



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월13일
(11) 등록번호 10-1714342
(24) 등록일자 2017년03월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/00 (2006.01) C08J 3/02 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) C08L 81/04 (2006.01)
H01L 31/0352 (2006.01) B82Y 20/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 3/00 (2013.01)
C08J 3/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0116754
(22) 출원일자 2016년09월09일
심사청구일자 2016년09월09일
- (56) 선행기술조사문헌
JP2004136377 A
KR101526324 B1
Yong-Jae Kim 등, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (7), pp 2767~2774*
Wendy U. Huynh 등, Science 29 Mar 2002: Vol. 295, Issue 5564, pp. 2425-2427*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
이은지
대전광역시 유성구 동서대로 725 (원신홍동, 어울림하트) 1210동 2402호
진선미
전라북도 전주시 덕진구 원고량2길 9-10 (고량동)
김인혜
전라북도 군산시 조촌로 214 (경암동, 경암 제일오투그란데 아파트) 903동 1502호
- (74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

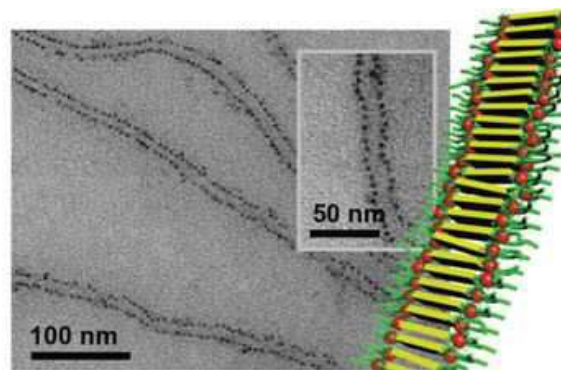
심사관 : 조성호

(54) 발명의 명칭 광전소자에 적용 가능한 유무기 혼성 나노와이어 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 높은 에너지 변환효율을 구현할 수 있는 광전 소자로 적용가능한 것으로, p형 전도성 고분자 및 n형 양자점이 일차원 교대 배열을 가지는 이종의 유무기 혼성 나노와이어 및 이를 효율적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C08L 65/00 (2013.01)
C08L 81/04 (2013.01)
H01L 31/035227 (2013.01)
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2B4012322
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업/중견연구
 연구과제명 유기고분자 액상 결정화/가시화 기술 기반 유무기 나노하이브리드 구조 제어
 기 여 율 1/2
 주관기관 충남대학교 산학협력단
 연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2056218
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 원천기술개발사업/기후변화대응사업
 연구과제명 Non-fullerene 계 및 열/광/대기/안정성 유기태양전지 소재 기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2015.10.19 ~ 2020.10.18

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

공액 고분자 및 양자점을 제1 용매에 용해시킨 혼합 용액에, 상기 혼합 용액과 층분리를 형성하는 제2 용매를 첨가하여 층분리된 계면에서 상기 공액 고분자의 자기조립에 의해 나노와이어가 성장하도록 하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법으로,

상기 제2 용매를 적하 방식으로 첨가하여 상기 혼합 용액과 층분리를 통해 형성된 제2용매층과 계면을 형성하고,

상기 제1 용매와 제2 용매가 하기 관계식 1을 만족하는 것을 포함하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

[관계식 1]

$$3.5 \leq \Delta \delta_{12} \leq 10.0$$

(상기 식에서, $\Delta \delta_{12}$ 는 δ_{t1} 및 δ_{t2} 의 한센 용해도 지수((Hansen solubility parameter)의 차이이며, δ_{t1} 및 δ_{t2} 는 각각 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수((Hansen solubility parameter)를 의미한다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 용매 및 제2 용매는 각각 하기 관계식 2 및 3을 만족하는 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

[관계식 2]

$$18.0 \leq \delta_{t1} \leq 20.0$$

[관계식 3]

$$23.5 \leq \delta_{t2} \leq 28.0$$

(상기 식에서, δ_{t1} 및 δ_{t2} 는 각각 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수((Hansen solubility parameter)를 의미한다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 용매층은 혼합 용액에 대한 부피비가 1/3 내지 1인 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 용매는 클로로포름, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 1,1-디클로로에틸렌, 시클로헥사논, 테트라히드로푸란 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 제2 용매는 아세토니트릴, 이소프로필알코올, N,N-디메틸포름아미드 및 벤질알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공액 고분자는 폴리티오펜계 중합체 또는 폴리티오펜계 공중합체를 포함하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리티오펜계 공중합체는 폴리-3-헥실티오펜-*b*-폴리(2-비닐피리딘)인 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 공액 고분자는 중량평균분자량이 2,000 내지 20,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, GaN, GaAs, InP 및 InAs 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 유무기 혼성 나노와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 높은 에너지 변환효율을 구현할 수 있는 광전 소자에 적용 가능한 것으로, p형 전도성 고분자 및 n형 양자점이 일차원 교대 배열을 가지는 이중의 유무기 혼성 나노와이어 및 이를 효율적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 태양 전지는 태양 에너지를 전기 에너지로 변환하는 광전 변환소자로 차세대 에너지원으로 주목받고 있다.
- [0004] 태양 전지는 p형 반도체와 n형 반도체를 포함하며, 광활성층에서 빛을 흡수하면서 반도체 내부에서 전자-정공 쌍을 생성하고, 생성된 전자 및 정공이 n형 반도체 및 p형 반도체로 각각 이동하여 전극에 수집되어 전기 에너지로 이용된다.
- [0005] 광활성층은 전자친화도가 다른 두 가지 물질을 혼합하여 사용하는데, 광활성물질의 일부가 광을 흡수하여 여기되어 여기자(엑시톤, exciton)를 형성하고, 여기자는 전자친화도가 낮은 물질(공여체, donor)과 전자 친화도가 높은 물질(수용체, acceptor)의 경계면에서 공여체에 있는 전자가 수용체로 이동하여 각각 정공(hole)과 전자(electron)로 분리된다. 이때, 여기자가 이동할 수 있는 거리는 일반적으로 10 nm 이하인 정도로, 광이 흡수된 위치와 전자친화도가 다른 두 물질의 경계면과의 거리가 10 nm 이내가 되어야 가장 높은 효율의 전자와 정공의 분리를 얻을 수 있기 때문에, 공여체와 수용체 물질을 혼합하여 사용하는 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 방법이 주로 사용된다.
- [0006] 태양 전지는 공여체와 수용체를 증착하는 방법이나 용액공정을 이용하는 방법으로 박막을 형성하여 제조되는데, 용액 공정을 사용하는 방법은 주로 공여체로 고분자를 사용하고, 수용체로 고분자, 플러렌 유도체, 페릴렌 유도체, 양자점 등을 사용한다. 이때, 용액공정을 이용하는 방법은 대면적의 소자를 낮은 비용으로 제작할 수 있어 이러한 공정 기술 개발에 대한 관심도가 높아지고 있다.
- [0007] 한편, 양자점(Quantum Dot; QD)은 무기물 발광체로 빛을 입사시키면 전자-정공의 쌍인 엑시톤(exciton)이 보어 반지름(Bohr radius)으로 양자점의 크기에 따라 발광색이 변하는 양자제한효과(quantum confinement effect)를 보이기 때문에 매우 높은 발광 효율을 가지며, 에너지 레벨의 분포와 발광 파장 등의 전기적, 광학적 특성을 구현하여 광전 소자, 디스플레이, 에너지 소자에 응용될 수 있다.
- [0008] 또한, 공액 고분자는 전기전도 특성이 우수하고 자체 발광특성을 보이는 반도체로, 양자점과의 혼성체를 이루는 경우 더욱 강화된 전하 전달 효율을 구현하며 나노스케일의 광전 소자로 사용될 수 있다.
- [0009] 이러한 공액 고분자는 적절한 에너지 준위를 가지는 양자점과의 결합을 통해 광화학적 안정성과 높은 전하 이동도(charge mobility)를 제공할 수 있으나, 효율적인 전하 분리를 촉진하거나 전하 이동의 연속적인 경로를 제공할 수 있도록 하는 혼성체의 구조적 개선이 요구되고 있는 실정이다.
- [0010] 또한, 박막 내 고분자의 결정성과 함께 나노수준의 모폴로지 제어를 통해 소자 성능을 향상시키기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2016-0069401(2016.06.16)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 높은 전하 이동도를 가지면서 우수한 광화학적 안정성을 구현할 수 있는 유무기 혼성 나노와이어를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 고분자의 결정성을 높이는 것과 동시에, 유기물과 무기물의 상분리를 방지하고, 광활성층 내 엑시톤 확산 거리를 충족시키는 나노수준의 모폴로지 제어가 가능하여 전하 분리를 촉진시킬 수 있으며, 전하 이동의 효과적인 연속 경로를 제공할 수 있는 유무기 혼성 나노와이어를 제공하는 데 그 목적이 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은 간단한 공정으로 비용을 절감시킬 수 있고, 생산성을 극대화시킬 수 있는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법은
- [0016] 공액 고분자 및 양자점을 제1 용매에 용해시킨 혼합 용액을 준비하는 단계 및
- [0017] 상기 혼합 용액에 제2 용매를 첨가하여 상기 혼합 용액의 상부에 제2 용매층을 형성하는 단계를 포함하며,
- [0018] 상기 제1 용매 및 제2 용매는 하기 관계식 1을 만족하는 것을 포함한다.
- [0019] [관계식 1]
- [0020] $3.5 \leq \Delta \delta_{12} \leq 10.0$
- [0021] 상기 식에서, $\Delta \delta_{12}$ 는 δ_{t1} 및 δ_{t2} 의 한센 용해도 지수(Hansen solubility parameter)의 차이이며, δ_{t1} 및 δ_{t2} 는 각각 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수(Hansen solubility parameter)를 의미한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 제1 용매 및 제2 용매는 각각 하기 관계식 2 및 3을 만족하는 것일 수 있다.
- [0023] [관계식 2]
- [0024] $18.0 \leq \delta_{t1} \leq 20.0$
- [0025] [관계식 3]
- [0026] $23.5 \leq \delta_{t2} \leq 28.0$
- [0027] 상기 식에서, δ_{t1} 및 δ_{t2} 는 각각 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수(Hansen solubility parameter)를 의미한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 제2 용매층은 혼합 용액에 대한 부피비가 1/3 내지 1인 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 제2 용매층을 형성하는 단계는 혼합 용액에 제2 용매를 적하(dropwise) 방식으로 첨가하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 제1 용매는 클로로포름, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 1,1-디클로로에틸렌, 시클로헥산, 테트라히드로푸란 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 제2 용매는 아세토니트릴, 이소프로필알코올, N,N-디메틸포름아미드 및 벤질알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 공액 고분자는 폴리티오펜계

중합체 또는 폴리티오펜계 공중합체를 포함할 수 있다.

- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 폴리티오펜계 공중합체는 폴리-3-헥실티오펜-b-폴리(2-비닐피리딘)인 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 공액 고분자는 중량평균분자량이 2,000 내지 20,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, GaN, GaAs, InP 및 InAs 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 공액 고분자층의 말단에 위치하는 양자점을 포함하는 단위 나노선으로 이루어지며, 상기 단위 나노선이 복수개 배열되고 배열되는 방향으로 양자점들이 신장된 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어를 제공한다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어에 있어서, 상기 단위 나노선은 두 개의 양자점 사이의 길이가 5 내지 25 nm 인 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어는 종횡비가 5 이상인 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어에 있어서, 상기 단위 나노선은 두 개의 양자점을 잇는 중심축이 배열되는 방향의 수직 방향을 기준으로 35° 이내 범위에 있는 것일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어에 있어서, 상기 공액 고분자는 폴리티오펜계 중합체 또는 폴리티오펜계 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어에 있어서, 상기 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, GaN, GaAs, InP 및 InAs 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 상술한 유무기 혼성 나노와이어를 포함하는 광전 소자를 제공한다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상술한 유무기 혼성 나노와이어를 포함하는 광전 소자를 이용하여 형성된 전자장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명은 유기물인 고분자와 무기물인 양자점 사이가 명확하게 분리된 나노 수준의 이중 접합 계면을 제공함으로써 엑시톤 분리 촉진과 전하 이동이 효율적인 연속적인 경로를 제공할 수 있는 유무기 혼성 나노와이어를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0044] 또한, 본 발명은 화학적 개질 공정이 별도로 요구되지 않으면서도 고분자의 결정화도를 향상시키고 양자점의 위치를 제어함으로써 높은 전하 이동도 및 우수한 광화학적 안정성을 구현할 수 있는 유무기 혼성 나노와이어를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0045] 또한, 본 발명은 공정이 간단하고, 비용을 절감할 수 있어 생산성 및 경제성을 극대화할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 자기조립 초기에 형성되는 P3HT 기반 공액고분자(P3HT-*b*-P2VP)로 이어진 이합체(dimeric) 양자점을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 혼성 나노와이어 내의 양자점 배열을 투과전자현미경 토모그래피로 확인한 것을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 용액 계면에서의 유무기 혼성 나노와이어의 제조 공정의 일부분을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법 상 용매 확산 시간에 따른 혼합용액의 변화를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1에 따른 유무기 혼성 나노와이어를 투과전자현미경 사진으로 나타낸 것과 형성 모습을 개략적으

로 도시한 것이다.

도 6은 실시예 2에 따른 유무기 혼성 나노와이어를 투과전자현미경 사진으로 나타낸 것과 형성 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 7은 실시예 3에 따른 유무기 혼성 나노와이어를 투과전자현미경 사진으로 나타낸 것과 형성 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 8은 비교예 1에 따른 유무기 혼성 나노와이어를 투과전자현미경 사진으로 나타낸 것과 형성 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 9는 비교예 2에 따른 유무기 혼성 나노와이어를 투과전자현미경 사진으로 나타낸 것과 형성 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 10은 실시예 1, 비교예 2 및 3에 따른 나노와이어를 이용하여 제조된 박막의 GI-WAXS 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 유무기 혼성 나노와이어 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있다. 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.
- [0049] 공액 고분자 기반의 박막 소자의 성능을 향상시키기 위해서는 적절한 에너지 준위를 가지는 전자 공여체 또는 전자 수용체의 개발과 함께 전하 이동과 분리에 영향을 주는 고분자의 결정성과 나노 수준의 모폴로지 제어기술이 요구된다. 이에 박막 제조 시 용매 증기 기상법과 열처리법을 통해 고분자의 결정성을 유도하여 소자 성능을 향상시키고자 하나, 상기 전자 공여체 및 전자 수용체 사이에 거대 상분리가 발생하여 오히려 소자 성능이 저하되는 문제점이 발생한다.
- [0050] 본 발명의 발명자들은 용액 상에서 분자 자기조립(self-assembly) 방법을 통해 높은 결정성을 가지는 공액 고분자 나노와이어를 제조하고 이를 이용하여 박막을 제조하여 광전 소자에 응용할 수 있는 기술을 연구한 결과, 계면에서 결정 씨드(seed) 생성을 유도하고, 결정화에 영향을 미치는 이중 용매 간의 확산 속도를 제어함으로써 규칙적인 양자점 배열을 가지는 유무기 혼성 나노와이어를 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0052] 본 발명의 일 양태는
- [0053] 공액 고분자 및 양자점을 제1 용매에 용해시킨 혼합 용액을 준비하는 단계 및
- [0054] 상기 혼합 용액에 제2 용매를 첨가하여 상기 혼합 용액의 상부에 제2 용매층을 형성하는 단계를 포함하며,
- [0055] 상기 제1 용매 및 제2 용매는 하기 관계식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0056] [관계식 1]
- [0057] $3.5 \leq \Delta \delta_{12} \leq 10.0$
- [0058] (상기 식에서, $\Delta \delta_{12}$ 는 δ_{t1} 및 δ_{t2} 의 한센 용해도 지수((Hansen solubility parameter)의 차이이며, δ_{t1} 및 δ_{t2} 는 각각 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수((Hansen solubility parameter)를 의미한다.)
- [0059] 본 발명에서 한센 용해도 파라미터는 하기 식 1로 정의된다.
- [0060] (식 1) $\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$
- [0061] 상기 식 1에서, δ_t 는 한센 용해도 지수이고, δ_d 는 분자간의 분산 에너지(dispersion component, $\text{MPa}^{0.5}$)이고, δ_p 는 분자간의 분자내 쌍극자 힘의 에너지(Polarity component, $\text{MPa}^{0.5}$)이고, δ_h 는 분자간의 수소 결합 에너지

(hydrogen bonding component, $\text{MPa}^{0.5}$)을 나타낸다.

- [0062] 구체적으로, 본 발명에 따른 유무기 혼성 나노와이어의 제조방법은
- [0063] 공액 고분자와 양자점을 제1 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 혼합 용액 준비 단계와, 상기 제1 용매와 용해도 차이가 있는 제2 용매를 반응 용기 내 넣어 혼합용액과 제2 용매 사이에 층 분리를 형성하는 제2 용매층 형성 단계를 포함하되,
- [0064] 상기 제2 용매는 제1 용매와의 용해도 차이가 상기 관계식 1에서 제시된 바와 같이, 특정 범위의 한센 용해도 지수 차이를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0065] 본 발명에서 상기 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수 차이($\Delta \delta_{12}$)는 3.5 내지 10.0, 바람직하게는 3.5 내지 7.0, 보다 바람직하게는 4.0 내지 6.0인 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 혼합용액의 계면에서 공액 고분자의 자기조립을 유도하는 것과 동시에 고분자의 결정성을 향상시킬 수 있어 좋다.
- [0066] 종게는, 제2 용매층 형성 단계에 있어서, 제2 용매층은 혼합 용액의 상부, 즉, 제1 용매층의 상부층에 형성 시 제2 용매를 한꺼번에 넣어 상기 용매들간의 경계면이 흐트러지게 혼합되는 것보다 경계면이 안정적으로 유지되면서 제2 용매층이 형성되도록 한 방울씩 떨어뜨리면서 서서히 넣어주는 적하 방식(add dropwise)이 좋다.
- [0067] 더욱 종게는, 제2 용매층 형성 단계에서 제2 용매에 비하여 표면장력이 큰 제1 용매를 선택함으로써 제2 용매를 서서히 혹은 소량 첨가 시 제1 용매의 계면의 전면에 순간적으로 퍼지도록 함으로써, 이후 제2 용매가 증력에 의해 제1 용매로 확산될 수 있도록 하고, 이는 상기 용매들간의 계면에서의 공액 고분자의 자기 조립을 좋게 하여 나노와이어의 성장 특성 및 고분자의 결정성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0068] 즉, 혼합 용액의 상부에 제2 용매층(비용매층)을 형성시키되, 제1 용매층과의 혼합 속도를 제어시켜 제2 용매를 증력에 의해 제1 용매층으로 점진적인 확산을 유도함으로써 공액 고분자와 두 개의 양자점의 결합과 동시에 고분자의 결정성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명은 앞서 관계식 1에서 제시된 용해도 지수 차이 범위 내에서 제2 용매의 제1 용매로의 점진적 확산을 통해 계면 반응성을 증진시키는데 있어서, 바람직하게는 하기 관계식 2 및 3을 만족하는 것이 확산 속도 조절이 용이하고, 자기 조립에 의해 형성되는 단위 나노선, 즉 공액 고분자층의 말단에 위치하는 양자점을 포함하는 단위 나노선의 규칙적인 배열 형성에 더욱 좋다.
- [0070] [관계식 2]
- [0071] $18.0 \leq \delta_{t1} \leq 20.0$
- [0072] [관계식 3]
- [0073] $23.5 \leq \delta_{t2} \leq 28.0$
- [0074] 이때, 상기 δ_{t1} 및 δ_{t2} 는 각각 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수((Hansen solubility parameter)를 의미한다.
- [0075] 상기 제1 용매는 한센 용해도 지수가 바람직하게는 18.0 내지 20.0, 보다 바람직하게는 18.2 내지 19.6인 것이 좋다.
- [0076] 또한, 제1 용매와의 조합에 따른 제2 용매의 용해도 지수는 바람직하게는 23.5 내지 28.0, 보다 바람직하게는 23.7 내지 25.5인 것이 좋다.
- [0077] 상기 범위를 만족하는 경우 공액 고분자에 대한 선택성이 뛰어나 더욱 좋다. 일례로, 공액고분자인 폴리-3-헥실티오펜-*b*-폴리(2-비닐피리딘)(P3HT-*b*-P2VP)과같은 블록공중합체인 경우, P3HT의 용해도 지수는 19.1이고, P2VP의 용해도 지수는 25.0으로, 제2용매의 경우에는 P2VP에 선택성을 가져야 되므로, P2VP의 용해도 지수와 유사한 용해도를 갖는 용매를 선택하는 것이 좋다.
- [0078] 본 발명에서 상기 제1 용매는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 클로로포름, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 1,1-디클로로에틸렌, 시클로헥산, 테트라히드로푸란 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 제2 용매는 아세토니트릴, 이소프로필알코올, N,N-디메틸포름아미드 및 벤질알코올로 이루어진 군으

로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0081] 본 발명은 앞서 상술한 바와 같이, 관계식들을 통해 제1 용매 및 제2 용매의 한센 용해도 지수 차이 및 각각의 용해도 지수 범위를 조절하는 구성의 조합을 실시하는 것도 좋지만, 더욱 좋게는 반응용기 내 혼합 용액에 대한 제2 용매층의 부피비를 조절할 수 있다. 이는 이중의 용매 사이에 형성된 계면에서의 반응을 통해 생성되는 단위 나노선이 복수개 배열되면서 성장하는 것과 동시에 배열되는 방향으로 양자점들이 신장되는 구조를 형성하기 위하여 더욱 좋다.
- [0082] 상기 제2 용매층의 혼합 용액에 대한 부피비는 1/3 내지 1, 바람직하게는 2/3 내지 2/5, 즉, 혼합용액인 제1 용매층: 제2 용매층의 부피비는 1:1 내지 3:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 2.5:1인 것이 좋다. 상기 범위를 벗어나는 경우 유무기 혼성 나노와이어의 생성 및 성장을 저해 할 수 있다.
- [0083] 본 발명에서 상기 공액 고분자는 전자 공여체로 p형 반도체이며, 전도성 고분자가 사용될 수 있다. 바람직하게는 폴리티오펜계 중합체 또는 폴리티오펜계 공중합체를 포함할 수 있다. 일 구체예로, 상기 폴리티오펜계 중합체는 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-메틸티오펜)(poly(3-methylthiophene)), 폴리-3-헥실티오펜(poly(3-hexylthiophene)), 폴리-3-부틸티오펜(poly(3-butylthiophene)), 폴리티오펜비닐렌 등을 들 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0084] 상기 공액 고분자는 폴리티오펜계 공중합체, 바람직하게는 티오펜 중합체와 이와 다른 중합체가 결합된 블록공중합체인 것이 복수개의 단위 나노선의 규칙적인 배열, 특히 단위 나노선이 배열되는 방향으로 양자점들이 일렬로 신장될 수 있는 측면에서 더욱 좋다. 일 구체예로, 티오펜계 중합체에 폴리(2-비닐피리딘)(P2VP, poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(P4VP, poly(4-vinylpyridine)), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate)), 폴리락타이드(polylactide) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 블록공중합체 형태로 결합된 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 폴리-3-헥실티오펜-*b*-폴리(2-비닐피리딘)(P3HT-*b*-P2VP)인 것일 수 있다.
- [0085] 상기 공액 고분자는 중량평균분자량이 2,000 내지 20,000g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 15,000g/mol인 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 용액 계면 상 자기 조립 반응이 원활하고, 나노와이어 성장 및 결정화에 유리할 뿐만 아니라, 전하 이동이 효율적인 경로를 제공하는 측면에서 더욱 좋다. 이때, 상기 중량평균분자량은 테트라히드로푸란(THF) 매질 중에서 폴리스티렌 표준으로부터 입체배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 측정된 것이다.
- [0086] 본 발명에서 상기 양자점은 전자 수용체로 n형 반도체이며, 전자 친화도가 큰 무기 나노입자이다. 상기 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe 과 같은 II-VI족 화합물 반도체 나노결정, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs 와 같은 III-V족 화합물 반도체 나노결정 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 CdSe, ZnS 등을 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 양자점은 그 평균입경이 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 3 내지 15nm, 보다 바람직하게는 3 내지 10nm인 것이 단위 나노선의 규칙적인 배열에 있어 더욱 좋다.
- [0089] 본 발명의 다른 양태는 공액 고분자층의 말단에 위치하는 양자점을 포함하는 단위 나노선으로 이루어지며, 상기 단위 나노선이 복수개 배열되고 배열되는 방향으로 양자점들이 신장된 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유무기 혼성 나노와이어를 제공하는 것이다.
- [0090] 이때, 상기 단위 나노선은 더욱 좋게는 말단에 위치하는 양자점들 사이의 길이, 즉 공여체 사이의 너비가 5 내지 25 nm, 바람직하게는 8 내지 20 nm인 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 엑시톤 확산거리에 대응되어, 분리 중 전자와 정공의 재결합 방지를 위하여 더욱 좋다.
- [0091] 또한, 상기 유무기 혼성 나노와이어는 종횡비는 5 이상인 것, 바람직하게는 5 내지 100, 보다 바람직하게는 10 내지 50인 것일 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 단위 나노선은, 두 개의 양자점을 잇는 중심축이 배열되는 방향의 수직 방향을 기준으로 35°, 바람직하게는 5° 차이 이내 범위에 있는 것일 수 있다. 즉, 단위 나노선의 양자점을 잇는 중심축에 대한 수직축 방향으로 평행하게 양자점의 배열이 잘 정렬된다. 상기 범위를 만족하는 경우, 양자점들이 더욱 균일하고 일렬로 신장될 수 있으며, 나노와이어의 종횡비를 높일 수 있고, 그에 따른 광전 소자 성능을 향상시킬 수 있어 더욱 좋다.
- [0093] 도 1은 상기 제2 용매의 혼합용액 내 확산 공정에서 자기조립을 통해 형성되는 공액 고분자(P3HT-*b*-P2VP)층과

상기 공액 고분자층의 말단에 위치하는 양자점(CdSe Quantum dot)을 포함하는 단위 나노선을 나타낸 것이다. 이때, 공액 고분자층은 일예로 규칙적으로 배열된(regioregular) 폴리(3-헥실 티오펜)(poly(3-hexylthiophene, P3HT) 부분(moeity)가 결정화(crystallized)되면서 긴 섬유 모양을 이루어 일종의 나노선 구조의 골격을 나타내는 것을 의미하며, 상기 단위 나노선은 공액 고분자 골격을 의미하는 공액 고분자층의 말단 위치에 양자점이 위치하는 구조를 갖는다.

[0094] 상기 단위 나노선은 계면 결정화 자기조립 방법을 통하여 형성된 것으로, 제2 용매의 혼합용액 내로의 확산 속도에 의해 단위 나노선 형성 이후 복수개의 단위 나노선이 배열되는 모양이 달라지게 된다. 단위 나노선은 일종의 자기조립 나노구조체(self-assembled nanostructure)로 용액 상으로부터 분자 구조체의 흡착에 의해 형성된 조립체이다.

[0095] 본 발명에 따른 유무기 혼성 나노와이어에서, 상기 공액 고분자는 바람직하게는 폴리티오펜계 중합체 또는 폴리티오펜계 공중합체를 포함할 수 있으며, 구체적인 내용은 앞서 상술한 바와 같다.

[0096] 또한, 상기 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP 및 InAs 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하며, 구체적인 내용은 앞서 상술한 바와 같다.

[0098] 또한, 본 발명의 다른 양태로, 상술한 유무기 혼성 나노와이어를 포함하는 광전 소자를 제공하는 것이다. 이러한 광전 소자로는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기메모리 및 유기트랜지스터로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0099] 본 발명에 따른 광전 소자는 공액 고분자와 양자점이 교대로 정렬된 유무기 혼성 나노와이어를 포함하여 우수한 접합계면을 가진 박막을 형성함으로써 광전 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 광활성층 내에서 엑시톤 확산거리와 유사한 나노수준으로 모폴로지를 제어하여 수득된 상기 유무기 혼성 나노와이어를 제공함으로써 전하 분리를 촉진하고 전하 이동의 연속적인 경로를 제공할 수 있다.

[0100] 또한, 본 발명의 또 다른 양태로는 상술한 유무기 혼성 나노와이어를 포함하는 광전 소자를 포함하는 전자장치를 제공하는 것이다.

[0102] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0104] (실시예 1)

[0105] 반응용기 내에 폴리-3-헥실티오펜-*b*-폴리(2-비닐피리딘)(P3HT-*b*-P2VP) (중량평균분자량: 10,500 g/mol)와 CdSe 양자점(평균입경 3nm)을 클로로포름 (δ (한센 용해도 지수)가 19.0)에 1mg/ml 농도로 용해시킨 후 통상적인 방법으로 0.1mg/ml 농도의 혼합 용액을 제조하였다. 이때, 상기 CdSe 양자점은 CdSe 나노결정을 함유한 트리-*n*-옥틸포스핀 옥사이드(Tri-*n*-octylphosphine oxide, TOPO)를 이용하였다. 구체적으로, CdO 파우더 0.0514g, tetradecylphosphonic acid(TDPA) 0.224g 및 TOPO 4g을 아르곤 분위기 하 300℃에서 혼합한 후 270℃로 온도를 낮춰 trioctylphosphine(TOP) 2g에 셀레늄 분말 0.0632g을 녹인 용액을 반응시켜 제조하였다(양자점 평균입경: 3nm, 농도: 1.24 mg/ml).

[0106] 다음으로, 상기 혼합 용액(클로로포름 용매층)에 대하여 클로로포름 용매층 및 아세트니트릴 용매층의 부피비가 2:1이 되도록 아세트니트릴(δ (한센 용해도 지수)가 24.4)을 반응용기에 실린지를 이용하여 한 방울 씩 떨어뜨리면서 서서히 첨가하여, 혼합 용액의 상부에 아세트니트릴 용매층이 형성되도록 하였다. 이후, 11시간을 정치시키고, 용매 내 유무기 혼성 나노와이어가 생성되었음을 확인하였다.

[0108] (실시예 2)

[0109] 실시예 1에서, 클로로포름 대신에 테트라히드로푸란(δ (한센 용해도 지수)가 18.6)을 사용하고, 아세트니트릴 대신에 이소프로필알코올(δ (한센 용해도 지수)가 23.5)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0111] (실시예 3)

[0112] P3HT-*b*-P2VP의 중량평균분자량을 24,000 mg/ml인 것으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0114] (비교예 1)

[0115] 아세토니트릴 대신에 메탄올(δ (한센 용해도 지수)가 29.6)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0117] (비교예 2)

[0118] 실시예 1에서 아세토니트릴 용매층 형성 시 아세토니트릴을 반응용기에 실린지를 이용하여 한 방울씩 떨어뜨리면서 서서히 첨가하는 것을 실시하지 않고, 혼합 용액 상부에 일시적으로 아세토니트릴 용매층이 형성되지 않도록 아세토니트릴을 투입량 전체를 한꺼번에 넣는 것(one-pot addition)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0120] (비교예 3)

[0121] 반응이 끝나고 난 후 5일을 더 정치시킨 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0123] 도 2(a) 및 도 2(b)는 각각 투과전자현미경(TEM) 토모그래피(Tomography)(JEM-1400PLUS(JEOL), 120kV, 121개 이미지로 합성하여 측정)를 이용하여 유무기 혼성 나노와이어 내의 양자점 배열을 확인한 것이다. 도 2(a)는 실시예 1에 따른 유무기 혼성 나노와이어에 대한 것으로, 이종의 용액 계면에서의 결정화가 잘 이루어지면서 양자점이 나노와이어의 등축방향과 수직방향에서 고르게 정렬되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면, 도 2(b)는 비교예 2에 따른 것으로, 혼합 용액에 제2 용매를 원뿔 첨가(one-pot addition)하여 반응 초기부터 혼합 용액 상부에 제2 용매층이 형성되지 않고 급속한 혼합에 의해 생성되는 단위 나노선이 규칙적인 배열을 하지 못하고, 그에 따라 양자점 배열이 불규칙적이며, 양자점이 신장되지 않은 형태를 보여주는 것이다.

[0124] 즉, 실시예 1은 이종 용매 선택 및 이들의 부피비를 조절하는 것과 동시에 특히, 양용매(good solvent, 클로로포름(제1 용매))층 위에 실린지(syringe)를 이용하여 적하 방식으로 서서히 비용매(poor solvent, 아세토니트릴(제2 용매))층을 쌓아줌으로써 제2 용매의 점진적 확산에 의한 단위 나노선의 길이가 성장할 수 있도록 한다(도 3). 이는 도 4에서 보이는 바와 같이, 아세토니트릴 용매층의 바닥 즉 계면에서부터 점진적으로 확산이 이루어지면서 색깔이 변함을 확인할 수 있다.

[0125] 도 5 내지 도 9는 각각 실시예 1 내지 3과 비교예 1, 2에 따른 유무기 혼성 나노와이어를 TEM 사진으로 나타낸 것으로 본 발명에 따른 실시예 1 및 2에 따른 유무기 혼성 나노와이어는 비교예 1 및 2와 달리 고분자와 양자점 사이가 명확하게 분리되어 나노 수준의 이종 접합 계면을 이루었을 뿐만 아니라 나노와이어 길이 방향으로 양자점이 정렬되어 신장되었음을 확인할 수 있었고, 이를 통해 연속적인 전하이동 경로를 제공할 수 있게 되었다. 반면, 비교예 1은 한센 용해도 지수 차이가 너무 커서 유무기 혼성 나노와이어가 잘 형성되지 않았고, 비교예 2는 제2 용매층의 형성을 통한 계면 반응이 이루어지지 않아 나노와이어의 성장 및 양자점 배열을 통한 신장을 할 수 없었다. 한편, 실시예 3은 공액 고분자의 분자량을 조절한 것인데, 도 9에서 볼 수 있는 바와 같이, 다소 양자점 배열이 불규칙하게 나타나면서 성장하였다.

[0126] 또한, 실시예 1, 비교예 2 및 3에 따른 유무기 혼성 나노와이어 내 공액 고분자의 결정도를 흡수 스펙트럼을 통해 확인한 결과, 하기 표 1과 같이 나타났다.

[0128] [표 1]

구분	Aggregated Chains(%)	상대적 흡수도 (A_{0-0}/A_{0-1})	Exciton Band width(eV)
실시예 1	30.34	0.60	0.136
비교예 2	27.91	0.56	0.152
비교예 3	32.47	0.57	0.147

[0129]

[0131] 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 1에 따른 여기자 대역폭(Exciton Band width)은 비교예 2 및 3에 비하여 더 작게 나타났으며, 이는 공액 길이(conjugation length)가 더 길다는 것을 의미하며, 이는 흡수 밴드가 넓어지고 광학 밴드 갭이 좁아 일예로 태양전지 광전 소자에 적용시 전류밀도를 획기적으로 증가시킬 수 있다.

[0132] 또한, 유무기 나노와이어의 박막 모폴로지 내 결정성을 GI-WAXS(Grazing incidence wide-angle X-ray scattering, 포항가속기 연구소 9A 빔라인) 측정을 통해 확인한 바(도 10), 하기 표 2와 같이 나타났다.

[0134] [표 2]

구분	d-spacing (100) (Å)	Crystal size (nm)	Relative crystallinity	FWHM (Å ⁻¹)	Mosaicity* (degree)
실시예 1	16.75	9.15	3.69	0.124	11.32
비교예 2	16.97	4.49	1	0.252	26.82
비교예 3	16.48	8.71	2.91	0.130	15.52

[0135] * Mosaicity: a measure of the spread of crystal plane orientations

[0137] 도 10에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 1은 비교예 2 및 3에 비하여 out-of-plane 방향에서 P3HT(100) peak 이 강하게 나타나고, 좁은 FWHM(full-width at half-maximum)을 가지는 것을 확인하였다. 이를 통해, 실시예 1에 따른 유무기 혼성 나노와이어는 박막 내부의 P3HT가 edge-on 방향으로 매우 잘 정렬되어 있고, 내부의 고분자 결정성이 더욱 크다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1에 따른 P3HT (100) 내부 층간 거리는 16.75Å인 것으로 비교예 2에 비해 0.22Å이 감소하였고, 비교예 2에 비해 상대적인 결정도(relative crystallinity)가 3.6배 정도 강하게 나타났으며, 결정크기(crystal size)는 9.15 nm로 증가하였음을 확인할 수 있었다.

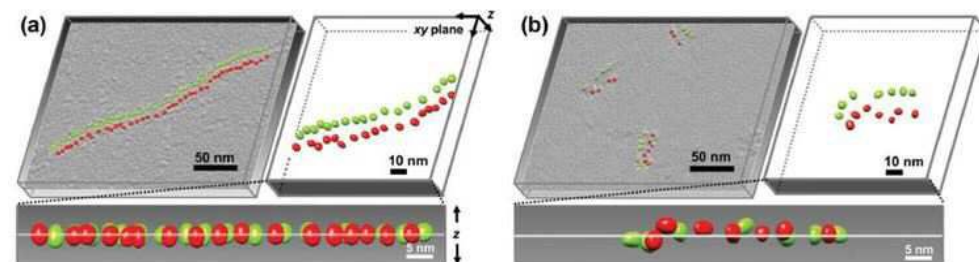
[0139] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 정하는 것이 아니다.

도면

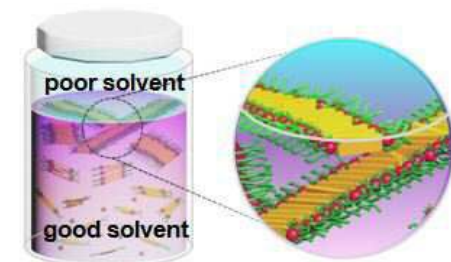
도면1



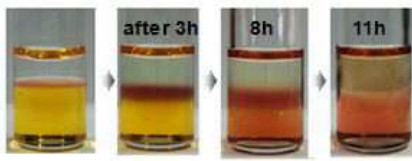
도면2



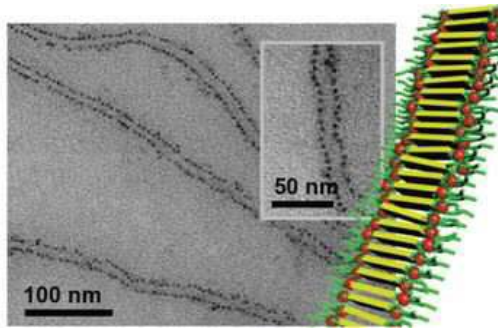
도면3



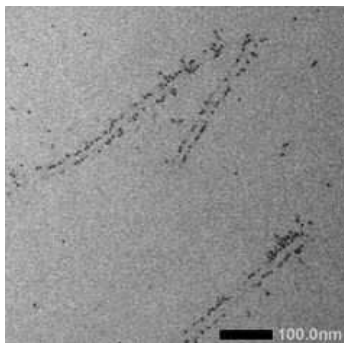
도면4



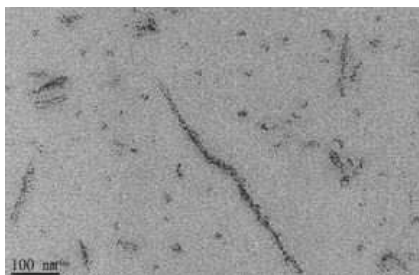
도면5



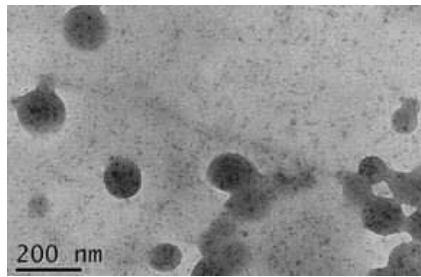
도면6



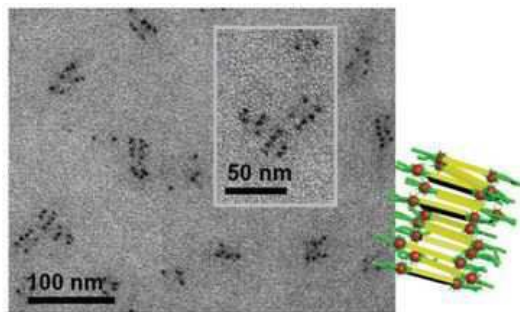
도면7



도면8



도면9



도면10

