



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0097471
(43) 공개일자 2010년09월03일

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0016422

(22) 출원일자 2009년02월26일

심사청구일자 2009년02월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

주진수

서울 중랑구 묵동 신내 두산아파트 525동 402호

김미숙

경상남도 양산시 중부동 421-7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

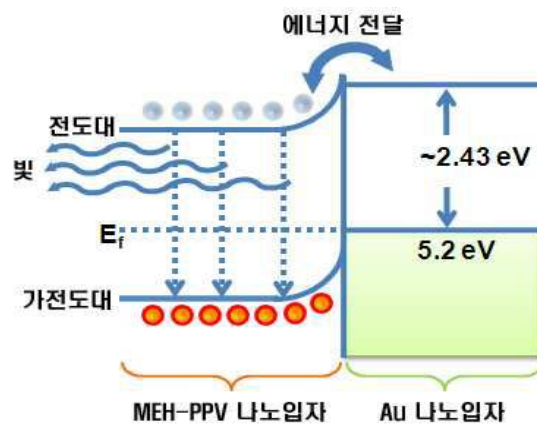
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 금속-고분자 하이브리드 나노입자, 이의 제조방법 및 이를 이용한 발광소자와 태양전지

(57) 요약

본 발명은 유기발광 고분자 나노입자에 금속 나노입자가 분산되어 있는 금속-고분자 하이브리드 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자는 유기발광 고분자 입자와 금속 나노입자 사이에 표면 플라즈몬 공명에 의한 에너지 전달이 이루어질 수 있다. 이러한 표면 플라즈몬 공명에 의한 에너지 전달은 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 발광효율을 현저히 증가시킨다. 또한 본 발명의 제조방법에 따라 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 제조하면, 고효율 발광입자를 저비용으로 대량생산할 수 있으므로 이를 발광소자나 태양전지와 같은 다양한 범위에 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박동혁

서울 성북구 안암동2가 138번지 SM빌라 202호

조은혜

경기도 부천시 원미구 역곡2동 동부센트레빌 105동
1106호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ROA20070002005302008

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 국가지정연구실사업(NRL)

연구과제명 하이브리드 나노구조체 물성 연구(2차년도)

기여율

주관기관 고려대학교

연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

유기발광 고분자 나노입자; 및

상기 유기발광 고분자 나노입자에 분산되어 있는 금속 나노입자;를 포함하고,

상기 유기발광 고분자 나노입자와 상기 금속 나노입자는 표면 플라즈몬 공명에 의하여 에너지 전달이 이루어질 수 있는 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기발광 고분자 나노입자는 직경이 50 내지 250nm인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 유기발광 고분자 나노입자는 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)-*p*-페닐렌비닐렌), 폴리-N-비닐카바졸, 트리스(8-하이드록시 퀴놀리네이트)-알루미늄, 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-메틸티오펜), 폴리페닐렌 비닐렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 직경이 1 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 구리, 니켈, 코발트, 철, 아연, 티탄, 크롬, 은, 금, 백금, 알루미늄 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노입자들 사이의 거리는 1 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 표면 플라즈몬 에너지 준위는 [유기발광 고분자 나노입자의 전도대 에너지 준위 - 0.5eV]보다 높은 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자.

청구항 8

금속 나노입자를 제 1용매에 분산시키는 단계;

유기발광 고분자를 제 2용매에 용해시키는 단계;

상기 금속 나노입자가 분산된 제 1용매를 교반하면서 유기발광 고분자가 용해된 제 2용매를 주입하는 단계; 및

상기 혼합용액에서 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 분리하는 단계;를 포함하고,

상기 제 1용매는 친수성 용매이고, 상기 제 2용매는 소수성 용매 또는 양친매성 용매인 것을 특징으로 하는 금

속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 친수성 용매는 물, 알콜 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 소수성 용매는 헥산, 벤젠, 클로로포름 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 양친매성 용매는 테트라하이드로퓨란인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 분리된 금속-고분자 하이브리드 나노입자는, 직경이 50 내지 250nm인 유기발광 고분자 나노입자에 직경이 1 내지 10nm인 금속 나노입자가 분산되어 형성되는 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 유기발광 고분자는 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)-*p*-페닐렌비닐렌), 폴리-N-비닐카바졸, 트리스(8-하이드록시 퀴놀리네이트)-알루미늄, 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 구리, 니켈, 코발트, 철, 아연, 티탄, 크롬, 은, 금, 백금, 알루미늄 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 15

제 8항에 있어서,

상기 금속 나노입자를 제 1용매에 분산시키는 단계는, 제 1용매에 초음파를 가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 16

제 8항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 표면에 소수성기가 결합된 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 표면에 소수성기가 결합된 금속 나노입자는, 금속 나노입자와 알킬티올이 반응하여 형성된 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 18

제 8항에 있어서,

상기 금속 나노입자가 분산된 제 1용매를 교반하면서 유기발광 고분자가 용해된 제 2용매를 주입하는 단계에 있어서, 상기 제 1용매와 제 2용매를 포함하는 혼합용액에 초음파를 가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법.

청구항 19

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 포함하는 발광소자.

청구항 20

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 포함하는 태양전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광효율이 향상된 금속-고분자 하이브리드 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 유기발광 고분자 나노입자에 금속 나노입자를 분산시켜 유기발광 고분자 입자와 금속 나노입자 간에 표면 플라즈몬 공명에 의한 에너지 전달이 이루어질 수 있게 함으로써, 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 발광효율을 증가시키는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자산업 분야와 대체 에너지 분야의 기술 개발 요구에 따라 디스플레이 장치나 태양전지 등의 분야에 이용될 수 있는 발광재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기발광 고분자는 빛이나 전기와 같은 외부의 자극에 의하여 빛 에너지를 방출하는 재료로서, 무기발광 물질에 비하여 생산성이 높고, 유기 저분자 발광물질에 비하여 기계적 강도가 높고 열에 의한 열화 현상이 적다는 유리한 점을 가지고 있다.

[0003] 유기발광 고분자에 대해서는 1974년 케이치-카네토(Keiichi Kaneto) 그룹에 의하여 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate))가 높은 전기장에서 발광한다는 사실이 발표된 후 많은 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 유기발광 고분자로는 폴리(파라페닐렌비닐렌)(poly(paraphenylenevinylene)) 또는 폴리티오펜(polythiophen) 등의 공액 이중결합 구조를 갖는 고분자 유도체들을 들 수 있다. 다만 지금까지 개발된 유기발광 고분자들은 발광효율이 만족스럽지 않았고, 제조 공정상 많은 문제점을 가지고 있다. 예를 들어 폴리(파라페닐렌비닐렌)계 유도체는 유기 용매에 대한 용해도가 나쁘고 중합시간이 길며 중합 수율이 낮아 대량 생산이 어렵다는 한계점을 가지고 있다.

[0004] 최근에는 발광효율을 향상시키기 위하여 나노 단위의 입자 크기를 가지는 고분자 물질이나, 여러 물질이 결합되어 복합구조를 가지는 나노 복합체에 대한 연구가 진행 중이다.

[0005] 고분자 나노 물질에 대한 연구는 Martin 그룹을 시작으로 주로 전기적 특성이 우수한 나노 입자를 이용하여 합성하고 그의 특성을 확인하는 것이었다. 주요한 연구의 방향은 전기적 특성을 조절하여 나노트랜지스터를 제작하고, 나노바이오 센서, 화학 센서 및 전기변색 소자 등을 제작하고 그 특성을 연구하는 것에 초점을 맞추었다. 특히 대표적인 발광 고분자 나노입자인 폴리(파라페닐렌비닐렌)에 대하여 많은 연구가 이루어졌고, 최근에는 화학 기상 증착방법으로 폴리(파라페닐렌비닐렌)를 성장시켜 그 특성을 관찰하는 등 다양한 방법으로 연구가 진행되고 있다.

[0006] 나노 복합체에 대한 연구는 무기 반도체 및 금속과 유기 고분자와의 복합 구조를 이루는 새로운 형태의 입자를 제조하여 기존의 유기 입자가 가지고 있는 특성보다 우수한 특성을 보이는 재료를 개발하는 방향으로 이루어지고 있다. 그 중에서 빛을 내는 반도체 양자점이나 도핑된 유전입자에 대한 관심도 높아지고 있는데, 이러한 입

자들은 양자 가둠 효과(quantum confinement effect)에 의해 영향을 받는 반도체 결정 입자들인데, 이들은 재현성 있고 안정성 있는 제조공정을 확보하기 어려운 문제점을 가지고 있다. 따라서 종래의 발광물질보다 발광효율이 높으면서도 제조단가가 낮고 물성이 안정적으로 확보되는 새로운 재료에 대한 시장의 요구가 점차 거세지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 본 발명의 첫 번째 과제는 발광효율이 개선된 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 두 번째 과제는 상기 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 세 번째 과제는 상기 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 포함하는 발광소자를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 네 번째 과제는 상기 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 포함하는 태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0011] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 유기발광 고분자 나노입자 및 유기발광 고분자 나노입자에 분산되어 있는 금속 나노입자를 포함하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 제공한다. 이때, 상기 유기발광 고분자 나노입자와 금속 나노입자는 표면 플라즈몬 공명에 의하여 에너지 전달이 이루어질 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 의하면, 본 발명은 유기발광 고분자 나노입자의 직경이 50 내지 250nm일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 유기발광 고분자 나노입자가 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)-*p*-페닐렌비닐렌)(poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-*p*-phenylene vinylene), 폴리-N-비닐카바졸(poly-N-vinylcarbazole), 트리스(8-하이드록시 퀴놀리네이트)-알루미늄(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-메틸티오펜)(poly(3-methylthiophene)), 폴리페닐렌 비닐렌(polyphenylene vinylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자의 직경이 1 내지 10nm일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자가 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 아연(Zn), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al) 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자들 사이의 거리가 1 내지 10nm일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자의 표면 플라즈몬 에너지 준위가 [유기발광 고분자 나노입자의 전도대 에너지 준위 - 0.5eV]보다 높을 수 있다.
- [0018] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 금속 나노입자를 제 1용매에 분산시키는 단계와, 유기발광 고분자를 제 2용매에 녹이는 단계와, 금속 나노입자가 분산된 제 1용매를 교반하며 유기발광 고분자가 녹은 제 2용매를 주입하는 단계와, 혼합용액에서 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 분리하는 단계를 포함하는 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법을 제공한다. 이때, 제 1용매는 극성 용매이고 제 2용매는 비극성 용매 또는 양극성 용매인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 의하면, 본 발명의 친수성 용매는 물, 알콜 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 본 발명의 소수성 용매는 헥산, 벤젠, 클로로포름 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명의 양친매성 용매는 테트라하이드로퓨란일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 분리된 금속-고분자 하이브리드 나노입자가, 직경이 50 내지 250nm인 유기발광 고분자 입자에 직경이 1 내지 10nm인 금속 나노입자가 분산되어 형성될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 유기발광 고분자 나노입자가

폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)-*p*-페닐렌비닐렌)(poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-*p*-phenylene vinylene), 폴리-N-비닐카바졸(poly-N-vinylcarbazole), 트리스(8-하이드록시 퀴놀리네이트)-알루미늄(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-메틸티오펜)(poly(3-methylthiophene)), 폴리페닐렌 비닐렌(polyphenylene vinylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

- [0024] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자가 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 아연(Zn), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al) 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자를 제 1용매에 분산시키는 단계가 제 1용매에 초음파를 가하여 실행될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자의 표면에 소수성기가 결합될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 금속 나노입자와 알킬티올을 반응시켜 금속 나노입자의 표면에 소수성기를 결합시킬 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 본 발명은 제 1용매와 제 2용매를 포함하는 혼합용액에 초음파를 가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 세 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 상기 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 포함하는 발광소자를 제공한다.
- [0030] 상기 네 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 상기 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 포함하는 태양전지를 제공한다.

효 과

- [0031] 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자는 금속 나노입자와 유기발광 고분자 나노입자 사이에서 표면 플라즈몬 공명에 의한 에너지 전달이 이루어질 수 있으므로, 발광효율을 현저히 증가시킬 수 있다. 이러한 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 발광소자나 태양전지에 응용하면, 발광효율과 에너지 전환효율이 획기적으로 개선된 제품을 생산할 수 있다. 또한 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자 제조방법은 고가의 생산장비를 이용하지 않고도 안정적으로 수율을 확보할 수 있는 유리한 효과를 가진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0032] 아래에서 본 발명은 실시예를 기초로 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명된다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자는 유기발광 고분자 나노입자와 금속 나노입자를 포함한다. 금속 나노입자는 유기발광 고분자 나노입자의 내부와 표면에 고르게 분산되어 있다. 유기발광 고분자 나노입자와 금속 나노입자의 계면에서는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)에 의하여 에너지 전달이 이루어질 수 있다.
- [0034] 표면 플라즈몬(surface plasmon)이란 금속의 표면에서 자유전자가 집단적으로 진동하는 유사 입자를 말한다. 금속 나노입자에서는 가시-근적외선 대역 빛의 전기장과 플라즈몬이 짝지어지면서 광흡수가 일어나는데, 이러한 현상을 표면 플라즈몬 공명이라 한다. 표면 플라즈몬 공명은 국소적으로 매우 증가된 전기장을 발생시키는데, 본 발명에서는 표면 플라즈몬 공명에 의한 금속과 발광 고분자간의 에너지 전달에 의하여 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 발광효율을 증가시키는 것이다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자에서 일어나는 표면 플라즈몬 공명에 의한 에너지 전달과 발광 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다. 도 1을 참조하면, 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)-*p*-페닐렌비닐렌)(poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-*p*-phenylene vinylene), 이하에서 'MEH-PPV'라 한다) 나노입자는 가전도대(valance band)와 전도대(conduction band) 사이에 일정한 밴드갭을 가지고 있고, 금 나노입자는 약 2.43eV의 표면 플라즈몬 갭을 가지고 있다. MEH-PPV 나노입자와 금 나노입자는 계면을 형성하며 인접하여 있고, 계면에서 에너지 전달이 이루어진다. 구체적으로, 표면 플라즈몬 공명에 의하여 금 나노입자에서 전자가 여기되고, 여기된 전자는 계면을 통하여 에너지 준위가 비슷한

MEH-PPV 나노입자의 전도대로 전달된다. 이를 통해 MEH-PPV 나노입자의 전도대에 보다 많은 엑시톤이 형성되고 MEH-PPV 나노입자의 거대 발광 효율 증가가 일어나게 된다. 이때, 금 나노입자의 표면 플라즈몬 에너지 준위는 MEH-PPV 나노입자의 전도대 에너지 준위보다 조금 더 높다. 본 발명에 이용되는 금속 나노입자의 표면 플라즈몬 에너지 준위는, [유기발광 고분자 나노입자의 전도대 에너지 준위 - 0.5eV]보다 큰 것이 바람직하다. 이러한 경우에 에너지 매칭에 의하여 에너지 전달이 효율적으로 일어나기 때문이다. 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 발광효율이 증가하는 또 다른 이유로, 금속 나노입자들 사이의 틈에서 표면 플라즈몬에 의해 국소적으로 형성되는 전자기장의 증가도 고려할 수 있다. 즉, 가전자대로부터 표면 플라즈몬을 일으키는 전도대로 여기된 전자들이 넓은 발광 연속체를 형성하며 광 발광의 증가에 기여하는 것이다. 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 이용하면 기존의 발광고분자 나노입자에 비하여 발광세기를 최대 30배까지 증가시킬 수 있다.

[0036] 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자에서 유기발광 고분자 나노입자의 직경은 50 내지 250nm인 것이 바람직하다. 유기발광 고분자 나노입자의 직경이 50nm 미만이면, 금속 나노입자가 균일하게 분산되기 어렵고 제조 과정에서 유기발광 고분자 나노입자의 직경을 제어하기 어렵다. 또한 유기발광 고분자 나노입자의 직경이 250nm를 초과하면, 유기발광 고분자 나노입자와 금속 나노입자의 계면에서 발생한 빛을 효율적으로 이용하기 어렵다. 본 발명의 유기발광 고분자 나노입자는 발광 특성을 지닌 다양한 종류의 고분자로 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)-*p*-페닐렌비닐렌)(poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-*p*-phenylene vinylene), 폴리-N-비닐카바졸(poly-N-vinylcarbazole), 트리스(8-하이드록시 퀴놀리네이트)-알루미늄(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-메틸티오펜)(poly(3-methylthiophene)), 폴리페닐렌 비닐렌(polyphenylene vinylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나로 이루어질 수 있다.

[0037] 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자에서 금속 나노입자의 직경은 1 내지 10nm인 것이 바람직하다. 금속 나노입자의 직경이 1nm 미만이면 재현성 있는 제조공정을 확보하기 어렵고, 10nm를 초과하면 유기발광 고분자와의 계면 면적이 적어져 발광효율의 증가가 적어진다. 또한 유기발광 고분자 나노입자에 분산된 금속 나노입자들 사이의 거리는 1 내지 10nm인 것이 바람직하다. 상기의 수치 범위는 금속 나노입자간의 응집을 막고, 동시에 고분자와 금속의 계면을 최대로 확보할 수 있는 수치 범위이다. 금속 나노입자는 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 아연(Zn), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al) 및 이들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나로 이루어질 수 있다. 상기에서 예를 들어 열거한 유기발광 고분자 나노입자의 재료와 금속 나노입자의 재료는 다양한 조합을 이룰 수 있으나, 바람직하게는 금속 나노입자의 표면 플라즈몬 에너지 준위가 [유기발광 고분자 나노입자의 전도대 에너지 준위 - 0.5eV]보다 높은 조합으로 선택될 수 있다.

[0038] 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자는 발광소자에 이용될 수 있다. 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자는 외부의 전기적 자극에 의하여 특정한 파장의 빛을 방출할 수 있으므로, 다양한 형태의 발광소자의 재료로 이용될 수 있다. 또한 이러한 발광소자는 방출하는 빛의 세기와 파장이 조절되어 디스플레이 장치로 응용될 수 있다. 또한 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자는 외부의 빛에 의하여 전자 및 정공이 생성되고, 이러한 전자와 정공이 결합하는 과정에서 전류를 발생시킬 수 있으므로 태양전지의 활성물질로 이용될 수 있다.

[0039] 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법은, 금속 나노입자를 제 1용매에 분산시키는 단계, 유기발광 고분자를 제 2용매에 녹이는 단계, 금속 나노입자가 분산된 제 1용매를 교반하며 유기발광 고분자가 녹은 제 2용매를 주입하는 단계 및 혼합용액에서 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 분리하는 단계를 포함한다. 이때, 제 1용매는 친수성 용매이고, 제 2용매는 소수성 용매인 것을 특징으로 한다.

[0040] 구체적으로 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다. 먼저, 표면에 소수성기가 결합된 금속 나노입자를 준비한다. 이러한 금속 나노입자는 이 분야에 공지된 다양한 방법을 통하여 제조될 수 있다. 이어서, 친수성 용매인 제 1용매에 금속 나노입자를 균일하게 분산시킨다. 이를 위하여 금속 나노입자를 포함하는 제 1용매를 교반하고 선택적으로 초음파를 가할 수도 있다. 초음파는 금속 나노입자들끼리의 응집을 방해하여 균일한 분산을 돕는다. 이어서, 유기발광 고분자를 제 2용매에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨다. 이어서, 금속 나노입자가 분산된 제 1용매를 격렬하게 교반하며, 여기에 유기발광 고분자가 용해된 제 2용매를 주입한다. 이때, 선택적으로 제 1용매와 제 2용매의 혼합용액에 초음파를 가할 수 있는데, 초음파는 물리적으로 응집되거나 매우 약하게 결합된 나노입자들을 분리시키는 역할을 한다. 마지막으로, 혼합용액에서 용매를 증발시켜 금속-고분자 하이브리드 나노입자를 얻는다.

[0041] 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법에서 중요한 것은 용매의 종류이다. 제 1용매는 친수성 용매이고, 제 2용매는 소수성 용매 또는 양친매성 용매인 것이 바람직하다. 제 1용매는 표면에 소수성기가 결합된 금속 나노입자를 효과적으로 분산시킬 수 있고, 제 2용매는 소수성 성질을 가진 고분자를 용해시키기 위하여 소수성 또는 양친매성 성질을 가진다. 제 1용매와 제 2용매가 격렬히 교반되며 혼합되면, 금속 나노입자 표면에 결합된 알킬기는 소수성인 유기발광 고분자 인력과의 상호작용으로 약한 물리적 결합을 형성한다. 이때, 제 1용매와 제 2용매는 상용성이 낮으므로 미시적 범위에서의 상분리가 일어나며 나노미터 단위의 직경을 가지는 고분자에 금속 나노입자가 균일하게 분산된 금속-고분자 하이브리드 나노입자가 생성된다. 제 1용매로는 물, 알콜 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 또한 제 2용매로는 헥산, 벤젠, 클로로포름 또는 이들의 혼합물과 같은 소수성 용매나, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)과 같은 양친매성 용매가 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 금속-고분자 하이브리드 나노입자의 제조방법은 용매의 선택이나 교반 시간 등을 조절하여 광학적 특성을 용이하게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0042] 이하에서 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0043] 실시예

[0044] 이 분야에 상용화되어 쓰이고 있는 방법을 이용하여 금 입자를 나노미터 크기로 제조하고, 초음파로 유기용매를 증발시켜 표면에 알킬기가 결합된 분말형태의 금 나노입자를 수득하였다. 수득된 금 나노입자는 알킬티올(alkylthiol)의 황(S) 부분이 금 나노입자의 표면에 결합된 형태이다.(금속입자에 결합된 소수성기의 구성이 맞는지 확인 바랍니다) 분말 형태의 금 나노입자를 증류수에 분산시키기 위하여 1시간 동안 초음파를 가하였다. 유기발광 고분자는 Aldrich에서 구입한 MEH-PPV를 사용하였고, 이를 테트라하이드로퓨란에 1mg/ml 농도로 용해시켰다. MEH-PPV가 용해된 테트라하이드로퓨란 100 μ l를, 격렬히 교반시키고 있는 금 나노입자가 분산되어 있는 증류수 10ml에 재빨리 주입하였다. 상기 혼합용액을 교반기에서 10분 동안 교반시키고, 이어서 10분 동안 초음파를 가하였다. 기판 위에 상기 혼합 용액을 떨어뜨린 후 진공오븐에서 1 내지 2시간 정도 건조하여 MEH-PPV/Au 나노입자를 수득하였다. 모든 제조 과정은 상온에서 수행되었다.

[0045] 비교예

[0046] 금 나노입자를 증류수에 분산시키지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 순수한 유기발광 고분자 나노입자를 제조하였다.

[0047] 실험예

[0048] 1. 하이브리드 나노입자의 형성 확인

[0049] 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM)을 이용하여 실시예의 MEH-PPV/Au 나노입자와 Au 나노입자의 존재를 확인하였고, 비교예에 따른 MEH-PPV 나노입자의 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지와 비교하였다.

[0050] 2. 광학적 특성 측정

[0051] 실시예의 MEH-PPV/Au 나노입자와 비교예의 MEH-PPV 나노입자에 대하여 자외선/가시광선 흡수(UV/Vis absorption) 측정실험과 광발광(photoluminescence, PL) 측정실험을 수행하였다.

[0052] 3. 레이저 공초점 현미경 관찰

[0053] 실시예의 MEH-PPV/Au 나노입자와 비교예의 MEH-PPV 나노입자에 대하여 레이저 공초점 현미경(laser confocal microscope)을 이용하여 나노 입자 한 개의 발광 특성을 확인하였다.

[0054] 4. 색 전하결합소자를 이용한 관찰

[0055] 실시예의 MEH-PPV/Au 나노입자와 비교예의 MEH-PPV 나노입자에 대하여 색 전하결합소자(color charged coupled device, color CCD)를 이용하여 발광 색을 확인하였다.

[0056] 도 2a와 도 2b는 각각 본 발명의 실시예에 따른 MEH-PPV/Au 나노입자의 고분해능 투과전자 현미경 사진과, 비교예에 따른 MEH-PPV 나노입자의 주사전자 현미경 사진이다. 도 2a와 도 2b를 참조하면, MEH-PPV/Au 나노입자의 직경은 약 70nm이었고 MEH-PPV에 Au 나노입자가 균일하게 분산되어 있으며, MEH-PPV 나노입자의 직경은 약 40nm이었다. 상기의 결과로부터 본 발명의 실시예에 따른 MEH-PPV/Au 나노입자는 나노미터 단위의 직경을 가지고 있으며, MEH-PPV 나노입자에 Au 나노입자가 균일하게 분산된 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

[0057] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 MEH-PPV/Au 나노입자의 투과전자 현미경 사진과 EDS(energy dispersive spectrometer) 결과이다. MEH-PPV/Au 나노입자는 직경이 약 70nm 정도이며, Au 나노입자의 직경은 약 2 내지 3.5 nm 정도였다. EDS 결과에 의하면, MEH-PPV/Au 나노입자에서 Au 성분이 검출되었기 때문에 MEH-PPV 나노입자와 Au 나노입자가 잘 결합되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0058] 도 4는 증류수 안에서 측정한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 UV/Vis 흡수 곡선이다. 도 4를 참조하면, MEH-PPV/Au 나노입자는 495 nm에서 UV/Vis 흡수 피크가 관찰되었고, MEH-PPV 나노입자는 490 nm에서 흡수 피크가 관찰되었다. 삽입된 UV/Vis 흡수 곡선에서 Au 나노입자는 510 nm에서 흡수를 나타내었다.

[0059] 도 5a 및 5b는 각각 레이저 공초점 현미경을 이용한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 3차원 광 발광 이미지이다. 측정된 발광 이미지의 세기는 MEH-PPV/Au 나노입자가 $3.60 \pm 0.29V$ 로, $267 \pm 17.7mV$ 인 MEH-PPV 나노입자보다 약 10배 이상 높았다.

[0060] 도 6a 및 도 6b는 각각 레이저 공초점 현미경을 이용한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 광 발광 스펙트럼이다. MEH-PPV 나노입자는 약 563 nm 근처에서 발광하는데 반해, MEH-PPV/Au 나노입자는 약 548 nm 근처에서 발광을 하며 청색 천이 현상을 보였다. 최대 피크의 세기 차이는 MEH-PPV/Au 나노입자가 MEH-PPV 나노입자보다 30배 정도 컸다. 레이저 공초점 현미경 측정 결과로부터 본 발명의 실시예에 따른 MEH-PPV/Au 나노입자의 발광효율이 현저하게 증가하였다는 것을 알 수 있었다.

[0061] 도 7a 및 도 7b는 각각 색 전하결합소자를 이용한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 색 발광 이미지이다. MEH-PPV/Au 나노입자는 연두-노랑 발광 색을 보이는데 반해, MEH-PPV 나노입자는 주황-노랑 발광 색을 보였다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 본 발명의 금속-고분자 하이브리드 나노입자에서 일어나는 표면 플라즈몬 공명에 의한 에너지 전달과 발광 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

[0063] 도 2a와 도 2b는 각각 본 발명의 실시예에 따른 MEH-PPV/Au 나노입자의 고분해능 투과전자 현미경 사진과, 비교예에 따른 MEH-PPV 나노입자의 주사전자 현미경 사진이다.

[0064] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 MEH-PPV/Au 나노입자의 투과전자 현미경 사진과 EDS(energy dispersive spectrometer) 결과이다.

[0065] 도 4는 증류수 안에서 측정한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 UV/Vis 흡수 곡선이다.

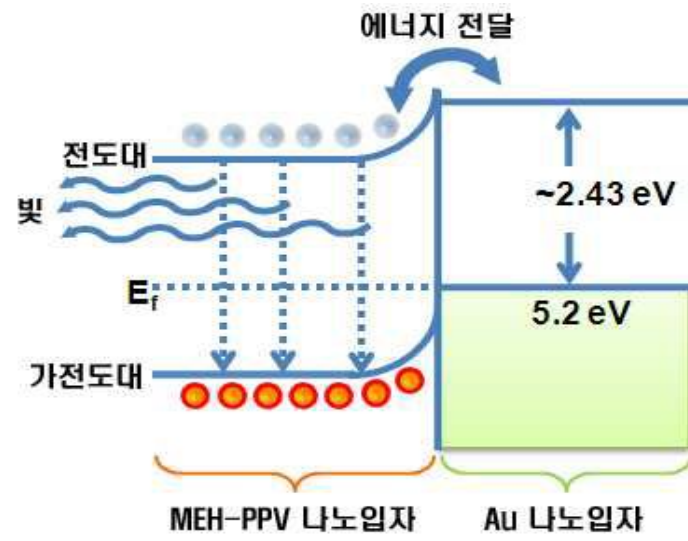
[0066] 도 5a 및 5b는 각각 레이저 공초점 현미경을 이용한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 3차원 광 발광 이미지이다.

[0067] 도 6a 및 도 6b는 각각 레이저 공초점 현미경을 이용한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 광 발광 스펙트럼이다.

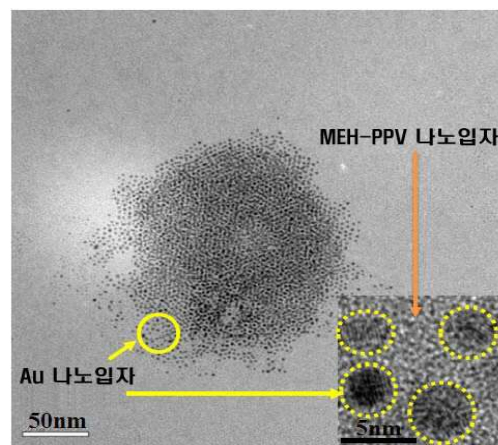
[0068] 도 7a 및 도 7b는 각각 색 전하결합소자를 이용한 MEH-PPV/Au 나노입자와 MEH-PPV 나노입자의 색 발광 이미지이다.

도면

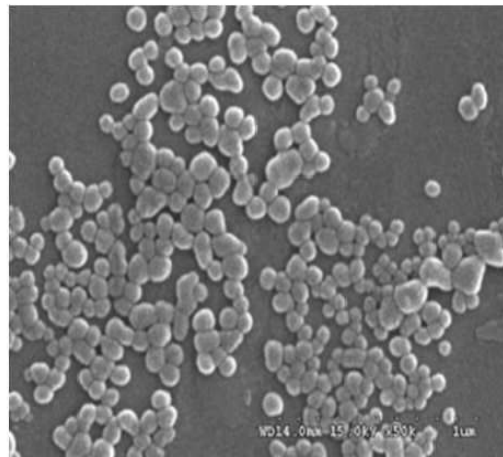
도면1



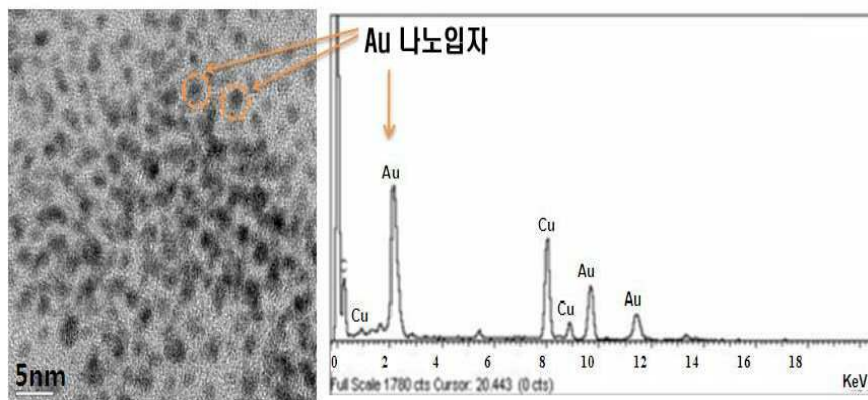
도면2a



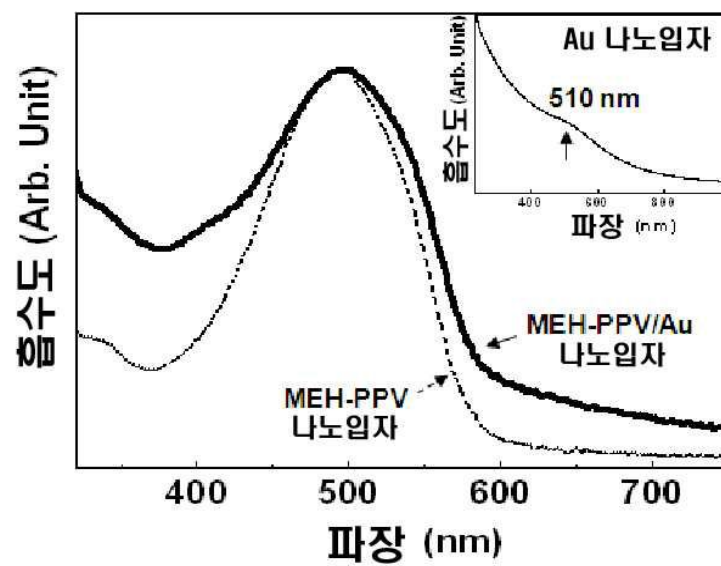
도면2b



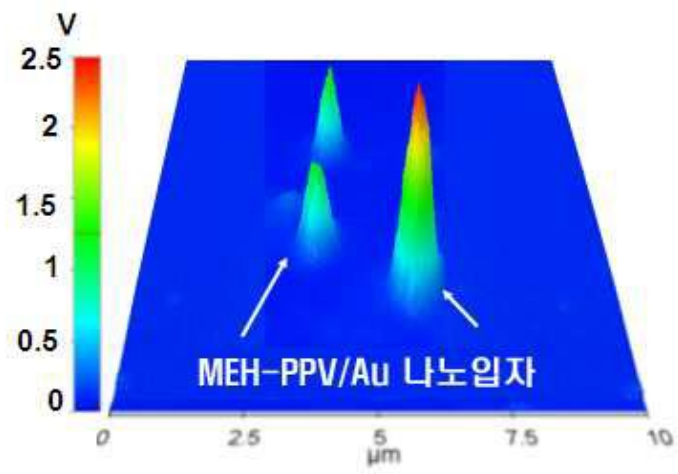
도면3



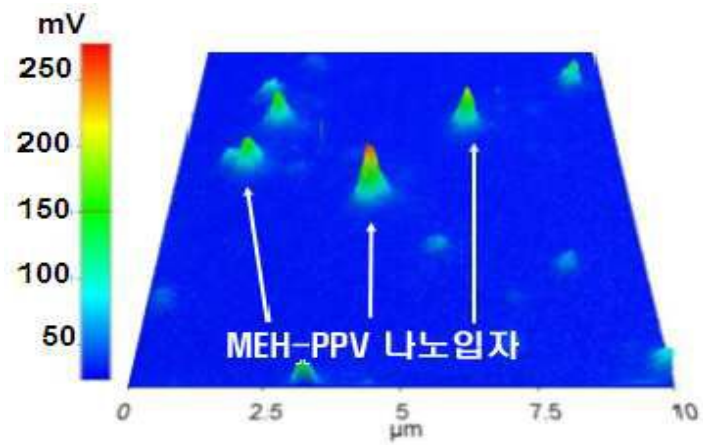
도면4



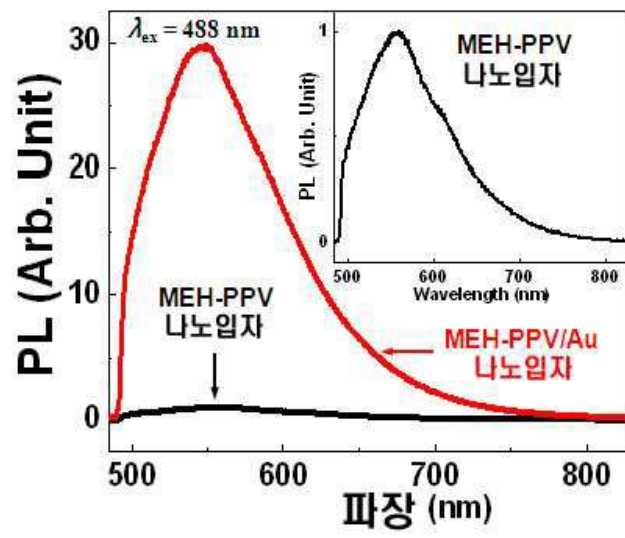
도면5a



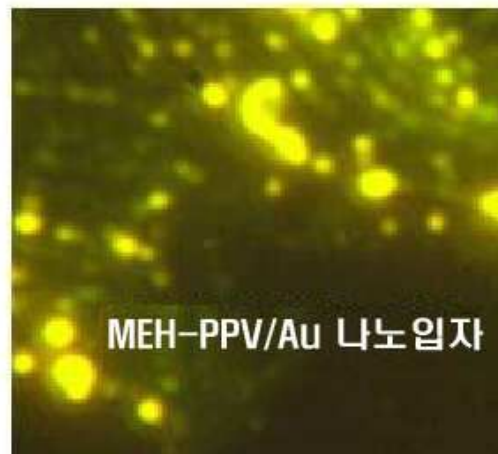
도면5b



도면6



도면7a



도면7b

