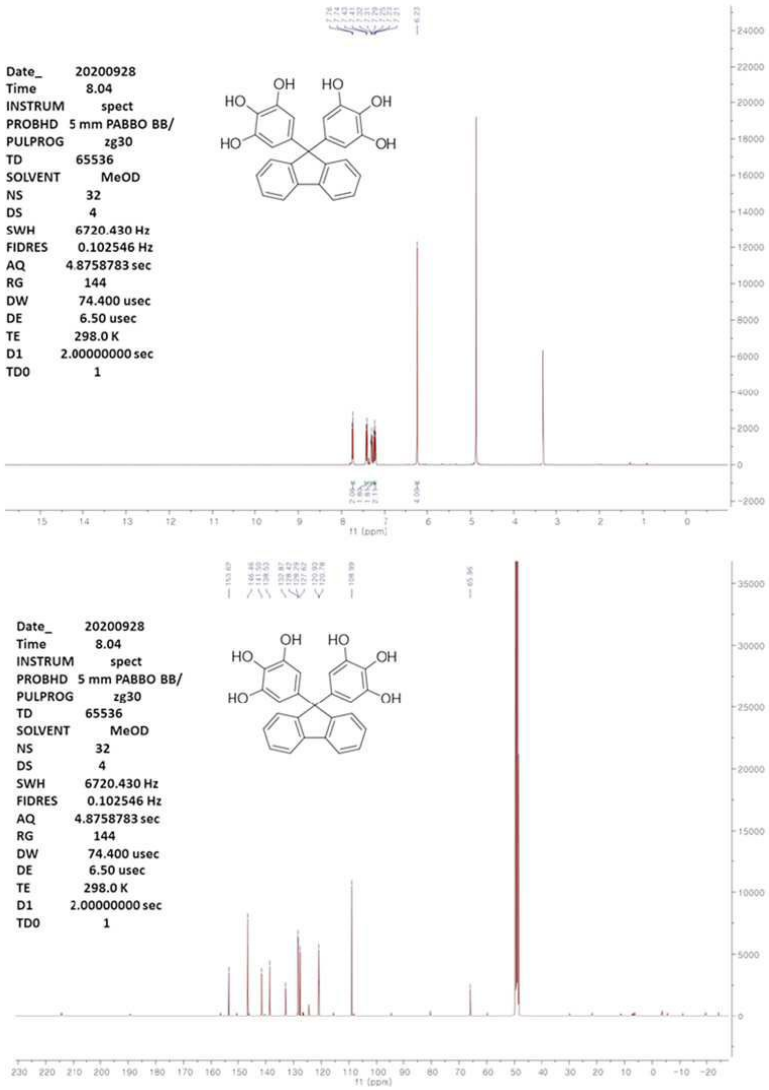
[0153] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

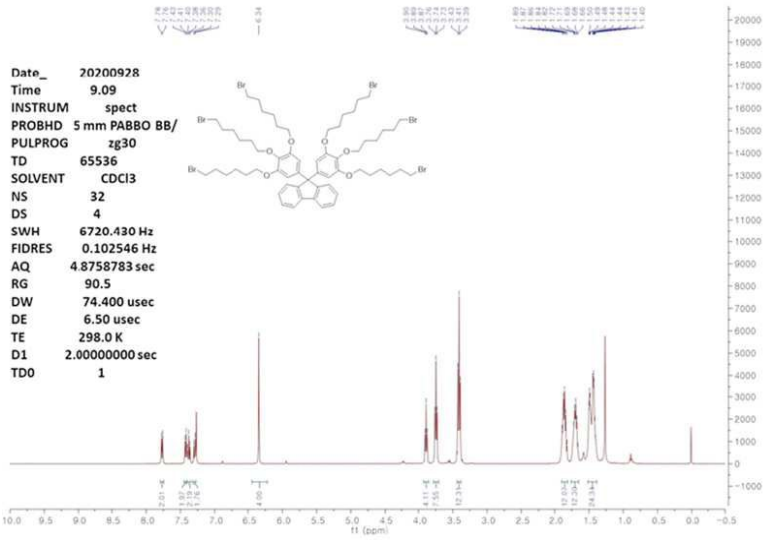
도면1

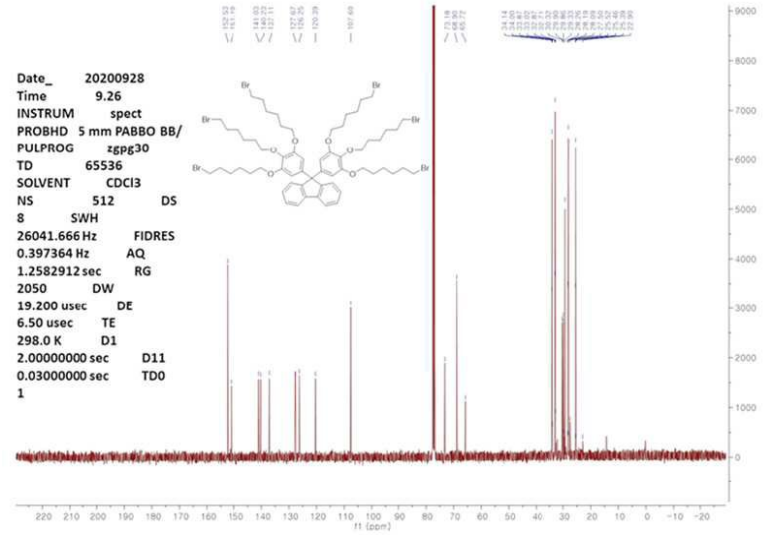


도면2

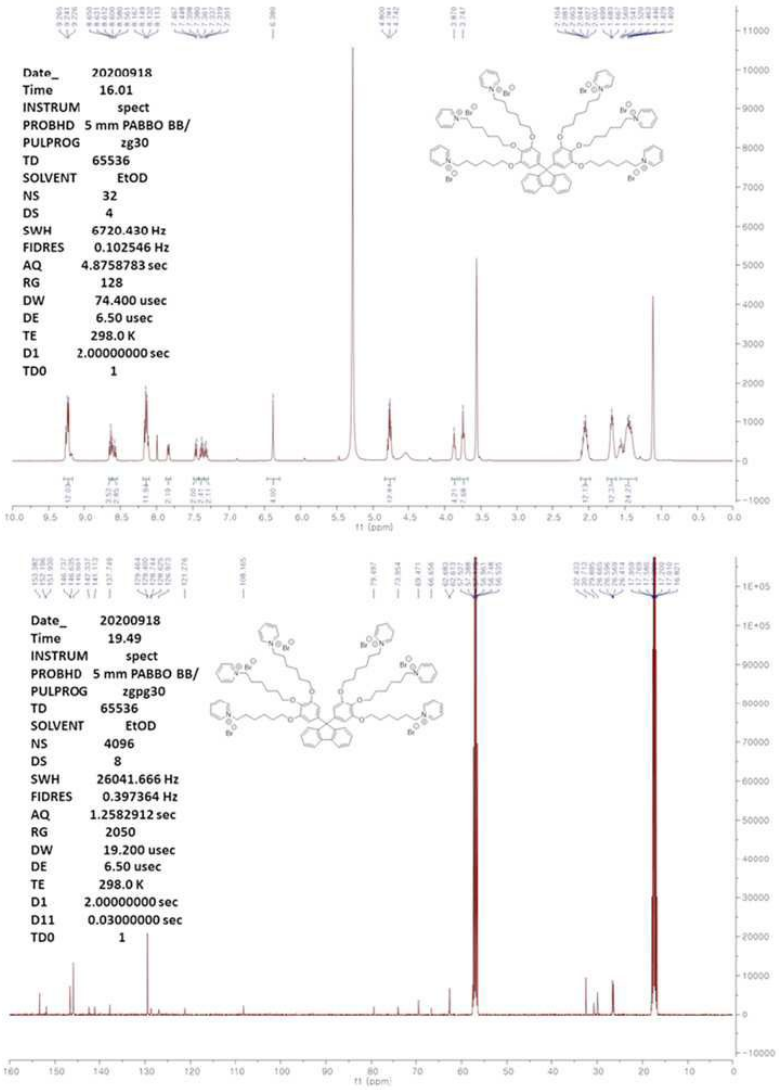

Date_ 20200928
Time 8.04
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT MeOD
NS 32
DS 4
SWH 6720.430 Hz
FIDRES 0.102546 Hz
AQ 4.8758783 sec
RG 144
DW 74.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
OH
HO
HO
OH
HO
OH
f1 (ppm)
Date_ 20200928
Time 8.04
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT MeOD
NS 32
DS 4
SWH 6720.430 Hz
FIDRES 0.102546 Hz
AQ 4.8758783 sec
RG 144
DW 74.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
OH
HO
HO
OH
HO
OH
f1 (ppm)

도면3

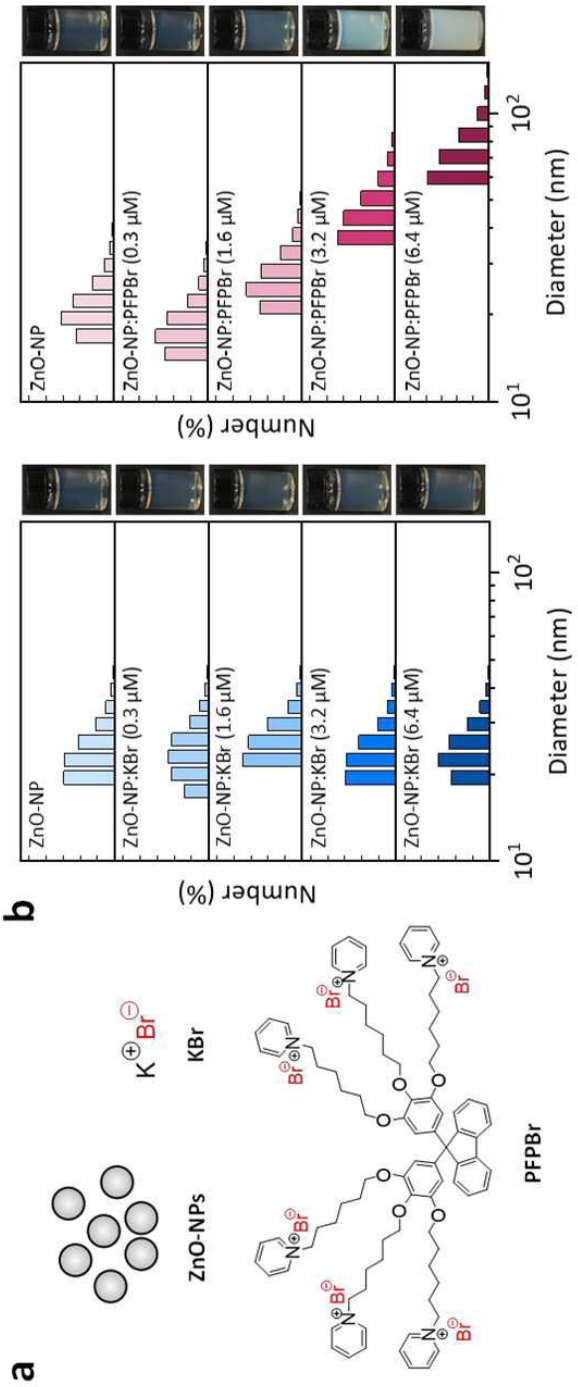

Date_ 20200928
Time 9.09
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 4
SWH 6720.430 Hz
FIDRES 0.102546 Hz
AQ 4.8758783 sec
RG 90.5
DW 74.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
f1 (ppm)


Date_ 20200928
Time 9.26
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 512 DS
8 SWH
26041.666 Hz FIDRES
0.397364 Hz AQ
1.2582912 sec RG
2050 DW
19.200 usec DE
6.50 usec TE
298.0 K D1
2.00000000 sec D11
0.03000000 sec TD0
1
f1 (ppm)

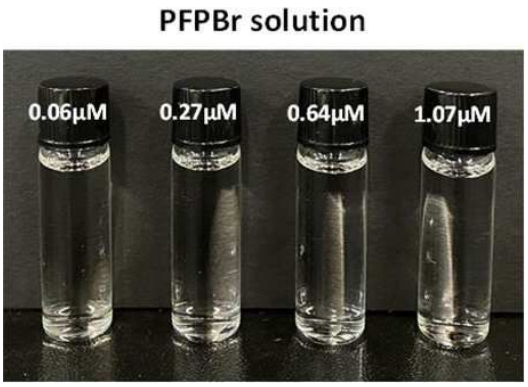
도면4


Date_ 20200918
Time 16.01
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT EtOD
NS 32
DS 4
SWH 6720.430 Hz
FIDRES 0.102546 Hz
AQ 4.8758783 sec
RG 128
DW 74.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1
f1 (ppm)
Date_ 20200918
Time 19.49
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT EtOD
NS 4096
DS 8
SWH 26041.666 Hz
FIDRES 0.397364 Hz
AQ 1.2582912 sec
RG 2050
DW 19.200 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1
f1 (ppm)

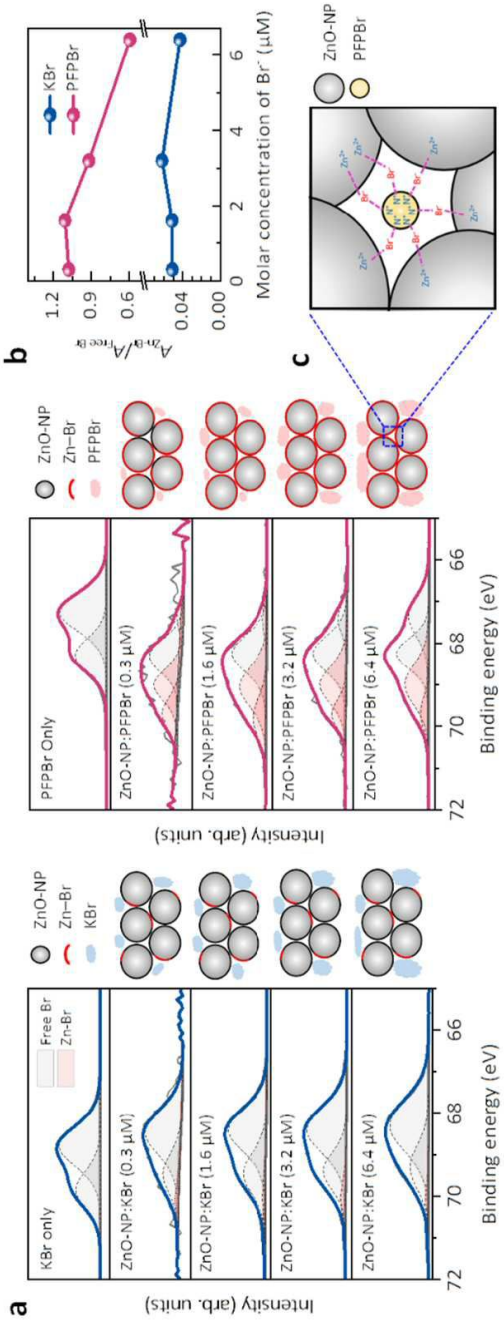
도면5


a
ZnO-NPs
KBr
PFPBr
b
Number (%)
Diameter (nm)
ZnO-NP
ZnO-NP:KBr (0.3 μM)
ZnO-NP:KBr (1.6 μM)
ZnO-NP:KBr (3.2 μM)
ZnO-NP:KBr (6.4 μM)
ZnO-NP:PFPBr (0.3 μM)
ZnO-NP:PFPBr (1.6 μM)
ZnO-NP:PFPBr (3.2 μM)
ZnO-NP:PFPBr (6.4 μM)

도면6



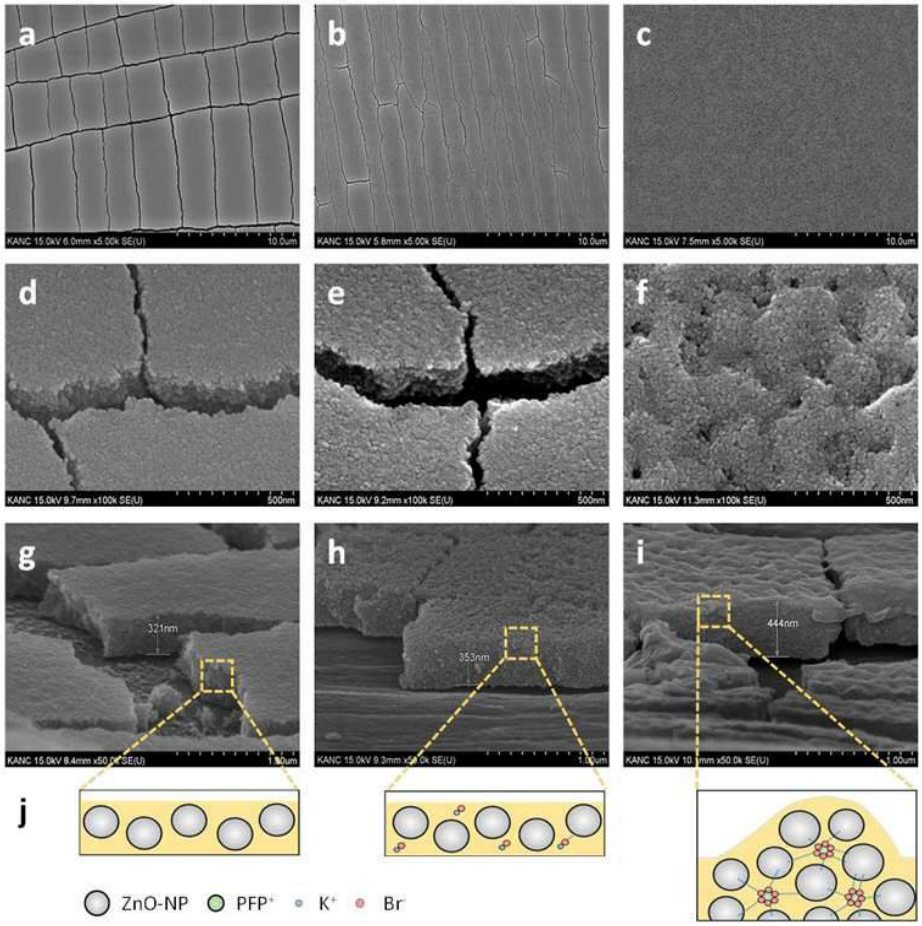
도면7


a
KBr only
ZnO-NP:KBr (0.3 μM)
ZnO-NP:KBr (1.6 μM)
ZnO-NP:KBr (3.2 μM)
ZnO-NP:KBr (6.4 μM)
Free Br
Zn-Br
ZnO-NP
Zn–Br
KBr
Intensity (arb. units)
Binding energy (eV)
72
70
68
66
b
KBr
PFPBr
Molar concentration of Br⁻ (μM)
0
2
4
6
0.00
0.04
0.6
0.9
1.2
c
ZnO-NP
PFPBr
PFPBr Only
ZnO-NP:PFPBr (0.3 μM)
ZnO-NP:PFPBr (1.6 μM)
ZnO-NP:PFPBr (3.2 μM)
ZnO-NP:PFPBr (6.4 μM)
ZnO-NP
Zn–Br
PFPBr

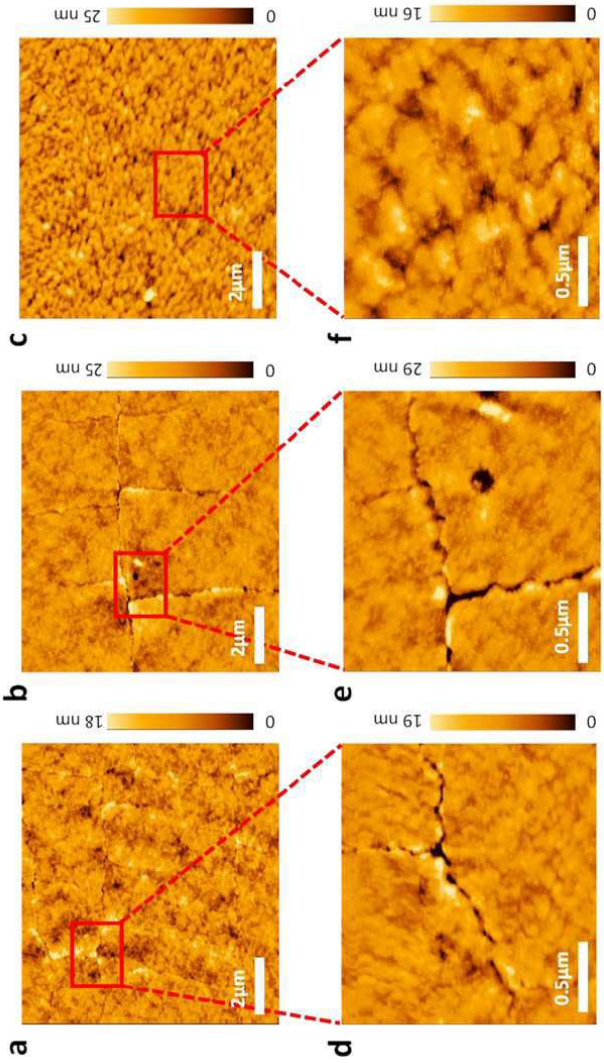
도면8



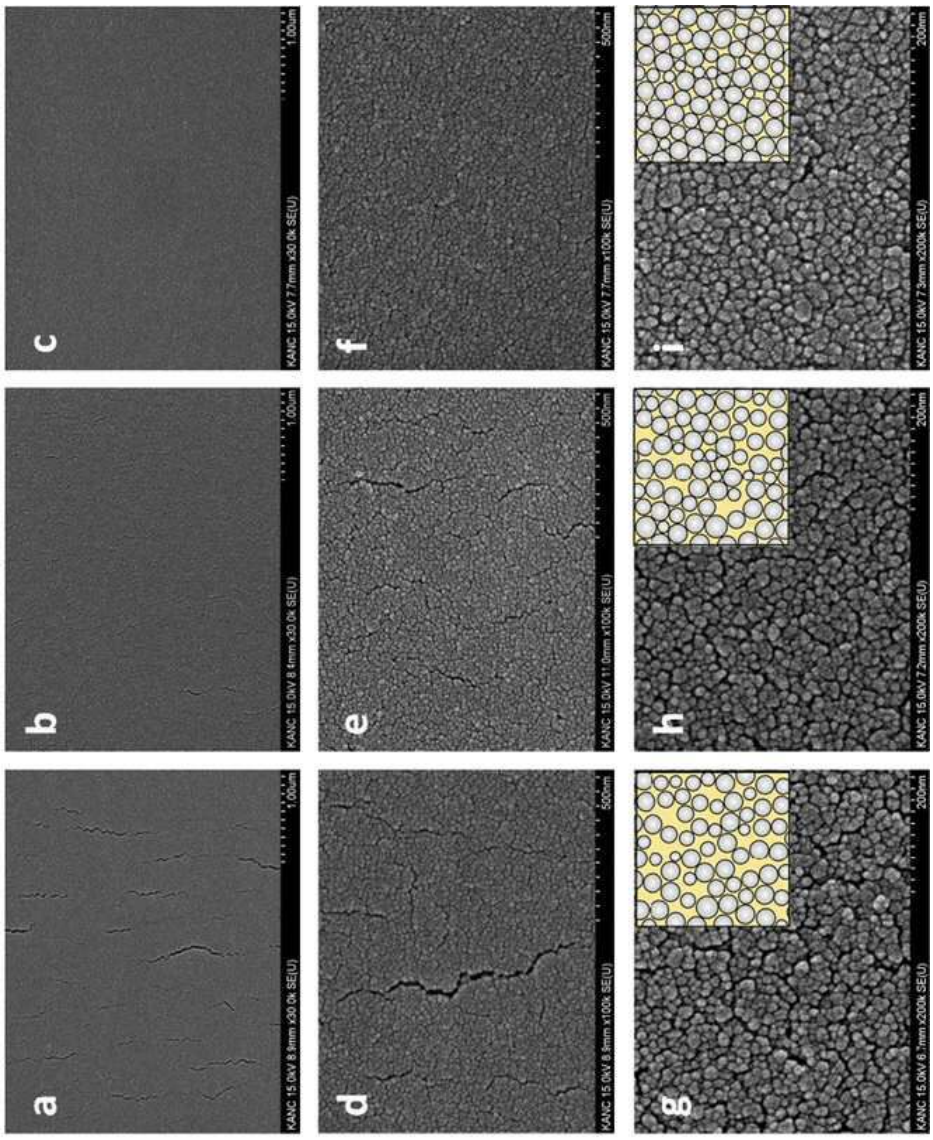
도면9



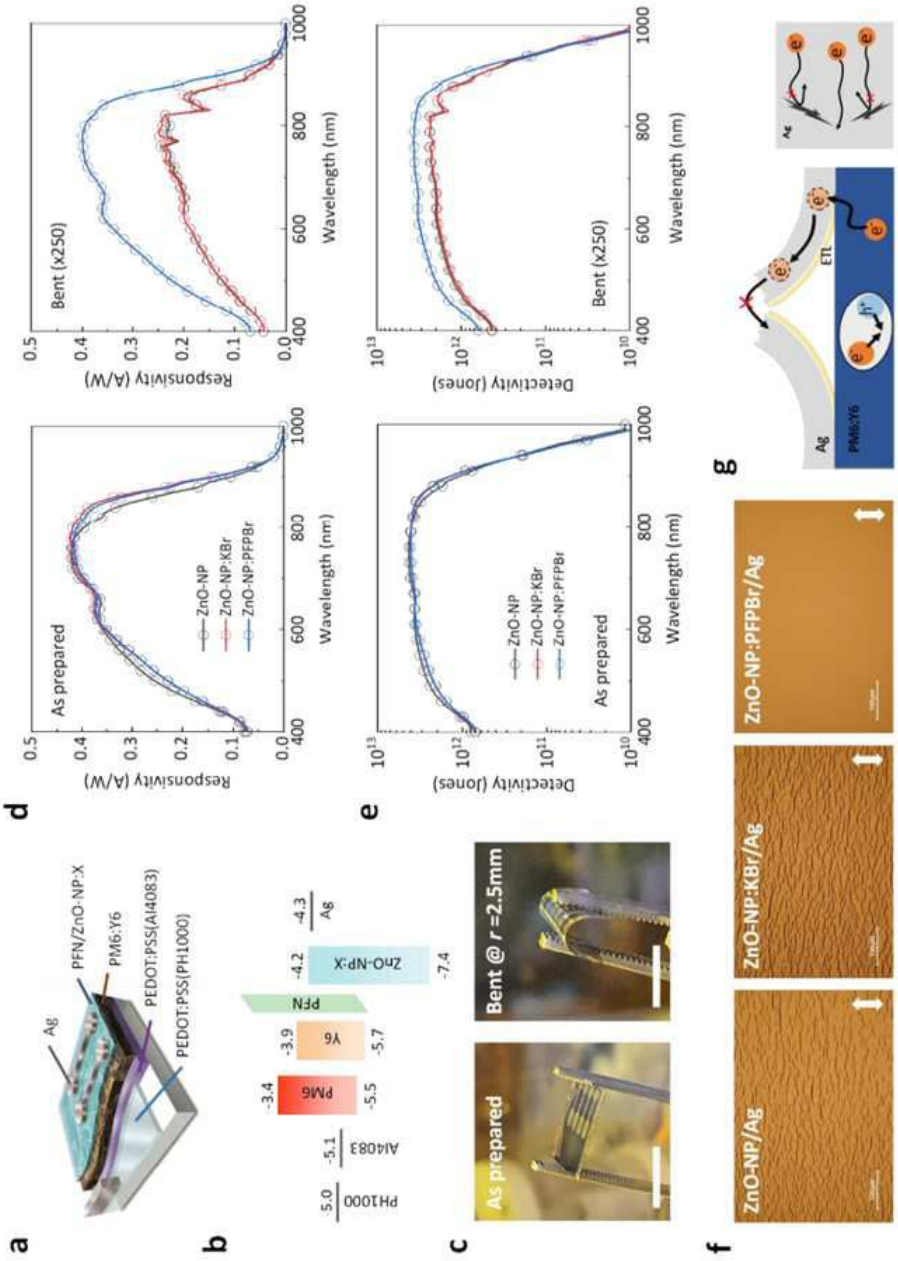
도면10


0
25 nm
2μm
c
0
16 nm
0.5μm
f
0
25 nm
2μm
b
0
29 nm
0.5μm
e
0
18 nm
2μm
a
0
19 nm
0.5μm
d

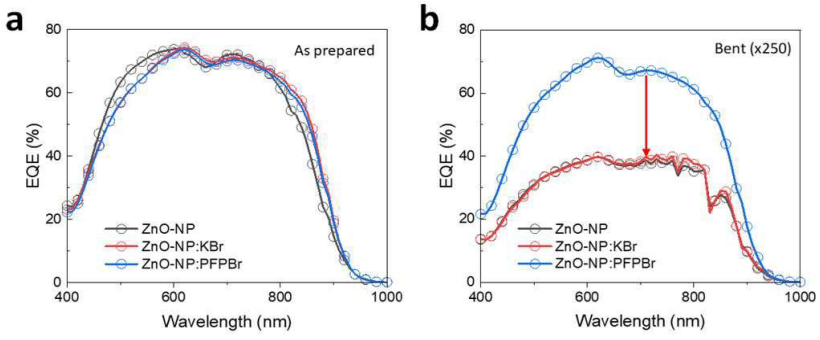
도면11



도면12


a
Ag
PFN/ZnO-NP:X
PM6:Y6
PEDOT:PSS(Al4083)
PEDOT:PSS(PH1000)
b
Ag
ZnO-NP:X
PFN
Y6
PM6
Al4083
PH1000
c
Bent @ r =2.5mm
As prepared
d
Responsivity (A/W)
Wavelength (nm)
As prepared
ZnO-NP
ZnO-NP:KBr
ZnO-NP:PFPBr
Bent (x250)
e
Detectivity (Jones)
Wavelength (nm)
f
ZnO-NP/Ag
ZnO-NP:KBr/Ag
ZnO-NP:PFPBr/Ag
g
ETL
Ag
PM6:Y6

도면13


a
As prepared
EQE (%)
Wavelength (nm)
ZnO-NP
ZnO-NP:KBr
ZnO-NP:PFPBr
b
Bent (x250)
EQE (%)
Wavelength (nm)
ZnO-NP
ZnO-NP:KBr
ZnO-NP:PFPBr