



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0057642
(43) 공개일자 2016년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/08 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01) H01L 31/0352 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2014-0158495
(22) 출원일자 2014년11월14일
심사청구일자 2014년11월14일

(71) 출원인
한남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)

(72) 발명자
이광섭
대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 103동
603호 (도룡동, 현대아파트)

전수민
대전광역시 유성구 전민로46번길 38, 102호 (전민동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인주원

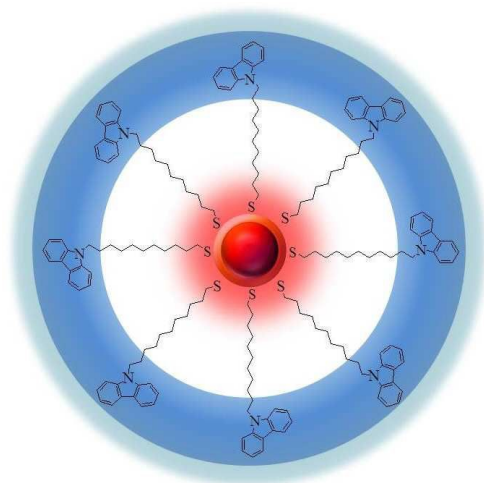
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 양자점-절연분자-유기반도체 하이브리드 나노구조체 및 이를 포함하는 분자전자소자

(57) 요약

본 발명은 양자점에 기능성 유기반도체를 결합시킨 양자점-절연층-유기반도체 하이브리드 나노구조체 및 이를 포함하는 분자전자소자와 상기 나노구조체의 제조방법에 관한 것으로, 이는 n형 반도체인 양자점과 p형 유기반도체 사이에 절연층을 도입하여 양 반도체 사이의 거리를 조절함에 따라 에너지 및 전하전달 현상을 이용하여, 차세대 n-ins-p 접합 나노구조체인 양자점-절연층-유기반도체 하이브리드 나노구조체 및 이의 제조방법과 상기 나노구조체를 포함하는 분자전자 소자를 제공한다.

대표도 - 도1



QD-CB

(72) 발명자

박성연

대전광역시 대덕구 동춘당로 160, 105동 1401호 (법동, 삼익소월아파트)

주진수

서울특별시 중랑구 신내로21길 16, 525동 402호 (묵동, 신내두산아파트)

한윤덕

서울특별시 성북구 인촌로16길 18-9, 3층 (안암동 3가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-0056091

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터 이공학분야

연구과제명 패턴 집적형 능동 폴리머 소재센터

기여율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2007.09.01 ~ 2016.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

체양자점으로 이루어진 코어(core)층;
 절연분자로 이루어진 절연층;
 파이공액결합 구조의 유기반도체 카바졸 화합물로 이루어진 외부(shell)층;
 을 포함하는 나노구조체

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs로 이루어진 군에서 선택되는 2종의 조합인 것을 특징으로 하는 나노구조체

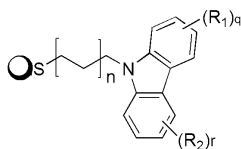
청구항 3

제2항에 있어서, 상기 양자점은 CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe, CdS/ZnSe, CdS/ZnS, CdTe/ZnSe, CdTe/ZnS에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노구조체

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기반도체 카바졸 화합물은 절연분자를 포함한 하기 <화학식 1>로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 나노구조체

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, O은 코어층을 나타내고, R₁, R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; C₆~C₆₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₂₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₁~C₂₀의 알콕실기; C₆~C₃₀의 아릴옥시기; 로 이루어진 군에서 선택되고, 또는 R¹⁻²은, 상기 q, r이 2 이상인 경우 각각 복수로서 서로 동일하거나 상이하며 복수의 R¹끼리 혹은 복수의 R²끼리 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기 q, r은 0 내지 4의 정수, n은 2 내지 5의 정수를 나타낸다)

청구항 5

제4항에 있어서, 나노구조체의 직경은 4 내지 11 nm인 것을 특징으로 하는 나노구조체

청구항 6

제5항에 있어서, 나노구조체는 n-절연(ins)-p형 이중접합형인 것을 특징으로 하는 나노구조체

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 유기반도체 카바졸 화합물은 <화학식 1>로 나타내는 화합물 중에 n이 2 내지 5의 정수를 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 나노구조체

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 유기반도체 카바졸 화합물은 <화학식 1>로 나타내는 화합물 중에 n이 4의 정수를 나타내고, R₁, R₂는 수소로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 나노구조체

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 양자점은 CdSe/ZnS로 이루어지고 상기 유기반도체 카바졸 화합물은 <화학식 1>로 나타내는 화합물 중에 n이 4의 정수를 나타내고, R₁, R₂는 수소로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 나노구조체

청구항 10

제1극과 제2극 사이에 제1항 내지 9항 중 어느 한 항에 따르는 나노구조체를 포함하는 분자전자소자

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따르는 나노구조체를 포함하는 분자전자소자를 포함하는 전자장치

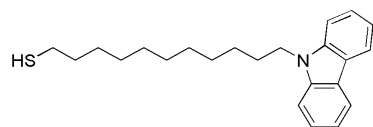
청구항 12

제11항에 있어서, 상기 분자전자소자를 포함하는 태양전지, 디스플레이 또는 조명장치와 이를 제어하는 제어부를 포함하는 전자장치

청구항 13

제13항에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물

<화학식 3>



청구항 14

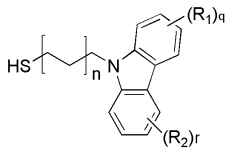
- a) 2종의 무기 반도체 물질로 코어-셸 양자점을 제조하는 단계;
- b) P형 파이공액결합의 유기반도체 카바졸 화합물을 화학적으로 합성하는 단계;
- c) 상기 유기반도체 카바졸 화합물에 절연분자를 도입하고 절연분자 말단에 티올기를 도입하는 단계;

d) 상기 화합물을 양자점 표면에 도입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 양자점-절연층-유기반도체 카바졸 화합물이 코어-절연층-셀층으로 이루어진 나노구조체의 제조방법

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 (c)단계에서 화합물은 하기 <화학식 2> 로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법

<화학식 2>



청구항 16

제14항에 있어서, 상기 (d)단계는 초음파를 가하여 양자점에 <화학식 2>로 표시되는 화합물을 리간드 교환방식으로 도입하는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 (b)단계에서 <화학식 2>로 표시되는 화합물을 합성하는 단계는, 카바졸 화합물에 절연분자를 도입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양자점에 절연분자를 중간층으로 하고 이에 기능성 유기반도체를 결합시킨 양자점-절연분자-유기반도체 하이브리드 나노구조체 및 이를 포함하는 분자전자소자와 상기 나노구조체의 제조방법에 관한 것으로, 특히 새로운 광학적 및 전기적 특성을 제공하는 나노구조체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 첨단 소재 및 소자 기술이 급속도로 발전하면서 상상 속에서만 있었던 “입는 컴퓨터(wearable computer)”와 “유연한 전자신문(flexible electronic newspaper)” 등 전자 혹은 광학적 장비들이 현실화 되고 있다. 인간에 친화적인 광전자 소자들이 새로운 물성을 갖는 첨단 소재를 기반으로 연구, 제작되고 있다.

[0003] 기존 물질이 가진 광학적, 전기적 한계를 극복하기 위하여 나노 물리학 이론에 입각하여 하이브리드 나노구조체 물질을 만들 경우 물질간의 특정한 효과들로 인해 기존 물질 각각이 가졌던 한계를 뛰어넘는 시너지 효과를 보여주기도 한다. 발광 특성이 우수한 양자점과 발광 및 전도성이 좋은 파이공액결합 구조의 유기반도체를 결합시킬 경우 둘 사이의 에너지 및 전하 전달 현상을 통해서 발광 및 전기 특성을 극대화시킬 수 있는 이론적 예측이 있었지만 그동안 제작이 어려워 활발한 연구가 진행되지는 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 공개특허 10-2011-0117972
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 공개특허 10-2014-0006401
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 공개특허 10-2012-0095379
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 공개특허 10-2009-0105755
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : WO 2002/048432

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 n형 반도체인 양자점과 p형 유기반도체 사이에 절연분자를 도입하여 양자점과 유기반도체의 발광특성을 극대화하고 절연분자의 크기를 조절함으로써 전기적 광학적 특성이 변화되므로, 이에따른 에너지 및 전하전달 현상을 이용하여, n형-절연-p형 (n-ins-p) 반도체 접합 나노구조체인 양자점-절연분자-유기반도체 하이브리드 나노구조체 및 이의 제조방법과 상기 나노구조체를 포함하는 분자전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 수십 나노미터(nm) 이하인 0차원 나노물질인 양자점은 독특한 광학 성질을 지니고 있는데, 무기물 발광 반도체로 양자점을 만들어 빛을 입사시키면 양자점의 크기에 따라 발광색이 변화하는 양자제한효과 (quantum confinement effect)를 지닌다. 크기에 따라 에너지 레벨의 분포와 발광 파장 등의 특성이 변하며 core-shell 형태로 제작할 경우 광 안정성을 갖는다. 따라서 반도체 기반 양자점은 전자소자, 디스플레이, 에너지 소자에 응용될 수 있다.
- [0007] 반면 파이공액결합을 지닌 유기반도체 화합물은 구성하는 탄소원자의 파이 궤도에 있는 전자들이 교대로 결합하는 구조 때문에 전기전도 특성이 우수하고 자체 발광특성을 보이는 반도체로서 스마트폰 등의 디스플레이 장치에 사용되는 OLED (organic light emitting device) 발광소재로 널리 사용되고 있다. 이러한 파이공액결합 분자와 양자점의 혼성체는 플렉시블 디스플레이 장치에 발광다이오드를 위한 신규한 물질로서 사용될 수 있다. 또한 강화된 전하 전달 효율을 지닌 혼성체는 나노스케일의 광전지 소자로도 사용될 수 있다.
- [0008] 양자점과 파이공액결합 분자 사이에 에너지 전달(energy transfer) 및 전하전달(charge transfer) 효율 조절은 양자점과 파이공액결합 분자 사이의 거리와 스펙트럼의 중첩 정도를 조절할 수 있다. 여기서 에너지 전달 (energy transfer) 발광하는 두 분자에서 에너지 갭이 조금 더 큰 물질(donor)의 발광에너지가 가까운 곳에 위치해 있는 에너지 갭이 조금 더 작은 물질(acceptor)로 전달되는 현상을 말한다. 이때 donor의 발광 스펙트럼과 acceptor의 흡수 스펙트럼의 겹침이 좋아야 하는데 이는 donor와 acceptor 분자 사이의 거리를 조절하여 에너지 전달의 정도를 조절하게 되며 거리의 6승에 반비례 하는 경향을 보인다. 즉 에너지 전달에 있어서 한계거리는 1 ~ 10 nm로 1 nm 이하가 되는 경우에는 발광이 소멸하는 quenching 현상이 나타나며 약 10 nm 이상이 되는 경우에는 에너지 전달이 거의 일어나지 않는다.
- [0009] 또한, 전하 전달(charge transfer)은 상기한 donor와 acceptor 분자들이 서로 가까이 위치할 때 여기된 물질 (donor)의 전하가 다른 물질(acceptor)로 직접 전달되는 현상을 뜻하며, donor와 acceptor의 전자궤도가 겹칠 때 가능하므로 두 물질사이의 거리가 1 nm 이하로 매우 가까울 때 일어난다.
- [0010] 본 발명은 이러한 현상을 이용하여 양자점을 코어층으로 하고 파이공액결합 구조의 유기반도체 화합물을 셸층으로 하는 나노구조체를 제공하여, 양 물질간의 거리 조절함으로써 나노크기의 분자 광전자 소자의 핵심물질을 제공한다.

- [0011] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, 양자점 표면에 기능성 유기반도체를 결합시킨 코어-절연층-셸(core-shell)구조의 양자점-유기반도체 하이브리드 나노구조체를 제공한다. 상기 구조체는 양자점과 유기반도체 사이에서 에너지와 전하 전달 효율을 조절할 수 있기 때문에 새로운 발광 및 전기 특성을 제공할 수 있다.
- [0012] 기존의 양자점은 발광특성은 우수하나 디스플레이나 태양전지 소재로써 합성 후에 물성 조절과 대면적 코팅을 위한 대량생산의 문제점이 있었다. 또한 OLED에 사용되는 유기반도체 발광소재는 광학적 특성 개선이 필요로 하고 있다.
- [0013] 이러한 단점들을 극복하기 위해서 본 발명은 유기반도체 끝에 기능기를 부착하여 양자점과 유기반도체가 잘 결합되도록 하여 상호간의 발광특성을 조절할 수 있는 나노구조체를 제공한다.
- [0014] 양자점과 유기반도체 사이가 절연분자를 통해 상대적으로 멀리 연결되어 있으면(1 ~ 10nm) 발광색을 조절할 수 있었고, 양자점과 유기반도체가 가까이(1 nm 미만) 결합되면 원활한 전하전달로 인해 광전류가 증가하여, 태양전지 나노소재나 디스플레이 소재로 이용할 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 나노구조체에서, 양자점-절연층-카바졸 유도체 화합물의 경우 n형-절연층- p형 반도체의 이중접합구조이기 때문에 빛을 받아 생성된 전자와 정공이 이중접합을 통해 잘 전달되는 광전류의 증가는 양자점-유기반도체 사이의 거리와 구조를 조절하여 태양전지 등의 광기전 효과를 이용한 장치에 우수한 효과를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 양자점-절연분자-카바졸 유기반도체 화합물로 이루어진 QD-CB 나노구조체의 화학구조를 나타낸다.
- 도 2는 QD-CB 혼성 나노구조체의 HR-TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 3은 올레익산(OA)이 결합된 적색 QD 및 혼성 QD-CB 나노구조체의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4는 QD-CB 혼성 나노구조체의 Normalized UV-vis 흡수 스펙트럼 및 적색 QD의 용액 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 5은 적색 발광 양자점 및 QD-CB 단일 나노구조체의 레이저 공초점 현미경 (LCM) 발광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 6은 QD-CB($\lambda_{ex} = 620 \text{ nm}$)의 전이 흡수(transient absorption: time-resolved absorption difference) 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 7은 적색 QD 및 QD-CB 나노구조체의 normalized time-resoled 광발광(PL) 감쇄(decay) 곡선을 나타낸다.
- 도 8a은 단일 QD-CB 나노구조체의 AFM 표면 프로파일을 나타낸다.
- 도 8b는 단일 QD-CB 나노구조체를 사용하여 광반응 I-V 특성에 대한 CAFM 실험의 개념도를 나타낸다.
- 도 9는 어두운 상태(dark) 및 밝은 상태(light condition)에서 QD-CB 단일 나노구조체의 전류-전압(I-V) 특성 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 상술한 과제를 감안하여 이루어진 것으로 양자점으로 이루어진 코어(core)층과 절연분자로 이루어진 절연층, 파이공액결합 구조의 유기반도체인 카바졸 화합물로 이루어진 외부(shell)층을 포함하는 나노구조체를

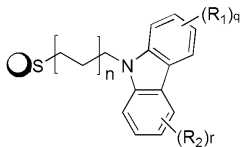
제공한다.

[0018] 본 발명의 구체적인 예에서, 양자점이 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs로 이루어진 군에서 선택되는 2종의 조합인 것을 특징으로 하는 코어층과 절연분자로 이루어진 절연층, 파이공액결합 구조의 유기반도체인 카바졸 화합물로 이루어진 외부(shell)층을 포함하는 나노구조체를 제공한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구체적인 예에서, 상기 양자점은 CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe, CdS/ZnSe, CdS/ZnS, CdTe/ZnSe, CdTe/ZnS에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노구조체를 제공한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구체적인 예에서, 상기 절연분자로 이루어진 절연층이 결합된 파이공액결합 구조의 유기반도체인 카바졸 화합물은 하기 <화학식 1>로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 나노구조체를 제공한다.

[0021] <화학식 1>



[0022]

[0023] (상기 화학식 1에서, O는 코어층을 나타내고, R₁, R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; C₆~C₆₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리; C₁~C₂₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₁~C₂₀의 알콕실기; C₆~C₃₀의 아릴옥시기; 로 이루어진 군에서 선택되고, 또는 R¹⁻²은, 상기 q, r이 2 이상인 경우 각각 복수로서 서로 동일하거나 상이하며 복수의 R¹끼리 혹은 복수의 R²끼리 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기 q, r은 0 내지 4의 정수, n은 2 내지 5의 정수를 나타낸다)

[0024]

[0025] 바람직하게는 상기 <화학식 1>에서 n이 2 내지 5의 정수를 나타내는 화합물인 나노구조체를 제공한다. 보다 더 바람직하게는 n이 4의 정수를 나타내고 R₁, R₂는 수소로 나타내는 카바졸 화합물로서, 탄소가 11개인 절연분자로 이루어진 절연층과 파이공액결합 구조의 유기반도체인 카바졸 화합물로 이루어진 부(shell)층을 포함하는 나노구조체를 특징으로 하는 나노구조체를 제공한다.

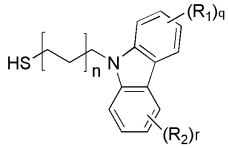
[0026] 본 발명의 또 다른 구체적 예로는, 상기 나노구조체의 직경이 4 내지 11 nm인 나노구조체 및 상기 나노구조체가 n-절연(ins)-p형 이중접합형인 나노구조체를 제공한다.

[0027] 본 발명의 바람직한 구체적 예에서, 양자점으로 이루어진 코어층은 CdSe/ZnS이고, 절연분자로 이루어진 절연층이 결합된 파이공액결합 구조의 유기반도체 카바졸 화합물은 상기 <화학식 1>로 표시되는 화합물 중에 n이 4의 정수를 나타내고, R₁, R₂는 수소로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 나노구조체를 제공한다.

[0028] 본 발명의 또 다른 구체적인 예에서, 양자점으로 이루어진 코어(core)층, 절연분자로 이루어진 절연층, 파이공액결합 구조의 유기반도체 카바졸 화합물로 이루어진 외부(shell)층을 포함하는 나노구조체를 포함하는 분자전자소자를 제공하며, 이 분자전자소자를 포함하는 전자장치 또한 제공한다. 여기서 전자장치는 바람직하게는 태양전지, 디스플레이 또는 조명장치와 이를 제어하는 제어부를 포함하는 전자장치를 예로 들 수 있다.

[0029] 또한 본 발명은 상기 유기반도체 화합물로서 하기 화학식 2으로 나타내는 화합물을 제공한다.

[0030] <화학식 2>

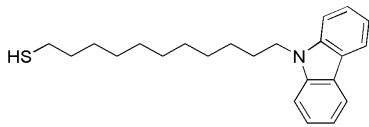


[0031]

[0032] (상기 화학식 2에서, R₁, R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; C₆~C₆₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리; C₁~C₂₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₁~C₂₀의 알콕실기; C₆~C₃₀의 아릴옥시기; 로 이루어진 군에서 선택되고, 또는 R¹⁻²은, 상기 q, r이 2 이상인 경우 각각 복수로서 서로 동일하거나 상이하며 복수의 R¹끼리 혹은 복수의 R²끼리 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기 q, r은 0 내지 4의 정수, n은 2 내지 5의 정수를 나타낸다)

[0033] 보다 바람직하게는, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0034] <화학식 3>



[0035]

[0036] 또한, 본 발명은 상기 나노구조체를 제공하기 위한 방법으로서 구체적인 예로서,

[0037] a) 2종의 무기 반도체 물질로 코어-셸 양자점을 제조하는 단계; b) P형 파이공액결합의 유기반도체 카바졸 화합물을 화학적으로 합성하는 단계; c) 상기 유기반도체 화합물에 절연분자를 도입하고 절연분자 말단에 티올기를 도입하는 단계; d) 상기 화합물을 양자점 표면에 도입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 양자점-절연층-유기반도체 화합물이 코어-절연층-셸층으로 이루어진 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

[0038] 여기서, 상기 (c)단계의 화합물은 상기 <화학식 2> 로 표시되는 화합물인 경우의 제조방법이 바람직한 예로 제공된다.

[0039] 또한, 상기 (d)단계는 초음파를 가하여 양자점에 <화학식 2> 로 표시되는 화합물을 리간드 교환방식으로 도입하는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0040] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어, 하기 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

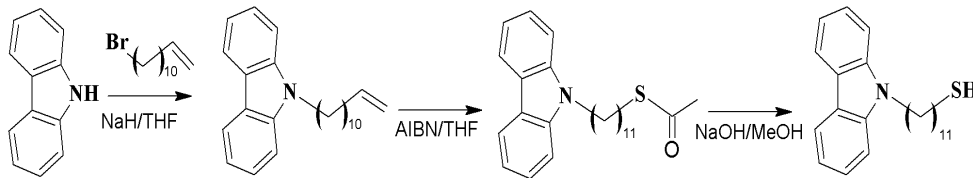
[0041] 실시예 1 : CdSe-ZnS core-shell Green 양자점의 합성

[0042] CdO (0.4 mmol)과 zinc acetate (4 mmol), oleic acid (5.5 mL)를 1-octadecene (20 mL)과 함께 반응 기구에 넣고 150 °C로 가열 한다. Zinc에 oleic acid가 치환되고 불순물로 나온 acetic acid를 제거하기 위해 100 mTorr 의 진공을 20 분간 걸어준다. 그리고 310 °C의 열을 가해 주면 투명한 색의 혼합물이 된다. 20분간 310 °C로 유지한 후에 0.1 mmol의 Se powder와 4 mmol의 S powder를 3 mL의 trioctylphosphine에 용해시킨 Se, S solution을 Cd(OA)₂, Zn(OA)₂ solution이 들어있는 반응 기구에 빠르게 주입한다. 이 혼합물을 310 °C에서 10 분간 성장시킨 후 ice bath를 이용하여 성장을 중단시킨다. Ethanol로 침전시켜 원심분리기를 이용하여 양자점을 분리하고 여분의 불순물은 chloroform과 ethanol을 이용하여 씻어낸다.

[0043] FT-IR (NaCl pellet, cm^{-1}) : 2800-3000 (Alkane C-H), 1617 (C=O)

[0044] 실시예 2 : 11-(9H-carbazol-9-yl)undecane-1-thiol의 합성

[0045] 11-Bromo-1-undecene 0.7mL에 tetrahydrofuran (THF) 3mL를 반응기구에 넣고 교반시키며 75°C로 올린다. 다른 반응기구에는 carbazole 0.5g (3mmol) 과 sodium hydride 0.2g (NaH 8mmol)을 넣고 tetrahydrofuran (THF) 넣고 교반시킨뒤 반응기구에 dropwise시킨 후 24시간 동안 환류시킨다. 증류수를 첨가하여 quenching 시킨 다음에 회전증발기를 이용하여 tetrahydrofuran (THF)를 제거하고 methylene chloride (MC)와 증류수 추출하고 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전증발기로 용매를 제거한 뒤 colum chromatography (hexane)을 통하여 물질 9-(undec-10-enyl)-9H-carbazole 얻었다. 얻은 물질 0.57g과 tetrahydrofuran (THF) 30mL를 반응기구에 넣고 thioacetic acid 0.2mL 넣은뒤 azobisisobutyronitrile (AIBN) 0.009g 넣고 60-70°C 에서 24시간 환류시킨뒤 회전증발기를 이용하여 tetrahydrofuran (THF)를 제거하고 colum chromatography (methylene chloride:Hexane=1:1)을 통하여 물질을얻었다. 이렇게 얻어진 물질 S-11-(9H-carbazol-9-yl)undecyl ethanethioate (1.0mmol) 과 acetone (10mL), 3 M의 sodium hydroxide (NaOH 10mL)를 반응기구에 넣은 다음 12시간 교반시킨다. 그 후 1 M hydrochloric acid (HCl) 넣어서 methylene chloride (MC)와 추출하고 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전증발기로 용매를 제거한 뒤 colum chromatography (methylene chloride : Hexane = 2 : 8)을 통하여 물질(수율:80-95%)을 얻었다.



[0046] 실시예 3 : 8-(9H-carbazol-9-yl)octane-1-thiol의 합성

[0047] 8-Bromooct-1-ene 0.7mL에 tetrahydrofuran (THF) 3mL를 반응기구에 넣고 교반시키며 75°C로 올린다. 다른 반응기구에는 carbazole 0.5g (3mmol) 과 sodium hydride 0.2g (NaH 8mmol)을 넣고 tetrahydrofuran (THF) 넣고 교반시킨뒤 반응기구에 dropwise시킨 후 24시간 동안 환류시킨다. 증류수를 첨가하여 quenching 시킨 다음에 회전증발기를 이용하여 tetrahydrofuran (THF)를 제거하고 methylene chloride (MC)와 증류수 추출하고 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전증발기로 용매를 제거한 뒤 colum chromatography (hexane)을 통하여 물질 9-(oct-7-enyl)-9H-carbazole 얻었다. 얻은 물질 0.57g과 tetrahydrofuran (THF) 30mL를 반응기구에 넣고 thioacetic acid 0.2mL 넣은 뒤 azobisisobutyronitrile (AIBN) 0.009g 넣고 60-70°C 에서 24시간 환류시킨뒤 회전증발기를 이용하여 Tetrahydrofuran (THF)를 제거하고 colum chromatography (methylene chloride:Hexane=1:1)을 통하여 물질을얻었다. 이렇게 얻어진 물질 9S-8-(9H-carbazol-9-yl)octyl ethanethioate (1.0mmol) 과 acetone (10mL), 3 M의 sodium hydroxide (NaOH 10 mL)를 반응기구에 넣은 다음 12시간 교반시킨다. 그 후 1M hydrochloric acid (HCl) 넣어서 methylene chloride (MC)와 추출하고 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전증발기로 용매를 제거한 뒤 colum chromatography (methylene chloride : hexane = 2 : 8)을 통하여 물질(수율: 80-95%)을 얻었다.

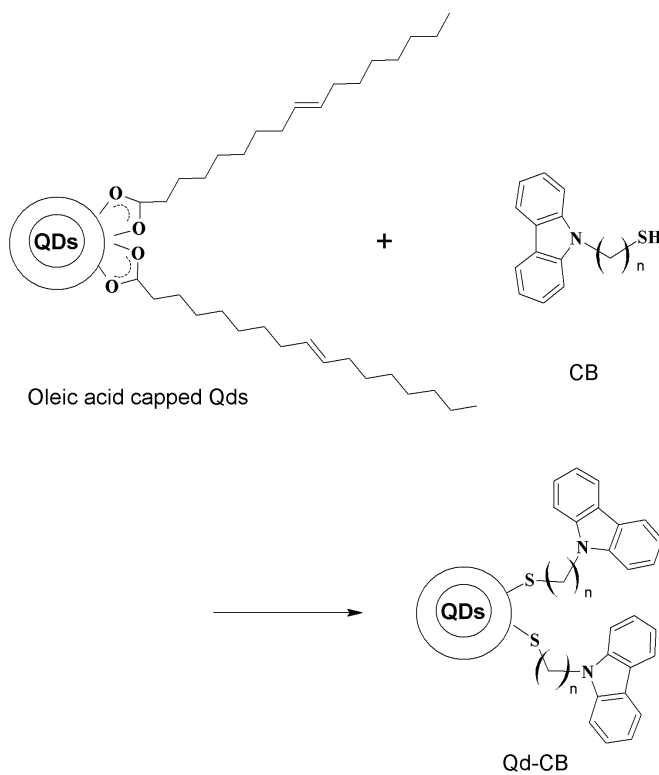
[0049] 실시예 4 : 4-(9H-carbazol-9-yl)butane-1-thiol의 합성

[0050] 4-Bromobut-1-ene 0.7mL에 tetrahydrofuran (THF) 3mL를 반응기구에 넣고 교반시키며 75°C 로 올린다. 다른 반응기구에는 carbazole 0.5g (3mmol) 과 sodium hydride 0.2g (NaH 8mmol)을 넣고 tetrahydrofuran (THF) 넣고 교반시킨뒤 반응기구에 dropwise시킨 후 24시간 동안 환류시킨다. 증류수를 첨가하여 quenching 시킨 다음에 회전증발기를 이용하여 tetrahydrofuran (THF)를 제거하고 methylene chloride (MC)와 증류수 추출하고 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전증발기로 용매를 제거한 뒤 colum chromatography (hexane)을 통하여 물질 9-(but-3-enyl)-9H-carbazole 얻었다. 얻은 물질 0.57g과 tetrahydrofuran (THF) 30mL를 반응기구에 넣고 thioacetic acid 0.2mL 넣은뒤 azobisisobutyronitrile (AIBN) 0.009g 넣고 60-70°C 에서 24시간 환류시킨뒤 회전증발기를 이용하여 tetrahydrofuran (THF)를 제거하고 colum chromatography (methylene chloride : hexane = 1:1)을 통

하여 물질을 얻었다. 이렇게 얻어진 물질 S-4-(9H-carbazol-9-yl)butyl ethanethioate (1.0mmol) 과 acetone (10mL), 3 M의 sodium hydroxide (NaOH 10mL)를 반응기구에 넣은 다음 12시간 교반시킨다. 그 후 1 M hydrochloric acid (HCl) 넣어서 methylene chloride (MC)와 추출하고 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전증발기로 용매를 제거한 뒤 colum chromatography (methylene chloride : hexane = 2:8)을 통하여 물질(수율: 80-95%)을 얻었다.

[0051] 실시예 5 : Carbazole을 포함하는 양자점 합성

[0052] Oleic acid로 싸인 양자점 5 mg과 11-(9H-carbazol-9-yl)undecane-1- thiol 8-(9H-carbazol-9-yl)octane-1-thiol, 또는 4-(9H-carbazol-9-yl)butane-1-thiol (CB4) 각각 50mg에 5 mL ethanol과 5 mL chloroform을 넣고 3시간 동안 sonication을 통해 ligand를 치환시킨다. 반응이 끝난 후 40 mL의 chloroform을 넣어주면 각각의 카바졸 화합물로 치환된 CdSe/ZnS 양자점의 침전이 생기고 원심분리를 이용해 과량의 리간드를 제거한다. 그 후 ethanol과 chloroform을 이용하여 불순물을 제거 한다.



[0053]

[0054] 합성식 2. Carbarzole로 싸여있는 양자점

[0055] [시험예]

[0056] 상기와 같이 합성된 절연분자가 도입된 카바졸 화합물을 코어층으로 양자점으로 하고 셸층으로 형성한 QD-CB 나노구조체의 단면도는 도 1과 같이 형성되었다고 볼 수 있다.

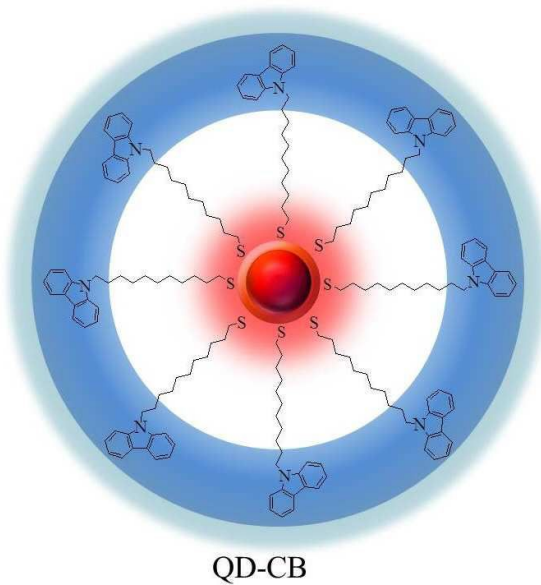
[0057] 이와 같은 나노구조체의 HR-TEM 이미지를 살펴보면, QD-CB의 나노구조체의 직경이 약 10 (±1) nm로 측정되었으며, 이는 도1로부터 이론적으로 얻은 값과 매우 유사한 크기라는 것을 알 수 있었다. 또한 여러개의 상기 나노구조체가 상대적으로 비슷한 크기로 분포되어 있다는 것도 관측되었다.

[0058] 혼성 QD-CB 나노파티클의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면, 2854 및 2925 cm⁻¹에서 대칭 및 비대칭 메틸렌 스트레칭 모드 피크가 측정되었다. C-N 스트레칭 모드는 1324 및 1384 cm⁻¹ 에서 측정되었는데 이는 카바졸(CB) 때문이고, 올레익산이 결합된 적색 양자점에서는 관측되지 않았다. 즉 이로부터 양자점 표면에 카바졸이 결합되어 있다는 것을 알 수 있다(도 3 참조).

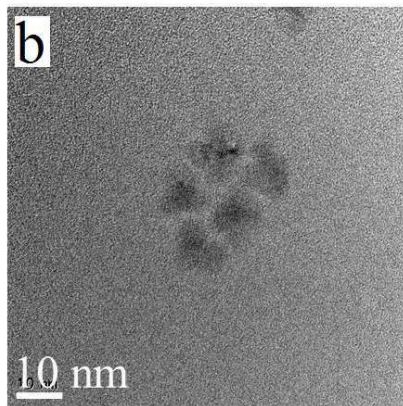
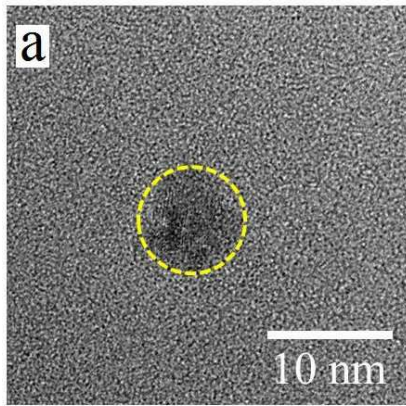
- [0059] 또한 QD-CB의 Normalized UV-vis 흡수 스펙트럼 및 적색 QD의 용액 광발광(PL) 스펙트럼(도 4 참조)에서, p형-작용기화된 CB의 파이(π)-파이(π)* 전이 피크를 359 nm에서 측정되었고, 적색 QD의 PL 피크는 640 nm에서 볼 수 있었다. 양자점에서 카바졸 분자로 에너지 트랜스퍼가 카바졸 분자에서 양자점에서의 에너지 트랜스퍼와 비교할 때 보다 어려운데, 이는 두 스펙트럼 사이의 중첩되는 정도 때문이다. QD-CB 나노구조체는 QD와 카바졸 분자 사이에 절연분자인 undecane 분자가 있는데, 이로 인해 에너지 트랜스퍼가 상당히 저해된다.
- [0060] 도 5은 나노스케일 광발광 성질을 관찰하기 위하여, 적색 발광 CaSe/ZnS 양자점 표면에 카바졸 유기반도체가 결합된 QD-CBO 나노구조체를 레이저 공초점 현미경(LCM) 발광(PL) 스펙트럼으로 측정된 것이다. 이로부터 적색 양자점만 있을 경우 640 nm 광학적 영역에서 상대적으로 높은 LCM PL 피크가 측정되었다. QD-CB 나노구조체의 적색 QD 부분의 LCM PL 피크가 640 nm에서 측정되었고, 상대적으로 약한 어깨 피크가 카바졸 분자 때문에 약 510 nm에서 관찰되었다. QD-CB 나노구조체는 LCM PL에서 적색 QD에 의해 지배되었는데, 이는 적색 양자점이 카바졸 분자로 혼성화된 후에도 감소되지 않는다는 것을 보여준다. 이결과는 에너지 및 전하 트랜스퍼가 QD-CB에서 QD와 카바졸 사이에 절연분자로 undecane 사슬의 존재와 스펙트럼 중첩의 결핍 때문에 약하다는 것을 알 수 있다(도 5 참조).
- [0061] QD-CB 나노구조체는 640 nm에서 약한 퇴색(bleaching) 형태를 보이는데 이는 들뜬 적색 양자점에서 절연분자가 결합된 카바졸로 비효율적인 전하 이동에 의한 것이다.
- [0062] 도 7은 normalized time-resolved 광발광(PL) 감쇄(decay) 곡선을 나타내는 것인데, 이로부터 QD-CB 나노구조체의 엑시톤 수명(exciton lifetime)이 그리 짧아지지 않아 전하이동이 절연성 스페이서에 의하여 막혀지는 것을 뜻한다.
- [0063] 또한 QD-CB 단일 나노구조체의 전도성 원자힘 현미경과 레이저 ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$)를 이용한 광반응 전류-전압 특성 곡선(도 8 참조)을 통하여, 나노구조체에서 전하 전달이 잘 일어나지 않고 있다는 것을 알 수 있는데, 이는 QD-CB 나노구조체의 경우 광반응성 전류-전압 특성은 비대칭적 특성 곡선을 보였기 때문이다. 이는 양자점과 CB 유기반도체 사이의 절연분자의 존재로 전하전달이 잘 일어나지 않기 때문이다. n-ins-p 결합 QD-CB 나노구조체는 전류-전압 특성이 매우 비대칭적인데 이는 다이오드 형태와 같다는 것을 나타낸다. 단일 적색 QD와 전류-전압 특성을 대비하여 보면 QD-CB 나노구조체와 적색 QD와 비슷하며, 이는 QD-CB 나노구조체의 전류 대부분이 양자점에서 전달된 것이라는 것을 나타내는 것이다(도 9 참조).

도면

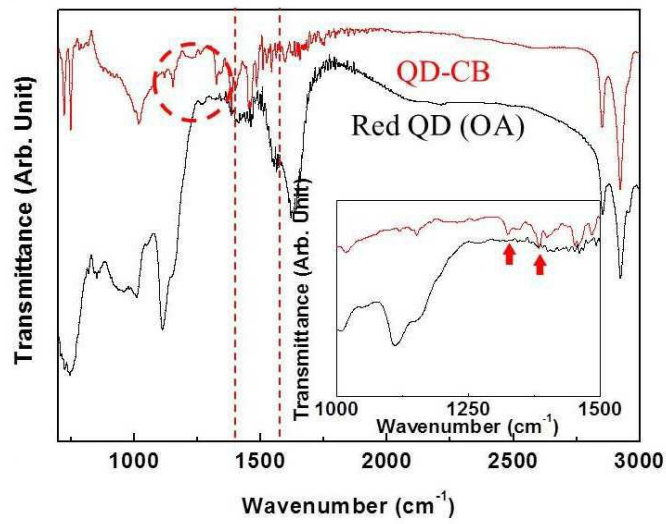
도면1



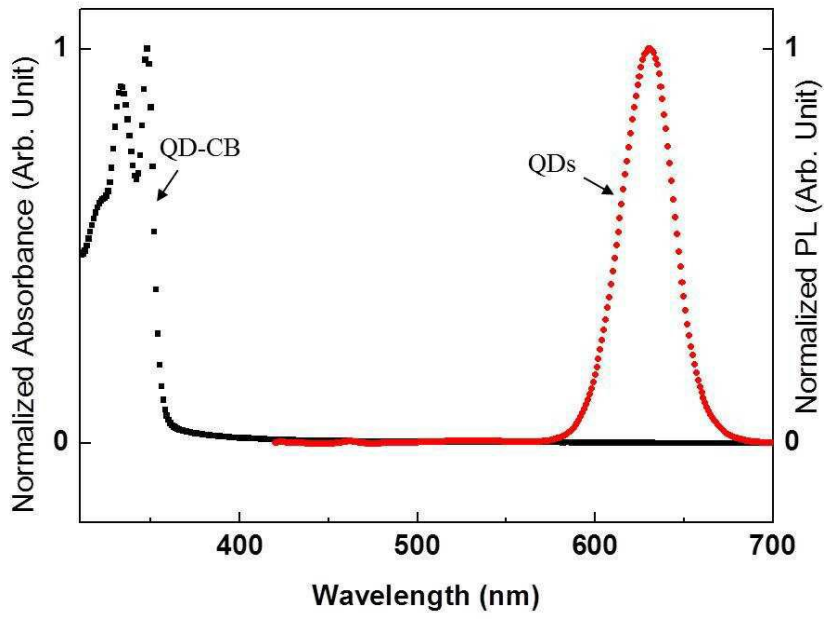
도면2



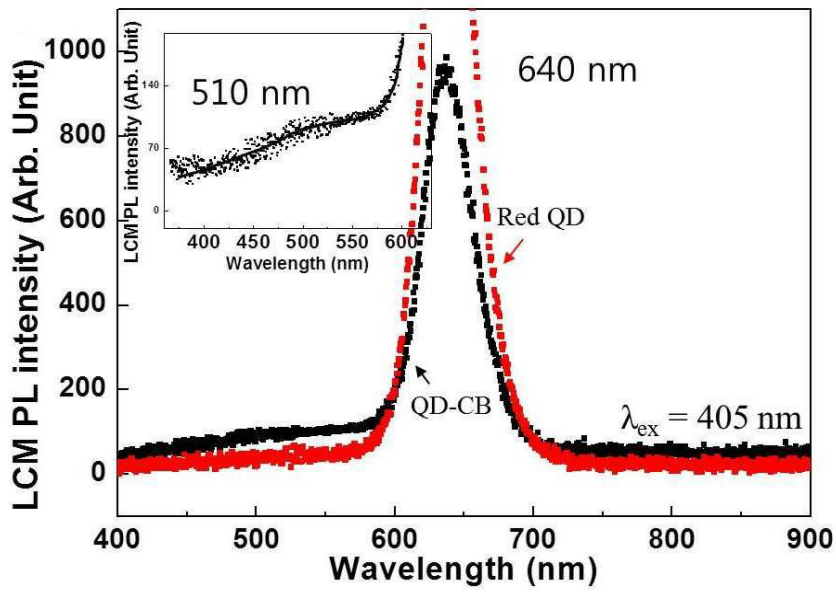
도면3



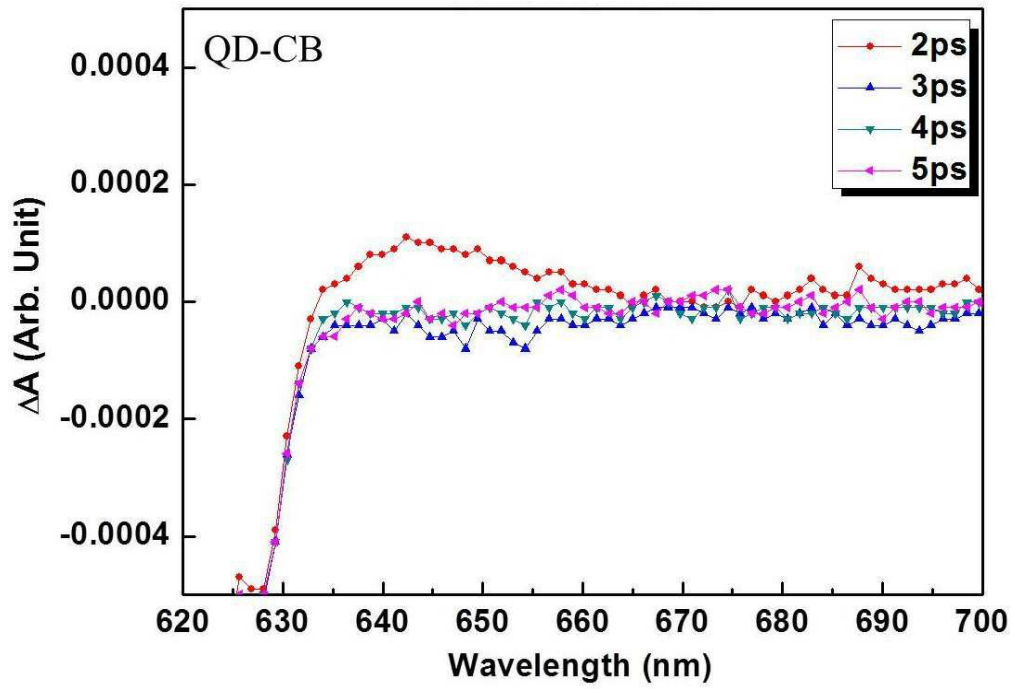
도면4



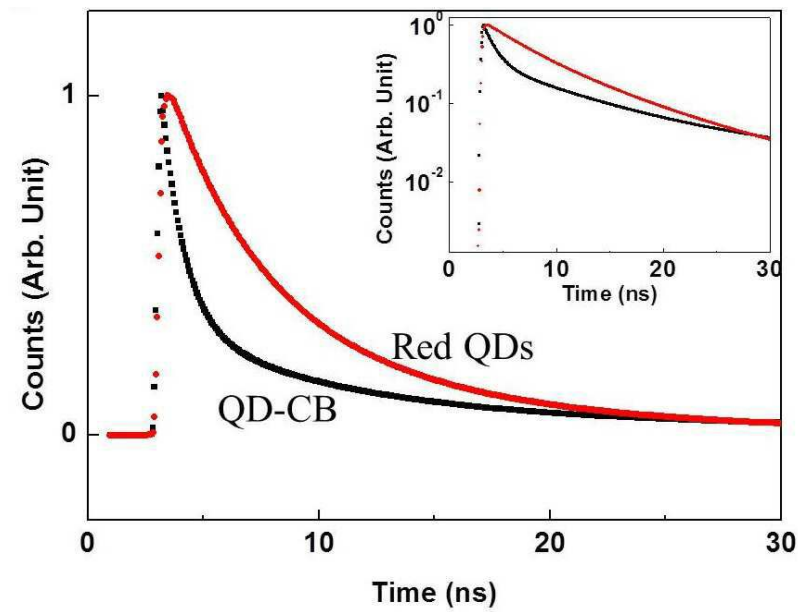
도면5



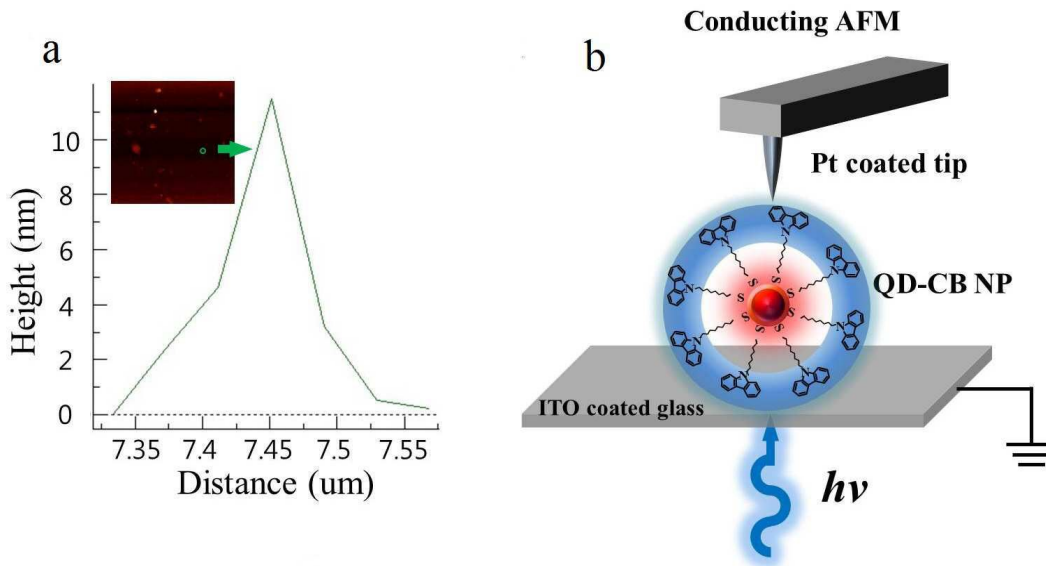
도면6



도면7



도면8



도면9

