



등록특허 10-2480363



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월23일

(11) 등록번호 10-2480363

(24) 등록일자 2022년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/02 (2013.01)

C09K 11/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0100268

(22) 출원일자 2020년08월11일

심사청구일자 2020년08월11일

(65) 공개번호 10-2022-0019947

(43) 공개일자 2022년02월18일

(56) 선행기술조사문헌

Jiachen Ma 외, Mater. Des., Vol.164, 107556, pp.1-9 (2019) 1부.*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50, (제2공학관) 123동 1층 (신촌동)

이석영

서울특별시 서대문구 연세로 50, (첨단과학기술연구관) 117동 1층 (신촌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김홍균

전체 청구항 수 : 총 6 항

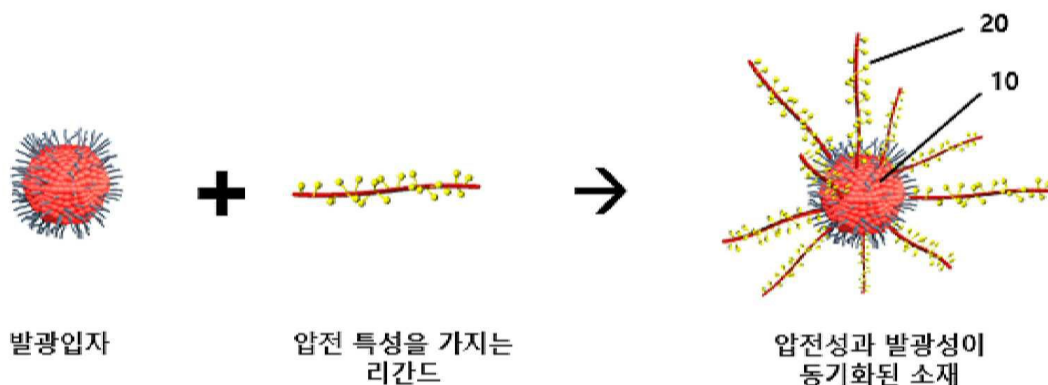
심사관 : 정현석

(54) 발명의 명칭 압전성과 발광성이 동기화된 소재 및 이를 포함하는 소자

(57) 요약

본 발명에 따른 압전성과 발광성이 동기화된 소재는 발광 입자를 포함하는 코어(core)층; 및 상기 코어층의 표면에 부착되며, 압전 특성을 가지는 리간드를 포함하는 외부(shell)층을 포함함으로써, 압전성 리간드와 발광 입자가 화학적으로 결합된 단일 SPL 소재로 압전성과 발광성을 동시에 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/502 (2013.01)

Y10S 977/774 (2013.01)

(72) 발명자

방준하

서울특별시 서초구 방배로37길 26-9, 102동 507호
(방배동, 쌍용예가클래식)

고재완

서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)

이태우

서울특별시 관악구 관악로 1(신림동)

김성진

서울특별시 관악구 관악로 1(신림동)

(56) 선행기술조사문헌

HongquanZhan 외, J. Cryst. Growth., Vol.433
pp.80-85 (2016) 1부.*

Qingchao Zhou 외, Adv. Mater., Vol.28,
pp.9163-9168 (2016) 1부.*

KR1020160092706 A

KR1020180006941 A

CN107815305 A

JP2020015838 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

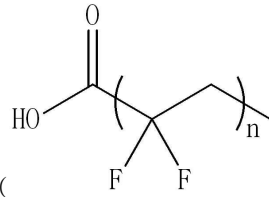
과제고유번호	1711105456
과제번호	2018M3D1A1058926
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

명세서


청구범위

청구항 1

발광 입자를 포함하는 코어(core)층; 및
상기 코어층의 표면에 부착되며, 압전 특성을 가지는 리간드를 포함하는 외부(shell)층을 포함하고,
200nm 내지 1500nm의 발광 파장을 가지며, 0.1 내지 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 분극을 가지고,



상기 리간드는 PVDF-COOH(, n은 1 내지 50,000의 정수) 또는 PVDF-

SH(, n은 1 내지 50,000의 정수)이며,

상기 발광 입자는 II-VI족계 화합물 반도체 결정, III-V족계 화합물 반도체 결정, IV-VI족계 화합물 반도체 결정, 탄소 양자점 및 금속 양자점으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 압전성과 발광성이 동기화된 소재.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 II-VI족계 화합물 반도체 결정은, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe 및 HgZnSTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 압전성과 발광성이 동기화된 소재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 III-V족계 화합물 반도체 결정은, GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GaInNP, GaInNAs, GaInPAs, InAlNP, InAlNAs 및 InAlPAs로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 압전성과 발광성이 동기화된 소재.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 IV-VI 족계 화합물 반도체 결정은, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe, SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe, SnPbSSe, SnPbSeTe 및 SnPbSTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 압전성과 발광성이 동기화된 소재.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소 양자점은, 그래핀 양자점, 카본 양자점, C₃N₄ 교대배열 양자점 및 고분자 양자점으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 압전성과 발광성이 동기화된 소재.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속 양자점은, Au, Ag, Al, Cu, Li, Cu, Pd 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 압전성과 발광성이 동기화된 소재.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압전성과 발광성이 동기화된 소재 및 이를 포함하는 소재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 발광 입자와 압전 특성의 리간드로 구성되어 압전성과 발광성을 동시에 가지는 단일 SPL(Synchronized Piezoelectric & Luminescence) 소재 및 이를 이용한 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미래의 사람과 사물 그리고 공간이 융합된 초연결 사회(Hyper-connected society)는 다양하고 더 많은 종류의 대용량 인체 감각 정보의 감지·표시가 가능한 무의식적 수준의, 항시구동이 가능한, 일렉트로닉스를 요구한다.

[0003] 그러나 현재의 스케일링(Scaling Down, Miniaturization)을 통한 고집적화 전자식 정보 처리(Information Processing, Digital Content) 방식은 머지않아 기술적 한계에 도달하여 미래 사회의 대용량 인체 정보 데이터 처리 요구량을 감당하지 못할 것으로 예상된다. 또한, 현재의 인체 감각 정보의 감지 또는 표시의 독립된 기능을 수행하는 소자들의 소형화를 통한 고집적화 방식은 대용량 정보처리의 한계뿐만 아니라 시스템의 복잡화·비대화를 야기하여 무게 증가, 전력량 증가 등의 문제로 이어져 미래의 무의식적·항시구동·인체 친화적 일렉트로닉스에 매우 적합하지 않다.

[0004] 따라서, 미래의 ICT 기술은 현재의 소형화 및 고집적화 방식의 스케일링 기술 한계극복을 위하여 인체 감각 정보들의 감지와 표시 기능이 동시에 수행 가능한 다기능화(Multifunction: Functionality & Diversification)의 새로운 방향을 요구한다. 그러나 현재의 기술은 각각 독립된 감지 소자와 표시 소자 또는 감지용 소재와 표시용

소재의 단순 적층 또는 복합화 수준에 그치고 있어 집적화 기술의 한계를 벗어나지 못하고 있으며, 항시구동이 가능한 초저전력 구동이 쉽지 않다.

[0005] 인체 감각 정보의 감지·표시 처리를 위해 스피커 또는 마이크로폰과 디스플레이, 센서와 디스플레이의 융합 기술을 이용한 인공 공감각 소자가 학계에서 일부 보고되고 있으나, 개별 소자가 마이크로프로세서를 통해 연결되거나 두 개 이상의 소자가 스택의 형태를 이루는 소자이다. 최근, 각각의 역할을 하는 소재를 복합체 형태로 구성하는 연구가 진행되고 있으나, 궁극적으로 웨어러블 디바이스의 초저전력, 초박막 한계 극복을 위해서는 하나의 소자, 하나의 소재에서 다중 센싱 및 전환, 표시되는 것이 가장 이상적이다.

[0006] 이로 인해 항시구동이 가능한 수준의 초저전력 인공 공감각 소자 구현을 위해서는 무엇보다 초경량, 초저전력 구동 소재 개발이 선행되어야 하며, 가장 이상적인 것은 단일 소재 내에서 기계적, 광학적 요소를 분자 레벨로 조합하는 방법이다. 소재 측면에서 인공 공감각의 기계적 기능은 유전체 압전 소재로, 광학적 기능은 반도체 발광 소재에 의하여 구현될 수 있다. 특히, 압전 소재의 경우 외부 응력에 의해 전기를 생성할 수 있는 자가 발전 특성은 무전원 항시구동을 위한 인공 공감각 디바이스의 구현을 가능하게 한다. 이와 같이 압전과 발광 소재 기능이 동시에 구현되는 인공 공감각 일렉트로닉스 소재를 Synchronized Piezoelectric & Luminescence(SPL) 소재라고 정의하며, 단일 SPL 소재의 개발이 요구된다.

[0007] 한편, in-situ 방법을 통해 페로브스카이트 나노결정(MAPbX₃)/압전성 고분자(PVDF) 합성 박막(composite film)을 제작하거나[Adv. Mater. 2016, 28, 9163-9168], blade-coating 방법을 통해 무기양자점(Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y})/압전성 고분자(PVDF) 합성 박막(composite film)을 제작하는 연구들이 제시된 바 있다[ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 15880-15887].

[0008] 그러나, 상기 선행 연구들은 두 가지 이상의 단일 기능 소재들의 단순 융합 방식으로, 소재들이 물리적으로 혼합된 형태이기 때문에, 초유연, 초저전력 기능 구현에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 압전성이 있는 리간드를 발광 입자에 부착하여 발광 입자에 압전특성을 부여함으로써, 압전성과 발광성을 동시에 가지는 단일 SPL 소재 및 이를 포함하는 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

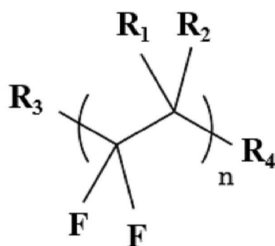
과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 발광 입자를 포함하는 코어(core)층; 및 상기 코어층의 표면에 부착되며, 압전 특성을 가지는 리간드를 포함하는 외부(shell)층을 포함하는 압전성과 발광성이 동기화된 소재를 제공한다.

[0011] 이때, 상기 발광 입자는 복수 개의 리간드들로 둘러싸여 있으며, 상기 리간드들 중 일부 또는 전체가 압전 특성을 가지는 리간드일 수 있다.

[0012] 또, 상기 압전 특성을 가지는 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, F, Cl, COOH, COOR 또는 CF₃이고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H, OH, SH, SSOR, NH₂, N₃, COOH, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬일기이며, R은 각각 독립적

으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이며, n 은 1 내지 50,000의 정수이다.

[0016] 또한, 상기 발광 입자는 페로브스카이트 결정, Si계 결정, II-VI족계 화합물 반도체 결정, III-V족계 화합물 반도체 결정, IV-VI족계 화합물 반도체 결정, 보론 양자점, 탄소 양자점 및 금속 양자점으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0017] 여기서, 상기 페로브스카이트 결정은 $ABX_3(3D)$, $A_4BX_6(0D)$, $AB_2X_5(2D)$, $A_2BX_4(2D)$, $A_2BX_6(0D)$, $A_2B^{+3+}X_6(3D)$, $A_3B_2X_9(2D)$ 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}(\text{quasi-}2D)$ 의 구조(n은 2 내지 6의 정수)를 가지고, 상기 A는 일가(1가) 양이온이고, 상기 B는 금속물질이며, 상기 X는 할로젠 원소일 수 있다.

[0018] 상기 A는 $(C_xH_{2x+1}NH_3)_n^+$, $(C_6H_5C_xH_{2x+1}NH_3)_n^+$, $(CH(NH_2)_2)_n^+$, $(NH_4)_n^+$, $(NF_4)_n^+$, $(NCl_4)_n^+$, $(PH_4)_n^+$, $(PF_4)_n^+$, $(PCl_4)_n^+$, $(C(NH_2)_3)_n^+$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CHNH_3)_n^+$, $(CF_3NH_3)_n^+$, $(C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CFNH_3)_n^+$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2^+$, $(CH_3PH_3)_n^+$, $(CH_3AsH_3)_n^+$, $(CH_3SbH_3)_n^+$, $(AsH_4)_n^+$, $(SbH_4)_n^+$, Cs^+ , Rb^+ 및 K^+ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고(n은 1 이상의 정수, x는 1 이상의 정수), 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 및 Po로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 상기 X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0019] 상기 II-VI족계 화합물 반도체 결정은, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe 및 HgZnSTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0020] 상기 III-V족계 화합물 반도체 결정은, GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GaInNP, GaInNAs, GaInPAs, InAlNP, InAlNAs 및 InAlPAs로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0021] 상기 IV-VI 족계 화합물 반도체 결정은, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe, SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe, SnPbSSe, SnPbSeTe 및 SnPbSTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0022] 상기 탄소 양자점은, 그래핀 양자점, 카본 양자점, C_3N_4 교대배열 양자점 및 고분자 양자점으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0023] 상기 금속 양자점은, Au, Ag, Al, Cu, Li, Cu, Pd 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 압전성과 발광성이 동기화된 소재는 200nm 내지 1500nm의 발광 파장을 가지며, 0.1 내지 $100 \mu C/cm^2$ 의 분극을 가질 수 있다.

[0025] 아울러, 본 발명은 기판; 상기 기판 상에 배치되는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치되는 발광층; 및 상기 발광층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하고, 상기 발광층은 상기 압전성과 발광성이 동기화된 소재를 포함하는 압전성과 발광성이 동기화된 소자도 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 소재는 압전성 리간드와 발광 입자가 화학적으로 결합된 단일 SPL 소재로서, 압전성과 발광성을 동시에 구현할 수 있다. 또한, 상기 소재를 기반으로 한 소자를 제작할 수 있으며, 이를 통해 압전성과 발광성을 동시에 가지는 소자 시스템을 설계할 수 있다.

[0027] 이에, 상기 소재를 포함하는 소자는 각종 input 신호를 시각화해서 효율적인 커뮤니케이션을 할 수 있어, 미래 지향적 공감각 기술 분야에 유용하게 사용될 수 있다. 아울러, 상기 소재를 포함하는 소자는 All-in-one 소자이므로 추가적인 부품 및 공정이 필요하지 않아 경제적 경쟁력이 뛰어나며, 이로 인하여 공감각 소자 상업화에 큰 기여를 할 수 있을 것이다.

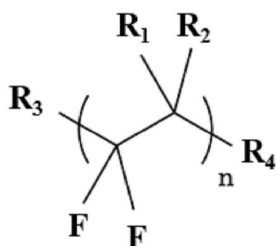
도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전성과 발광성이 동기화된 소재를 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 압전성 리간드가 부착된 페로브스카이트 나노입자 소재의 PFM(Piezoelectric Force Microscopy) 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 3에 따른 압전성 리간드가 부착된 무기 양자점 소재의 분극 이력 곡선을 도출한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 6에 따른 압전성 리간드가 부착된 무기 양자점 소재를 적용한 소자의 구동 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0030] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 본 명세서에서, "단일 SPL(Synchronized Piezoelectric & Luminescence) 소재"는 하나의 소재로 압전성과 발광성이 동시에 구현되는 인공 공감각 일렉트로닉스 소재를 의미한다.
- [0032] 이와 같은 단일 SPL 소재는 다양한 방식으로 구현될 수 있으며, 발광부인 코어와 코어의 표면에 위치한 리간드로 이루어진 입자 형태로 SPL 특성을 구현할 수 있다.
- [0033] 이에, 본 발명에 따른 압전성과 발광성이 동기화된 소재는, 발광 입자를 포함하는 코어(core)층; 및 상기 코어층의 표면에 부착되며, 압전 특성을 가지는 리간드를 포함하는 외부(shell)층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 여기서, 발광 입자는 페로브스카이트 결정, Si계 결정, II-VI족계 화합물 반도체 결정, III-V족계 화합물 반도체 결정, IV-VI족계 화합물 반도체 결정, 보론 양자점, 탄소 양자점 및 금속 양자점으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0035] 페로브스카이트 결정은 $ABX_3(3D)$, $A_4BX_6(0D)$, $AB_2X_5(2D)$, $A_2BX_4(2D)$, $A_2BX_6(0D)$, $A_2B^{+3+}X_6(3D)$, $A_3B_2X_9(2D)$ 또는 $A_n-1B_nX_{3n+1}(\text{quasi-}2D)$ 의 구조(n 은 2 내지 6의 정수)를 가지고, 상기 A는 일가(1가) 양이온이고, 상기 B는 금속물질이며, 상기 X는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0036] 이때, A는 $(C_xH_{2x+1}NH_3)_n^+$, $(C_6H_5C_xH_{2x+1}NH_3)_n^+$, $(CH(NH_2)_2)_n^+$, $(NH_4)_n^+$, $(NF_4)_n^+$, $(NCl_4)_n^+$, $(PH_4)_n^+$, $(PF_4)_n^+$, $(PCl_4)_n^+$, $(C(NH_2)_3)_n^+$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CHNH_3)_n^+$, $(CF_3NH_3)_n^+$, $(C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CFNH_3)_n^+$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2^+$, $(CH_3PH_3)_n^+$, $(CH_3AsH_3)_n^+$, $(CH_3SbH_3)_n^+$, $(AsH_4)_n^+$, $(SbH_4)_n^+$, Cs^+ , Rb^+ 및 K^+ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고(n 은 1 이상의 정수, x 는 1 이상의 정수), B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 및 Po로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0037] II-VI족계 화합물 반도체 결정은, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe 및 HgZnSTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0038] III-V족계 화합물 반도체 결정은, GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GaInNP, GaInNAs, GaInPAs, InAlNP, InAlNAs 및 InAlPAs로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0039] IV-VI 족계 화합물 반도체 결정은, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe, SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe, SnPbSSe, SnPbSeTe 및 SnPbSTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0040] 탄소 양자점은, 그래핀 양자점, 카본 양자점, C₃N₄ 교대배열 양자점 및 고분자 양자점으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0041] 금속 양자점은, Au, Ag, Al, Cu, Li, Cu, Pd 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0042] 한편, 대표적인 고 발광효율 입자로는 II-VI족 또는 III-V족 기반 반도체 결정, 페로브스카이트 입자가 있다. II-VI족 또는 III-V족 기반 반도체 결정은 양자 구속효과에 기인하여 입자의 크기 조절을 통해 색 조절을 하며, 유기 발광체에 비해 높은 색순도(Full width at half maximum (FWHM) ≒ 30 nm)를 구현할 수 있으며, 수 나노미터의 입자 크기를 가지고 있다. 금속 할라이드 페로브스카이트 입자는 결정 구조에 기인하여 입자크기에 무관하게 높은 색순도(FWHM < 25 nm)를 가지고, 색 조절이 간단하며 합성 비용이 저렴하기 때문에 발광체로서의 발전 가능성이 매우 크다.
- [0043] 그러나 발광체로 사용되는 나노 입자들은 수 나노에서 수십 나노의 작은 입자(particle) 크기로 인하여 표면 대 부피비(surface-to-volume ratio)가 크며, 그에 따라 높은 결함(defect) 농도를 가질 수 있다. 따라서, 나노입자 내부만이 아닌 나노결정의 표면에 형성될 수 있는 결함을 동시에 효과적으로 제어할 수 있는 기술의 개발이 필수적이다.
- [0044] 입자는 그레인과는 구분이 되며 입자 한 개가 독립적으로 작용하며, 용액상태에서 합성하여 얻어지는 콜로이드 입자(colloid particle)가 대부분이며, 이 경우도 화학적인 작용으로 입자를 둘러싸는 리간드가 있는 경우가 대부분이다. 그레인의 경우는 다결정 박막에서 입자를 둘러싸며 리간드가 없이 결정경계(grain boundary)를 이루고, 서로 이어져 있으며, 주로 전구체(precursor)에서 바로 반응하여 다결정박막으로 형성된다. 이때, 하나의 그레인이 꼭 입자처럼 보일 수는 있으나, 이런 경우는 그레인이라고 해야 정확한 표현이며, 따로 그레인 하나를 분리하여 정의할 수 없기 때문에 입자라 하지 않는다. 입자의 경우 리간드가 존재하지 않으면 수 시간 이내에 모두 가라앉아서 안정적인 분산을 형성하지 못한다. 리간드로는 주로 계면활성제(surfactant) 역할을 하는 저분자 재료(small molecules)가 사용이 된다. 이때, 리간드는 입자 간 물리적 접촉을 막고, 표면의 결함을 패시베이션하여 입자의 안정성과 발광특성을 향상시키며, 리간드의 특성에 따라 분산 용매를 조절하는 등 입자에 특정한 특성을 부여할 수 있다.
- [0045] 한편, 본 발명에서는 압전 특성을 가지는 리간드를 발광 입자에 부착하여, 발광성을 가지고 있는 입자에 압전 특성을 부여함으로써, 압전성과 발광성을 동시에 가지는 소재 및 이를 포함하는 소자를 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 즉, 본 발명에 따른 발광 입자는 복수 개의 리간드들로 둘러싸여 있으며, 리간드들 중 일부 또는 전체가 압전 특성을 가지는 리간드일 수 있다.
- [0047] 이때, 압전 특성을 가지는 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0048] [화학식 1]

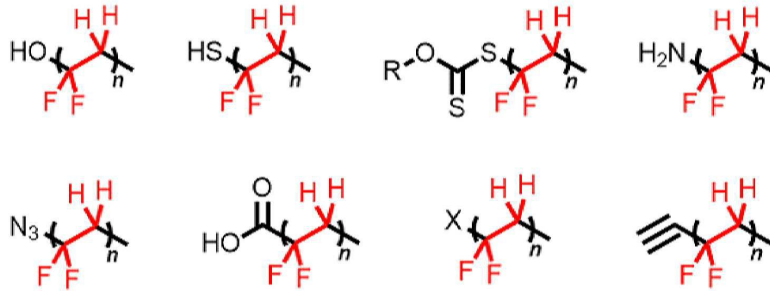


- [0049]
- [0050] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, F, Cl, COOH, COOR 또는 CF₃일 수 있고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H, OH, SH, SSOR, NH₂, N₃, COOH, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬일기일 수 있으며, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이며, n 은 1 내지 50,000의 정수

일 수 있다.

[0051] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 압전 특성을 가지는 리간드는 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나일 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] [화합물군 1]

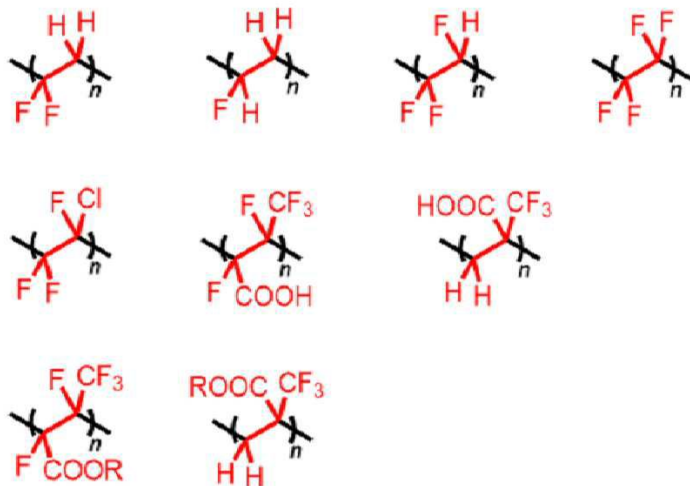


[0053]

[0054] 상기 화합물군 1에서, X는 F, Cl, Br 또는 I이며, n은 1 내지 50,000의 정수이다.

[0055] 한편, 압전 특성을 가지는 리간드는 하기 화합물군 2에서 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나일 수도 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] [화합물군 2]



[0057]

[0058] 상기 화합물군 2에서, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이며, n은 1 내지 50,000의 정수일 수 있다.

[0059] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 소재는 발광 입자를 포함하는 코어층의 표면에 압전 특성을 가지는 리간드를 포함하는 부착함으로써 형성되는 외부층을 포함함으로써, 압전성과 발광성을 동시에 구현할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 압전성과 발광성이 동기화된 소재는 200nm 내지 1500nm의 넓은 발광 파장대역을 가지며, 0.1 내지 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 분극을 갖는다.

[0060] 따라서, 본 발명에 따른 SPL 소재는 압전성 및 발광성을 동시에 가지므로 다양한 input 신호들, 예컨대, 소리, 터치, 온도 등의 신호를 시각화하여 효율적인 커뮤니케이션(communication)에 응용할 수 있으며, 따라서 차세대 미래지향적인 웨어러블(wearable)한 공감각 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

[0061] 이러한 공감각 소자는 산업 및 상업용, 의료용, 차량용, PC 등의 전분야에서 사용되는 각종 소자를 포함한다. 공감각 소자의 일례로는 스트레처블 소자(stretchable device)를 들 수 있다. 상기 스트레처블 소자는 늘어나는 기관상에 기존 광전소자를 제작하여 기관이 줄어들거나 늘어남에도 작동이 가능하기 때문에 다양한 응용분야의 창출이 가능하며, 웨어러블 전자 소자나 전자피부, 사물인터넷(IoT), 차량용 전자소자, 지능형(AI) 로봇 구현을

위한 핵심 부품 소재로 다양하게 사용될 수 있다.

- [0062] 일례로, 본 발명에 따른 SPL 소재는 발광 소자의 발광층에 적용될 수 있다. 이러한 소자는, 기관; 상기 기관 상에 배치되는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치되는 발광층; 및 상기 발광층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하고, 상기 발광층은 본 발명에 따른 SPL 소재를 포함한다.
- [0064] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0066] [실시예 1] 압전성 리간드가 부착된 페로브스카이트 나노입자 용액 및 필름의 제조
- [0067] 극성 용매에 금속 할라이드 페로브스카이트를 녹여 전구체 용액(용액 1)을 준비하였다. 이때의 극성 용매로는 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide)를 사용하였고, 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체로는 포름아마이드늄 브로마이드(Formamadinium Bromide, FABr), PbBr_2 를 사용하였다. 이때 사용한 (FABr과 PbBr_2 의 비율은 2:1이다. 이후, 압전성 리간드를 포함하는 극성용액(용액 2)을 제조하였다. 이때의 극성 용매로는 DMF를 사용하였고, 압전성 리간드로는 PVDF-COOH를 사용하였다. 이때 용액내의 PVDF-COOH 리간드의 농도를 10 wt%로 설정하였다. 이후, 리간드를 포함하는 안티-솔벤트(anti solvent) 용액(용액 3)을 제조하였다. 안티-솔벤트 용액의 용매로는 톨루엔(Toluene), 1-부탄올(1-butanol)이 혼합된 용매를 사용하였으며 상기 혼합 용매의 혼합 비율은 5:2가 되도록 사용하였다. 상기 리간드는 올레익 에시드(oleic acid) 및 옥틸 아민(octyl amine)을 사용하였다. 이후, 상기 용액 1과 용액 2를 섞은 뒤, 용액 3에 떨어뜨려 금속 할라이드 페로브스카이트 나노입자의 결정화를 유도하였다. 상기 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체 용액은 안티-솔벤트(anti-solvent) 용액과 혼합되면서 용해도가 급격하게 감소하였고, 그로 인해 압전성 리간드를 포함하여 리간드에 의해 둘러싸인 금속 할라이드 페로브스카이트 결정이 석출되었다.
- [0068] 상기 제조된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노입자 용액을 유리 기관 상에 도포한 후, 유리 기관을 500 rpm의 속도로 회전시키면서 스핀코팅을 수행하여 페로브스카이트 필름을 제조하였다.
- [0070] [실시예 2] 리간드 교환으로 입자 만드는 방법 및 필름의 제조
- [0071] 극성 용매에 금속 할라이드 페로브스카이트를 녹여 전구체 용액(용액 1)을 준비하였다. 이때의 극성 용매로는 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide)를 사용하였고, 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체로는 포름아마이드늄 브로마이드(Formamadinium Bromide, FABr), PbBr_2 를 사용하였다. 이때 사용한 (FABr과 PbBr_2 의 비율은 2:1이다. 이후, 압전성 리간드를 포함하는 극성용액(용액 2)을 제조하였다. 이때의 극성 용매로는 DMF를 사용하였고, 압전성 리간드로는 PVDF-COOH를 사용하였다. 이때 용액내의 PVDF-COOH 리간드의 농도를 10 wt%로 설정하였다. 이후, 리간드를 포함하는 안티-솔벤트(anti solvent) 용액(용액 3)을 제조하였다. 안티-솔벤트 용액의 용매로는 톨루엔(Toluene), 1-부탄올(1-butanol)이 혼합된 용매를 사용하였으며 상기 혼합 용매의 혼합 비율은 5:2가 되도록 사용하였다. 상기 리간드는 올레익 에시드(oleic acid) 및 옥틸 아민(octyl amine)을 사용하였다. 이후, 상기 용액 1을 용액 3에 떨어뜨려 금속 할라이드 페로브스카이트 나노입자의 결정화를 유도하였다. 상기 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체 용액은 안티-솔벤트(anti-solvent) 용액과 혼합되면서 용해도가 급격하게 감소하였고, 그로 인해 리간드에 의해 둘러싸인 금속 할라이드 페로브스카이트 결정이 석출되었다. 이후, 석출된 페로브스카이트 결정이 포함된 용액에 용액 2를 주입하여 리간드 교환을 유도하여 압전성 리간드를 페로브스카이트 결정 표면에 부착시켰다. 이때, 주입한 용액2의 양은 50 μl 이다.
- [0072] 상기 제조된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노입자 용액을 유리 기관 상에 도포한 후, 유리 기관을 500 rpm의 속도로 회전시키면서 스핀코팅을 수행하여 페로브스카이트 필름을 제조하였다.
- [0074] [실시예 3] 압전성 리간드가 부착된 무기 양자점 용액 및 필름의 제조
- [0075] 압전성 리간드를 포함하는 극성용액(용액 1)을 제조하였다. 이때의 극성 용매로는 DMF를 사용하였고, 압전성 리간드로는 PVDF-SH를 사용하였다. 이때 용액내의 PVDF-SH 리간드의 농도를 20 mg/ml로 설정하였다. 이후, 무기 양자점을 포함하는 무극성용액(용액 2)을 제조하였다. 이때의 무극성 용매로는 Hexane를 사용하였고, oleic acid가 부착된 무기 양자점을 사용하였다. 이때 용액내의 무기 양자점의 농도를 5 mg/ml로 설정하였다. 이후, 용액 2를 용액 1에 조심스럽게 주입하여 두 상의 용액(biphase solution, 용액 3)을 형성하였다. 이후, 용액 3에 소량의 산(acid)를 첨가한 뒤, vortex shaker에서 용액 3을 섞어줌으로써 무기 양자점을 hexane에서 DMF로 이동시킨다. 이때 사용한 산은 mercaptopropionic acid이며, 10 μl 를 주입하였다. 이후, 모든 무기 양자점이 DMF로 옮겨졌을 때, hexane 용매를 제거하였다. 이후, 용액을 12시간 이상 교반시킴으로써 PVDF-SH 리간드

를 무기양자점에 부착시킨다. 이후, 무기양자점을 차가운 hexane 용매에 침전시키고, DMF 에 재분산시킨다. 그로 인해 압전성 리간드를 포함하여 리간드에 의해 둘러싸인 무기양자점(PVDF-QDs)이 형성되었다.

- [0076] 상기 제조된 무기 양자점 용액을 유리 기판 상에 도포한 후, 유리 기판을 500 rpm의 속도로 회전시키면서 스핀 코팅을 수행하여 무기양자점 필름을 제조하였다.
- [0078] [실시예 4] 페로브스카이트 소자 제작
- [0079] 먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus 社의 AI4083)을 스핀 코팅한 후 150℃에서 30분 동안 열처리하여 50nm 두께의 정공주입층을 형성하였다.
- [0080] 다음으로, 실시예 1에서 제조한 압전성 리간드가 부착된 페로브스카이트 나노입자 용액을 상기 정공주입층 상에 도포하고 500 rpm의 속도로 회전시키면서 스핀코팅하여 50 nm 두께의 발광층을 형성하였다.
- [0081] 이후, 상기 페로브스카이트 발광층 상에 50nm 두께의 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)를 1×10^{-7} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 전자수송층을 형성하고, 그 위에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층을 형성하고, 그 위에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음전극을 형성하여 페로브스카이트 발광 다이오드를 제작하였다.
- [0083] [실시예 5] 페로브스카이트 역구조 소자 제작
- [0084] 먼저 ITO 기판 (ITO 음극이 코팅된 유리기판)을 준비한 후, ITO 음극 상에 반도체 물질인 ZnO를 스핀 코팅한 후 150 ℃에서 1시간 동안 열처리 하여 60 nm 두께의 전자주입층을 형성하였다.
- [0085] 다음으로, 상기 전자주입층 상에 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 스핀 코팅한 후 100 ℃에서 10분동안 열처리 하여 10 nm의 두께의 부도체층을 형성하였다.
- [0086] 다음으로, 실시예 2에서 제조한 압전성 리간드가 부착된 페로브스카이트 나노입자 용액을 상기 전자주입층 상에 도포하고 500 rpm의 속도로 회전시키면서 스핀코팅하였다.
- [0087] 이후, 상기 페로브스카이트 발광층 상에 50 nm두께의 Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA)를 1×10^{-7} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 전공수송층을 형성하고,
- [0088] 그 위에 5nm 두께의 MoO3를 증착하여 전공주입층을 형성하고, 그 위에 100nm 두께의 은을 증착하여 양전극을 형성하여 페로브스카이트 발광 다이오드를 제작하였다.
- [0090] [실시예 6] PVDF-QD 소자 제작
- [0091] 먼저 ITO 기판(ITO 음극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, Acetone, IPA 용액을 통해 각각 cleaning 과정을 거쳐 다이오드 제조를 준비하였다. ITO 음극 상에 전자 수송 층 물질인 ZnO 박막을 형성하기 위해, Zinc acetate dihydrate 를 ethanol 용매에 녹여 스핀 코팅한 후 140℃에서 열처리하여 수십 nm 두께의 전자수송층을 형성하였다. 다음으로 ZnO 박막과 고분자 재료(PVDF)와 양자점(CdSe-Zn1-xCdxS) 이 합성된 유기 발광층 과의 band gap energy 를 조절하기 위해 Polyethylenimine (PEI) 용액을 상기 전자수송층 상에 도포하고 5000 rpm의 속도로 회전시키면서 스핀코팅하였다. 제조된 박막을 100℃에서 10분 동안 열처리하여 수 nm 수준의 얇은 박막을 형성하였다.
- [0092] 이후, 실시예 3에서 합성된 유기 발광 재료(PVDF-QDs)를 DMF 용액에 녹인 후 상기 소자의 박막층에 도포하고 1000rpm의 속도로 회전시키면서 스핀코팅하여 수 nm 수준의 얇은 박막층을 형성하였다. 이후 유기 발광층 상에 15 nm 두께의 WO3 를 1×10^{-7} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 정공 수송층을 형성하고, 그 위에 70 nm 두께의 Al 를 증착하여 양전극을 형성하여 발광 다이오드를 제작하였다.
- [0094] [비교예 1] 페로브스카이트 나노입자 필름의 제조
- [0095] 금속 할라이드 페로브스카이트 나노입자 용액을 유리 기판 상에 도포한 후, 유리 기판을 500 rpm의 속도로 회전시키면서 스핀코팅을 수행하여 페로브스카이트 필름을 제조하였다.
- [0097] [실험예]
- [0098] 실시예에 따른 소재의 발광성, 강유전성 및 압전성을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0099] 먼저, 실시예 1에 따른 압전성 리간드가 부착된 페로브스카이트 나노입자 소재의 PFM(Piezoelectric Force Microscopy) 측정을 하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에 따른

압전성 리간드가 부착된 페로브스카이트 나노입자 소재는 압전성을 가지고 있음을 알 수 있다.

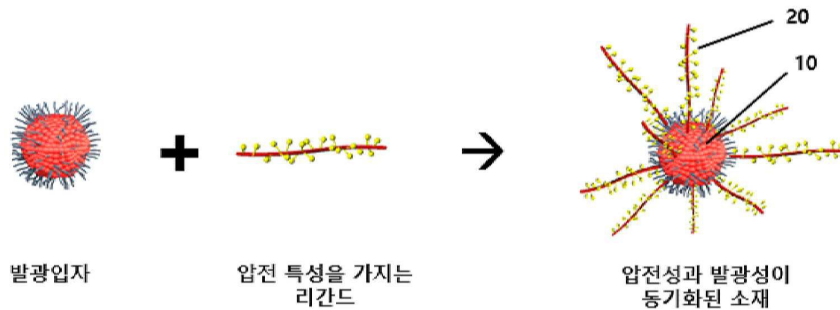
- [0100] 또한, 실시예 3에 따른 압전성 리간드가 부착된 무기 양자점 소재의 분극 이력 곡선을 도출하였으며, 그 결과로도 3에 나타내었다. 도 3을 참조하면, 실시예 3에 따른 압전성 리간드가 부착된 무기 양자점 소재가 압전성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.
- [0101] 아울러, 실시예 3에 따른 압전성 리간드가 부착된 무기 양자점 소재를 적용한 소자(실시예 6)의 구동 결과를 도 6에 나타내었으며, 이를 통해 상기 소재는 발광성 또한 우수한 것을 알 수 있다.
- [0102] 결과적으로, 본 발명에 따른 압전성과 발광성이 동기화된 소재를 포함하는 전자소자는 발광성, 강유전성 및 압전성이 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 압전성과 발광성이 동기화된 소재는 우수한 발광성, 강유전성 및 압전성을 나타내며, 이를 포함하는 전자소자는 유기발광장치, 트랜지스터, 커패시터 등에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.
- [0104] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0105] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

부호의 설명

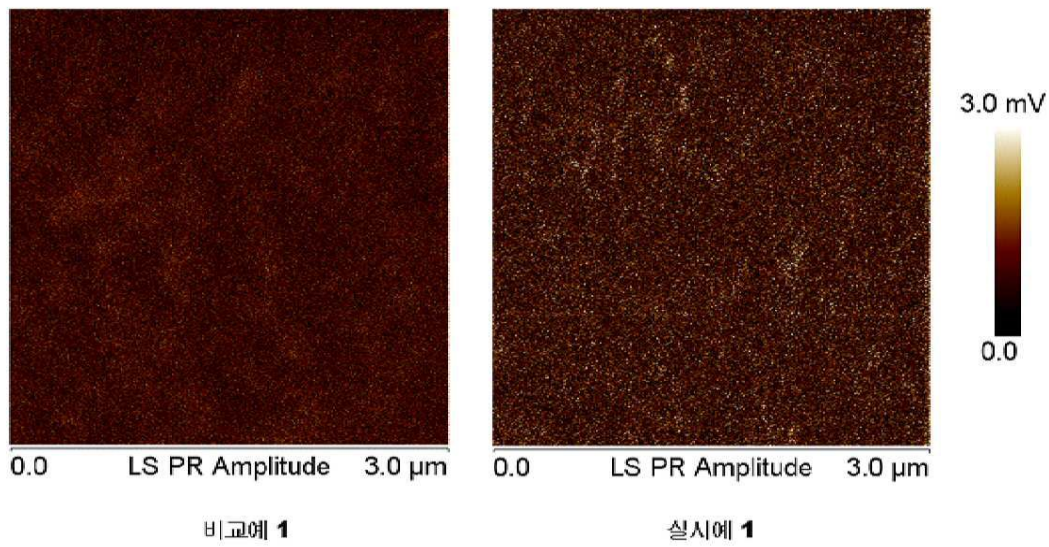
- [0106] 10: 코어층
20: 외부층

도면

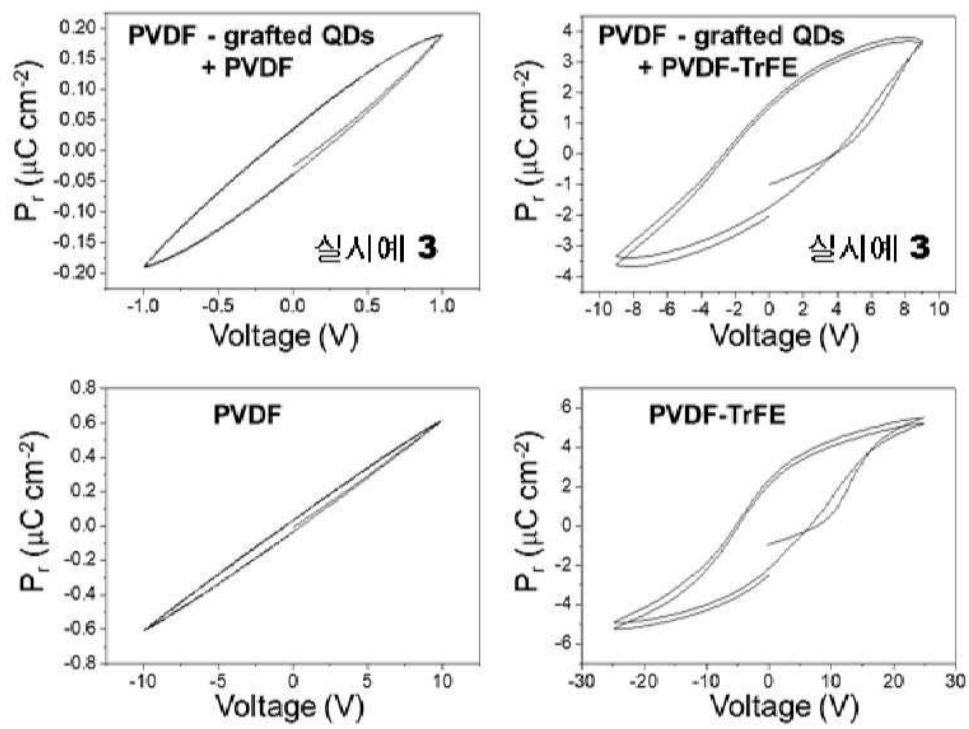
도면1



도면2



도면3



도면4

