



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월17일
(11) 등록번호 10-2078468
(24) 등록일자 2020년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 222/08 (2006.01) B01F 17/00 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 35/06 (2006.01)
G01J 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 222/08 (2013.01)
B01F 17/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0101944
(22) 출원일자 2018년08월23일
심사청구일자 2018년09월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR101591240 B1*
WO2016078664 A1*
KR101420633 B1
US20040002562 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박철민
서울특별시 서초구 서초대로33길 22, 201동 605호
이혁중
서울특별시 동대문구 답십리로 130, 407동 1901호
(74) 대리인
김권석

전체 청구항 수 : 총 28 항

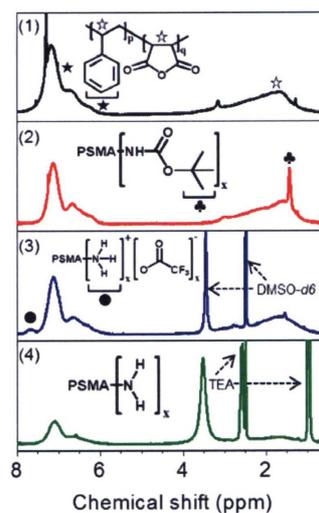
심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트의 액상 박리용 고분자 분산제, TMD-유기고분자 나노복합체, 나노복합체를 포함하는 분산액 그리고 전자소자용 나노복합체 박막

(57) 요약

본 발명은 벌크 형태의 전이금속 디칼코게나이드(TMD)로부터 이차원 TMD 나노시트를 박리하는 기술에 관한 것으로서, 구체적으로는 액상 박리법을 이용하여 수십 개 이상의 층으로 이루어진 벌크 형태의 TMD를 나노시트 형태의 TMD로 박리하는데 이용되는 고분자 분산제, 상기 고분자 분산제가 TMD 나노시트 표면에 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체가 유기용매 중에 분산되어 있는 분산액, 상기 분산액을 코팅하여 제조된 박막, 그리고 상기 박막을 전자소자로 사용하는 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08J 3/20* (2013.01)
- C08J 3/28* (2013.01)
- C08J 5/18* (2013.01)
- C08L 35/06* (2013.01)
- G01J 1/02* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10063274
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 산업기술혁신사업
 연구과제명 [RCMS]울존화학/1.5 GHz급 산업용 전자파 차폐/흡수 및 방열기능을 동시 구현 가능한 일체
 화된 융합소재와 이를 이용한 전자파 차폐 60 dB, 흡수 85 % 및
 기여율 1/1
 주관기관 연세대학교 산학협력단
 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31
 공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

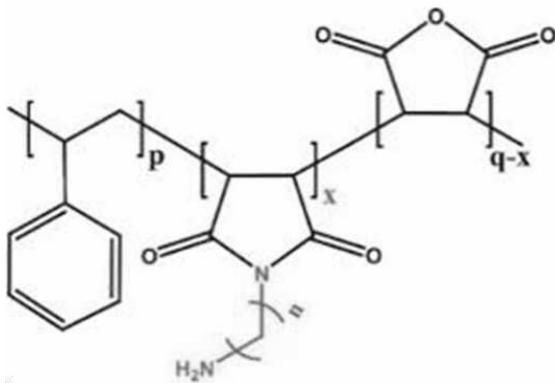
청구항 1

주골격(backbone)은 스티렌 반복단위부, 말레산 무수물 반복단위부 및 피롤-2,5-다이온 반복단위부가 포함되어 있고,

상기 주골격에는 아미노(C1-6알킬) 그룹이 측쇄기(pendant group)로서 결합되어 있는 구조를 가지는 유기고분자이며,

하기 화학식 1로 표시되는 유기고분자로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 것임을 특징으로 하는 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트의 액상박리용 고분자 분산제.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 1 ~ 10의 정수이고, p, q 및 x는 각 반복단위부의 개수비를 나타내는 것으로 p+q=100이고, p 및 q는 각각 20 ~ 80이고, x는 1 ~ 30이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기고분자의 분자량은 1,000 ~ 3,000 달톤(Da) 범위인 것을 특징으로 하는 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트의 액상박리용 고분자 분산제.

청구항 3

삭제

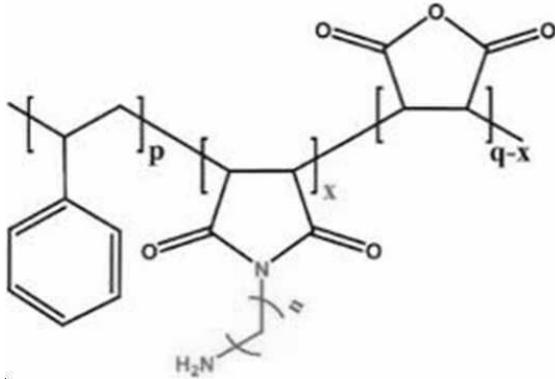
청구항 4

전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트 표면에,

주골격(backbone)은 스티렌 반복단위부, 말레산 무수물 반복 단위부 및 피롤-2,5-다이온 반복단위부가 포함되어 있고, 상기 주골 격에는 아미노(C1-6알킬) 그룹이 측쇄기(pendant group)로서 결합되어 있는 구조를 가지는 고분자 분산제가 고정되며,

상기 고분자 분산제가 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기고분자인 것임을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 1 ~ 10의 정수이고, p, q 및 x는 각 반복단위부의 개수비를 나타내는 것으로 p+q=100 이고, p 및 q는 각각 20 ~ 80이고, x는 1 ~ 30이다)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고분자 분산체의 분자량은 1,000 ~ 3,000 달톤(Da) 범위인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 TMD는 MA₂ (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, A는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 TMD에 포함된 전이금속과 상기 고분자 분산체의 측쇄기(pendant group)로 결합된 아민 말단기(-NH₂)가 루이스형 산-염기 상호작용하여, 상기 TMD 나노시트 표면에 고분자 분산체가 고정된 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 TMD 나노시트는 한 층 또는 수 층으로 이루어지고, 그 두께는 수 나노미터(nm)인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체.

청구항 10

유기용매에, 상기 청구항 제 4 항, 제 5 항, 제 7 항 내지 제 9 항 중에서 선택된 어느 한 항의 TMD-유기고분자 나노복합체 1종 또는 2종 이상이 분산되어 있는 TMD 박막 제조용 분산액.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 유기용매는 클로로포름(CHCl₃), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 TMD 박막 제조용 분산액.

청구항 12

- a) 유기용매, 벌크 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 및 상기 청구항 제 1 항 내지 제 2 항 중에서 선택된 어느 한 항의 고분자 분산제를 준비하는 단계;
 - b) 상기 유기용매에, 상기 벌크 TMD와 상기 고분자 분산제를 첨가하고 혼합하여 소정의 용액을 형성하는 단계;
 - c) 상기 용액에 에너지를 인가하여, TMD 나노시트 표면에 상기 고분자 분산제가 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 얻는 단계;
 - d) 상기 에너지 인가된 분산액을 1차 원심분리하여, 잉여의 벌크 TMD가 포함된 하층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 상층액으로 분리하는 단계;
 - e) 상기 1차 원심분리하여 수득한 상층액을 2차 원심분리하여, 잉여의 고분자 분산제가 포함된 상층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 하층액으로 분리하는 단계; 및
 - f) 상기 2차 원심분리하여 수득한 하층액을 여과 및 건조하여 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득하는 단계;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
 상기 a) 준비단계에서의 유기용매는 클로로포름(CHCl_3), 디메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,
 상기 a) 준비단계에서의 TMD는 MA2 (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, A는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,
 상기 c) 분산액을 얻는 단계에서의 에너지 인가는 진동에너지 또는 열에너지를 인가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,
 상기 c) 분산액을 얻는 단계에서의 에너지 인가는 초음파를 인가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,
 상기 c) 분산액을 얻는 단계에서, TMD 내의 전이금속과 고분자 분산제에 결합된 아민 말단기($-\text{NH}_2$)가 루이스형 산-염기 상호작용하여 TMD 층간으로 고분자 분산제가 삽입 및 고정되고, TMD 층간에 삽입 및 고정된 고분자 분산제에 의해 TMD 층이 박리됨으로써 형성된, TMD-유기고분자 나노복합체가 분산액 중에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 c)분산액을 얻는 단계에서의 TMD 나노시트는 한 층 또는 수 층으로 이루어지고, 그 두께는 수 나노미터 (nm) 인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 19

- a)유기용매, 벌크 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 및 상기 청구항 제 1 항 내지 제 2 항 중에서 선택된 어느 한 항의 고분자 분산제를 준비하는 단계;
- b)상기 유기용매에, 상기 벌크 TMD와 상기 고분자 분산제를 첨가하고 혼합하여 소정의 용액을 형성하는 단계;
- c)상기 용액에 에너지를 인가하여, TMD 나노시트 표면에 상기 고분자 분산제가 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 얻는 단계;
- d)상기 에너지 인가된 분산액을 1차 원심분리하여, 잉여의 벌크 TMD가 포함된 하층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 상층액으로 분리하는 단계;
- e)상기 1차 원심분리하여 수득한 상층액을 2차 원심분리하여, 잉여의 고분자 분산제가 포함된 상층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 하층액으로 분리하는 단계;
- f)상기 2차 원심분리하여 수득한 하층액을 여과 및 건조하여 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득하는 단계;
- g)상기 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체 1 종 또는 2종 이상을 유기용매에 분산시키는 단계; 및
- h)상기 TMD-유기고분자 나노복합체가 분산된 분산액을 용액-기반 필름 제작공정에 적용하여 박막을 형성하는 단계를 포함하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 a)준비단계에서의 유기용매는 클로로포름(CHCl₃), 디메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

상기 a)준비단계에서의 TMD는 MA₂ (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, A는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 22

제 19 항에 있어서,

상기 c)분산액을 얻는 단계에서의 에너지 인가는 진동에너지 또는 열에너지를 인가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 23

제 19 항에 있어서,

상기 c)분산액을 얻는 단계에서의 에너지 인가는 초음파를 인가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 24

제 19 항에 있어서,

상기 c)분산액을 얻는 단계에서, TMD 내의 전이금속과 고분자 분산제에 결합된 아민 말단기(-NH₂)가 루이스형 산-염기 상호작용하여 TMD 층간으로 고분자 분산제가 삽입 및 고정되고, TMD 층간에 삽입 및 고정된 고분자 분산제에 의해 TMD 층이 박리됨으로써 형성된, TMD-유기고분자 나노복합체가 분산액 중에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 25

제 19 항에 있어서,

상기 c)분산액을 얻는 단계에서의 TMD 나노시트는 한 층 또는 수 층으로 이루어지고, 그 두께는 수 나노미터 (nm) 인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법.

청구항 26

제 19 항에 있어서,

상기 g)나노복합체를 분산하는 단계에서의 유기용매는 클로로포름(CHCl₃), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 27

제 19 항에 있어서,

상기 h)박막을 형성하는 단계는 스핀 코팅, 침지 코팅 및 층간 조립(layer-by-layer assembly)으로 이루어진 군 으로부터 선택되는 용액-기반 필름 제작공정에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

제 4 항의 TMD-유기고분자 나노복합체를 포함하는 전자 소자.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 전자 소자는 전계효과 트랜지스터(FET), 태양전지(OPVs), 발광소자(LEDs), 에너지 저장 소자(Energy storage devices)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

청구항 31

제 4 항의 TMD-유기고분자 나노복합체를 포함하는 광 검출기(band tunable photo-detector).

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 벌크 형태의 전이금속 디칼코게나이드(TMD)로부터 이차원 TMD 나노시트를 박리하는 기술에 관한 것으로서, 구체적으로는 액상 박리법을 이용하여 수십 개 이상의 층으로 이루어진 벌크 형태의 TMD를 나노시트 형태의 TMD로 박리하는데 이용되는 고분자 분산제, 상기 고분자 분산제가 TMD 나노시트 표면에 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체가 유기용매 중에 분산되어 있는 분산액, 상기 분산액을 코팅하여 제조된 박막, 그리고 상기 박막을 전자소자로 사용하는 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 전이금속 디칼코제나이드(transition metal dichalcogenide, 이하 'TMD' 라 약칭함)는 전이금속 양이온(M)과 칼코젠 음이온(A)의 결합으로 이루어지고, MA₂의 화학구조식으로 표시될 수 있다. 상기 칼코젠 음이온(A)은 주기율표 상에서 16족에 해당되는 원소들로서 예를 들면 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 등이 이에 포함될 수 있다. 이러한 전이금속 디칼코제나이드(TMD)는 MoS₂, WS₂, MoSe₂ 등으로 대표될 수 있다.
- [0003] 전이금속 디칼코제나이드(TMD)는 그래파이트와 유사한 층상 구조를 이루고 있으며, 층간의 간격은 6~7 옹스트롬 정도이고, 층과 층 사이에는 반데르발스 인력이 작용하고 있다. TMD 나노시트는 벌크 TMD를 박리시켜 분리한 것으로 단일 층 또는 수층으로 이루어지고, 그 두께는 수 nm 이내이다. 이러한 TMD 나노시트는 벌크 형태의 TMD와는 구별된다. 구체적으로 TMD 나노시트는 구성 원자들이 이차원적인 상호작용만 하므로 캐리어들의 수송이 통상적인 벌크 형태의 TMD와는 달리 탄도 수송 양상을 나타내며, 이로부터 고이동도, 고속, 저소비전력 등의 특성이 기대된다. 또한 TMD 나노시트는 얇고 투명하며 유연한 특성을 가지는 장점이 있다. 또한, 벌크 TMD가 간접 천이 특성을 나타내는 것과는 다르게, TMD 나노시트는 직접 천이 특성을 나타내므로 밴드갭 에너지를 향상시키는 등 광반응성이 우수하여 광전소자에의 활용성도 동시에 기대되고 있다. 이에 TMD 나노시트는 트랜지스터(transistors), 초축전지(supercapacitors), 촉매(catalysts), 전지(batteries), 태양전지(solar cells), 감지장치(sensors), 열전도체(thermal conductors) 등 다양하게 활용되고 있다. 또한 TMD 나노시트를 구성하는 원소로서 전이금속 원소, 칼코젠 원소 또는 이들 원소를 동시에 다양하게 변화시킴으로써 새롭고 다양한 TMD 재료를 제공하는 것이 가능하므로 전자공학, 광학, 에너지 변환 및 저장과 같은 다양한 첨단 응용 분야에서 유용하게 활용될 수 있다. 특히, TMD 나노시트는 TMD 소재가 가지는 소재 의존적 에너지 대역 간극에 대응하는 특징적인 광자 에너지에서의 광전 변환은 유래없이 인상적이어서 과장 선택적 광 검출기의 유력한 후보가 되고 있다.
- [0004] 벌크 TMD로부터 TMD 나노시트를 박리하는 방법으로는 크게 기계적 박리법(mechanical exfoliation)과 화학적 박리법(chemical exfoliation)으로 구분될 수 있다.
- [0005] 상기 기계적 박리법으로는 스카치테이프 방법이 대표적이다. 스카치테이프 방법은 직경 수 마이크로미터 내외 크기의 TMD 단결정 플레이크를 생산하는데 많이 사용되어 왔지만, 대량 생산방법으로 이용하는 데는 한계가 있다.
- [0006] 상기 화학적 박리법으로는 초음파, 마이크로웨이브 등을 이용한 액상 박리법이 대표적이다. 상기 액상 박리법은 대량 생산이 가능하다는 커다란 장점을 가지고 있으며, 특정의 분산제를 선택 사용함으로써 TMD 층간 박리를 촉진시키는 효과도 기대할 수 있다. 또한, 액상 박리법에 의하면 TMD 나노시트가 유기용매에 분산된 분산액을 쉽게 제조할 수 있고, 이러한 분산액은 스핀 코팅, 침지 코팅 또는 층간 조립(layer-by-layer assembly)과 같은 다양한 용액-기반 필름 공정을 통해 안정적으로 박막을 형성하는 것도 가능하다는 장점이 있다. 즉, 액상 박리법에 의하면 CVD와 같은 고가의 증착 공정을 이용하지 않고도 다양한 전자 소자를 구현하는 것도 가능하다.
- [0007] 따라서 TMD 나노시트의 제조분야에서는 대량생산이 용이한 액상 박리법을 적용하고자 하는 연구가 다양하게 진행되어 왔으며, 이와 더불어 상기 액상 박리법에 적용되는 새로운 분산제의 개발을 위해서도 꾸준한 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 10-1752089호

발명의 내용

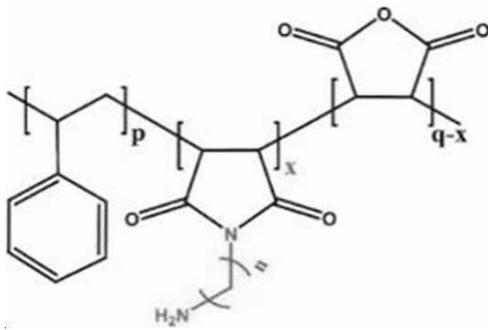
해결하려는 과제

- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 액상 박리법에 의한 전이금속 디칼코제나이드(TMD) 나노시트 제조용 신규의 고분자 분산제를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 전이금속 디칼코제나이드(TMD) 나노시트의 표면에 전술한 고분자 분산제가 루이스형 산-염기 상호작용을 통해 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체를 제공하는 것이다.

- [0011] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 전술한 TMD-유기고분자 나노복합체가 유기용매 중에 분산되는 TMD 박막 제조용 분산액을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 전술한 특징을 가지는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 전술한 특징을 가지는 분산액을 용액-기반 필름 제작 공정에 적용하는 과정을 포함하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 전술한 TMD-유기고분자 나노복합체 박막이 포함된 전자 소자를 제공하는 것이다.

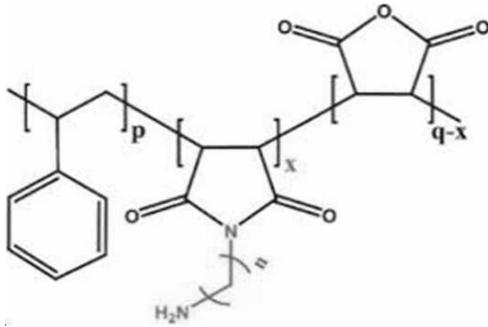
과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 양태에 따르면, 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트의 액상박리용 고분자 분산제를 제공할 수 있다. 하나의 실시예에 의하면, 상기 고분자 분산제는 스티렌 반복단위부, 말레산 무수물 반복단위부 및 피롤-2,5-다이온 반복단위부가 주골격(backbone)으로 포함되어 있고, 상기 주골격에는 아미노(C1-6알킬) 그룹이 측쇄기(pendant group)로서 결합되어 있는 구조를 가지는 유기고분자일 수 있다.
- [0016] 하나의 실시예에 의하면, 상기 고분자 분산제는 분자량이 1,000 ~ 3,000 달톤(Da) 범위인 유기고분자일 수 있다.
- [0017] 하나의 실시예에 의하면, 상기 고분자 분산제는 하기 화학식 1로 표시되는 유기고분자로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0018] [화학식 1]



- [0019]
- [0020] (상기 화학식 1에서, n은 0 ~ 10의 정수이고, p, q 및 x는 각 반복단위부의 개수비를 나타내는 것으로 p+q=100이고, p 및 q는 각각 20 ~ 80이고, x는 1 ~ 30이다)
- [0021] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트 표면에 고분자 분산제가 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체를 제공할 수 있다. 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체는 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트 표면에 전술한 고분자 분산제가 고정될 수 있으며, 구체적으로 상기 고분자 분산제는 주골격(backbone)은 스티렌 반복단위부, 말레산 무수물 반복단위부 및 피롤-2,5-다이온 반복단위부가 포함되어 있고, 상기 주골격에는 아미노(C1-6알킬) 그룹이 측쇄기(pendant group)로서 결합되어 있는 구조를 가지는 유기고분자일 수 있다.
- [0022] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체를 구성하는 고분자 분산제의 분자량이 1,000 ~ 3,000 달톤(Da) 범위일 수 있다.
- [0023] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체를 구성하는 고분자 분산제는 하기 화학식 1로 표시되는 유기고분자일 수 있다.

[0024] [화학식 1]



- [0025]
- [0026] (상기 화학식 1에서, n은 0 ~ 10의 정수이고, p, q 및 x는 각 반복단위부의 개수비를 나타내는 것으로 $p+q=100$ 이고, p 및 q는 각각 20 ~ 80이고, x는 1 ~ 30이다)
- [0027] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체를 구성하는 전이금속 디칼코게나이드(TMD)가 MA2 (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, X는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0028] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체는 상기 TMD에 포함된 전이금속과 상기 고분자 분산제의 측쇄기(pendant group)로 결합된 아민 말단기(-NH₂)가 루이스형 산-염기 상호작용하여, 상기 TMD 나노시트 표면에 고분자 분산제가 고정될 수 있다.
- [0029] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체를 구성하는 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트는 한 층 또는 수 층으로 이루어지고, 그 두께는 수 나노미터(nm) 일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 전술한 TMD-유기고분자 나노복합체로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이 유기 용매에 분산되어 있는 TMD 박막 제조용 분산액을 제공할 수 있다.
- [0031] 하나의 실시예에 의하면, 상기 유기용매는 클로로포름(CHCl₃), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 액상 박리법을 이용하는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 제공할 수 있다. 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법은 a) 유기용매, 벌크 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 및 전술한 고분자 분산제를 준비하는 단계; b) 상기 유기용매에, 상기 벌크 TMD와 상기 고분자 분산제를 첨가하고 혼합하여 소정의 분산액을 얻는 단계; c) 상기 분산액에 에너지를 인가하여, TMD 나노시트 표면에 상기 고분자 분산제가 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 얻는 단계; d) 상기 에너지 인가된 분산액을 1차 원심분리하여, 벌크 TMD가 포함된 하층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 상층액으로 분리하는 단계; e) 상기 1차 원심분리하여 수득한 상층액을 2차 원심분리하여, 잉여의 고분자 분산제가 포함된 상층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 하층액으로 분리하는 단계; 및 f) 상기 2차 원심분리하여 수득한 하층액을 여과 및 건조하여 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0033] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 수행하기 위한 a) 준비단계에서의 유기 용매는 클로로포름(CHCl₃), 다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0034] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 수행하기 위한 a) 준비단계에서의 TMD가 MA2 (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, X는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 TMD가 MoSe₂, MoS₂, WS₂, WSe₂, ReS₂, ZrTe₂ 및 NbSe₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0035] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 수행하기 위한 c) 분산액을 얻는 단계에서의 에너지 인가는 진동에너지 또는 열에너지를 인가하여 수행할 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 에너지 인가는 초음파를 인가하여 수행할 수 있다.
- [0036] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 수행하기 위한 c) 분산액을 얻는 단계에서는 TMD 내의 전이금속과 고분자 분산제에 결합된 아민 말단기(-NH₂)가 루이스형 산-염기 상호작용하여 TMD 층

간으로 고분자 분산제가 삽입 및 고정되고, TMD 층간에 삽입 및 고정된 고분자 분산제에 의해 TMD 층이 박리됨으로써 형성된, TMD-유기고분자 나노복합체가 분산액 중에 포함되어 있을 수 있다.

- [0037] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 수행하기 위한 c)분산액을 얻는 단계에서의 TMD 나노시트는 한 층 또는 수 층으로 이루어지고, 그 두께는 수 나노미터(nm)일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 액상 박리법을 이용하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 제공할 수 있다. 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법은 a)유기용매, 벌크 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 및 전술한 고분자 분산제를 준비하는 단계; b)상기 유기용매에, 상기 벌크 TMD와 상기 고분자 분산제를 첨가하고 혼합하여 소정의 용액을 형성하는 단계; c)상기 용액에 에너지를 인가하여, TMD 나노시트 표면에 상기 고분자 분산제가 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 얻는 단계; d)상기 에너지 인가된 분산액을 1차 원심분리하여, 잉여의 벌크 TMD가 포함된 하층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 상층액으로 분리하는 단계; e)상기 1차 원심분리하여 수득한 상층액을 2차 원심분리하여, 잉여의 고분자 분산제가 포함된 상층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 하층액으로 분리하는 단계; f)상기 2차 원심분리하여 수득한 하층액을 여과 및 건조하여 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득하는 단계; g)상기 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 유기용매에 분산시키는 단계; 및 h)상기 TMD-유기고분자 나노복합체가 분산된 분산액을 용액-기반 필름 제작공정에 적용하여 박막을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0039] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 수행하기 위한 a)준비단계에서의 유기용매는 클로로포름(CHCl_3), 다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0040] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 수행하기 위한 a)준비단계에서의 TMD가 MA2 (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, X는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 TMD가 MoSe_2 , MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , ReS_2 , ZrTe_2 및 NbSe_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0041] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 수행하기 위한 c)분산액을 얻는 단계에서의 에너지 인가는 진동에너지 또는 열에너지를 인가하여 수행할 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 에너지 인가는 초음파를 인가하여 수행할 수 있다.
- [0042] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 수행하기 위한 c)분산액을 얻는 단계에서는 TMD 내의 전이금속과 고분자 분산제에 결합된 아민 말단기($-\text{NH}_2$)가 루이스형 산-염기 상호작용하여 TMD 층간으로 고분자 분산제가 삽입 및 고정되고, TMD 층간에 삽입 및 고정된 고분자 분산제에 의해 TMD 층이 박리됨으로써 형성된, TMD-유기고분자 나노복합체가 분산액 중에 포함되어 있을 수 있다.
- [0043] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 수행하기 위한 c)분산액을 얻는 단계에서의 TMD 나노시트는 한 층 또는 수 층으로 이루어지고, 그 두께는 수 나노미터(nm)일 수 있다.
- [0044] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 수행하기 위한 g)나노복합체를 분산하는 단계에서의 유기용매는 클로로포름(CHCl_3), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0045] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 수행하기 위한 h)박막을 형성하는 단계는 스핀 코팅, 침지 코팅 및 층간 조립(layer-by-layer assembly)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용액-기반 필름 제작공정에 의해 수행될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 전술한 방법으로 제조된 TMD-유기고분자 나노복합체 박막을 제공할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 전술한 TMD-유기고분자 나노복합체 박막을 전자 소자로 사용하는 용도를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 따르면 고분자 분산제는 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트의 액상 박리법에 이용되는 신규의 고분자 분산제이다. 상기한 고분자 분산제는 화학 구조적 특징으로 인하여 벌크 TMD 층간에 삽입 및 고정화가 용이하고, 이로 인하여 TMD 시트 상하층 사이에 충분한 물리적 간극을 제공함으로써 TMD 나노시트를 박리할 수

있다. 또한, 상기한 고분자 분산제에 결합된 아민말단기의 치환 개수와 측쇄 알킬 체인의 길이를 조절함으로써 TMD 시트 층간의 간극을 조절하는 것도 가능하다. 이에, 본 발명이 제공하는 고분자 분산제는 벌크 TMD로부터 액상 박리방법에 의해 TMD 나노시트를 박리하는 방법에 유효하게 사용될 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명에 따르면 전술한 고분자 분산제가 고정된 TMD 나노시트는 최고 농도가 0.65 mg/mL로서, TMD 분산 농도를 10 d 이상으로 향상시키는 각별한 효과가 있다. 이에, 본 발명이 제공하는 고분자 분산제는 유기용매 중에 TMD 나노시트의 고른 분산을 유도할 수 있으므로, 양호한 TMD 박막 형성을 위한 분산액 제조에도 유효하게 사용될 수 있다.

[0050] 또한, 상기한 고분자 분산제가 TMD 나노시트에 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체는 박막 재료로 유효할 수 있다. 구체적으로 상기 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 막 필터를 통과시키는 간단한 방법에 의해 소정의 박막(필름)을 형성할 수도 있다.

[0051] 또한, TMD-유기고분자 나노복합체에 의해 형성된 박막은 Ion/Ioff 비율이 200 으로서 높은 광전도 성능을 가지고 있고, 가시광선 조명하에서 300 ms의 빠른 스위칭 시간을 나타낸다. 이에 상기 박막은 전계효과 트랜지스터(FET), 태양전지(OPVs), 발광소자(LEDs), 에너지 저장 소자(Energy storage devices)를 포함하는 다양한 전자 소자 재료로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 고분자 분산제의 합성과정을 설명하기 위한 것으로, 각 합성과정에서 제조된 공중합체에 대하여 수소핵 자기 공명분석(1H NMR)한 결과를 보여주는 도면이다.

도 2는 고분자 분산제의 합성과정을 설명하기 위한 것으로, 각 합성과정에서 제조된 공중합체에 대하여 FT-IR 분석한 결과를 보여주는 도면이다.

도 3은 고분자 분산제를 이용하여 벌크 TMD를 액상 박리하여 TMD 나노시트를 제조하는 메커니즘을 보여주는 도면이다.

도 4는 MoS2와 고분자 분산제(CO-Xs)로 구성된 나노복합체에 대하여 FT-IR 분석한 결과를 보여주는 도면이다.

도 5는 TMD-유기고분자 나노복합체의 분산특성을 비교한 결과로서, (a), (b), (c) 및 (d)의 결과를 통하여 MoS2-CO-Xs 나노복합체는 MoS2-PSMA 나노복합체에 대비하여 보다 분산특성이 우수함을 확인한 도면이다.

도 6은 TMD-유기고분자 나노복합체에 대하여 DSC 분석한 결과로서, MoS2-Cn-Xs 나노복합체의 아민말단기 함량(X) 및 알킬체인 개수(n) 조절을 통해 나노복합체의 유리전이온도 등의 물성이 조절될 수 있음을 확인한 도면이다.

도 7은 TMD-유기고분자 나노복합체의 유기용매에 대한 분산특성을 확인한 결과로서, (a) 및 (b)의 결과를 통하여 MoS2-CO-Xs 나노복합체에 대비하여 MoS2-Cn-Xs 나노복합체가 유기용매에 대한 분산특성이 우수함을 확인한 도면이다.

도 8은 벌크 MoS2와 MoS2-C4-4 나노복합체 각각에 대하여 라만 스펙트럼을 비교한 도면이다.

도 9는 고분자 분산제(C4-4)에 의해 액상 박리하여 얻어진 MoS2, MeSe2, WS2 또는 WSe2 나노복합체 각각에 대한 현미경 사진이므로, (a)는 투과전자현미경(TEM) 사진이고, (b)는 고성능 투과전자현미경(HR-TEM) 사진이다.

도 10은 MoS2-C4-4 나노복합체 박막을 분석한 도면으로, (a)는 나노복합체 박막의 AFM(Atomic Force Microscope) 사진이고, (b)는 나노복합체를 구성하는 MoS2 나노시트의 층수를 통계처리하여 얻은 값이다.

도 11은 MoS2-C4-4 나노복합체 박막을 광 검출기로 응용한 일례를 보여주는 도면으로서, (a)는 제조된 Au 광 검출기의 사진이고, (b)는 평면 내 2 단자 Au 광 검출기를 개략적으로 보여주는 사진이고, (c)는 나노복합체 표면에 대한 전자주사현미경(SEM) 사진이고, (d)는 나노복합체 과단면에 대한 전자주사현미경(SEM) 사진이다.

도 12는 532 nm 레이저 노출 하에서 측정된 광 검출기의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.

도 13은 광 검출기의 광-스위칭 거동을 나타낸 그래프이다.

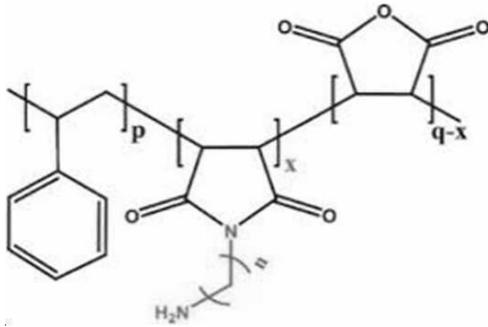
도 14는 10V의 바이어스 전압에서 측정한 광 검출기의 광전류 및 광 응답성을 도시한 그래프이다.

도 15는 서로 다른 반경에서의 측정한 상대적인 Ion/Ioff 비율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하에서는, 본 발명의 실시예를 도면을 참조하여 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 당업계에 이미 널리 알려진 기술적 구성에 대한 설명은 생략한다. 예컨대, 전자소자를 제조하는 프로세스 내지 그 구조 자체 등은 이미 널리 알려진 기술이므로, 그 설명은 생략한다. 이러한 설명을 생략하더라도, 당업자라면, 이하의 설명을 통해 본 발명의 특징적 구성을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.
- [0054] 또한, 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0055] 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0056] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 하기와 같다.
- [0057] 1. 고분자 분산제
- [0058] 본 발명은 액상 박리법에 의하여 TMD 나노시트를 제조하는 방법에 적용되는 고분자 분산제를 제공할 수 있다.
- [0059] 통상적으로 TMD 나노시트 제조를 위한 액상 박리법에서는 분산제가 적용되고 있다. 이러한 분산제로는 TMD와 상호 작용할 수 있는 특정 관능기를 갖는 단분자, 올리고머, 고분자가 적용되고 있다. 그 중에서도 고분자 분산제의 경우는 단분자 또는 올리고머에 대비하여 TMD 나노시트의 층간에 삽입되어 보다 충분한 층 간격을 확보할 수 있으므로, 액상 박리과정에서 TMD 나노입자의 재응집을 방지하는 장점이 있다. 뿐만 아니라, 고분자 분산제는 고분자 구조가 가지는 길고 유연한 거대 분자사슬을 통해 유-무기 소제간의 상용성을 증대시키므로 우수한 물성을 가지는 복합막을 형성하는 장점도 가지고 있다.
- [0060] 본 발명이 제공하는 고분자 분산제는 화학구조적으로 스티렌 반복단위부, 말레산 무수물 반복단위부 및 피롤-2,5-다이온 반복단위부가 주골격을 이루고 있고, 상기 주골격에는 아미노(C1-6알킬) 그룹이 측쇄기(pendant group)로 결합되어 있다. 이러한 화학 구조적 특징으로 인하여, 벌크 TMD 내의 전이금속과 고분자 분산제에 결합된 아민 말단기(-NH₂) 사이에서 형성되는 루이스형 산-염기 상호작용을 통하여 벌크 TMD 층간으로 고분자 분산제가 용이하게 삽입 및 고정될 수 있으므로, TMD 시트 상하층 사이에 충분한 물리적 간극을 제공할 수 있게 된다. 또한, 고분자 분산제의 측쇄기로 도입되는 아미노(C1-6알킬) 그룹의 치환 개수 조절, 알킬 체인의 길이 조절 또는 이들을 동시에 조절함으로써 TMD 층 간의 반데르발스 상호 작용을 제어함에 의하여 TMD 나노시트의 비파괴적 분산을 유도할 수 있다. 이에, 본 발명이 제공하는 고분자 분산제는 액상 박리법에 의한 TMD의 분산 및 박리 과정에서 유효하게 적용될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 분산제는 분자량이 1,000 ~ 3,000 달톤(Da) 범위인 유기고분자일 수 있다. 상기 고분자 분산제의 분자량 조절은 주쇄를 구성하는 각 반복단위의 개수비 조절을 통해, 그리고 측쇄기의 치환 개수와 알킬체인의 길이 조절을 통해 이루어질 수 있다. 대체로 고분자 분산제의 분자량이 1,000 달톤 미만이면 TMD 층 사이에 충분한 공간을 확보할 수 없어 TMD 나노시트의 생산량이 저하될 수 있다. 반대로 고분자 분산제의 분자량이 3,000 달톤을 초과하면 TMD 나노시트의 비파괴적 분산을 유도할 수 있으므로 주의가 필요할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 분산제는 하기 화학식 1로 표시되는 유기고분자로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0063] [화학식 1]



[0064]

[0065] (상기 화학식 1에서, n은 0 ~ 10의 정수이고, p, q 및 x는 각 반복단위부의 개수비를 나타내는 것으로 p+q=100이고, p 및 q는 각각 20 ~ 80이고, x는 1 ~ 30이다)

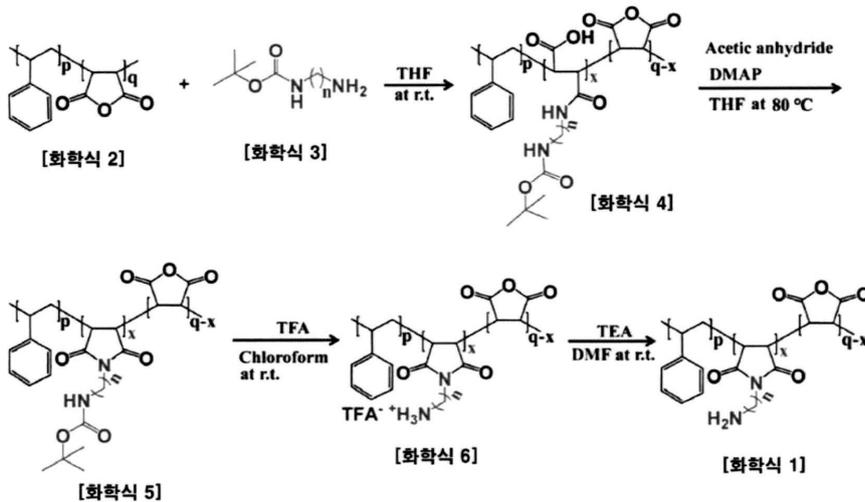
[0066] 하나의 실시예에 의하면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기고분자에 있어서, n은 주쇄와 아민말단기의 간격을 조절하는 알킬체인의 개수로서 구체적으로 1 ~ 10의 정수이고, 보다 구체적으로는 1 ~ 6의 정수이고, 보다 더 구체적으로는 2 ~ 6의 정수일 수 있다.

[0067] 하나의 실시예에 의하면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기고분자에 있어서, p, q 및 x는 각 반복단위부의 개수비를 나타내는 것으로 p+q=100이고, 이때 p는 스티렌 반복단위부의 개수비로서 20 ~ 80이고, 구체적으로는 50 ~ 80일 수 있다. 상기 화학식 1에서 q는 말레산 무수물 반복단위부와 피롤-2,5-다이온 반복단위부를 합한 개수비로서 20 ~ 80이고, 구체적으로는 20 ~ 50일 수 있다. 상기 화학식 1에서, q-x는 말레산 무수물 반복단위부의 개수비로서 구체적으로는 10 ~ 60 일 수 있고, 보다 구체적으로는 5 ~ 40 일 수 있다. 상기 화학식 1에서, x는 피롤-2,5-다이온 반복단위부의 개수비로서 구체적으로는 1 ~ 20 일 수 있고, 보다 구체적으로는 2 ~ 20 일 수 있다.

[0068] 상기 고분자 분산제의 측쇄로 결합된 아민 말단기(-NH₂)는 TMD의 전이금속과 루이스 산-염기 상호작용하여 TMD 나노시트의 표면에 고정될 수 있다. 상기 고분자 분산제는 TMD와 바람직한 상호작용을 통하여 유기용매 중의 TMD 분산농도를 증가시키는 각별한 효과를 얻을 수 있다. 구체적으로 설명하면, 상기 고분자 분산제를 구성하는 아민 말단기의 함량 조절과 더불어 주골격과 아민 말단기의 간격 조절을 통해 TMD의 분산농도를 증가시키는 효과를 기대할 수 있다. 상기 화학식 1에 나타낸 고분자 분산제의 구조식을 근거로 보다 구체적으로 설명하면, 상기 아민 말단기의 함량은 x 변수값을 통해 조절될 수 있고, 상기 주골격과 아민 말단기의 간격은 n 변수값을 통해 조절될 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 아민 말단기의 함량은 상기 고분자 분산제를 구성하는 주골격으로서 피롤-2,5-다이온 반복단위부의 개수비(x)로서 조절될 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 주골격과 아민 말단기의 간격은 알킬 체인의 개수(n)로서 조절될 수 있는데, n은 0 ~ 10의 정수일 수 있고, 좋기로는 2 ~ 6의 정수일 수 있다.

[0069] 이상에서 설명한 고분자 분산제의 일례로서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 분산제의 제조방법은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0070] [반응식 1]



[0071]

[0072] (상기 반응식 1에서, n, p, q 및 x는 각각 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[0073] 상기 반응식 1에 의거하여, 고분자 분산제의 제조방법을 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0074] 먼저, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리(스티렌-co-말레산 무수물) 공중합체 (이하, PSMA로 약칭함)와 상기 화학식 3으로 표시되는 아민화합물을 상온에서 친핵성 아실 치환반응시켜, 말레산 무수물 반복단위부 일부가 개환된 상기 화학식 4로 표시되는 공중합체를 제조한다. 그런 다음, 상기 화학식 4로 표시되는 공중합체를 아세트산 무수물과 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP) 염기 존재 하에서 40℃ 내지 80℃ 온도에서 고리화 반응시켜, 스티렌 반복단위부, 말레산 무수물 반복단위부 및 피롤-2,5-다이온 반복단위부가 주골격을 구성하고 있는 상기 화학식 5로 표시되는 공중합체를 제조한다. 그런 다음, 상기 화학식 5로 표시되는 공중합체를 트리플루오로아세트산(TFA)과 반응시켜, TFA염 형태의 상기 화학식 6으로 표시되는 공중합체를 제조한다. 그런 다음, 상기 화학식 6으로 표시되는 공중합체를 트리에틸아민 염기의 존재 하에서 중화반응시켜, 목적하는 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 분산제를 제조한다.

[0075] 첨부도면 도 1과 도 2에는 상기 반응식 1에 따른 제조방법을 수행하는 과정에서 제조되는 각 공중합체에 대하여 수소핵자기 공명분석(1H NMR)한 결과 및 FT-IR 분석한 결과가 각각 도시되어 있다.

[0076] 상기 화학식 4로 표시되는 공중합체의 합성은 주골격에 tert-부틸 말단기의 결합여부로부터 확인할 수 있다. 예를 들면, 도 1의 (2)에 나타난 NMR 분석결과 1.43 ppm 영역에서 해당 피크를 확인할 수 있다. 또한, 도 2의 (2)에 나타난 FT-IR 분석결과 1367 cm⁻¹ 및 1392 cm⁻¹ 흡수밴드에서 확인되는 이중 피크를 통해 확인할 수 있다.

[0077] 상기 화학식 5로 표시되는 공중합체의 합성은 이미드 그룹(-C(=O)-N-C(=O)-)의 형성 여부로서 확인할 수 있다. 예를 들면, 도 2의 (3)에 나타난 FT-IR 분석결과 1697 cm⁻¹ 흡수밴드에서 확인되는 피크를 통해 이미드 그룹의 형성을 확인할 수 있다.

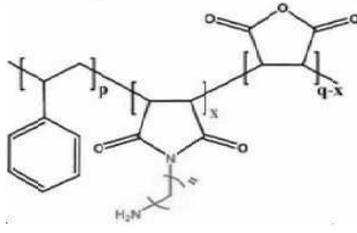
[0078] 상기 화학식 6으로 표시되는 공중합체의 합성은 tert-부틸기에 해당되는 피크가 없어지고, 대신에 TFA 암모늄염에 해당되는 피크가 존재여부를 통해 확인할 수 있다. 예를 들면, 도 1의 (3)에 나타난 NMR 분석결과에 의하면 1.43 ppm에서 관찰된 tert-부틸기 피크가 없어지고, 대신에 7.67 ppm에서 TFA 암모늄염에 해당되는 피크를 확인할 수 있었다.

[0079] 그리고, 목적하는 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체의 합성은 TFA 암모늄염에 해당되는 피크가 없어지고, 대신에 1차 아민 그룹에 해당되는 피크의 존재여부를 통해 확인할 수 있다. 예를 들면, 도 1의 (4)에 나타난 NMR 분석결과에 의하면 7.67 ppm에서 관찰된 TFA 암모늄염에 해당되는 피크가 없어지고, 대신에 1차 아민 그룹에 해당되는 피크를 확인할 수 있다.

[0080] 상기 반응식 1에 나타난 제조방법은 본 발명에 따른 고분자 분산제의 대표적인 합성예를 예시한 것일 뿐이고, 유기합성 분야에 종사하는 전문가라면 공지된 합성방법을 이용 또는 응용하여 쉽게 합성할 수도 있다. 이에 본 발명이 제공하는 고분자 분산제의 제조방법은 상기 반응식 1에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기에서 예시한 대표적인 제조방법을 통해 합성한 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 분산제는 하기 표 1에 예시하였다. 본 발명의 고분자 분산제가 하기 표 1에 예시된 공중합체로 한정되는 것은 결코 아니다.

표 1



고분자 분산제, Cn-Xs	반복단위 개수비(%)			n
	p	q-x	x	
C0-2	62	36	2	0
C4-2	62	36	2	4
C0-4	62	34	4	0
C2-4	62	34	4	2
C4-4	62	34	4	4
C6-4	62	34	4	6
C0-8	62	30	8	0
C4-8	62	30	8	4
C0-20	62	18	20	0
C2-20	62	18	20	2
C4-20	62	18	20	4
C6-20	62	18	20	6

[0082]

2. 나노복합체

[0083]

[0084] 본 발명은 전술한 고분자 분산제가 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 나노시트의 표면에 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체를 제공할 수 있다.

[0085]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 디칼코게나이드(TMD)는 MA2 (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, X는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 상기 TMD를 구체적으로 예시하면 MoSe2, MoS2, WS2, WSe2, ReS2, ZrTe2 및 NbSe2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086]

본 발명에 따르면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 형성은 전이금속과 아민 말단기 사이의 루이스형 산-염기 상호작용을 기초로 한다. 구체적으로는 상기 TMD에 포함된 전이금속과 상기 고분자 분산제의 측쇄기(pendant group)로 결합된 아민 말단기(-NH2) 간에 루이스형 산-염기 상호작용에 기초하여, TMD-유기고분자 나노복합체가 형성된다.

[0087]

상기 TMD-유기고분자 나노복합체를 구성하는 TMD는 나노시트로서 단일 층으로 구성되거나, 두 층 내지 수 층이 적층되어 복수층을 구성할 수도 있다. 이러한 TMD 나노시트는 그 두께가 수 나노미터(nm) 범위에 있을 수 있다.

[0088]

도 3에는 TMD-유기고분자 나노복합체 형성을 위하여 벌크 MoS2와 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 분산제 간의 상호작용을 그림으로 표시하였다. 도 3에 의하면, 고분자 분산제에 결합된 아민 말단기가 몰리브데늄(Mo) 전이금속과 루이스형 산-염기 상호작용하여 벌크 MoS2 층간에 삽입 및 고정되어 층간 거리를 확장시켜 충분한 공간을 확보하게 된다. 그리고 벌크 MoS2 층간에 삽입 및 고정된 고분자 분산제가 MoS2 층 사이에 작용하는 고유의 인력인 반데르발스력을 약화시키게 되어 층간 박리를 유도하게 된다. 이때 고분자 분산제는 아민 말단기의 함량(x)이 많을수록 TMD 표면에 보다 견고하게 고정되는 효과와 박리된 나노시트가 용매 증발시 재응집되는 것을 방지하는 효과를 기대할 수 있다. 또한, 고분자 분산제의 주골격과 아민 말단기의 간격(n)이 커질수록 MoS2 층간에 삽입 및 고정되는 고분자 분산제의 부피가 증가되므로, 두 층 사이의 물리적 박리를 보다 촉진하는 효과도 기대할 수 있다. 따라서 나노복합체를 구성하는 고분자 분산제 내의 아민 말단기의 함량(x)과 주골격과 아민 말단기의 간격(n)을 적절히 조절함으로써, 제조된 나노복합체의 분산농도를 제어하는 것이 가능할 수 있다.

- [0089] 도 4에는 MoS₂ 나노시트 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 분산제(CO-Xs; CO-4, CO-8, CO-20)가 고정되어 있는 나노복합체 각각에 대하여 FT-IR 분석한 결과를 나타내었다. 도 4에 의하면 고분자 분산제 내 하이드라진 구조의 N-N 스트레칭 밴드에 상응하는 특성 피크가 관측되고 있다. 고분자 분산제(CO-Xs) 구조내 아민 말단기의 함량(x)이 증가할수록 이미드 그룹의 전자 끌어당기는 힘에 의해 1200 cm⁻¹의 높은 파장영역에서 1150 cm⁻¹의 낮은 파장영역으로 이동함을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 몰리브덴(Mo)과 아민 말단기 사이의 루이스형 산-염기 상호작용을 통하여 MoS₂ 나노시트 표면에 나노시트로 박리됨을 설명할 수 있다.
- [0090] 도 5에는 TMD-유기고분자 나노복합체를 3 mg/mol 농도로 클로로포름(CHCl₃)에 현탁시킨 후에 UV-vis 분석한 결과가 도시되어 있다. 이때, 폴리(스티렌-무수 말렌산) 공중합체 (PSMA)를 비교예 군으로 하였고, 상기 표 1에 예시된 고분자 분산제(CO-Xs; CO-2, CO-4, CO-8, CO-20)를 실시예 군으로 사용하였다. 도 5에 의하면, MoS₂-PSMA 나노복합체 대비하여 MoS₂-CO-Xs 나노복합체가 보다 분산특성이 우수함을 확인할 수 있다. 또한, MoS₂-CO-Xs 나노복합체에 있어 아민 말단기의 함량(x)이 증가할수록 나노복합체의 분산특성이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0091] 도 6은 MoS₂-Cn-Xs 나노복합체에 대해 DSC 분석한 결과이다. DSC 분석결과 MoS₂-PSMA 나노복합체에 대비하여 MoS₂-Cn-Xs 나노복합체의 유리전이온도가 높다는 것을 확인할 수 있다. 또한, n=0인 MoS₂-CO-Xs 나노복합체에 대비하여 알킬체인을 가지는 아민 말단기가 결합된 MoS₂-C4-Xs 나노복합체의 유리전이온도가 보다 높다는 것을 확인할 수 있다. 또한, n=0인 MoS₂-CO-Xs 나노복합체는 아민말단기의 함량(x)에 관계없이 일정한 유리전이온도 값을 가지는 것으로 확인되는데 반하여, 알킬체인을 가지는 아민 말단기가 결합된 MoS₂-C4-Xs 나노복합체는 아민 말단기의 함량(x)이 증가할수록 유리전이온도 값이 향상되는 경향을 나타내었다.
- [0092] 따라서 MoS₂-Cn-Xs 나노복합체는 아민말단기의 함량(x) 및 알킬체인의 개수(n) 조절을 통해 제조되는 MoS₂-Cn-Xs 나노복합체의 물성을 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명은 전술한 바와 같은 특징으로 가지는 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0094] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법은 하기 a) 내지 f)단계를 포함할 수 있다.
- [0095] a)유기용매, 벌크 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 및 상기 청구항 제 1 항 내지 제 3 항 중에서 선택된 어느 한 항의 고분자 분산제를 준비하는 단계;
- [0096] b)상기 유기용매에, 상기 벌크 TMD와 상기 고분자 분산제를 첨가하고 혼합하여 소정의 용액을 형성하는 단계;
- [0097] c)상기 용액에 에너지를 인가하여, TMD 나노시트 표면에 상기 고분자 분산제가 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 얻는 단계;
- [0098] d)상기 에너지 인가된 분산액을 1차 원심분리하여, 잉여의 벌크 TMD가 포함된 하층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 상층액으로 분리하는 단계;
- [0099] e)상기 1차 원심분리하여 수득한 상층액을 2차 원심분리하여, 잉여의 고분자 분산제가 포함된 상층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 하층액으로 분리하는 단계; 및
- [0100] f)상기 2차 원심분리하여 수득한 하층액을 여과 및 건조하여 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득하는 단계.
- [0101] 상기한 TMD-유기고분자 나노복합체의 제조방법을 각 단계별로 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0102] 상기 a)준비단계에서는 유기용매, 벌크 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 및 전술한 고분자 분산제를 각각 준비한다. 상기 유기용매는 TMD와 고분자를 현탁 또는 분산시키는 용매로서 예를 들면 클로로포름(CHCl₃), 다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 TMD는 당분야에서 사용되는 일반적인 화합물로서 MA₂ (이때, M은 Ti, Zr, V, Nb, Mo, W 또는 Re이고, X는 S, Se 또는 Te이다)로 표시되는 화합물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 TMD는 MoSe₂, MoS₂, WS₂, WSe₂, ReS₂, ZrTe₂ 및 NbSe₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 고분자 분산제는 전술한 바와 같으며, 본 발명의 실시예에서는 상기 화학식 1로 표시되는 유기고분자로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있음을 예시하고 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 상기 b)소정의 용액을 형성하는 단계에서는, 상기에서 준비한 유기용매, 벌크 TMD 및 전술한 고분자 분산제를

상온에서 혼합 및 교반하여, 유기용매 중에 TMD와 고분자 분산제가 현탁 또는 분산 또는 부분적으로 용해된 액상으로 얻을 수 있다.

[0104] 상기 c)분산액을 얻는 단계에서는 준비된 소정의 용액에 진동에너지, 열에너지 등의 에너지를 인가하여, TMD 층간으로 고분자 분산제가 삽입 및 고정되는 과정을 수행하여 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 얻을 수 있다. 상기 에너지 인가는 구체적으로 초음파를 인가하는 과정으로 수행될 수 있으며, 하나의 실시예로서 소니케이터(Sonicator) 기기를 사용하여 에너지를 인가할 수도 있다. 구체적으로, 준비된 소정의 용액에 에너지가 인가되면 TMD 내의 전이금속과 고분자 분산제에 결합된 아민 말단기(-NH₂)가 루이스형 산-염기 상호작용하여 TMD 층간으로 고분자 분산제가 삽입 및 고정되고, TMD 층간에 삽입 및 고정된 고분자 분산제에 의해 TMD 층이 박리됨으로써 TMD-유기고분자 나노복합체가 형성될 수 있다. 얻어진 분산액에는 TMD-유기고분자 나노복합체, 잉여의 벌크 TMD, 잉여의 고분자 분산제 등이 포함되어 있을 수 있다.

[0105] 상기 d)1차 원심분리 단계에서는 분산액 중에 포함된 비중이 가장 큰 잉여의 벌크 TMD를 먼저 원심분리하여 제거할 수 있다.

[0106] 상기 e)2차 원심분리 단계에서는 잉여의 벌크 TMD가 제거된 분산액을 원심분리하여 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 하층액과 잉여의 고분자 분산제가 포함된 상층액을 각각 분리할 수 있다.

[0107] 상기 d) 및 e)단계에서의 원심분리 단계를 수행하여 잉여의 벌크 TMD와 잉여의 고분자 분산제를 제거하고, 순수한 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득한다. 상기 원심분리는 10,000 내지 20,000 rpm 범위에서 60분 내지 150분 동안 실시할 수 있다. 본 발명은 원심분리 조건에 특별한 제한을 두지 않는다.

[0108] 상기 f)TMD-유기고분자 나노복합체의 수득단계에서는, 상기 2차 원심분리를 통해 수득한 하층액을 여과하여 TMD-유기고분자 나노복합체를 얻고, 이를 건조하여 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득한다.

[0109] 이상에서 설명한 액상 박리법에 의하면, TMD-유기고분자 나노복합체를 대량으로 수득하는 것이 가능하다. 또한, 상기 나노복합체는 TMD 표면에 견고하게 고정되어 있으므로, 제조된 나노복합체는 원심분리 또는 용매 증발과정에서 분리되거나 채움집되는 현상을 관찰할 수 없었다. 따라서 본 발명이 제공하는 제조방법에 의하면 TMD-유기고분자 나노복합체의 대량 생산이 가능하다.

[0110] 3. 분산액

[0111] 본 발명은 전술한 TMD-유기고분자 나노복합체가 유기용매 중에 포함되어 있는 분산액을 제공할 수 있다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분산액은 유기용매에 TMD-유기고분자 나노복합체 1종 또는 2종 이상이 현탁, 분산 또는 일부 용해되어 포함되어 있을 수 있다.

[0113] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분산액을 구성하는 유기용매는 클로로포름(CHCl₃), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0114] 본 발명이 제공하는 TMD-유기고분자 나노복합체는 유기용매에 대한 분산특성이 우수하다는 장점이 있다

[0115] 도 7에는 유기용매에 TMD-유기고분자 나노복합체가 분산된 분산매에 대하여 분산특성을 확인한 결과가 도시되어 있다. (a)는 DMF 용매에 MoS₂-CO-Xs 나노복합체 또는 MoS₂-C4-Xs 나노복합체 각각을 분산시켜 제조한 분산매에 대하여 670 nm에서 UV-vis 분석한 결과이다. (b)는 DMF 용매에 MoS₂-Cn-4 나노복합체 또는 MoS₂-Cn-20 나노복합체 각각을 분산시켜 제조한 분산매에 대하여 670 nm에서 UV-vis 분석한 결과이다.

[0116] 도 7의 (a) 및 (b)에 의하면, 주골격의 이미드 질소원자에 아민말단기가 직접 결합된 MoS₂-CO-Xs 나노구조체보다는 주골격과 아민말단기 사이에 알킬체인을 통해 공간을 형성하고 있는 MoS₂-Cn-Xs 나노복합체가 보다 분산특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 아민말단기가 이미드 질소원자에 직접 결합하는 것보다는 알킬 체인에 의해 공간을 형성함으로써 질소원자의 전자주게 능력을 더욱 향상시켜 MoS₂에 보다 쉽게 근접이 가능하도록 한데 그 원인이 있는 것으로 판단될 수 있다. 또한, 도 7의 (a)에 의하면 아민말단기의 함량(x)이 x=20으로 너무 과다하면 알킬체인(n)의 존재로 인한 분산특성의 향상효과가 떨어지는 것으로 확인되고 있다.

[0117] 본 발명이 제공하는 TMD-유기고분자 나노복합체는 유기 용매 중에 최고 0.65 mg/mL 농도로 분산이 가능하므로, TMD 분산농도를 10 d 이상으로 향상시킬 수 있다.

[0118] 4. 나노복합체 박막

[0119] 본 발명은 유기용매에 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 기판상부에 코팅하여 형성하는 과정을 포

함하여 제조된 나노복합체 박막을 제공할 수 있다.

- [0120] 상기 TMD-유기고분자 나노복합체는 TMD 표면에 고분자 분산제가 견고하게 고정되어 있고, 플렉시블한 유기고분자 체인으로 인하여 유기용매 중에 TMD의 양호한 분산을 유도하여 많은 전도성 경로를 갖는 플렉시블한 복합체 박막을 제공할 수 있다. 또한, 고분자 분산제의 아민말단기 함량(x) 및 알킬사슬 체인의 길이(n)가 서로 다른 유기고분자의 혼합, 당업계에서 사용되는 분산제의 혼합 등을 통하여 적용하고자 하는 응용 분야에 따라 적합하게 박막 재료를 설계할 수 있다. 또한, TMD-유기고분자 나노복합체와 함께 고분자 분산제 및/또는 고분자 분산제 제조에 사용된 단량체를 분산액에 포함시켜 박막 재료를 설계할 수 있다. 또한, 분산액에는 TMD-유기고분자 나노복합체와 함께 절연성 고분자, 탄성 고분자, 형광 및 반도체성 고분자 등의 다양한 기능성 고분자를 더 포함시킬 수 있다. 이처럼 TMD-유기고분자 나노복합체는 각종 유기 또는 무기 재료에 대한 상용성이 우수하므로, 다양한 첨가물질을 포함시켜 균일한 분산액을 제조할 수 있고, 이러한 분산액을 사용하여 균일한 박막을 제조할 수 있다.
- [0121] 또한, 본 발명은 전술한 바와 같은 특징으로 가지는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0122] 하나의 실시예에 의하면, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법은 하기 a) 내지 h) 단계를 포함할 수 있다.
- [0123] a) 유기용매, 벌크 전이금속 디칼코게나이드(TMD) 및 상기 청구항 제 1 항 내지 제 3 항 중에서 선택된 어느 한 항의 고분자 분산제를 준비하는 단계;
- [0124] b) 상기 유기용매에, 상기 벌크 TMD와 상기 고분자 분산제를 첨가하고 혼합하여 소정의 용액을 형성하는 단계;
- [0125] c) 상기 용액에 에너지를 인가하여, TMD 나노시트 표면에 상기 고분자 분산제가 고정되어 있는 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 분산액을 얻는 단계;
- [0126] d) 상기 에너지 인가된 분산액을 1차 원심분리하여, 잉여의 벌크 TMD가 포함된 하층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 상층액으로 분리하는 단계;
- [0127] e) 상기 1차 원심분리하여 수득한 상층액을 2차 원심분리하여, 잉여의 고분자 분산제가 포함된 상층액과 TMD-유기고분자 나노복합체가 포함된 하층액으로 분리하는 단계;
- [0128] f) 상기 2차 원심분리하여 수득한 하층액을 여과 및 건조하여 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체를 수득하는 단계;
- [0129] g) 상기 분말상의 TMD-유기고분자 나노복합체 1 종 또는 2종 이상을 유기용매에 분산시키는 단계; 및
- [0130] h) 상기 TMD-유기고분자 나노복합체가 분산된 분산액을 용액-기반 필름 제작공정에 적용하여 박막을 형성하는 단계.
- [0131] 상기한 TMD-유기고분자 나노복합체 박막의 제조방법 중 a), b), c), d), e) 및 f) 단계는 전술한 TMD-유기고분자 나노복합체에서 설명한 바와 같다.
- [0132] 상기 g)는 TMD-유기고분자 나노복합체를 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계이다. 상기 분산액 제조단계에서는 나노복합체가 유기용매 중에 분산될 수 있도록 교반기로 저어줄 수 있으며, 필요하다면 초음파를 처리하여 줄 수도 있다.
- [0133] 상기 h)는 제조된 분산액을 이용하여 통상의 용액-기반 필름 제작공정을 수행하여 박막을 형성하는 단계이다. 상기 용액-기반 필름 제작공정은 예를 들면 스핀 코팅, 침지 코팅, 층간 조립(layer-by-layer assembly) 등과 같은 당분야에서 통상적으로 이용되고 있는 다양한 방법이 적용될 수 있으며, 본 발명은 이러한 필름 제작공정에 대해서는 특별히 제한을 두지 않는다. 하나의 실시예에 의하면, 나노복합체가 포함된 분산액을 진공 하에서 200 nm의 기공 크기와 25 mm의 직경의 나일론 막 필터 종이를 통해 여과시켜 필터 상에 소정의 필름을 형성할 수도 있다. 또한, 하나의 실시예에 의하면, 나노복합체가 포함된 분산액에 상기한 필터 종이를 침지시켜, 필터 상에 소정의 필름을 형성할 수도 있다. 또한, 하나의 실시예에 의하면, 나노복합체가 포함된 분산액을 기관 상부에 스핀 코팅하여, 기관 상에 소정의 필름을 형성할 수도 있다. 이때, 상기 기관으로는 SiO₂ 기관을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 기관으로는 나일론(Nylon), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테리미드(polyether imide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene

naphthalate)로 이루어진 균으로부터 선택된 플렉서블한 기판을 선택 사용할 수도 있다. 얻어지는 필름은 진공 오븐 내에서 50℃ 내지 70℃ 온도에서 3 내지 5시간 동안 건조하여, 목적하는 TMD-유기고분자 나노복합체 박막을 제조할 수 있다.

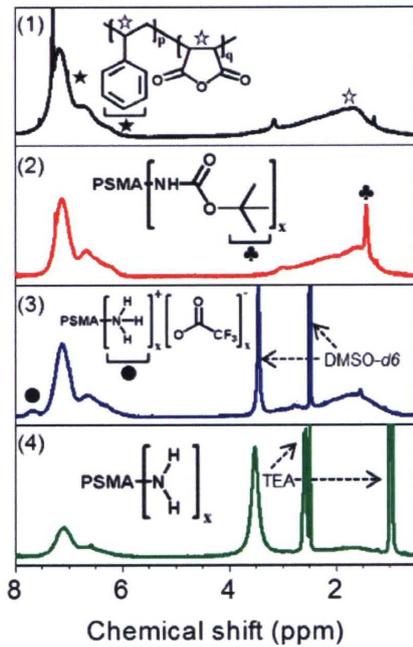
- [0134] 도 8에는 벌크 MoS₂와 MoS₂-C₄-4 나노복합체 각각에 대하여 라만 스펙트럼을 비교한 결과가 도시되어 있다. 고분자 분산제(C₄-4)에 의해 액상 박리하여 제조된 MoS₂-C₄-4 나노복합체는 Bulk MoS₂에 비해 나노복합체의 in-plane E_{1g} peak와 out-of-plane A_{1g} peak 간 거리가 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이는 MoS₂ 시트의 수가 줄어들수록 peak 간 거리가 줄어들므로, Bulk가 아닌 나노시트 MoS₂인 것을 확인할 수 있다.
- [0135] 도 9는 나노복합체가 포함된 분산액을 TEM GRID 상부에 drop casting하여 나노복합체를 관찰한 현미경 사진이다. 도 9의 (a)는 투과전자현미경(TEM) 사진이고, (b)는 고성능 투과전자현미경(HR-TEM) 사진이다.
- [0136] 도 10에는 MoS₂-C₄-4 나노복합체 박막의 미세구조를 표면 탐침 및 전자 현미경을 이용하여 관찰한 결과를 나타내었다. 도 10의 (a)는 나노복합체 박막의 AFM(Atomic Force Microscope) 사진이고, (b)는 나노복합체를 구성하는 MoS₂ 나노시트의 층수를 통계처리하여 얻은 값이다. 도 10의 (a)에 의하면 고분자 분산제(C₄-4)로 박리되어 제조된 나노복합체는 일정한 크기 및 두께로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 도 10의 (b)에 의하면 박리되어 제조된 나노복합체는 한 층 내지 5 층의 나노시트로 구성되고, 나노복합체 중 대략 80% 이상이 한 층 내지 3 층의 나노시트로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0137] 또한, 상기 도 10에는 MoS₂ 나노복합체에 대해서만 예시하고 있지만 MeSe₂, WS₂ 또는 WSe₂를 고분자 분산제(C₄-4)를 이용하여 액상 박리시켜 제조된 나노복합체들 역시 5층 이하의 층으로 이루어진 나노시트를 가지며, 나노복합체 박막으로 제조되어서도 나노복합체가 일정한 크기 및 두께로 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0138] 5. 전기소자
- [0139] 본 발명은 TMD-유기고분자 나노복합체 박막을 전기 소자로 이용하는 용도를 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 TMD-유기고분자 나노복합체에 의해 형성된 박막은 상대적인 Ion/Ioff 비율이 200 으로서 높은 광전도 성능을 가지고 있고, 가시광선 조명하에서 300 ms의 빠른 스위칭 시간을 나타낸다. 이에 상기 TMD-유기고분자 나노복합체 박막은 전계효과 트랜지스터(FET), 태양전지(OPVs), 발광소자(LEDs), 에너지 저장 소자(Energy storage devices)를 포함하는 다양한 전자소자 재료로 유효할 수 있다.
- [0140] 본 발명의 일 실시예로서, 나노복합체 박막은 기계적으로 유연한 TMD 필름으로서 대역 조정 가능한 광 검출기 (band tunable photo-detector)용 소재로 적용될 수 있다.
- [0141] 도 11에는 MoS₂-C₄-4 나노복합체 박막을 광 검출기로 응용한 일례를 나타내었다. 구체적으로, MoS₂-C₄-4 나노복합체가 포함된 분산액을 진공 하에서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PTFE) 막 필터를 통해 여과시켜 나노복합체 박막(필름)을 제조하였다. 그리고 진공 하에서 필름 위에 Au 전극을 적층하여 물리적으로 유연한 광 검출기를 제조하였다. 도 11의 (a)에는 제조한 Au 광 검출기의 사진을 나타내었다. 도 11의 (b)에는 MoS₂-C₄-4 나노복합체를 이용하여 제조된 평면 내 2 단자 Au 광 검출기를 개략적으로 보여주는 사진을 나타내었다. 그리고, 도 11의 (c) 및 (d)에는 나노복합체의 표면 및 파단면에 대한 전자주사현미경(SEM) 사진을 나타내었다.
- [0142] 도 12에는 광 검출기의 전류-전압 특성을 측정한 결과를 나타내었다. 532 nm 파장 및 10V의 바이어스 전압 하에서 광 검출기의 전류-전압 특성을 측정하였다. 레이저 출력이 증가함에 따라 나노복합체 중의 광-여기된 캐리어에 의해 광 전류는 증가하였다. 49.8 mW/cm²의 출력밀도와 10V의 바이어스 전압 조건에서 Ion/Ioff 비율은 최대임을 확인할 수 있다.
- [0143] 도 13은 49.8 mW/cm²의 출력으로 광을 번갈아 온-오프하는 조건에서, 광 검출기의 광-스위칭 거동을 나타낸 그래프이다. 광 검출기의 스위치-온 타임 및 스위치-오프 타임은 모두 약 300 ms이다. 일반적인 TMD 소자는 대기 중에 노출되어 물과 산소 등에 의해 오염되어 꺼짐 현상이 관찰된다. 이에 본 발명이 제공하는 광 검출기는 고분자 분산제가 결합되어 있음으로써 오염으로부터 TMD 나노시트를 보호할 수 있었다.
- [0144] 도 14는 10V의 바이어스 전압에서 측정한 광 검출기의 광전류 및 광 응답성을 도시한 그래프이다. 도 14에 의하면 출력밀도(Power)가 증가할수록 광전류가 증가하고, 광 응답성은 감소하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0145] 도 15는 MoS₂-C₄-4 나노복합체를 이용하여 제조된 광 검출기의 성능을 확인하기 위한 것으로서, 서로 다른 반경에서 측정한 상대적인 Ion/Ioff 비율을 도시한 그래프이다. 이때 상대적인 Ion/Ioff 비율이라 함은 구힘 후/전

의 비율을 의미하며, 39.8 mW cm⁻²의 출력으로 532 nm 레이저 노광 하에서 측정하였다. 도 15의 사진은 굴곡 반경 1 mm로 구부러진 장치를 보여준다. 도 15의 결과에 의하면, 굴곡 반경의 함수로 관측된 광 검출기의 성능은 우수한 것으로 확인되었다.

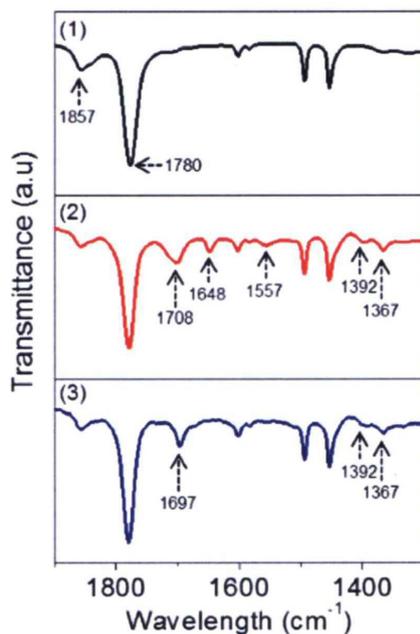
[0146] 이상, 본 발명을 실시예를 참조하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시예에 제한되지 않는다. 즉, 상기 실시예는 후술하는 특허청구범위 내에서 다양하게 변형 및 수정될 수 있으며, 이들 역시 본 발명의 범위내에 속한다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위 및 그 균등물에 의해서만 제한된다.

도면

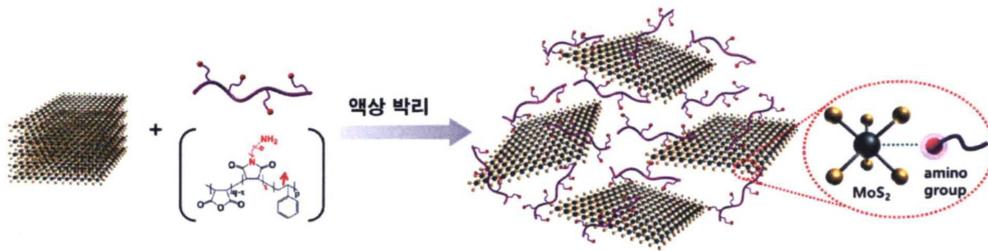
도면1



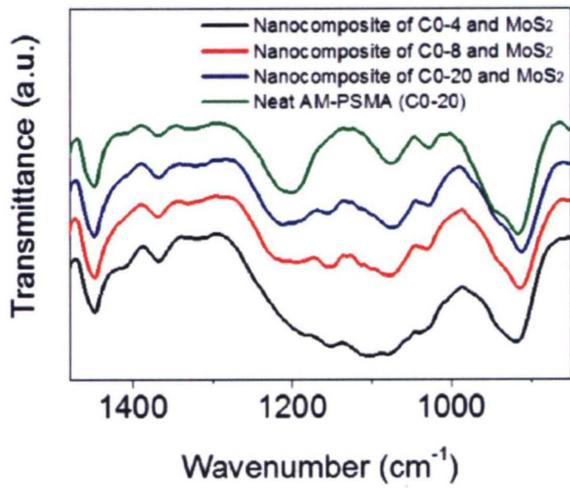
도면2



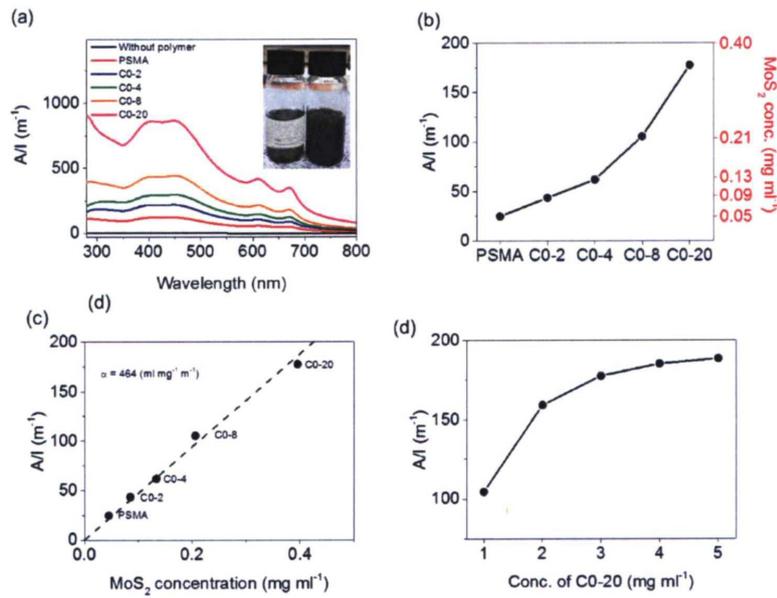
도면3



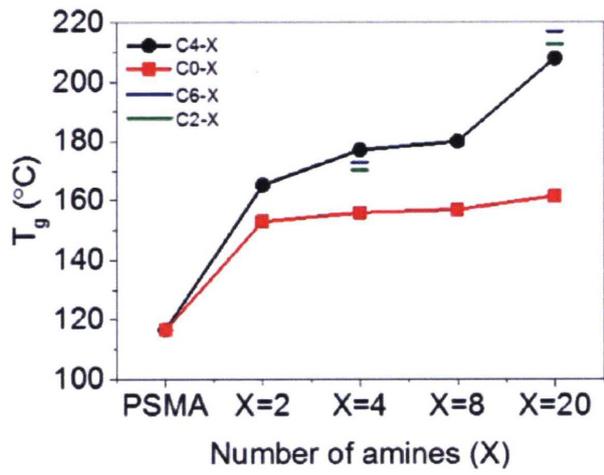
도면4



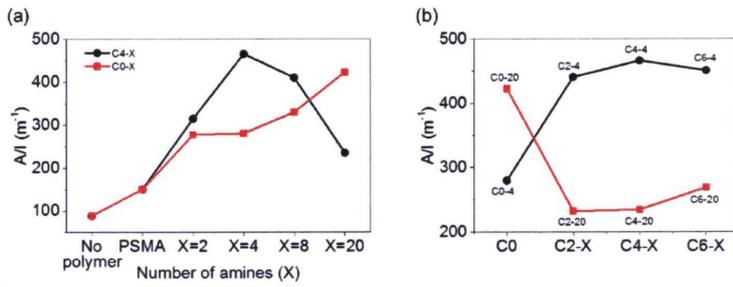
도면5



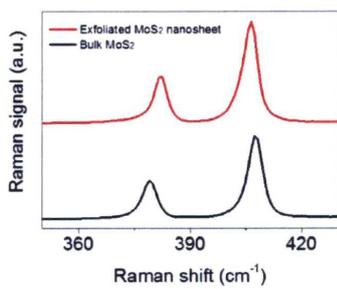
도면6



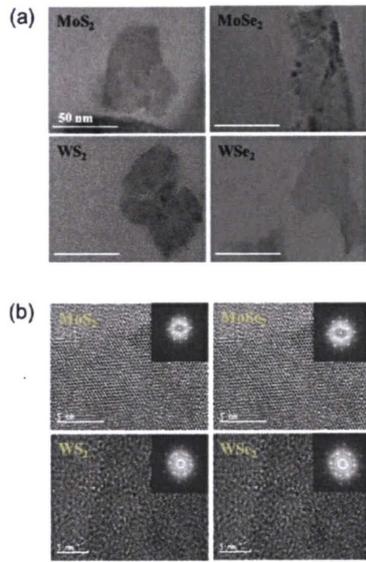
도면7



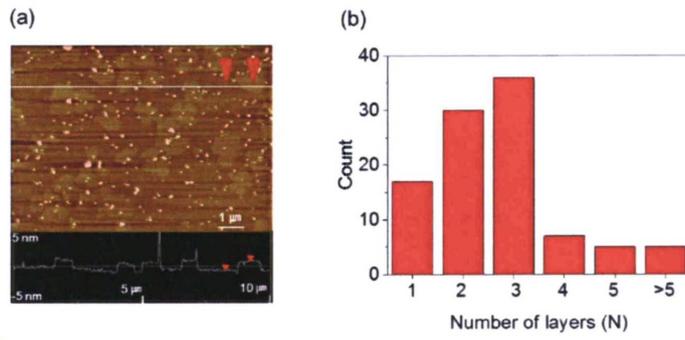
도면8



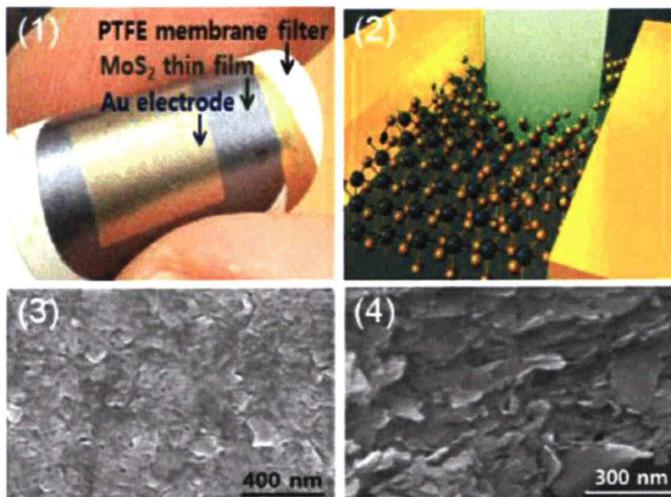
도면9



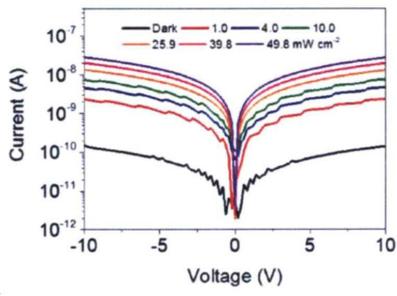
도면10



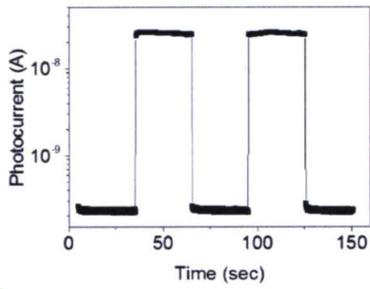
도면11



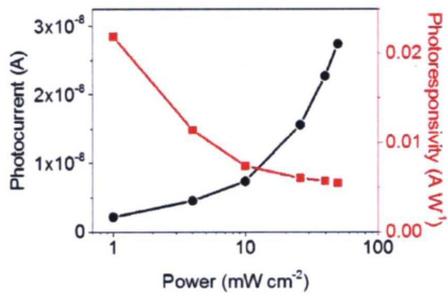
도면12



도면13



도면14



도면15

