



등록특허 10-2280844



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월22일

(11) 등록번호 10-2280844

(24) 등록일자 2021년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2017.01) *C09K 11/06* (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01) *B82Y 20/00* (2017.01)

B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

B82B 3/008 (2013.01)

B82B 3/0009 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0022234

(22) 출원일자 2020년02월24일

심사청구일자 2020년02월24일

(56) 선행기술조사문헌

Synthetic Metals 198 (2014) 285-292

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박동혁

인천광역시 서구 청라사파이어로 158 (경서동, 청라골드클래스) 573동 1901호

김석호

강원도 홍천군 삼현길 70-16 (동면) (삼현리 519) (뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

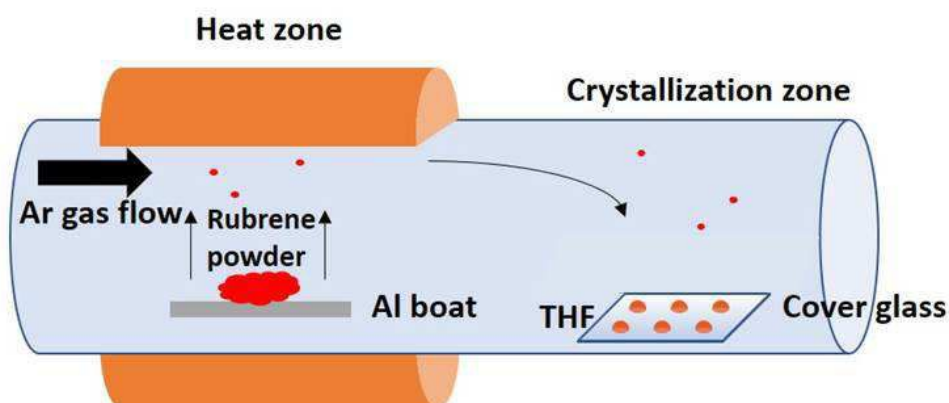
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법

(57) 요약

본 발명은 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법에 관한 것으로, 상세하게는, 루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계; 친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계; 및 80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계;를 포함하는, 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2021.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

최진호

경기도 성남시 수정구 산성대로405번길 9-15 (단대동) 101호

박정운

서울특별시 은평구 갈현로37가길 18 (갈현동) 정우빌라 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711085800

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구

연구과제명 [Ezbaro] 기능성 유기물 기반의 다차원 양자나노구조체 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 인하대학교

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계;

친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계; 및

80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계;를 포함하는,

루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 3 단계는,

열처리 장치의 가열 기관에 루브린 분말을 배치하고, 결정화 기관에 상기 루브린 나노 입자를 배치하는 제 3-1 단계; 및

상기 열처리 장치 내부를 불활성 분위기로 형성한 후 승온하여 상기 루브린 분말을 기화시키는 제 3-2 단계;를 포함하는,

루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제 3-2 단계에서 상기 결정화 기관의 온도는 80 내지 100℃인,

루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법.

청구항 4

루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계;

친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계; 및

80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계;를 포함하는,

발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 3 단계는,

열처리 장치의 가열 기관에 루브린 분말을 배치하고, 결정화 기관에 상기 루브린 나노 입자를 배치하는 제 3-1 단계; 및

상기 열처리 장치 내부를 불활성 분위기로 형성한 후 승온하여 상기 루브린 분말을 기화시키는 제 3-2 단계;를 포함하는,

발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 3-2 단계에서 상기 결정화 기판의 온도는 80℃ 내지 100℃인,

발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 4 항의 제조방법으로 제조되는 루브린 나노 막대로,

청색 계열을 발광하는,

루브린 나노 구조체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 루브린 나노 막대는 발광(PL) 스펙트럼의 530nm 내지 550nm 파장영역에서 나타나는 제 1 발광 피크 및 460nm 내지 480nm 파장영역에서 나타나는 제 2 피크를 갖는,

루브린 나노 구조체.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 루브린 나노 막대는 직경이 400 내지 600nm인,

루브린 나노 구조체.

청구항 10

제 7 항의 루브린 나노 구조체를 발광 재료로 포함하는,

유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED)는 발광층의 발광 재료로 유기 반도체를 사용한 발광 다이오드로, 음극으로부터 이동한 전자와 양극으로부터 이동한 정공이 발광층에서 재결합하면서 엑시톤(exciton)을 형성하고, 상기 엑시톤이 낮은 에너지 상태로 떨어져 에너지가 방출되면서 특정 파장의 빛을 발광

하는 원리로 작동한다. 이러한 유기 발광 다이오드(OLED)는 발광층이 무기 반도체로 이루어진 발광 다이오드(Light Emitting Diode, LED)에 비해 제조 비용이 매우 저렴하고, 유기 반도체가 자체 발광함으로써 별도의 백라이트 없이 색과 빛을 표현할 수 있어 박막화가 가능하며, 재현율이 높고 시야각이 넓어 차세대 디스플레이 장치로서 많은 관심을 끌고 있다.

- [0005] 유기 발광 다이오드(OLED)는 발광층에 사용하는 유기 반도체의 종류에 따라, 다양한 색을 나타낼 수 있다. 이때 사용되는 유기 반도체는 발광하는 색에 따라 청색, 녹색 및 적색 발광 재료 등으로 구분할 수 있으며, 유기 발광 다이오드(OLED)가 총 천연색을 구현해 내도록 하기 위해 청색, 녹색 및 적색 중 어느 하나를 발광하는 발광 재료를 개발 및 개선하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.
- [0007] 유기 발광 다이오드(OLED)의 발광 재료로 가장 먼저 실용화 가능성을 보인 유기 반도체는 녹색을 발광하는 옥소퀴놀린 알루미늄(AIQ3)으로 1987년 코닥에서 개발 발표하였다. 상기 옥소퀴놀린 알루미늄(AIQ3)은 녹색 또는 적색 형광 발광 호스트로도 사용이 가능하여 옥소퀴놀린 알루미늄(AIQ3)을 호스트로 사용하여 23.4 cd/A의 발광 효율을 나타낸 바 있다.
- [0008] 또한, 적색 발광 재료는 본질적으로 낮은 발광 효율, 고농도 시 확장된 파이전자를 통한 분자 간 상호작용에 의한 발광감쇄 효과, 넓은 발광대역으로 인한 색순도의 저하등의 단점을 갖고 있어, 이러한 문제점들을 개선하기 위해 주로 코닥, 미쓰비시, 소니 등의 기업을 중심으로 연구 개발되었으며, 가장 널리 알려진 적색 형광 재료로는 코닥의 DCJTb가 있으며, DCJTb와 함께 황색 발광물질인 루브린(rubrene)과 청색 발광물질인 NPD를 co-도펀트로 쓸 경우 더 향상된 발광 효율을 가진다고 보고된 바 있다.
- [0009] 청색 형광 재료는 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 재료로, 중심 구조로는 안트라센, 파이렌, 크리센, 플루오렌, 스틸벤 구조가 주로 사용되었으며, 상기 구조에 다양한 치환체를 사용한 청색 형광 발광재료가 다수 발표된 바 있다. 대표적인 청색 형광 발광재료로는 안트라센 구조의 2, 6, 9, 10번 탄소위치에 치환체를 사용한 구조의 형광 발광재료들과, 스틸벤 구조에 다이페닐 아민, 카바졸과 같은 치환체를 사용한 구조가 다수 개발 되고 있다.
- [0011] 하지만, 종래의 청색 발광 재료의 경우, 수명 및 효율이 녹색 및 적색 발광재료에 크게 미치지 못해 이를 해결하기 위한 신규한 청색 형광 재료에 대한 개발이 요구되고 있으며, 유기 발광 다이오드(OLED)가 보다 다채로운 색을 선명하게 구현하기 위해 유기 반도체의 발광 색을 조절되거나 발광 특성을 개선하기 위한 연구가 더욱 필요한 실정이다.
- [0013] 한편, 유기 반도체는 파이-공액 구조의 분자 사이에서 일어나는 파이-파이 상호작용이 결정 정도, 물리적 크기 및 모양을 통해 조절될 수 있으며, 이를 통해 광학적 특성이 바뀔 수 있다고 보고된 바 있으며(비특허문헌 1, 2), 이에 따라 유기 반도체의 결정성, 물리적 크기 및 모양을 조절하기 위해 물리 증착법(physical vapor deposition), 주형 합성법(templating synthesis), 용액상 성장법(solution phase growth) 및 열처리법(thermal treatment)등을 사용하여 나노 크기의 유기 반도체를 제조하기 위한 방법이 개시된 바 있다. 이와 관련된 종래의 기술로 대한민국 등록특허 제10-1002026호에서는 다공성 템플레이트를 이용하여 광학적 특성 및 전기적 특성이 개선된 유기 단분자인 루브린(rubrene) 나노선을 제조하는 방법이 개시된 바 있다.
- [0015] 하지만, 상기와 같은 공지 기술은 나노 크기의 유기 반도체를 제조하는 방법을 개시할 뿐, 유기 반도체의 발광 색을 조절하는 구체적인 방법을 개시하지 않으며, 이에 대한 연구는 아직 미비한 상황이다.
- [0017] 이에, 본 발명자는 유기 반도체의 발광 색을 조절하는 방법에 대해 연구하던 중, 루브린(Rubrene) 나노 입자를 나노 막대로 성장 시킬 때 성장 온도를 조절함으로써 발광색을 조절하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1002026호

비특허문헌

- [0020] (비특허문헌 0001) Q. Sun et al, Nature Photonics 2007, 1, 717.

(비특허문헌 0002) D. Das et al, Nature Mater 2010, 9, 36.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명의 목적은 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0023] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0024] 본 발명의 일 측면에서,

[0025] 루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계;

[0026] 친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계; 및

[0027] 80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계;를 포함하는,

[0028] 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법이 제공된다.

[0030] 이때, 상기 제 3 단계는,

[0031] 열처리 장치의 가열 기관에 루브린 분말을 배치하고, 결정화 기관에 상기 루브린 나노 입자를 배치하는 제 3-1 단계; 및

[0032] 상기 열처리 장치 내부를 불활성 분위기로 형성한 후 승온하여 상기 루브린 분말을 기화시키는 제 3-2 단계;를 포함할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 제 3-2 단계에서 상기 결정화 기관의 온도는 80 내지 100℃일 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0037] 루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계;

[0038] 친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계; 및

[0039] 80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계;를 포함하는,

[0040] 발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법이 제공된다.

[0042] 이때 상기 제 3-2 단계에서 상기 결정화 기관의 온도는 80℃ 내지 100℃일 수 있다.

[0044] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0045] 상기 제조방법으로 제조되는 루브린 나노 막대로,

[0046] 청색 계열을 발광하는,

[0047] 루브린 나노 구조체가 제공된다.

[0049] 이때, 상기 루브린 나노 막대는 발광(PL) 스펙트럼의 530nm 내지 550nm 파장영역에서 나타나는 제 1 발광 피크 및 460nm 내지 480nm 파장영역에서 나타나는 제 2 피크를 가질 수 있다.

[0051] 또한, 상기 루브린 나노 막대는 직경이 400 내지 600nm일 수 있다.

[0053] 더 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0054] 상기 루브린 나노 구조체를 발광 재료로 포함하는,

[0055] 유기 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

- [0057] 본 발명은 기상증착법을 이용하여 루브린 나노 입자로부터 나노 막대를 성장시킬 때의 성장 온도를 조절하는 보다 간단한 방법으로 루브린의 발광색 조절할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명은 기상증착법을 이용하여 루브린 나노 입자로부터 나노 막대를 성장시킬 때의 성장 온도를 조절하는 방법을 통해 청색 계열의 빛을 발광하는 루브린 나노 막대를 제조할 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명은 상기 방법을 통해, 루브린 나노 구조체를 발광 재료로 포함하는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0063] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법을 나타낸 모식도이고,
- 도 2는 본 발명의 비교 예 1에 따라 제조된 루브린 나노 막대를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고,
- 도 3은 본 발명의 비교 예 2에 따라 제조된 루브린 나노 막대를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고,
- 도 4는 본 발명의 실시 예 1에 따라 제조된 루브린 나노 막대를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고,
- 도 5는 본 발명의 비교 예 1에 따라 제조된 루브린 나노 막대의 발광특성을 측정한 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼이고,
- 도 6은 본 발명의 비교 예 2에 따라 제조된 루브린 나노 막대의 발광특성을 측정한 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼이고,
- 도 7은 본 발명의 실시 예 1에 따라 제조된 루브린 나노 막대의 발광특성을 측정한 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼이고,
- 도 8은 발명의 비교 예 1에 따라 제조된 루브린 나노 막대의 발광 특성을 측정한 레이저 공초점 현미경의 CCD(charged couple device) 이미지이고,
- 도 9는 발명의 비교 예 2에 따라 제조된 루브린 나노 막대의 발광 특성을 측정한 레이저 공초점 현미경의 CCD(charged couple device) 이미지이고,
- 도 10은 발명의 실시 예 1에 따라 제조된 루브린 나노 막대의 발광 특성을 측정한 레이저 공초점 현미경의 CCD(charged couple device) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 또한, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0066] 또한, 본 발명의 일 측면에서는,
- [0067] 루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계;
- [0068] 친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계; 및
- [0069] 80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계;를 포함하는,
- [0070] 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법이 제공이 제공될 수 있다.
- [0071]

- [0072] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0074] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법을 나타낸 모식도이다.
- [0076] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법은 황색 계열을 발광하는 루브린의 발광색을 조절하는 방법일 수 있으며, 상세하게는, 재침전법으로 제조된 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시킬 때의 성장 온도를 조절함으로써, 루브린 나노 구조체의 발광색을 조절하는 방법일 수 있다.
- [0078] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법은 루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 제 1 단계는 재침전법(reprecipitation)으로 루브린 나노 입자를 제조하기 위해, 먼저 루브린 분말을 양용매에 용해하는 단계일 수 있다.
- [0081] 이때, 상기 양용매는, 상기 루브린 분말을 용해하는 용매 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 또는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)가 사용될 수 있다.
- [0083] 상기 재침전법 과정에서 사용되는 양용매의 종류에 따라, 제조되는 루브린 나노 입자의 분자 배열이 달라질 수 있고, 상기 나노 입자로부터 성장되어 형성되는 루브린 나노 구조체의 형태 및 발광 특성이 달라질 수 있다. 이때 상기 양용매로 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용함으로써 청색 계열의 빛을 발광하는 루브린 나노 막대를 제조할 수 있다.
- [0085] 상기 루브린 분말은 상기 양용매에 0.5 내지 1.5 mg/mL의 농도로 용해될 수 있으며 바람직하게는 1mg/mL의 농도로 용해될 수 있다.
- [0086] 상기 제 1 단계는, 상기 양용매에 루브린 분말이 효과적으로 용해되도록 하기 위해 교반하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0088] 다음, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법은 친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계를 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 제 2 단계는, 재침전법으로 루브린 나노 입자를 형성하는 단계로, 상기 양용매에 용해된 루브린 분말의 소수성 특징으로 인해, 친수성 용매에 투입 시 용해되어 있던 루브린 분자가 자기조립(self-assemble) 현상에 의해 구형의 나노 입자 형태로 침전될 수 있다.
- [0091] 이때 상기 친수성 용매는 소수성을 갖는 루브린에 대한 용해도가 낮은 용매로 일 예로, 증류수(Deionized water, D-I water)일 수 있다.
- [0093] 상기 제 2 단계는, 상기 침전되어 형성된 루브린 나노 입자를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 회수하는 단계는, 상기 루브린 나노 입자가 용해된 용액을 분산 및 회석시키고, 상기 친수성 용매를 건조시키는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0096] 일 예로, 초음파분산기(sonicator)를 이용하여 친수성 용매 내에 상기 루브린 나노 입자를 고르게 분산시키고, 분산된 용액을 약 100배 희석한 후, 상기 희석액 중 일부를 분리 및 건조하여 친수성 용매를 제거하는 방법으로 수행될 수 있고, 이때, 상기 건조는 진공 건조방법으로 수행될 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.
- [0098] 다음, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법은 80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계를 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 제 3 단계는 상기 재침전법으로 제조된 루브린 나노 입자를 시드(seed)로 하여 루브린 나노 막대를 성장시키는 단계일 수 있다.
- [0101] 상기 제 3 단계의 기상증착법은 바람직하게는 물리적 기상증착법일 수 있고 보다 바람직하게는 물리 기상 이동 방법(Physical Vapor Transport method, PVT)일 수 있다.
- [0102] 상기 제 3 단계, 상세하게는 열처리 장치의 가열 기관에 루브린 분말을 배치하고, 결정화 기관에 상기 루브린 나노 입자를 배치하는 제 3-1 단계; 및 상기 열처리 장치 내부를 불활성 분위기로 형성한 후 승온하여 상기 루브린 분말을 기화시키는 제 3-2 단계;를 포함할 수 있다.
- [0104] 이때, 상기 제 3-2 단계는 상기 루브린 분말을 기화시키는 위해, 상기 가열 기관을 250℃ 내지 300℃로 가열할

수 있고, 바람직하게는 270℃ 내지 290℃로 가열할 수 있다.

- [0105] 만약, 상기 가열 기관을 가열하는 온도가 250℃ 미만일 경우, 상기 고상의 루브린 분말이 기화되지 않을 수 있고, 상기 온도가 300℃를 초과하는 경우, 상기 온도를 형성하기 위해 필요 이상의 에너지가 낭비되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0107] 또한, 상기 제 3-2 단계에서 상기 결정화 기관의 온도는 80℃ 내지 100℃일 수 있다. 이는, 청색 계열의 빛을 발광하는 루브린 나노 막대를 제조하기 위한 것으로, 만약, 상기 결정화 기관의 온도가 80℃ 미만일 경우, 상기 나노 입자로부터 나노 막대가 성장되지 않는 문제가 발생될 수 있고, 상기 결정화 기관의 온도가 100℃를 초과하는 경우, 제조된 루브린 나노 막대의 발광색이 청색 계열로 조절되지 않을 수 있다.
- [0109] 본 발명의 일 측면에서 다른 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법은 재침전법으로 제조된 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시킬 때의 성장 온도를 조절함으로써 루브린 나노 구조체의 발광색을 조절하는 방법일 수 있다.
- [0111] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서는
- [0112] 루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계;
- [0113] 친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계; 및
- [0114] 80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계;를 포함하는,
- [0115] 발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법이 제공된다.
- [0117] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법은 황색 계열을 발광하는 루브린의 발광 색을 조절하여 청색 계열을 발광하는 루브린을 제조하는 방법일 수 있다.
- [0119] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 루브린 나노 구조체의 발광색 조절방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0121] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법은 루브린 분말을 양용매에 용해시키는 제 1 단계를 포함할 수 있다.
- [0123] 상기 제 1 단계는 재침전법(reprecipitation)으로 루브린 나노 입자를 제조하기 위해, 먼저 루브린 분말을 양용매에 용해하는 단계일 수 있다.
- [0124] 이때, 상기 양용매는, 상기 루브린 분말을 용해하는 용매 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 또는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)가 사용될 수 있다.
- [0126] 상기 재침전법 과정에서 사용되는 양용매의 종류에 따라, 제조되는 루브린 나노 입자의 분자 배열이 달라질 수 있고, 상기 나노 입자로부터 성장되어 형성되는 루브린 나노 구조체의 형태 및 발광 특성이 달라질 수 있다. 이때 상기 양용매로 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용함으로써 청색 계열의 빛을 발광하는 루브린 나노 막대를 제조할 수 있다.
- [0128] 상기 루브린 분말은 상기 양용매에 0.5 내지 1.5 mg/mL의 농도로 용해될 수 있으며 바람직하게는 1mg/mL의 농도로 용해될 수 있다.
- [0129] 상기 제 1 단계는, 상기 양용매에 루브린 분말이 효과적으로 용해되도록 하기 위해 교반하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0131] 다음, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법은 친수성 용매에 상기 루브린 분말이 용해된 용액을 투입하여 루브린 나노 입자를 침전시키는 제 2 단계를 포함할 수 있다.
- [0133] 상기 제 2 단계는, 재침전법으로 루브린 나노 입자를 형성하는 단계로, 상기 양용매에 용해된 루브린 분말의 소수성 특징으로 인해, 친수성 용매에 투입 시 용해되어 있던 루브린 분자가 자기조립(self-assemble) 현상에 의해 구형의 나노 입자 형태로 침전될 수 있다.
- [0134] 이때 상기 친수성 용매는 소수성을 갖는 루브린에 대한 용해도가 낮은 용매로 일 예로, 증류수(Deionized water, D-I water)일 수 있다.
- [0136] 상기 제 2 단계는, 상기 침전되어 형성된 루브린 나노 입자를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0138] 상기 회수하는 단계는, 상기 루브린 나노 입자가 용해된 용액을 분산 및 회석시키고, 상기 친수성 용매를 건조시키는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0139] 일 예로, 초음파분산기(sonicator)를 이용하여 친수성 용매 내에 상기 루브린 나노 입자를 고르게 분산시키고, 분산된 용액을 약 100배 회석한 후, 상기 회석액 중 일부를 분리 및 건조하여 친수성 용매를 제거하는 방법으로 수행될 수 있고, 이때, 상기 건조는 진공 건조방법으로 수행될 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.
- [0141] 다음, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 발광색이 조절된 루브린 나노 구조체의 제조방법은 80℃ 내지 100℃ 온도의 결정화 기관상에 상기 루브린 나노 입자를 배치하고, 기상증착법을 이용하여 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시키는 제 3 단계를 포함할 수 있다.
- [0143] 상기 제 3 단계는 상기 제침전법으로 제조된 루브린 나노 입자를 시드(seed)로 하여 루브린 나노 막대를 성장시키는 단계일 수 있다.
- [0144] 상기 제 3 단계의 기상증착법은 바람직하게는 물리적 기상증착법일 수 있고 보다 바람직하게는 물리 기상 이동 방법(Physical Vapor Transport method, PVT)일 수 있다.
- [0145] 상기 제 3 단계, 상세하게는 열처리 장치의 가열 기관에 루브린 분말을 배치하고, 결정화 기관에 상기 루브린 나노 입자를 배치하는 제 3-1 단계; 및 상기 열처리 장치 내부를 불활성 분위기로 형성한 후 승온하여 상기 루브린 분말을 기화시키는 제 3-2 단계;를 포함할 수 있다.
- [0147] 이때, 상기 제 3-2 단계는 상기 루브린 분말을 기화시키는 위해, 상기 가열 기관을 250℃ 내지 300℃로 가열할 수 있고, 바람직하게는 270℃ 내지 290℃로 가열할 수 있다.
- [0148] 만약, 상기 가열 기관을 가열하는 온도가 250℃ 미만일 경우, 상기 고상의 루브린 분말이 기화되지 않을 수 있고, 상기 온도가 300℃를 초과하는 경우, 상기 온도를 형성하기 위해 필요 이상의 에너지가 낭비되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0150] 또한, 상기 제 3-2 단계에서 상기 결정화 기관의 온도는 80℃ 내지 100℃일 수 있다. 이는, 청색 계열의 빛을 발광하는 루브린 나노 막대를 제조하기 위한 것으로, 만약, 상기 결정화 기관의 온도가 80℃ 미만일 경우, 상기 나노 입자로부터 나노 막대가 성장되지 않는 문제가 발생될 수 있고, 상기 결정화 기관의 온도가 100℃를 초과하는 경우, 제조된 루브린 나노 막대가 청색 발광하는 특성이 나타나지 않을 수 있다.
- [0152] 상기 제조된 루브린 나노 막대는 발광(PL) 스펙트럼의 530nm 내지 550nm 파장영역에서 나타나는 제 1 발광 피크, 460nm 내지 480nm 파장영역에서 나타나는 제 2 피크, 565 내지 575nm 파장영역에서 나타나는 제 3 발광 피크를 가지며, 상기 3개의 발광 피크에 의해 청색 계열의 빛을 발광할 수 있다.
- [0153] 이때, 발광(PL) 스펙트럼의 530nm 내지 550nm 파장영역에서 나타나는 상기 제 1 피크의 발광 세기가 가장 크고, 상기 제 2 피크 및 제 3 피크 순으로 발광 세기가 작아질 수 있고, 상기 제 3 피크는 상기 제 1 피크의 발광 세기의 약 1/2정도의 발광 세기를 나타낼 수 있다.
- [0155] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서는
- [0156] 상기 제조방법으로 제조되는 루브린 나노 막대로,
- [0157] 청색 계열을 발광하는,
- [0158] 루브린 나노 구조체를 제공될 수 있다.
- [0160] 이하, 본 발명의 일 측면에 다른 루브린 나노 구조체를 상세히 설명한다.
- [0162] 본 발명의 일 측면에 따른 루브린 나노 구조체는 직경이 400 내지 600nm의 나노 크기를 갖는 나노 막대형태의 구조체일 수 있다.
- [0163] 또한, 상기 루브린 나노 구조체는 황색 계열을 발광하는 벌크의 루브린과는 달리, 청색계열의 파장의 빛을 발광하는 발광 특징을 나타낼 수 있다.
- [0165] 상기 루브린 나노 구조체는 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼의 530nm 내지 550nm 파장영역에서 나타나는 제 1 발광 피크, 460nm 내지 480nm 파장영역에서 나타나는 제 2 발광 피크, 565 내지 575nm 파장영역에서 나타나는 제 3 발광 피크에 의해 발광하는 특성을 나타낼 수 있다.
- [0167] 이때, 상기 530nm 내지 550nm 파장영역에서 나타나는 제 1 발광 피크는 메인 발광 피크일 수 있고, 이는 벌크의

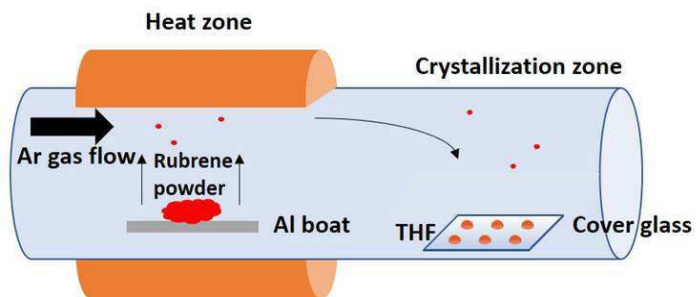
루브린이 갖는 메인 발광 피크보다 단파장 방향으로 전이(shift)된 발광 피크로, 이로 인해 상기 루브린 나노 막대는 청색 계열을 발광할 수 있다.

- [0168] 또한, 상기 460nm 내지 480nm 파장영역에서 나타나는 제 2 피크는 상기 루브린 나노 막대의 형태 및 크기적 특징에 의해 발생된 새로운 발광 피크일 수 있고, 이를 통해 청색 계열을 발광할 수 있다.
- [0170] 또한, 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼의 530nm 내지 550nm 파장영역에서 나타나는 상기 제 1 피크의 발광 세기가 가장 크고, 상기 제 2 피크 및 제 3 피크 순으로 발광 세기가 작아질 수 있고, 상기 제 3 피크는 상기 제 1 피크의 발광 세기의 약 1/2정도의 발광 세기를 나타낼 수 있다.
- [0171] 이로 인해, 본 발명의 실시예에 따른 루브린 나노 구조체는 황색계열을 발광하는 벌크의 루브린보다 단파장, 구체적으로는 청색계열을 발광하는 특징이 나타날 수 있다.
- [0173] 한편, 본 발명의 다른 일 측면은
- [0174] 상기 루브린 나노 구조체를 발광 재료로 포함하는,
- [0175] 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [0176] 상기 유기 발광 소자는 유기발광다이오드(OLED)일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.
- [0177] 상기 유기 발광 소자는 발광층에 상기 루브린 나노 구조체가 배치되며, 상기 루브린 나노 구조체는 나노 막대 형태로, 청색 계열을 발광할 수 있다.
- [0179] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통해 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0180] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0182] <실시 예 1>
- [0183] 단계 1: 루브린 분말(5, 6, 11, 12- tetraphenyltetracene, Rubrene powder, Sigma Aldrich) 10mg을 10mL의 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF, Sigma Aldrich, anhydrous, >99%)에 용해시켜 루브린 분말이 1mg/mL의 농도로 용해된 용액을 제조하였다.
- [0185] 단계 2: 1000 rpm으로 교반하는 10mL의 정제수(D.I.water)에 상기 용액을 1mL씩 투입하여 루브린 나노 입자를 재침전시켰다. 이후 상기 용액을 초음파 분산기(sonicator)를 이용하여 상온에서 10분 동안 교반하여 상기 루브린 나노 입자를 용액 내에 고르게 분산시키고, 상기 루브린 나노 입자가 고르게 분산된 용액 중 200μL를 200 mL의 증류수(D-I water)와 혼합하여 희석액을 제조한 후 상기 희석액을 마이크로 피펫(micro pipet)을 이용하여 커버글래스(cover glass)상에 위치시켰다. 이후, 상기 커버 글래스를 진공 건조하여 용매를 제거함으로써 건조된 루브린 나노 입자를 회수하였다.
- [0187] 단계 3: 전기로(furnace)의 알루미늄(Al_2O_3) 도가니에 루브린 분말 약 5mg을 위치시키고, 상기 전기로(furnace)의 결정화 기관상에 상기 단계 2에서 제조된 루브린 나노 입자를 위치시켰다. 이후, 상기 전기로(furnace) 내부를 진공 형성한 후, 불활성 기체 분위기(inert gas atmosphere)로 퍼징(purging)하였다. 이후, 20 sccm 단위로 아르곤(Ar) 가스를 흘려준 후, 상기 알루미늄(Al_2O_3) 도가니의 온도를 280 ° C로 승온하고, 상기 결정화 기관의 온도를 90° C로 한 후 약 16시간동안 유지하여, 상기 루브린 분말을 기화시켜 상기 루브린 나노 입자에 증착되도록 함으로써, 상기 루브린 나노 입자로부터 루브린 나노 막대를 성장시켰다.
- [0189] <비교 예 1>
- [0190] 상기 실시 예 1의 단계 1에서, 테트라하이드로퓨란(THF) 대신 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하고, 상기 단계 2 수행 후 및 상기 단계 3 수행 전, 하기의 단계 2-1을 더 수행하는 것으로 변경하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하였다.
- [0191] 단계 2-1: 상기 건조된 루브린 나노 입자를 오븐에 넣어 150℃에서 10시간동안 열처리하였다.
- [0193] <비교 예 2>
- [0194] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 상기 커버글래스의 온도를 110° C로 달리한 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, 루브린 나노 입자상에 루브린 나노 막대를 형성하였다.

- [0196] <실험 예 1> 루브린 나노 구조체의 형태 분석
- [0197] 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 루브린 나노 구조체의 형태를 확인하기 위해, 실시 예 1, 비교예 1 및 2에 의해 제조된 루브린 나노 구조체를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 2 내지 4에 나타내었다.
- [0198] 도 2 내지 4는 각각 비교 예 1 및 2, 실시 예 1에 의해 제조된 루브린 나노 막대로, 도 2 내지 4에 나타난 바와 같이, 비교 예 1 및 2, 실시 예 1에 의해 직경이 1 μ m 이하의 나노 크기를 갖는 나노 막대 형태의 루브린이 제조되었음을 알 수 있다.
- [0200] <실험 예 2> 루브린 나노 구조체의 발광(PL) 특성 분석
- [0201] 본 발명의 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 루브린 나노 구조체의 발광(PL) 특성을 확인하기 위해, 실시 예 1, 비교 예 1 및 2에 의해 제조된 루브린 나노 구조체에 대해 405nm파장의 레이저를 사용하는 레이저 공초점 현미경을 이용하여 발광(PL) 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 5 내지 7에 나타내었다. 또한, 상기 레이저 공초점 현미경의 발광 CCD(charged couple device) 이미지를 관찰한 결과를 도 8 내지 10에 나타내었다. 이때, 도 8 내지 10 각각의 상단에는 백색 광원 상태의 이미지를 나타내고, 하단에는 백색 광원을 제거한 후의 이미지를 나타내었다.
- [0202]
- [0203] 도 5 및 도 8은 비교 예 1에 의해 제조된 루브린 나노 막대의 발광(PL) 스펙트럼 및 CCD 이미지를 나타낸 것으로, 도 5에 나타난 바와 같이, 560nm 파장에서 메인 발광 피크가 나타나며, 600nm 내지 700nm의 적색(Red) 파장 영역에서 숄더 피크(shoulder peak)가 나타나는 것을 알 수 있으며, 도 8을 통해 적색(Red)계열의 빛을 발광하는 나노 막대가 제조됨을 알 수 있다.
- [0205] 도 6 및 도 9는 비교 예 2에 의해 제조된 루브린 나노 막대의 발광(PL) 스펙트럼 및 CCD 이미지를 나타낸 것으로, 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 비교 예 1과 동일하게 560nm 파장에서 메인 발광 피크가 나타나지만 600nm 내지 700nm의 파장영역에서 나타났던 숄더 피크(shoulder peak)는 사라지고 540nm 영역에서 숄더 피크(shoulder peak)가 추가로 나타나는 것을 알 수 있고, 도 9의 CCD 이미지를 통해, 녹색(Green)계열의 빛을 발광하는 나노 막대가 제조됨을 알 수 있다.
- [0207] 도 7 및 도 10은 실시 예 1에 의해 제조된 루브린 나노 막대의 발광(PL) 스펙트럼 및 CCD 이미지를 나타낸 것으로, 도 7에 나타난 바와 같이, 비교 예 1 및 2에서 560nm 파장에서 나타났던 메인 발광 피크가 540 nm로 전이(shift)된 것을 알 수 있고, 470nm에 새로운 발광 피크가 나타나는 것을 알 수 있으며, 도 10의 CCD 이미지를 통해, 청색(Blue) 계열의 빛을 발광하는 나노 막대가 제조됨을 알 수 있다.
- [0209] 즉, 실시 예 1에 의해 제조된 루브린 나노 막대의 경우, 도 7 및 도 10에 나타난 바와 같이, 메인 발광 피크가 약 540nm 파장으로 전이(shift)가 나타나고, 470nm에 새로운 발광 피크가 나타남을 알 수 있으며, CCD 이미지를 통해 청색(Blue)계열의 발광색을 나타냄을 알 수 있다.
- [0211] 또한, 비교 예 1의 경우, 실시 예 1과 동일한 방법으로 루브린 나노 입자를 제조했음에도 불구하고, 물리 기상 이동 방법(PVT)으로 나노 막대를 성장시킬 때 온도를 100℃를 초과하는 온도 즉, 110℃에서 수행하여, 녹색 계열을 발광하는 루브린 나노 막대를 제조하는 반면, 실시 예 1은 나노 막대를 성장시킬 때 온도를 90℃로 함으로써 청색 계열의 루브린 나노 막대를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0212] 상기 차이는, 물리 기상 이동 방법(PVT)으로 나노 막대를 성장시킬 때, 결정화 기관의 온도 차이에 따라 성장하는 루브린 나노 막대의 분자 쌓임(molecular packing)이 달라져 발광(PL) 특성이 달라졌기 때문인 것으로 볼 수 있다.

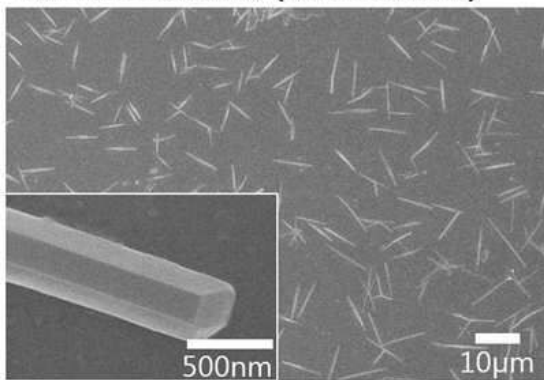
도면

도면1



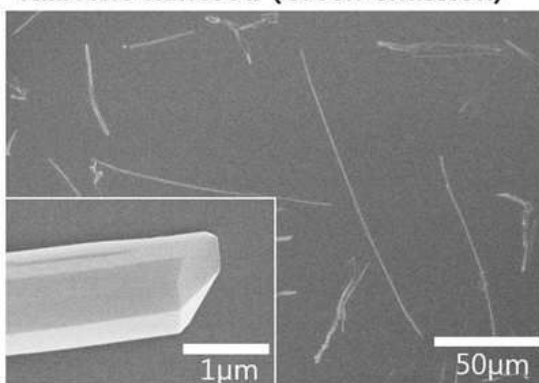
도면2

Rubrene nanorod (Red emission)

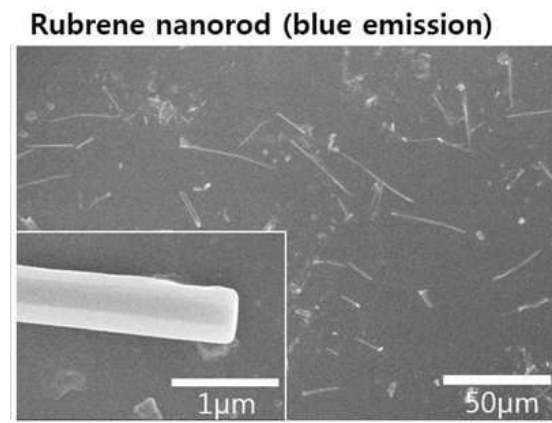


도면3

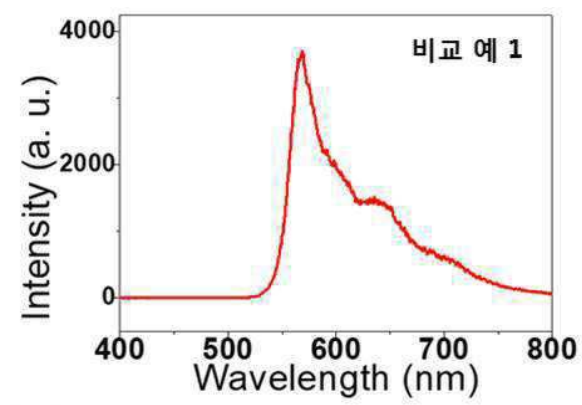
Rubrene nanorod (Green emission)



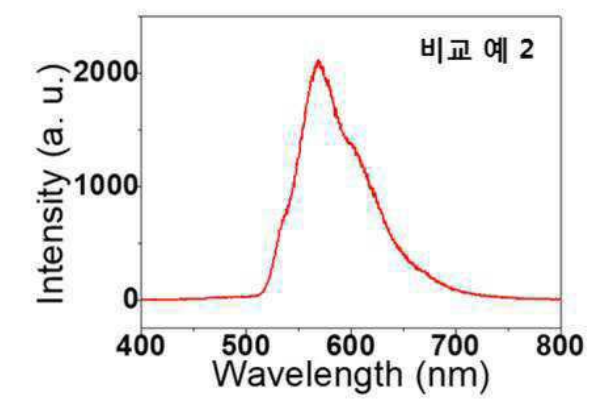
도면4



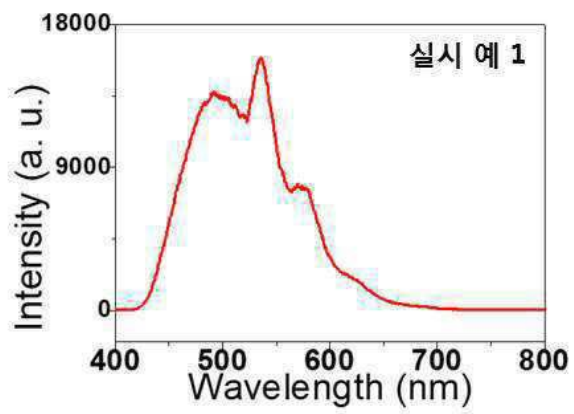
도면5



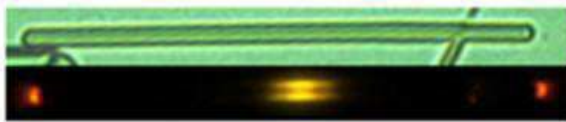
도면6



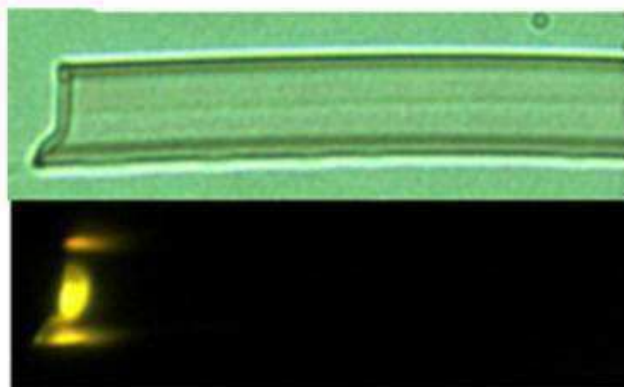
도면7



도면8



도면9



도면10

