



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0047261
(43) 공개일자 2018년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/42 (2013.01)
B01J 35/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0143186
(22) 출원일자 2016년10월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
파스칼 안드레
프랑스, 95600 에보네, 13 루 데 스트리트 프릭스
(72) 발명자
우정원
서울특별시 서초구 신반포로19길 10, 33동 503호
(반포동, 신반포3지구아파트)
장 샤를르 마우리스 리비에르
프랑스, 14170 조트, 마노이어 드 마이스
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

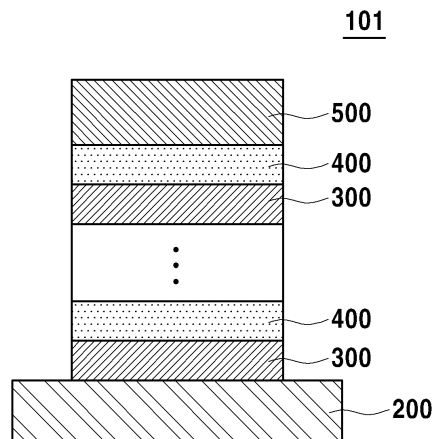
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 메타물질 기재 및 광활성 층을 포함하는 복합 구조체, 및 이를 포함하는 광전 디바이스 및 광촉매

(57) 요약

메타물질 기재 및 광활성 층을 포함하는 복합 구조체, 및 상기 복합 구조체를 포함하는 광전 디바이스 및 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/05 (2013.01)

H01L 51/52 (2013.01)

Y02E 10/542 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

파스칼 안드레

프랑스, 95600 에보네, 13 루 테 스트리트 프릭스

이광진

서울특별시 관악구 남부순환로187길 20 (신림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015054444

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 해외우수연구기관유치사업

연구과제명 CNRS./IPCMS-Ewha International Research Center 유치사업

기 여 율 20/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.01 ~ 2016.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015037609

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 파동에너지 극한제어

연구과제명 극한물성 해석 설계 측정 평가

기 여 율 50/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2023.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015001948

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학분야(S/ERC) 후속지원

연구과제명 양자메타물질연구센터

기 여 율 30/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2015.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

금속 층 및 상기 금속 층에 형성된 유전체 층을 포함하는 메타물질 단위 구조체를 한 개 이상 포함하는 메타물질 기재; 및

상기 메타물질 기재 상에 형성되는 광활성 층을 포함하는, 복합 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 메타물질 기재는 상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질의 전하 전달 속도를 조절하는 것인, 복합 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 은, 금, 알루미늄, 구리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것인, 복합 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유전체는 알루미나, 실리카, 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디메틸실록산, 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유전체를 포함하는 것인, 복합 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 복합 구조체는 상기 메타물질 단위 구조체를 1 개 내지 20 개 포함하는 것인, 복합 구조체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 메타물질 단위 구조체에서 상기 금속 층의 두께는 5 nm 내지 300 nm인, 복합 구조체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 메타물질 단위 구조체에서 상기 유전체 층의 두께는 5 nm 내지 300 nm인, 복합 구조체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질의 혼합물 또는 이합체(dyad)를 포함하는 것인, 복합 구조체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 광활성 물질은 자기조립되어 컬럼형 육방형 구조(columnar hexagonal structure)를 형성하는 것인, 복합 구조체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 컬럼형 육방형 구조는 상기 메타물질 기재 상에 평행하게 배열되는 것인, 복합 구조체.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 복합 구조체를 포함하는, 광전 디바이스.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 광전 디바이스는 유기태양전지, 염료감응 태양전지, 유기발광소자, 또는 트랜지스터를 포함하는 것인, 광전 디바이스.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 복합 구조체를 포함하는, 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 메타물질 기재 및 광활성 층을 포함하는 복합 구조체, 및 상기 복합 구조체를 포함하는 광전 디바이스 및 광촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전하 분리(charge separation, CS) 및 전하 재결합(charge recombination, CR)은 동전의 양면과 같은 것인데, 이것은 화학뿐만 아니라 전자 공학, 자기학(magnetism), 생물학, 및 광합성(photosynthesis)에서 수 많은 적용 및 기초 현상에 영향을 미친다. 전하 이동(charge transfer, CT) 역학의 이해 및 인공 조절은 매우 중요하다. 광 분광분석(optical spectroscopy) 기술은 넓은 스펙트럼 범위에서 피코초-피코초(sub-picosecond) 시간 분해능(resolution)을 가진 도너(donor) 및 어셉터(acceptor) 사이의 전하 교환(charge exchange)을 조사하기 위한 강력한 방법으로서 연구자들에 의해 채용되어왔다. 용매뿐만 아니라, 인터페이스, 원자 또는 분자 조직(organization), 및 공학은 과학자들이 CT 동역학을 제어하기 위한 수단이다.

- [0003] 나노구조를 갖는 기체가 빛 물질 상호작용(light matter interaction)을 조절하기 위한 인공 물질의 유망한 종류로서 부각되어 왔다. 본 시스템에서, 플라즈모닉 구조체는 굉장한 주목을 받고 있고, 최근에는 캐비티(cavity) 내에서 빛 패턴화된 금속 박막 상에서 화학적 현상 및 전하 이동도를 조절하기 위한 강한 커플링을 유도하기 위해 사용되어 왔다. 메타물질은 교번되는 금속 및 유전체 또는 반도체 물질을 가진 성분 구조체로서, 상기 메타물질의 유전체 유전율은 세심하게 조합된다.
- [0004] 메타물질은 광전자 디바이스뿐만 아니라, 고-분해능 이미징(super-resolution imaging), 광학 스핀 홀 효과(optical spin hall effect), 비-선형 광학(non-linear optics), 홀로그래피(holography), 고-흡수, 및 광 트랩핑(light trapping)을 포함하는 수 많은 특성 및 적용과 관련이 있음을 입증되어 왔다. 그 중에서 유전체 유전율이 두 개의 주된 광축에서 반대 부호를 가질 때 쌍곡선 형태의 주파수 등고선(hyperbolic iso-frequency contour)을 보여주는, 쌍곡분산 메타물질들(hyperbolic metamaterials, HMMs)은 보통의 유전체에서는 지지되지 않은 높은-k 모드(unsupported high-k mode)가 상기 쌍의 두께에 해당하는 차단 파장(cut-off wavelength)까지 전파할 수 있는 성질 때문에 상기 나노구조체 근처 또는 내부에 위치한 형광체들과 결합될 때 많은 관심을 받아왔다. 상기 구조체는 전기 및 자기 쌍극자를 통한 발광의 각도 의존성 및 증가된 광 상태밀도를 통한 방사 동역학 모두를 변화시키는 것으로 알려져 왔다. 또한 HMM 구조가 광저하(photodegradation)에 영향을 미칠 수 있음이 또한 최근에 제안되었다. 그러나, 본 발명자들은 지금까지 연구된 문헌을 뛰어넘어 비-국소적 유전체 환경에서 CT 동역학 변경을 촉발시키기 위한 잠재성을 가진 HMMs 구조를 실험적 및 이론적으로 설명한다.
- [0005] 본 발명자들은 유기 반도체에 집중하였는데, 그 이유로 세부적인 HOMO-LUMO 준위와 주개와 받개의 공간적 위치에 대한 정보를 기반으로 i) CT 동역학 제어가 필수적인 유기 전자공학의 발전 분야와의 관련성, ii) 분자 공학기술능력(molecular engineering ability) 및 주개:받개(donor:acceptor, D:A) 그룹의 조직을 조절하기 위한 가능성을 들 수 있다. 따라서, 자기-조립(self-assembled)된 D:A 유닛의 공유 결합 이합체(dyad) 및 다중체(multiad) 분자는 매우 매력적이다. 적절한 디자인 및 제조 환경 하에서, 연구자들은 D와 A가 상대적으로 라멜라형(lamellar) 또는 컬럼형(columnar) 도메인(domain)으로 분리되는, 즉 적층된 π -분자형태의 고도로 정렬된(highly ordered) 자기-조립체(self-assembly)를 나노미터 스케일의 인터페이스 조절을 통하여 제조할 수 있었다. 보통은 도메인 크기 및 인터페이스 분포에 따라 여기자(exciton) 형성 부위, 상기 여기자의 분산 방법, CT 상태 또는 자유 캐리어(free carrier)에서 분리, 및 중복(geminate) 또는 비-중복(non-geminate) 방식으로 재조합 발생에 영향을 미치게 되는데 상기 이합체의 특성들은 상기 자기-조립체를 전하 분리 및 전하 재결합 특성이 도메인 크기 및 인터페이스 분포에 의해 영향을 받지 않는 이상적인 모델 시스템으로 만들 수 있다.
- [0006] 본원에서, 본 발명자들은 CT 동역학에서 나노구조를 갖는 기관의 영향을 조사하기 위해 디스코틱(discotic) D:A 이합체 초분자 자기-조립체를 이용하였다. CS 및 CR 특성 시간 모두 금속-유전체 쌍의 수에 따라 증가하였다. 본 발명자들은 유전체 유전율에 쌍극자 이미지 상호작용을 도입함으로써 Marcus 이론 체계를 확장하였는데, 느려지는 CT 동역학을 정성적으로 나타내기 위해 본 발명자들은 메타물질 인터페이스를 관찰하였다. 상기 작업은 CT 동역학을 컨트롤 하기 위해 디자인된 본질적인 인공 기관의 개발을 마련하였고, 이것은 광전자공학(optoelectronics), 광기전력(photovoltaics), 및 광촉매작용(photocatalysis)과 같은 분야에 적용됨으로써, 포토닉스(phonics) 및 화학을 포함하는 분야에 영향을 미칠 것이다. 이와 관련하여, 대한민국 등록특허 제 10-1129145호는 플라즈몬 공진을 나타내는 캡슐화된 나노입자를 함유하고 있는 광활성 유기 영역을 갖는 유기 감광성 광전 장치를 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은, 메타물질 기체 및 광활성 층을 포함하는 복합 구조체, 및 상기 복합 구조체를 포함하는 광전 디바이스 및 광촉매를 제공한다.
- [0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 제 1 측면은, 금속 층 및 상기 금속 층에 형성된 유전체 층을 포함하는 메타물질 단위 구조체를 한 개 이상 포함하는 메타물질 기체; 및 상기 메타물질 기체 상에 형성되는 광활성 층을 포함하는, 복합 구조체를 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 복합 구조체를 포함하는, 광전 디바이스를 제공한다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 복합 구조체를 포함하는, 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 일 구현예에 의하여, 쌍곡분산 메타물질 기재 상에 이합체를 포함하는 광활성 층을 도입함으로써 상기 메타물질 기재 및 상기 광활성 층을 포함하는 복합 구조체의 전하 분리(charge separation) 및 전하 재결합(charge recombination) 특성 시간을 증가시켜 긴 수명의 CT 상태를 획득할 수 있다.

[0013] 본원의 일 구현예에 의하여, 상기 쌍곡분산 메타물질 기재 내의 금속-유전체 쌍의 수는 유전체 유전율로 공식화된 상기 쌍곡분산 메타물질 기관 근처의 비-국소적 효과를 유도하고, 국소적 용매 분극 효과(polarizability)와 유사한 고체로서 제시된다. 따라서, 상기 복합 구조체는 분자 및 기재 공학의 수 많은 동역학적 조절 기회들을 제공하는 현상의 범용화를 나타내고 광전자학(optoelectronics) 및 화학을 포함하는 분야에서 현저한 응용력을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 복합구조체를 나타낸 개략도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 복합 구조체에서 메타물질 기재의 상이한 쌍의 수에 대한 파장 대비 흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광활성 층내의 이합체의 화학적 구조이다.

도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, GIXS에 근거한 유전체 층 상의 컬럼형 구조를 갖는 광활성 층의 평면 배향을 나타낸다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 열처리 전과 후의 얇은 이합체 박막의 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5 는, 본원의 일 실시예에 있어서, 이합체의 에너지 다이어그램을 나타낸다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 이합체의 CT 메커니즘을 나타낸다.

도 7a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 열처리된 이합체 박막의 TA 역학 스펙트럼이다.

도 7b 및 7c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 짧은 지연 시간 및 긴 지연 시간에서 열처리된 이합체 박막에서 각각 획득된 시간 분해 상대 전이 변화를 나타낸다.

도 8의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 메타물질 기재의 쌍의 수에 대하여 이합체 박막의 CS 및 CR 특성 시간을 나타낸다.

도 8의 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 메타물질 기재의 쌍의 수에 대하여 이합체 박막의 CS 대 CR의 시간 비율을 나타낸다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 쌍극자-HMM 인터페이스 거리(r)에 대한 쌍극자 배향을 나타낸다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 쌍극자-HMM 인터페이스 거리에 대한 HMM 구조 파라미터를 나타낸다.

도 11a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메타물질 기관 1 쌍 내지 4 쌍 및 선택된 쌍극자 배향에서 통합된 무차원(dimensionless) 파라미터 $\Delta\Phi$ 의 변이를 나타낸다.

도 11b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메타물질 기관 쌍의 수의 함수로서 CT 상태의 형성(◆) 및 소멸(■)의 실험적 특성 시간 비율을 나타낸다.

도 11c 및 11d는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\gamma=0$ 에서 $\Delta\Phi$ 및 $\Delta\Phi$ 사각형(square)의 함수로서 각각 CS 및 CR 특성 시간 비율을 나타낸다.

도 12a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 구동력($-\Delta G$) 대 재조직 에너지(λ) 비율에서 CT 속도(k_{CT})의 로그 상관관계를 나타낸다.

도 12b는, 본원의 일 실시예에 있어서, CT 메커니즘의 에너지 포물선(parabola)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0021] 본원의 제 1 측면은, 금속 층 및 상기 금속 층에 형성된 유전체 층을 포함하는 메타물질 단위 구조체를 한 개 이상 포함하는 메타물질 기재; 및 상기 메타물질 기재 상에 형성되는 광활성 층을 포함하는, 복합 구조체를 제공한다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 도 1을 참조하면, 상기 복합 구조체(101)는 기판(200) 상에 상기 금속 층(300) 및 상기 유전체 층(400)이 교번하여 적층된 상기 메타물질 기재를 포함하며, 하나의 상기 복합 구조체(101) 내에서 상기 금속 층(300) 및 상기 유전체 층(400)의 수는 동일하다. 또한, 상기 메타물질 기재 상에 전자 주개:전자 받개 유닛이 공유 결합된 혼합물 또는 이합체(dyad)를 포함하는 광활성 층(500)이 적층된 구조를 갖는다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기재는 음의 유전율(permittivity), 음의 투자율(permeability), 또는 음의 굴절율(refractive index)을 가질 수 있으며, 상기 메타물질 기재는 메타물질 단위 구조체를 한 개 이상 포함하는 인공적으로 구조화된 물질로서, 각 단위 구조체는 파 전파 방향의 입사 파장 미만의 또는 입사 파장 정도의 물리적 수치들을 갖고, 인가된 전자기 필드에 대한 응답에서 임의의 전기 및 자기 편광들을 나타낼 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기재는 상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질의 전하 전달 속도를 조절하는 것일 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기재는 상기 광활성 층에 포함된 상기 광활성 물질의 전하 분리 특성 시간을 약 1.1 배 내지 약 5 배 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 메타물질 기재에 의하여 상기 광활성 물질의 전하 분리 특성 시간은 약 1.1 배 내지 약 5 배, 약 1.3 배 내지 약 5 배, 약 1.5 배 내지 약 5 배, 약 1.7 배 내지 약 5 배, 약 1.9 배 내지 약 5 배, 약 2.0 배 내지 약 5 배, 약 2.1 배 내지 약 5 배, 약 2.2 배 내지 약 5 배, 약 2.3 배 내지 약 5 배, 약 2.4 배 내지 약 5 배, 약 2.5 배 내지 약 5 배, 약 2.6 배 내지 약 5 배, 약 2.7 배 내지 약 5 배, 약 2.8 배 내지 약 5 배, 약 2.9 배 내지 약 5 배, 약 3.0 배 내지 약 5 배, 약 3.3 배 내지 약 5 배, 약 3.5 배 내지 약 5 배, 약 3.7 배 내지 약 5 배, 약 4.0 배 내지 약 5 배, 약 4.5 배 내지 약 5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.0 배, 약 1.1 배 내지 약 3.7 배, 약 1.1 배 내지 약 3.5 배, 약 1.1 배 내지 약 3.3 배, 약 1.1 배 내지 약 3.0 배, 약 1.1 배 내지 약 2.9 배, 약 1.1 배 내지 약 2.8 배, 약 1.1 배 내지 약 2.7 배, 약 1.1 배 내지 약 2.6 배, 약 1.1 배 내지 약 2.5 배, 약 1.1 배 내지 약 2.4 배, 약 1.1 배 내지 약 2.3 배, 약 1.1 배 내지 약 2.2 배, 약 1.1 배 내지 약 2.1 배, 약 1.1 배 내지 약 2.0 배, 약 1.1 배 내지 약 1.9 배, 약 1.1 배 내지 약 1.7 배, 약 1.1 배 내지 약 1.5 배, 약 1.1

배 내지 약 1.3 배, 또는 약 2.4 배 증가될 수 있다.

- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기체는 상기 광활성 층에 포함된 상기 광활성 물질의 전하 재결합 특성 시간을 약 1.1 배 내지 약 5 배 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 메타물질 기체에 의하여 상기 광활성 물질의 전하 재결합 특성 시간은 약 1.1 배 내지 약 5 배, 약 1.2 배 내지 약 5 배, 약 1.3 배 내지 약 5 배, 약 1.4 배 내지 약 5 배, 약 1.5 배 내지 약 5 배, 약 1.6 배 내지 약 5 배, 약 1.7 배 내지 약 5 배, 약 1.8 배 내지 약 5 배, 약 1.9 배 내지 약 5 배, 약 2.0 배 내지 약 5 배, 약 2.2 배 내지 약 5 배, 약 2.5 배 내지 약 5 배, 약 2.7 배 내지 약 5 배, 약 3.0 배 내지 약 5 배, 약 3.5 배 내지 약 5 배, 약 4.0 배 내지 약 5 배, 약 4.5 배 내지 약 5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.0 배, 약 1.1 배 내지 약 3.5 배, 약 1.1 배 내지 약 3.0 배, 약 1.1 배 내지 약 2.7 배, 약 1.1 배 내지 약 2.5 배, 약 1.1 배 내지 약 2.2 배, 약 1.1 배 내지 약 2.0 배, 약 1.1 배 내지 약 1.9 배, 약 1.1 배 내지 약 1.8 배, 약 1.1 배 내지 약 1.7 배, 약 1.1 배 내지 약 1.6 배, 약 1.1 배 내지 약 1.5 배, 약 1.1 배 내지 약 1.4 배, 약 1.1 배 내지 약 1.3 배, 약 1.1 배 내지 약 1.2 배 또는 약 1.7 배 증가될 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 은, 금, 알루미늄, 구리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유전체는 유전 상수가 +1 이상인 바람직하게는 +1보다 큰 전기 절연 물질 및/또는 반도체 물질을 의미하며 예를 들어, 알루미나, 실리카, 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디메틸실록산, 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유전체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 구조체는 상기 메타물질 단위 구조체를 1 개 내지 20 개 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 구조체는 상기 메타물질 단위 구조체를 1 개 내지 20 개, 2 개 내지 20 개, 3 개 내지 20 개, 4 개 내지 20 개, 5 개 내지 20 개, 7 개 내지 20 개, 9 개 내지 20 개, 11 개 내지 20 개, 13 개 내지 20 개, 15 개 내지 20 개, 17 개 내지 20 개, 19 개 내지 20 개, 1 개 내지 19 개, 1 개 내지 17 개, 1 개 내지 15 개, 1 개 내지 13 개, 1 개 내지 11 개, 1 개 내지 9 개, 1 개 내지 7 개, 1 개 내지 5 개, 1 개 내지 4 개, 1 개 내지 3 개, 1 개 내지 2 개, 또는 4 개 포함하는 것일 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 단위 구조체에서 상기 금속 층의 두께는 약 5 nm 내지 약 300 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 층의 두께는 약 5 nm 내지 약 300 nm, 약 6 nm 내지 약 300 nm, 약 7 nm 내지 약 300 nm, 약 8 nm 내지 약 300 nm, 약 9 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 11 nm 내지 약 300 nm, 약 12 nm 내지 약 300 nm, 약 13 nm 내지 약 300 nm, 약 14 nm 내지 약 300 nm, 약 15 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 60 nm 내지 약 300 nm, 약 70 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 90 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 250 nm 내지 약 300 nm, 약 5 nm 내지 약 250 nm, 약 5 nm 내지 약 200 nm, 약 5 nm 내지 약 150 nm, 약 5 nm 내지 약 100 nm, 약 5 nm 내지 약 90 nm, 약 5 nm 내지 약 80 nm, 약 5 nm 내지 약 70 nm, 약 5 nm 내지 약 60 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 40 nm, 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 20 nm, 약 5 nm 내지 약 15 nm, 약 5 nm 내지 약 14 nm, 약 5 nm 내지 약 13 nm, 약 5 nm 내지 약 12 nm, 약 5 nm 내지 약 11 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm, 약 5 nm 내지 약 9 nm, 약 5 nm 내지 약 8 nm, 약 5 nm 내지 약 7 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 6 nm일 수 있다. 상기 금속 층의 두께가 300 nm(가시광선 근접 파장)을 초과하게 되면 상기 메타물질의 효과가 사라질 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 단위 구조체에서 상기 유전체 층의 두께는 약 5 nm 내지 약 300 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 유전체 층의 두께는 약 5 nm 내지 약 300 nm, 약 6 nm 내지 약 300 nm, 약 7 nm 내지 약 300 nm, 약 8 nm 내지 약 300 nm, 약 9 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 11 nm 내지 약 300 nm, 약 12 nm 내지 약 300 nm, 약 13 nm 내지 약 300 nm, 약 14 nm 내지 약 300 nm, 약 15 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 60 nm 내지 약 300 nm, 약 70 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 90 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 250 nm 내지 약 300 nm, 약 5 nm 내지 약 250 nm, 약 5 nm 내지 약 200 nm, 약 5 nm 내지 약 150 nm, 약 5 nm 내지 약 100 nm, 약 5 nm 내지 약 90 nm, 약 5 nm 내지 약 80 nm, 약 5 nm 내지 약 70 nm, 약 5 nm 내지 약 60 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 40 nm, 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 20 nm, 약 5 nm 내지 약 15 nm, 약 5 nm 내지 약 14 nm, 약 5 nm 내지 약 13 nm, 약 5 nm 내지 약 12 nm, 약 5 nm 내지 약 11 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm

nm, 약 5 nm 내지 약 9 nm, 약 5 nm 내지 약 8 nm, 약 5 nm 내지 약 7 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 6 nm일 수 있다. 상기 유전체 층의 두께가 300 nm(가시광선 근접 파장)을 초과하게 되면 상기 메타물질의 효과가 사라질 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질의 혼합물 또는 이합체(dyad)를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 층은 트리페닐렌:페릴렌 디이미드(triphenylene:perylene diimide, Triph:PerDi), 폴리(3-헥실티오펜):[6,6]-페닐 C₆₀ 부티릭산 메틸-에스터(poly(3-hexyl thiophene):[6,6]-phenyl C₆₀ butyric acid methyl-ester, P3HT:PC₆₀BM), 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6,-딜][3-플루로-2-[(2-틸헥실)카보닐]티노[3,4-b]티오펜딜]]:[6,6]-페닐C₇₀ 부티릭산 메틸-에스터(poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]:[6,6]-phenyl C₇₀ butyric acid methyl-ester PTB7:PC₇₀BM), 폴리[N-9"-헵타디카닐-2,7-카바졸알트-5,5-(4'7'-디-2-티닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)]:[6,6]-페닐C₇₀ 부티릭산 메틸-에스터 [poly[N-9"-heptadecanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]:[6,6]-phenyl C₇₀ butyric acid methyl-ester, PCDTBT:PC70BM], 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]싸이노[3,4-b]티오펜다이일]]:인덴-C₆₀ 비스어덕트(poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]:indene-C₆₀ bisadduct, PTB7:ICBA), 페로브스카이트(perovskite) 물질, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 물질은 자기조립되어 컬럼형 육방형 구조(columnar hexagonal structure)를 형성하는 것일 수 있다. 상기 광활성 물질에 포함된 상기 전자 주개 물질 및 상기 전자 받개 물질은 서로 유연 브릿지에 의해 연결되어 자기조립을 용이하게 할 수 있으며, 따라서 국소적 범위에서 고체 상태의 다중-분리된(multi-segregated) 컬럼형 육방형 구조를 형성할 수 있다. 상기 컬럼형 육방형 구조는 열역학적으로 안정한 구조이고, 상기 구조를 형성하기 위한 상기 자기조립은 자발적 반응일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 컬럼형 육방형 구조에서 상기 자기 조립된 광활성 물질 컬럼 간의 거리는 약 1 Å 내지 약 30 Å일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 컬럼 간의 거리는 상기 컬럼 중심과 중심 간의 거리일 수 있고, 또는 컬럼 간의 가장 멀리 있는 부분 간의 거리일 수 있다. 예를 들어, 상기 컬럼 간의 거리는 약 1 Å 내지 약 30 Å, 약 5 Å 내지 약 30 Å, 약 10 Å 내지 약 30 Å, 약 12 Å 내지 약 30 Å, 약 14 Å 내지 약 30 Å, 약 16 Å 내지 약 30 Å, 약 18 Å 내지 약 30 Å, 약 19 Å 내지 약 30 Å, 약 20 Å 내지 약 30 Å, 약 22 Å 내지 약 30 Å, 약 25 Å 내지 약 30 Å, 약 1 Å 내지 약 25 Å, 약 1 Å 내지 약 22 Å, 약 1 Å 내지 약 20 Å, 약 1 Å 내지 약 19 Å, 약 1 Å 내지 약 18 Å, 약 1 Å 내지 약 16 Å, 약 1 Å 내지 약 14 Å, 약 1 Å 내지 약 12 Å, 약 1 Å 내지 약 10 Å, 또는 약 1 Å 내지 약 5 Å일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 컬럼 간의 거리가 30 Å 이상이 될 경우 전하 전달 현상이 일어나지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 컬럼형 육방형 구조는 상기 메타물질 기재 상에 평행하게 배열되는 것일 수 있다.

[0038] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 복합 구조체를 포함하는, 광전 디바이스를 제공한다. 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전 디바이스는 빛 에너지를 전기 에너지로 변환하거나, 전기 에너지를 빛 에너지로 변환하는 디바이스로서 예를 들어, 유기태양전지, 염료감응 태양전지, 유기발광소자, 또는 트랜지스터를 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 구조체는 상기 광전 디바이스의 버퍼층 및/또는 활성층에 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 광전 디바이스가 상기 복합 구조체를 포함함으로써 전하 분리 및

전하 재결합의 시간 상수가 느려져 상기 광전 디바이스의 성능이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 구조체는 금속 층 및 상기 금속 층에 형성된 유전체 층을 포함하는 메타물질 단위 구조체를 한 개 이상 포함하는 메타물질 기재; 및 상기 메타물질 기재 상에 형성되는 광활성 층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기재는 상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질의 전하 전달 속도를 조절하는 것일 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기재는 상기 광활성 층에 포함된 상기 광활성 물질의 전하 분리 특성 시간을 약 1.1 배 내지 약 5 배 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 메타물질 기재에 의하여 상기 광활성 물질의 전하 분리 특성 시간은 약 1.1 배 내지 약 5 배, 약 1.3 배 내지 약 5 배, 약 1.5 배 내지 약 5 배, 약 1.7 배 내지 약 5 배, 약 1.9 배 내지 약 5 배, 약 2.0 배 내지 약 5 배, 약 2.1 배 내지 약 5 배, 약 2.2 배 내지 약 5 배, 약 2.3 배 내지 약 5 배, 약 2.4 배 내지 약 5 배, 약 2.5 배 내지 약 5 배, 약 2.6 배 내지 약 5 배, 약 2.7 배 내지 약 5 배, 약 2.8 배 내지 약 5 배, 약 2.9 배 내지 약 5 배, 약 3.0 배 내지 약 5 배, 약 3.3 배 내지 약 5 배, 약 3.5 배 내지 약 5 배, 약 3.7 배 내지 약 5 배, 약 4.0 배 내지 약 5 배, 약 4.5 배 내지 약 5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.0 배, 약 1.1 배 내지 약 3.7 배, 약 1.1 배 내지 약 3.5 배, 약 1.1 배 내지 약 3.3 배, 약 1.1 배 내지 약 3.0 배, 약 1.1 배 내지 약 2.9 배, 약 1.1 배 내지 약 2.8 배, 약 1.1 배 내지 약 2.7 배, 약 1.1 배 내지 약 2.6 배, 약 1.1 배 내지 약 2.5 배, 약 1.1 배 내지 약 2.4 배, 약 1.1 배 내지 약 2.3 배, 약 1.1 배 내지 약 2.2 배, 약 1.1 배 내지 약 2.1 배, 약 1.1 배 내지 약 2.0 배, 약 1.1 배 내지 약 1.9 배, 약 1.1 배 내지 약 1.7 배, 약 1.1 배 내지 약 1.5 배, 약 1.1 배 내지 약 1.3 배, 또는 약 2.4 배 증가될 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기재는 상기 광활성 층에 포함된 상기 광활성 물질의 전하 재결합 특성 시간을 약 1.1 배 내지 약 5 배 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 메타물질 기재에 의하여 상기 광활성 물질의 전하 재결합 특성 시간은 약 1.1 배 내지 약 5 배, 약 1.2 배 내지 약 5 배, 약 1.3 배 내지 약 5 배, 약 1.4 배 내지 약 5 배, 약 1.5 배 내지 약 5 배, 약 1.6 배 내지 약 5 배, 약 1.7 배 내지 약 5 배, 약 1.8 배 내지 약 5 배, 약 1.9 배 내지 약 5 배, 약 2.0 배 내지 약 5 배, 약 2.2 배 내지 약 5 배, 약 2.5 배 내지 약 5 배, 약 2.7 배 내지 약 5 배, 약 3.0 배 내지 약 5 배, 약 3.5 배 내지 약 5 배, 약 4.0 배 내지 약 5 배, 약 4.5 배 내지 약 5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.0 배, 약 1.1 배 내지 약 3.5 배, 약 1.1 배 내지 약 3.0 배, 약 1.1 배 내지 약 2.7 배, 약 1.1 배 내지 약 2.5 배, 약 1.1 배 내지 약 2.2 배, 약 1.1 배 내지 약 2.0 배, 약 1.1 배 내지 약 1.9 배, 약 1.1 배 내지 약 1.8 배, 약 1.1 배 내지 약 1.7 배, 약 1.1 배 내지 약 1.6 배, 약 1.1 배 내지 약 1.5 배, 약 1.1 배 내지 약 1.4 배, 약 1.1 배 내지 약 1.3 배, 약 1.1 배 내지 약 1.2 배 또는 약 1.7 배 증가될 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 은, 금, 알루미늄, 구리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유전체는 유전 상수가 +1 이상인 바람직하게는 +1보다 큰 전기 절연 물질 및/또는 반도체 물질을 의미하며 예를 들어, 알루미나, 실리카, 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디메틸실록산, 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유전체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질의 혼합물 또는 이합체(dyad)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 물질은 자기조립되어 컬럼형 육방형 구조(columnar hexagonal structure)를 형성하는 것일 수 있다. 상기 광활성 물질에 포함된 상기 전자 주개 물질 및 상기 전자 받개 물질은 서로 유연 브릿지에 의해 연결되어 자기조립을 용이하게 할 수 있으며, 따라서 국소적 범위에서 고체 상태의 다중-분리된(multi-segregated) 컬럼형 육방형 구조를 형성할 수 있다. 상기 컬럼형 육방형 구조는 열역학적으로 안정한 구조이고, 상기 구조를 형성하기 위한 상기 자기조립은 자발적 반응일 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 컬럼형 육방형 구조는 상기 메타물질 기재 상에 평행하게 배열되는 것일 수 있다.

- [0051] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 복합 구조체를 포함하는, 광촉매를 제공한다. 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 에너지, 환경 측면에서는 대표적인 미래기술 중의 하나로 볼 수 있으며, 적용 분야는 대부분 환경에 관련되어 있으며, 우리 일상생활에 밀접한 영역도 많다. 지구의 대기 및 수질 오염에 대해 특별한 에너지를 가하지 않고 빛만으로 오염물질을 분해시킬 수 있기 때문에, 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화, 환원, 각종 병원균의 내성 증가로 위협받고 있는 위생문제에서도 광촉매의 살균 및 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어서 여러 분야에서 응용될 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 물 분해를 통해 수소 기체 또는 산소 기체를 생성하거나 환경오염의 원인인 유기물들을 분해하는 데 유용하게 이용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 화학적으로 안정하고, 광촉매 활성이 뛰어난 가시광 활성을 가지는 것일 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 광촉매는 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 차세대 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있는 물 광분해 분야에도 응용될 수 있다. 예를 들어, 환경 분야에서 제거가 힘들었던 VOCs, NO_x, SO_x, 미세먼지 등에 광촉매의 제거 효율이 높아 공기청정기에 광촉매를 이용을 할 수 있으며, 수질 분야에서는 상기 광촉매가 물속의 유기물, 계면활성제등을 분해할 수 있어 하수도 및 정수기 등에 적용될 수 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 구조체는 금속 층 및 상기 금속 층에 형성된 유전체 층을 포함하는 메타물질 단위 구조체를 한 개 이상 포함하는 메타물질 기재; 및 상기 메타물질 기재 상에 형성되는 광활성 층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기제는 상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질의 전하 전달 속도를 조절하는 것일 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기제는 상기 광활성 층에 포함된 상기 광활성 물질의 전하 분리 특성 시간을 약 1.1 배 내지 약 5 배 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 메타물질 기재에 의하여 상기 광활성 물질의 전하 분리 특성 시간은 약 1.1 배 내지 약 5 배, 약 1.3 배 내지 약 5 배, 약 1.5 배 내지 약 5 배, 약 1.7 배 내지 약 5 배, 약 1.9 배 내지 약 5 배, 약 2.0 배 내지 약 5 배, 약 2.1 배 내지 약 5 배, 약 2.2 배 내지 약 5 배, 약 2.3 배 내지 약 5 배, 약 2.4 배 내지 약 5 배, 약 2.5 배 내지 약 5 배, 약 2.6 배 내지 약 5 배, 약 2.7 배 내지 약 5 배, 약 2.8 배 내지 약 5 배, 약 2.9 배 내지 약 5 배, 약 3.0 배 내지 약 5 배, 약 3.3 배 내지 약 5 배, 약 3.5 배 내지 약 5 배, 약 3.7 배 내지 약 5 배, 약 4.0 배 내지 약 5 배, 약 4.5 배 내지 약 5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.0 배, 약 1.1 배 내지 약 3.7 배, 약 1.1 배 내지 약 3.5 배, 약 1.1 배 내지 약 3.3 배, 약 1.1 배 내지 약 3.0 배, 약 1.1 배 내지 약 2.9 배, 약 1.1 배 내지 약 2.8 배, 약 1.1 배 내지 약 2.7 배, 약 1.1 배 내지 약 2.6 배, 약 1.1 배 내지 약 2.5 배, 약 1.1 배 내지 약 2.4 배, 약 1.1 배 내지 약 2.3 배, 약 1.1 배 내지 약 2.2 배, 약 1.1 배 내지 약 2.1 배, 약 1.1 배 내지 약 2.0 배, 약 1.1 배 내지 약 1.9 배, 약 1.1 배 내지 약 1.7 배, 약 1.1 배 내지 약 1.5 배, 약 1.1 배 내지 약 1.3 배, 또는 약 2.4 배 증가될 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메타물질 기제는 상기 광활성 층에 포함된 상기 광활성 물질의 전하 재결합 특성 시간을 약 1.1 배 내지 약 5 배 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 메타물질 기재에 의하여 상기 광활성 물질의 전하 재결합 특성 시간은 약 1.1 배 내지 약 5 배, 약 1.2 배 내지 약 5 배, 약 1.3 배 내지 약 5 배, 약 1.4 배 내지 약 5 배, 약 1.5 배 내지 약 5 배, 약 1.6 배 내지 약 5 배, 약 1.7 배 내지 약 5 배, 약 1.8 배 내지 약 5 배, 약 1.9 배 내지 약 5 배, 약 2.0 배 내지 약 5 배, 약 2.2 배 내지 약 5 배, 약 2.5 배 내지 약 5 배, 약 2.7 배 내지 약 5 배, 약 3.0 배 내지 약 5 배, 약 3.5 배 내지 약 5 배, 약 4.0 배 내지 약 5 배, 약 4.5 배 내지 약 5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.5 배, 약 1.1 배 내지 약 4.0 배, 약 1.1 배 내지 약 3.5 배, 약 1.1 배 내지 약 3.0 배, 약 1.1 배 내지 약 2.7 배, 약 1.1 배 내지 약 2.5 배, 약 1.1 배 내지 약 2.2 배, 약 1.1 배 내지 약 2.0 배, 약 1.1 배 내지 약 1.9 배, 약 1.1 배 내지 약 1.8 배, 약 1.1 배 내지 약 1.7 배, 약 1.1 배 내지 약 1.6 배, 약 1.1 배 내지 약 1.5 배, 약 1.1 배 내지 약 1.4 배, 약 1.1 배 내지 약 1.3

배, 약 1.1 배 내지 약 1.2 배 또는 약 1.7 배 증가될 수 있다.

- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 은, 금, 알루미늄, 구리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유전체는 유전 상수가 +1 이상인 바람직하게는 +1보다 큰 전기 절연 물질 및/또는 반도체 물질을 의미하며 예를 들어, 알루미나, 실리카, 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디메틸실록산, 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유전체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 층에 포함된 광활성 물질은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질의 혼합물 또는 이합체(dyad)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 물질은 자기조립되어 컬럼형 육방형 구조(columnar hexagonal structure)를 형성하는 것일 수 있다. 상기 광활성 물질에 포함된 상기 전자 주개 물질 및 상기 전자 받개 물질은 서로 유연 브릿지에 의해 연결되어 자기조립을 용이하게 할 수 있으며, 따라서 국소적 범위에서 고체 상태의 다중-분리된(multi-segregated) 컬럼형 육방형 구조를 형성할 수 있다. 상기 컬럼형 육방형 구조는 열역학적으로 안정한 구조이고, 상기 구조를 형성하기 위한 상기 자기조립은 자발적 반응일 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 컬럼형 육방형 구조는 상기 메타물질 기재 상에 평행하게 배열되는 것일 수 있다.
- [0066] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] [실시예]
- [0069] 1. 샘플 제조 및 특성 분석 장치
- [0070] 샘플 제조
- [0071] 상기 다중층 기재가 한국나노기술원(Korea Advanced Nano Fab Center, KANC)에 의해 퓨즈(fuse)된 실리카에 적층되었다. 상기 적층은 부피 분율(volume fraction) $f_v=0.5$ 를 가진 10 nm 두께의 금속 및 산화물(oxide)의 연속적인 층을 형성하기 위해 이온 빔 증착(ion beam evaporation)에 의해 완성되었다. HMM 4 개 쌍이 상한이었고, 상기 순간 흡수 실험에서 사용된 상기 전송된 프로브 빔(probe beam)은 유기 반도체 박막의 광학 특성의 한도로 설정되어 확실하게 측정하기에 충분히 강하지 않았다. TriPh, PerDi, 및 이합체의 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry) 측정이 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사-플루오로포스페이트(tetrabutylammonium hexafluorophosphate)를 사용하여 클로로포름 용액 내에서 수행되었다. 40 nm 두께의 필름이 정제된 HMM 기재에 스핀-코팅(5 mg/mL 디클로로메탄에서)에 의해 형성되었다. 상기 이합체 분자의 상기 자기-조립체가 120° C 에서 120 분의 짧은 열처리에 의해 최적화 되었고, 주변 조건 하에서 핫-플레이트(hot-plate) 상에 완성되었다. 규칙배열된 폴리(3-헥실싸이오펜) (poly(3-hexylthiophene)) (P3HT, $M_w = 57$ kDa, $pdi = 2.9$), 용해 가능한 풀러렌 [6,6]-페닐- C_{60} 부티릭 산 메틸 에스터 (fullerene [6,6]-phenyl- C_{60} butyric acid methyl ester) (PC₆₁BM, 99 % 순도), 및 클로로벤젠 (chlorobenzene, HPLC 등급)을 각각 Rieken Metals, Solenne, 및 Sigma-Adrich에서 구입하였다. 2:1 비율(5 mg : 2.5 mg)의 P3HT:PC₆₀BM이 0.5 mL 클로로벤젠에 용해되었고 70° C에서 하룻밤동안 교반되었다. 상기 용액은 상기 HMM 기재 최상부에 즉시 1 k.rpm에서 스핀코팅되었다. 그리고 상기 P3HT:PC₆₀BM 블렌드는 140° C 에서 15 분 동안 비활성 및 건조 대기 하에서 열처리되었다. UV-vis 흡수 및 반사율 스펙트럼이 Hitachi U-3310 분광광도계(spectrophotometer)를 사용하여 측정되었고 상기 흡수는 표준 $A = -\log_{10} T$ 식으로 결정되었다. 상기 반사율 데이터는 10° 의 입사각에서 수집되었다.
- [0073] 그레이징 입사 넓은 각 X-선 산란(Grazing incidence wide angle X-ray scattering)
- [0074] GIXS 측정이 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory, PAL)의 PLS-II 9A U-SAXS 빔라인에서 수행되었다. 진공 언듈레이터(vacuum undulator)로부터 온 상기 X-선은 Si(111) 이중 결정(double crystal)을 사용하

여 모노크로메이트(monochromate) 되었고, K-B 타입 거울을 사용하여 검출기에 포커스 되었다. 패턴이 2D CCD 검출기(Rayonix SX165)의 에너지에서 기록되었다. 상기 샘플과 검출기의 거리는 11.08 keV(1.119 Å)에서 약 225 mm였다.

[0076] 순간 흡수 분석법(transient absorption spectroscopy)

[0077] 상기 펨토초(femtosecond) 순간 흡수 측정이 투과율 모드에서 수행되었고 동일한 역학이 반사율 모드에서 확인되었다. 모든 모드는 펌프 및 800 nm 출력에서 작동하는 Ti:Sapphire 재생 증폭기(regenerative amplifier)(Spitfire Pro XP, Spectra-Physics)에 의해 발생된 프로브 펄스를 사용하였다. Mai Tai 레이저는 모드-고정(mode-locked) 티타늄-도핑(titanium-doped) 사파이어(sapphire)(Ti3+:Al2O3) 레이저(Tsunami) 및 다이오드-펌프(diode-pump) 연속 웨이브(continuous wave) Nd:YVO4 레이저(Millennia)를 포함하였다. 상기에서 전자(former)는 재생증폭기에서 시딩 레이저(seeding laser)로서 사용되었다. 상기에서 후자는 Tsunami 펌프로 사용되었다. 상기 재생증폭기는 5 kHz의 반복률(repetition rate) 및 800 nm에서 중심에 있는 이동된 40 fs 장 펄스(long pulse)에서 작동하는 Q-switched intra-cavity frequency doubled Nd:YLF 레이저에 기초하였다. 상기 325 nm의 펌핑(pumping) 빔은 광매개증폭기(optical parametric amplifier)(TOPAS-Prime, Spectra-Physics)의 1300 nm에서 작동 후에 2 베타 바륨 보레이트(beta barium borate, BBO) 결정을 사용하는 제 4 고조파 발생(4th harmonic generation)에 의해 수득되었다. 상기 펌프 빔은 상기 샘플 앞에 있는 중립 밀도 필터(neutral density filter)를 사용하여 2.0 mW로 조절되었다. 상기 725 nm의 프로브 빔은 절반의 800 nm 재생 증폭기 출력 파워 및 2 mm 두께의 사파이어 결정을 가진 가시광 영역(visible range)에서 발생된 백색광 연속체 프로브 빔으로부터 선택되었다. 상기 펌프 및 프로브 빔 사이의 시간 지연은 안정한 지연선(delay line)을 사용하여 900 ps까지 다양하였다. 시작(on-set) 측정에서 상기 시간 간격은 스텝핑 모터(steppping motor)에서 ~100 fs이었고, 감쇠(decay) 측정에서 상기 시간 간격은 스텝핑 모터에서 ~10 ps 이었다. 펌프 빛(pump light)이 220 Hz에서 기계적 초퍼(mechanical chopper)를 사용하여 조절되었고, 상기 프로브 빔의 전송 미분값(differential transmission, $\Delta T/T$)은 포토다이오드 및 락-인 검출(lock-in detection)의 지연 시간의 함수로서 결정되었다. 640 nm 이하 빛을 차단하는 신규 필터(FSR-RG645, Newport)가 펌프 빔으로부터 분산된 빛의 잠재적 영향을 감소시키기 위해 사용되었다. 상기 펌프($\lambda = 325$ nm, $P \sim 2$ mW, $\Phi \sim 1.5$ mm) 및 프로브($\lambda = 725$ nm, $P \sim 0.01$ mW, $\Phi \sim 10$ μ m) 빔이 쌍-HMM 사이드의 기재에 인가되었고, 상기 전송 미분값은 하기 식 1에 의해 계산되었다.

[0078] <식 1>

$$\Delta T/T(\lambda, t) = [T_{on}(\lambda, t) - T_{off}(\lambda, t)]/T_{off}(\lambda, t)$$

[0080] T_{on} 및 T_{off} 는 각각 상기 펌프 빔 온(on) 및 오프(off)에서 샘플 전송에 해당하였다. 상기 전하 분리(즉, 온셋(onset), 증가) 및 재조합(즉, 감쇠, 회복) 시간은 각각 100 fs 및 10 ps 시간 간격으로 측정되었다. 상기 값들은 지연 시간의 함수로서 플롯된 $\Delta T/T$ 커브로부터 수득되었고, CS 및 CR을 위해 각각 식 2 및 3에 피팅되었다.

[0081] <식 2>

$$\Delta T/T(t) = \alpha.[1 - \exp(-t/\tau_{CS})]$$

[0083] <식 3>

$$\Delta T/T(t) = -\alpha.\exp(-t/\tau_{CR})$$

[0085] 상기 P3HT:PCBM 데이터가 이중-지수(bi-exponential) 함수로 피팅되는 동안, 상기 모든 이합체 순간 스펙트럼은 단일 지수 거동을 나타내었다. 투과율 및 반사율 모드에서 수득된 상기 특성 시간이 실험적 불확실성에 해당하는 5% 이내에서 동일하였다.

[0087] 2. 특성 분석

[0088] HMM 및 유기 반도체 특성

[0089] 도 1은 상기 방법에서 기술된 대로 제조된 10 nm 두께의 은(silver) 및 알루미늄 옥사이드(aluminium oxide) 교번 층을 가진 본원에서 사용된 다중층(multi-layered) HMM 구조체를 나타낸다. 도 2는 1 개 내지 4 개 쌍을 가진 전형적인 실험적 HMM 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 상기 325 nm 딥(dip)은 은(silver) 유전체 유전율에 의해 유도되었다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 쌍의 수에 따라, HMM 흡수 및 반사율(reflectivity)과 함께 금속의 함량이 증가되었다. 이것은 VIS-NIR 스펙트럼 범위에서 거의 완전한 거울상을 유도한다.

[0090] 본 발명자들은 주변 조건(ambient condition) 하에서 안정성(stability)을 포함하는 적절한 형태(morphological) 및 광전자(optoelectronic) 특성을 제공하는 디스코틱 메조제닉(mesogenic) 컨쥬게이트된(conjugated) 유닛을 포함하는 트리페닐렌:페릴렌 디이미드 이합체 (triphenylene:perylene diimide dyad, TriPh:PerDi, 도 3a)를 고려하였다. 디실록시(decyloxy) 유연 브릿지(bridge)에 의해 연결된, 상기 TriPh (D) 및 PerDi (A) 유닛은 국소적 범위에서 고체 상태의 다중-분리된(multi-segregated) D-A 컬럼형 구조에서 자기-조립을 용이하게 하였다. Al_2O_3 표면에 상기 이합체 박막의 그레이징 입사 X-선 산란(Grazing Incidence X-ray Scattering, GIXS)은 도 3b에 나타난 바와 같이 누운 컬럼(lying column)의 도메인을 포함하는 컬럼형 육방형 구조(columnar hexagonal structure, Col_h)의 자발적 평면 배향(spontaneous planar orientation)을 나타내었다. 상기 메조상(mesophase)의 유체 상태에서 열처리(annealing) 스텝은 오직 상기 구조의 규칙성 및 상기 평면 배향을 향상시키는 장범위 정렬(long-range order)을 발전시켰다. 상기 분자 및 상기 컬럼은 각각 가장자리(edge-on) 및 상기 기재의 표면에 평행하게 배열되었고, 상기 컬럼 간의 평균 거리는 ~ 19.1 Å 이었다. 상기 TriPh 및 PerDi 컬럼의 컨쥬게이트된 코어(conjugated core)는 ~ 8 Å 두께의 용융된(molten) 알킬 체인 연속체(alkyl chain continuum)에 의해 상기 Al_2O_3 기재로부터 절연(insulation)되었다. 도 4는 열처리 전과 후의 이합체 박막의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. TriPh 및 PerDi 모두의 상기 특성은 각각 고 에너지 및 저 에너지에서 관찰할 수 있었고, π - π 상호작용에 의해 넓어졌다. 열처리는 상기 PerDi 고-에너지 피크의 상대적 높이를 감소시켰다. 491 nm 및 527 nm 각각에서, (0,1) 전자 진동 피크의 (0,0)으로의 상대적 전이 감소는 H-응집체 타입의 PerDi 코페이셜(cofacial) 적층의 감소와 일치하는 것이었다. 동시에 발생하는 600 nm 초과 흡수의 상대적인 성장은 상기 컬럼의 코어 내에 향상된 π -스택킹에서 기인되었다. 상기 응집(aggregation)은 모든 부분의 광루미네선스(photoluminescence) 퀸칭(quenching)에 기여하였다. 도 5는 TriPh 및 PerDi 에너지 레벨의 상대적 위치가 상기 TriPh의 자연적인 전자 주개 및 상기 PerDi의 적절한 받개를 만드는 것을 나타낸다. 상기 CT 메커니즘이 도 6에 나타난다. 상기 상부 경로는 상기 받개 광여기를 나타내고 이어서, 상기 주개에서 상기 받개 바닥 상태로의 CS를 나타낸다. 상기 하부 경로는 상기 주개 광여기를 나타내고 이어서, 상기 주개에서 상기 받개 여기 상태로의 CS를 나타낸다.

[0092] CT 동역학 및 순간 흡수(transient absorption, TA) 분광법

[0093] TA는 CT 현상 내의 시야를 확보하기 위한 공지된 기술이다. 도 7a는 열처리된 이합체 박막의 TA 동역학 스펙트럼을 나타낸다. D 및 A 유닛의 흡수 스펙트럼을 고려하여, 325 nm에서의 펌핑(pumping)은 대개 TriPh의 광여기를 발생시켰다. 고 에너지에서 관찰된 상기 약한 음의 응답($\Delta T/T > 0$)은 상기 PerDi 바닥-상태(ground-state) 블리칭(bleaching)과 연관이 있었다. 반면, $\lambda > 650$ nm 에서 관찰된 상기 강한 양의 특성($\Delta T/T < 0$)은 PerDi 음이온 흡수에 해당하였다. 상기 725 nm 신호에 주목하여, 도 7b 및 7c는 각각 짧은 지연 시간(0 ps 내지 2 ps) 및 긴 지연 시간(0 ps 내지 850 ps)에서 시간 분해 상태 전이 변화를 나타내는데, 이것은 HMM 기재 범위에서 열처리된 이합체 박막에서 획득되었다. 상기 짧은 지연 시간 신호는 CT 상태의 형성과 관련이 있었는데, 즉, 상기 광발생된 여기자가 음이온 PerDi 및 양이온 TriPh의 쿨롱 결합으로 이어질 때, 상기 전하 분리가 발생하였다. $\Delta T/T$ 플래토(plateau)가 2 ps 내로 도달되었다(도 7b). 반면, $\Delta T/T$ 신호 회복은, 즉, 상기 CT 상태가 중복 전하 재결합을 통한 더 긴 시간 스케일에서 소멸하였고, 이것은 지수 거동(exponential behavior)을 따랐다(도 7c 삽도). 상기 HMM 쌍의 수가 증가함에 따라 상기 CT 동역학은 느려졌다. 현저하게, SiO_2 또는 Al_2O_3 인터페이스에 증착된 이합체 박막의 CS 및 CR 역학은 실험적 정확성(precision) 내에서 동일하였다(도 7a). 모든 경우에서, 단일 지수 특성 시간이 적절한 상기 역학으로 나타났다(도 8의 (a) 및 (b)). Al_2O_3 기재에서, 상기 CS 동역학(kinetic)은 수십 ps 정도였으며, 이것은 도너:PerDi 시스템의 상기 문헌 값과 일치하는 것이었다. CS는 CR보다 2 내지 3 오더(order) 크기만큼 체계적으로 더 빨랐다. 상기 이합체 박막 CS는 플레인

(plain) Al_2O_3 인터페이스의 최상부(on-top) 즉, $p = 0$, 보다 4-p HMM 기판에서 2.5 배(즉, 140%) 더 느렸고, 이었다. 상기 결과는 과도반사율(transient reflectance) 모드에서 확인되었다. CR 시간은 1.7 배(즉, 73% 느려짐)만큼 증가되었다. 이는 또한 실험적 불확실성을 현저히 넘었고 상기 나노구조를 가진 기재의 강한 영향을 명확하게 입증하였는데, 이것은 상기 쌍의 수와 지속적으로 연결되는 것이었다. PerDi로부터 HMM 기재로의 전자 전달은 가속화된 CR의 결과로서 배제될 수 있었다. 상기 알킬 체인 용융물(melt)은 CTs 및 쌍의 수가 문제되지 않는 것과 같은 것을 예방하기 쉬웠다. 상기 CS 대 CR 비율은 도 8의 (c)에 나타나 있다. 상기 실험적 불확실성의 결과가 증가되는 동안, 본 발명자들은 CS 대 CR 시간 비율이 쌍의 수의 함수로 또한 나타난 것에 주목하였고, 이것은 중대한(non-trivial) 현상이 상기 CT 동역학의 상기 HMM 변화를 조절하는 것을 제안하는 것이었다. 상기 CS 및 CR의 둔화(slowdown)는 TriPh 및 PerDi 부분의 등몰 혼합물(equimolar blend)에서 또한 관찰되었다(이합체의 150:62%와 비교하여 CS:CR 혼합물 둔화 ~47:14%). 따라서, 자기-조립체는 상기 나노구조를 가진 기재의 CT 동역학 효과를 향상시켰고, 이것은 그러나 더 낮은 D-A 분리 레벨의 시스템을 나타내는 것이었다. 반면, 상기 효과는 단지 단일 금속 층의 두께를 증가시킴에 의해서는 관찰될 수 없었다. 그 결과로서, 도 8은 HMM 기재가 증가 및 유기 반도체에서 CS 및 CR 특성 시간 상수를 조절하기 위해 사용될 수 있다는 것을 명확하게 나타낸다.

[0095] CT 이론 체계의 개발: Marcus 이론에서 쌍극자 이미지 상호작용의 통합

[0096] Marcus 이론은 비-단열(non-adiabatic) CT 반응 속도인 k_{CT} , 활성화에 대한 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)인 ΔG_{CT}^* , 초기와 마지막 상태 사이의 전기적 결합(CT 적분)인 V_{DA} , 전체 재편성 에너지(reorganization energy)인 λ , 및 열 에너지인 kT 를 나타낸다:

[0097] <식 4>

$$k_{CT} = \left(\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda kT} \right)^{1/2} |V_{DA}|^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{CT}^*}{kT}\right)$$

[0098]

[0099] ΔG_{CT}^* 는 λ 및 깁스 자유 에너지 증가와 관련있고, ΔG_{CT} 는 또한 포물선 변이(parabolic variation)를 통한 구동력으로 쓰인다.

[0100] <식 5>

$$\Delta G_{CT}^* = \frac{(\lambda + \Delta G_{CT})^2}{4\lambda}$$

[0101]

[0102] 이것은 $-\Delta G_{CT} = \lambda$ (배리어가 없는 지점)를 위한 CT 속도의 최대값을 예측한다. '노멀(normal)' 영역($-\Delta G_{CT} < \lambda$)에서 어떠한 구동력도 더 낮은 상기 활성화 에너지 배리어(barrier)를 증가시키지 않았고(더욱 음의 ΔG_{CT}), 따라서 상기 반응 속도가 증가하였다. '역전된(inverted)' 영역에서, 상기 활성화 에너지는 다시 나타났고, 구동력은 상기 CT 속도 감소를 증가시켰다. 본 발명자들은 확대된 Marcus 이론 체계에서 CT 상태 쌍극자 및 상기 쌍극자의 이미지 포텐셜을 도입하였다. 상기 일반적인 형식으로부터, 본 발명자들은 교란 에너지(perturbation energy) 부분인, δG_{CT}^{HMM} 를 다음과 같이 분리 시켰다.

[0103] <식 6>

$$\delta G_{CT}^{HMM} = \Delta G_{CT}^{HMM} - \Delta G_{CT}^{Al_2O_3}$$

[0104]

[0105] 상기 HMM 대 Al_2O_3 CT 반응 속도 비율의 로그(logarithm)는 상수 및 $\delta G_{\text{CT}}^{\text{HMM}}$ 선형과 2 차 부분 모두를 포함한다.

[0106] <식 7>

$$\ln \frac{k_{\text{CT}}^{\text{HMM}}}{k_{\text{CT}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cong -\alpha_{\text{CT}} \left[2(\lambda_{\text{CT}} + \Delta G_{\text{CT}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}) \delta G_{\text{CT}}^{\text{HMM}} + \delta G_{\text{CT}}^{\text{HMM}^2} \right]$$

[0107]

[0108] 여기서 $\alpha_{\text{CT}} = (4\lambda_{\text{CT}}kT)^{-1}$ 이다. 식 7은 CS 및 CR 모두를 적용한다. 상기 교란은 HMM에 의해 유도되었고, 하기와 같이 쓰일 수 있다.

[0109] <식 8>

$$\delta G_{\text{CS}-\gamma}^{\text{HMM}} = -\delta G_{\text{CR}-\gamma}^{\text{HMM}} = -\Delta \Phi_{\gamma}^{\text{HMM}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \Delta_{1/R}$$

[0110]

[0111] γ 는 쌍극자 배향 파라미터, $\Delta_{1/R}$ 은 반대 거리의 크기를 가지고, 주변 기체에 의해 급격히 변화될 것으로 예상되지 않았다.

[0112] $\Phi_{\gamma}^{\text{HMM}}$ 값은 CT 쿨롱 상호작용과 연관된 상기 HMM 쌍극자 이미지 상호작용 조절된 유전체 유전율, ϵ_{dii} 에 의존한다: HMM 기체로부터 임의의 CT 효과는 ϵ_{dii} 의 함수였다.

[0113] 도 9 및 도 10은 임의의 쌍극자-HMM 인터페이스 거리, ϵ_{dii} 가 쌍극자 배향 및 HMM 구조체와 단조롭게 다양한, 2 쌍 및 4 쌍을 나타낸다. 상기 강한 ϵ_{dii} 변이는 HMM 인터페이스에 수직인 쌍극자에 해당한다. 이는 도 9의 (c)에 추가로 나타나있다. 상기 유전체 및 금속 이중층의 두께가 증가함에 따라(동등하게 쌍극자 특성 길이가 감소) ϵ_{dii} 는 감소하였다(도 10의 (a) 및 (b)). 상기 가장 강한 효과가 얇은 층 및 큰 쌍극자에서 관찰될 수 있었다. 상기 실험 데이터는 HMM 인터페이스로부터 표준화된 거리의 함수로서 ϵ_{dii} -1의 변이를 나타내는 도 10의 (c)의 b=5에서 수득되었다: 상기 더 큰 쌍의 수, 상기 더 큰 쌍극자 이미지 포텐셜 효과.

[0115] 실험 데이터의 이론적 분석

[0116] 도 11a, $\Phi_{\gamma}^{\text{HMM}}$ 은 상기 쌍극자 분포가 등방성(isotropic)($\gamma \sim 2/3$)일 때 $p>2$ 에서 안정기(plateaus)이나, 쌍극자가 기체에 더욱 수직 방향일 때 쌍의 수의 증가를 유지시켰다. 수직 배향은 $\gamma \neq 0$ 보다 더욱 쌍극자를 안정화시킬 것이고, 따라서 간략화를 위해 본원에서 오직 $\gamma=0$ 의 쌍극자를 고려할 것이다.

[0117] 식 7의 고려는 자연적으로 2 차 교란(2^{nd} order perturbation)의 무시를 유도한다. 그리고 식 7 및 8은 $\Delta \Phi$ 의 함수로서 실험적인 CS 비율의 로그의 선형 변이를 따른다.

[0118] <식 9>

$$\ln \frac{k_{\text{CS}}^{\text{HMM}}}{k_{\text{CS}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}} = -\ln \frac{\tau_{\text{CS}}^{\text{HMM}}}{\tau_{\text{CS}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cong \zeta_{\text{CS}} \Delta \Phi_{\text{CS}}^{\text{HMM}} + \text{const.}$$

[0119]

$$\zeta_{CS} \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\lambda_{CS} + \Delta G_{CS}^{Al_2O_3})}{2\lambda_{CS}kT} \Delta_{1/R}$$

과

도 11a 및 11b는 식 6에 의해 상기 예상 세팅을 입증하는 도 11c를 획득하기 위해 결합되었다. $\Delta\Phi^2$ 의 작은 기여가 배제될 수 없는 동안, 이것은 적어도 상기 시스템에서 이용 가능한 실험 데이터인 Φ 보다 더 작게 나타났다. 현재하게, 상기 도 11c의 기울기는 양이었고, 이것은 ζ_{CS} 는 음이라는 것을 의미하는 것이었다. 노멀 영역에서 $\lambda + \Delta G$ 가 양인 부분처럼, $\Delta_{1/R}$ 는 음이었다. $\Delta_{1/R}$ 값에 정확하게 접근하기 어려운 동안, 신호가 근사 해법(solution approximation)으로부터 획득되었고, 음의 값을 가졌다. 이것은 상기 모델과 실험 데이터 사이의 일관성을 강조하는 것이었다.

실험적으로, 모든 CS 및 CR 속도는 쌍의 수에 따라 감소하였다(도 8의 (a) 및 (b)). 그러나, 식 8은 상기 HMM이 동일 진폭(amplitude) 및 반대 신호에서 상기 CS 및 CR 구동력에 영향을 미침을 나타낸다. 따라서, CS는 노멀 영역이고, 반면 CR은 역전된 영역이었다(도 12a). 이것은 그리고 전하 전달 발생에서 Marcus 다이어그램의 상기 영역을 확인하는 것이 가능한 HMM 쌍의 수를 가진 CR 속도의 변이를 통하여 주목하는 것이 중요하였다.

상기 CS의 특성 시간은 상기 이합체가 $p=4$ HMM 기재일 때 CR보다 CS의 더 강한 변이(2.5 대 1.7)를 가진 CR's보다 더 짧은 규모의 오더였다. HMM 쌍에서 상기 CS 속도 변이는 CR보다 더 가파랐고, 이것은 역전된 영역 및 배리어가 없는 지점 근처에 위치하였다. $\lambda_{CR} + \Delta G_{CR} \approx 0$ 이었고, 따라서 식 7이 CR에 적용되었다:

<식 10>

$$\ln \frac{k_{CR}^{HMM}}{k_{CR}^{Al_2O_3}} \cong \zeta_{CR} \cdot \Delta\Phi^{HMM^2} + \text{const}$$

$$\zeta_{CR} \equiv \frac{1}{4\lambda_{CT}kT} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \Delta_{1/R} \right)^2$$

과

도 11d는 $\gamma=0$ 의 커브 결과를 나타낸다. 상기 $\Delta\Phi^2$ 차 종속(dependence)은 ζ_{CT} 신호로부터 예상되는 양의 기울기에서 확인되었다. 상기 CR 데이터는 $\Delta\Phi$ 의 함수로서 또한 플롯되었고, 상기 선형 변이의 불일치(mismatch)는 개발된 상기 주장의 일관성을 강화시킴을 주목하였다. 이것은 그리고 상기 CR 속도의 변이가 확인하기 위해 사용될 수 있는 $\Delta\Phi^{HMM}$ 를 가진 선형인지 이차인지, 배리어가 없는 지점 근처의 전하 전달 발생이 있는지 없는지에 대한 가치있는 주목이었다.

마침내 Marcus 이론 기술을 완벽하게 하기 위해, 도 12b는 상기 CT 메커니즘의 에너지 포물선(parabola)를 나타낸다. CS는 적색으로부터 자주색 및 청색 커브로의 이동과 일치하였다. CS는 노멀 영역에서 발생하였고, 활성 배리어는 상기 이합체가 나노구조를 가진 기재에 있을 때 증가하였다. 따라서, HMMs는 상기 포물선을 위쪽으로 이동시켰다. 이것은 역전된 영역에 있는 CR과 일치하였고, 또한 HMMs에서 활성 배리어를 증가시켰다. CR은 자주색/청색 포물선으로부터 흑색 포물선으로의 이동과 일치하였다.

3. 결과 및 분석

본 발명자들은 실험적으로 유기 반도체 CT 역학이 기재의 나노구조에 의존한다는 것을 입증하였다. CS 및 CR 특성 시간은 각각 2.5 배 및 1.7 배까지(즉, ~140% 및 73% 느려짐) 모두 증가되었다. Marcus 이론은 비-국소적

효과를 가진 유전체 유전율을 조절함에 있어 HMM 쌍극자 이미지 상호작용의 역할을 나타내기 위한 다중층 시스템에서 쿨롱 상호작용 및 쌍극자 이미지를 포함할 때 상기 경향을 정성적으로 나타낼 수 있었다. CT 역학의 보고된 조절은 상이한 유전체 유전율을 나타내는 용매의 사용과 유사하였다. 상기 용매 효과는 공지되어 있으나, 가장 중요한 점은, 고체 HMM 나노구조를 가진 기체는 신규한 것이라는 것이다. 추가로, 더욱 종래의 용매 효과와 비교하여 상기 비-국소적 유전체 유전율($\sim 1\%$)의 상대적으로 작은 변이는 현저히 상이한 메커니즘을 포함하는 것에 기인한 비교할만한 CT 동역학 속도 변화를 수득하는 것을 필요로 하였다. 상기 앞선 케이스에서, 지향적 쌍극자 이미지 상호작용은 D:A 얇은 필름에 적용되었고, 반면, 상기 후자는 상기 용매 분자 각각의 주변 및 D:A 부분의 모든 단일의 분극성(polarizability)의 변이에 의존하였다.

[0132]

상기 나타난 결과에서, 본래 및 흥미로운 기회가 CT 동역학의 조절을 위한 기재 디자인에 대하여 발생했다. TriPh:PerDi 시스템에서, CS는 감소하였고 이것은 상기 노멀 영역에서 발생하였다. 그러나, 본 발명자들은 $\Delta I_R < 0$ 을 보존함에 의해, 그러나 역전된 영역에서 CS 발생과 같은 시스템을 선택함에 의해 CS 및 CR이 각각 가속화 및 둔화될 것이고, 이것은 더욱 긴 CT 전체 수명으로 이어질 것이라고 예상하였다. 상기 상황의 발생은 본원의 범위를 넘어 확대되었고 여기서 비편재화(delocalisation) 및 재조직(reorganisation) 에너지를 조절하는 것과 같은 중대한 분자 공학에서 필요로 한다. 그럼에도 불구하고, 본 발명자들은 본원 조사 결과들의 결과를 예상하였고, 이것은 노멀 영역에서 CS 및 역전된 영역에서 CR을 포함하는 임의의 시스템이 HMM 기재 근처에서 모든 CT 속도의 둔화를 보일 것이라는 것이었다. 그러나, CR이 노멀 영역에 있다면 이것의 역학은 가속화될 것이고, 유사하게 CS가 역전된 영역에 있다면 둔화되는 대신에 이것 또한 가속화될 것이다. 이것은 도 11d의 Marcus 다이어그램의 화살표 방향 및 벨 모양으로 고정되었다. 이러한 상황은 HMM 기재 근처에 위치될 때 분자 시스템의 디자인 및 상기 응답의 탐구를 향한 길을 마련하였다. 현재 모델 및 데이터의 제한을 탐구하는 것에서, 본 발명자들은 상기 D:A 시스템이 CT 프로세스에 의해 지배되는 것에 주목하였고, 이것은 π -스택킹이 켄칭 형광에 기여하는 것을 따르는 것이었다. 이것은 CT와 광루미네선스 사이의 공정한 경쟁이 관찰될 수 있는 확인 및 연구 시스템과 관련있는 것이었다. 크로스오버(crossover)가 유효 유전율을 조절할 때 전자(former)의 둔화, 상태의 광자 밀도가 증가할 때 후자(latter)의 가속화로서 발생하였다.

[0133]

Marcus 이론은 용액으로부터 인터페이스 또는 고체로의 수 많은 시스템에서의 적용을 발견하였다. 상기 본원의 연구는 고체 다중층 매질을 향한 원천적 확대(original extension)를 나타낸다. 쌍극자 이미지 상호작용은 HMM 주기 및 쌍의 수뿐만 아니라 쌍-HMM 인터페이스 분리, 쌍극자 배향, 쌍극자 내에서 전하 분리에 의해 영향을 받았다. 상기 일반적인 특성들로부터 더욱 두꺼운 및 얇은 HMM 층이 더 강한 CT 역학 변화를 유도할 수 있을 것이라고 예상할 수 있었다. 유사한 행동이 쌍극자 이미지의 주기 형성을 따르는 임의의 나노구조를 가진 매질에서 예상되었다. 본 발명자들은 Ag:Al₂O₃ 층에 주목하였으나, 비대칭(dissymmetric) 기재 뿐만 아니라 다른 무기 및 유기 물질도 CT 역학의 조절을 제공할 수 있을 것이다. 상기 결과의 대다수가 본 발명자들이 개발한 상기 모델 및 P3HT:PCBM를 가진 수득된 결과들로 입증되었다. 본 발명자들은 입증을 위해 유기 반도체를 사용하였고, CT 역학에서 HMMs의 영향을 입증하였으나, 그런 현상은 무기 반도체 물질에서 또한 발생할 수 있다. 본원의 확대는 CT 동역학 그라디언트(gradient) 또는 화학 반응에서 유도된 카이랄성(chirality)의 발생을 위한 경우에서 구조 증가 또는 조절 $\Delta\Phi$ 의 디자인뿐만 아니라 로드(rod) 기반 HMMs를 고려할 수 있다.

[0134]

CT 반응은 화학 명명뿐만 아니라 생물학, 포토닉스(photonic), 광전자공학(optoelectronic)을 포함하는 시스템에서 흔한 반응이다. 이와 관련하여, 상기 본원의 결과는 우리가 주목하여 왔던 기본적인 CT를 넘어 조종 화학 반응 역학(tailor chemical reaction dynamic)으로의 신규한 전략을 향한 길을 마련하였다. 본 발명자들은 광전지 적용의 경우에 따라 전하는 추출하는 것과 같은, 상기 CT 상태의 재조합 또는 자유 전하가 지연될 수 있는 것에서, 본래 광전자 디바이스의 디자인에서 상기 타입의 기재가 높은 잠재성을 나타낼 것으로 예상하였다.

[0136]

결국, 본 발명자들은 다중층 HMM 기재가 유기 반도체 CT 역학을 조절할 수 있음을 성공적으로 입증하였다. 상기 결과들의 대다수의 입증은, 메타물질의 상기 비-국소적 효과가 D-A 이합체 분자 및 P3HT:PCBM, 유기 태양 전지의 상기 모델 시스템을 나타내었다. 본 발명자들은 확대된 Marcus 이론 체계 내에서 상기 실험 결과들을 합리화 하였고, 이것은 쌍극자 이미지 상호작용으로 설명될 수 있었다. 상기 상호작용을 사용하여 상기 유전체 유전율 형식을 조절하는 것은 HMM 인터페이스 근처에서 CT 구동력을 조절하는 것을 허용하였다. 기본 메커니즘이 근본적으로 상이한 동안, 금속-유전체 쌍의 수의 변화는 비-국소적 촉발 유사체를 상이한 분극률의 용매에서 침지된 상기 분자의 국소적 효과로 제공하는 것으로 나타났다. 상이한 쌍의 수를 가진 HMM 구조체는 얇은 필름에서 $\Delta G/\lambda$ 스캔을 가능하게 하였고, CS 및 CR이 발생한 Marcus 다이어그램의 영역을 확인하는 것을 가능하게

하였다. 이것은 D-A 물질의 화학적 구조의 변화 없이 달성될 수 있었고, 혼합물 조직 및 형태의 영향 없이 달성될 수 있었다. 본원의 가장 큰 특징은, 이것은 다른 기재 구조체에서 전례없는 것이고, D-A 혼합체의 구조 및 전기적 특성의 이해를 수득하기 위한 추가적인 기회들을 열었다는 것이다. CS 및 CR 시간 상수 모두는 영향을 받았음이 나타났고, 상기 모델은 분자 및 기재 공학 모두가 다양한 상황을 제공할 수 있음을 제안하는 것을 본 발명자들이 개발하였다. 따라서, 본원은 CT 동역학의 추가적인 조절을 허용하는 인공 기재를 디자인하는 것의 신규한 기회들을 나타내는 것뿐만 아니라 포토닉스, 광전자 디바이스, 및 화학만큼 다양한 분야에서의 적용을 발견할 것이다.

[0138] 기술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

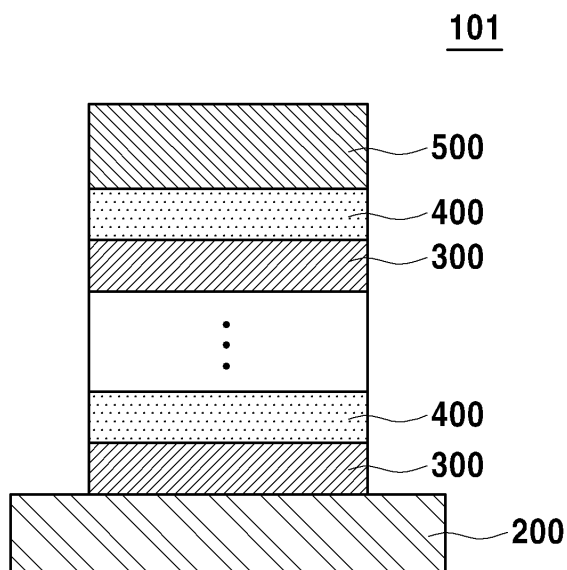
[0139] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

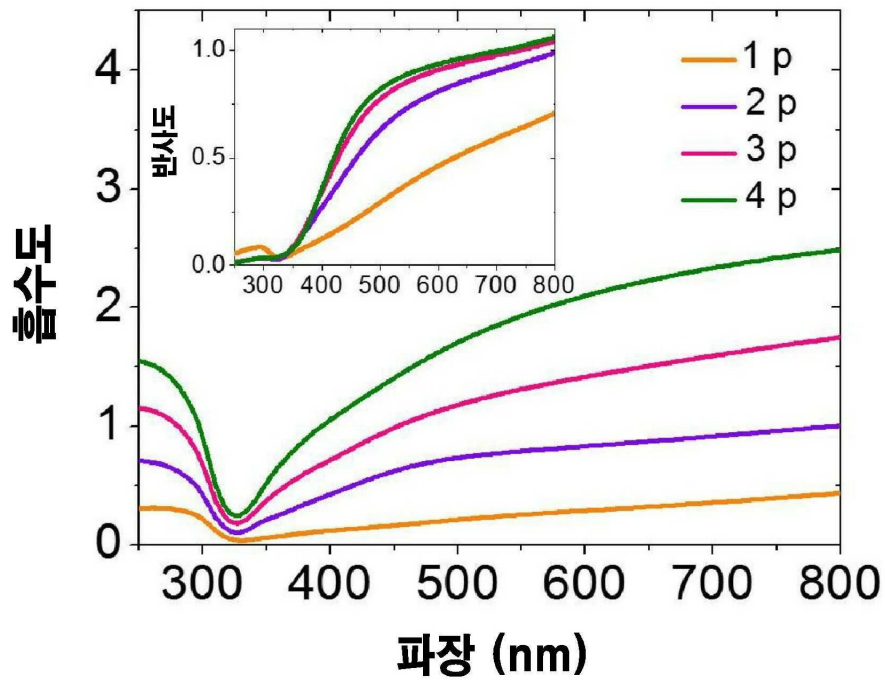
- [0141]
- 101: 복합 구조체
 - 200: 기판
 - 300: 금속 층
 - 400: 유전체 층
 - 500: 광활성 층

도면

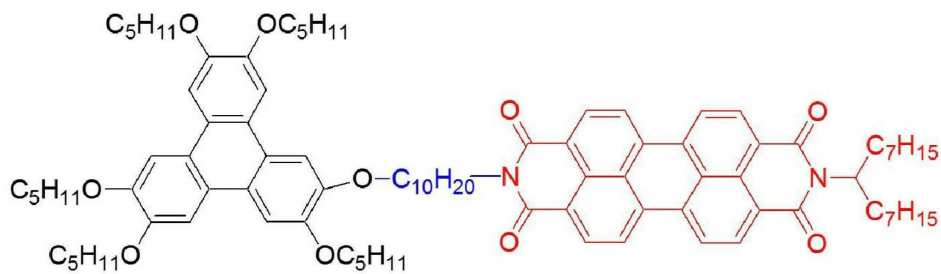
도면1



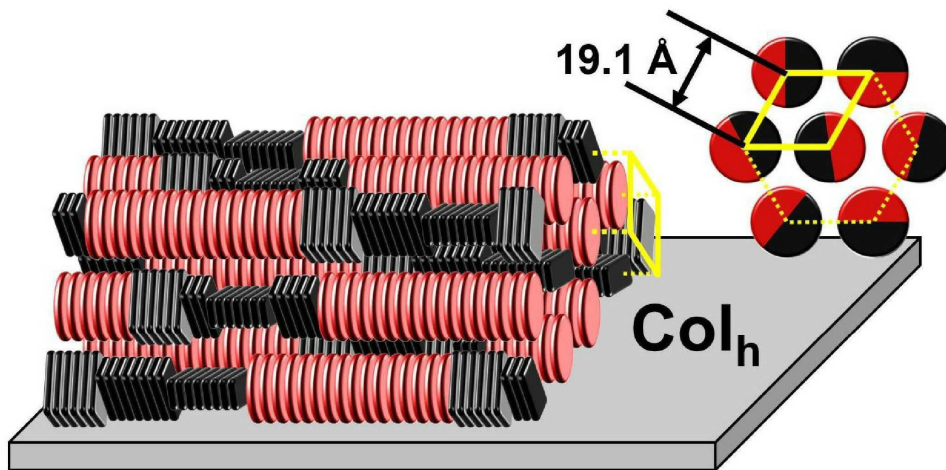
도면2



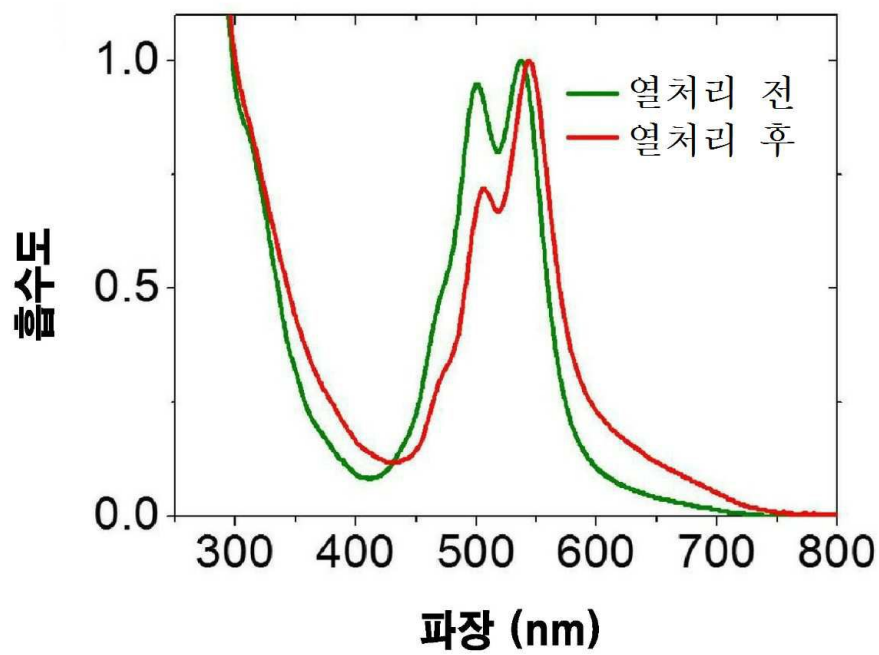
도면3a



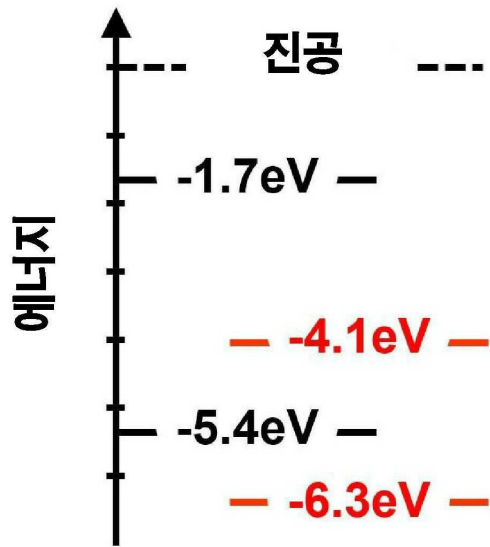
도면3b



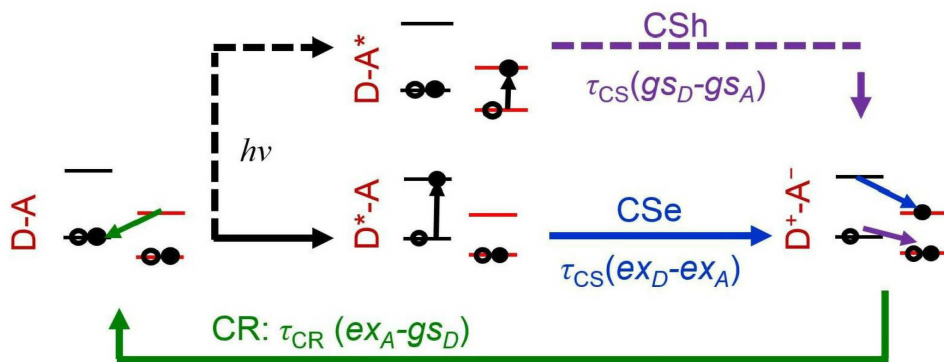
도면4



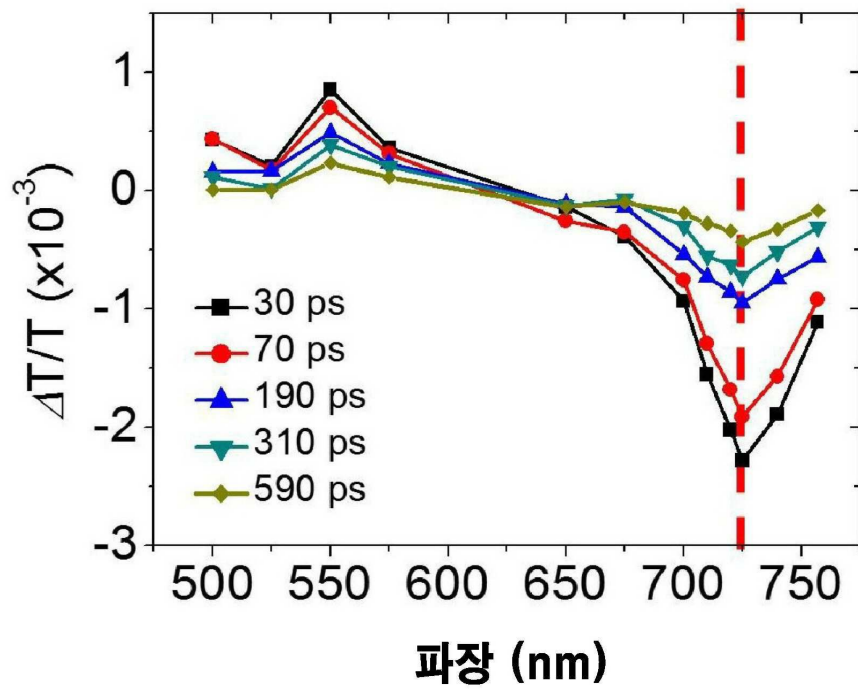
도면5



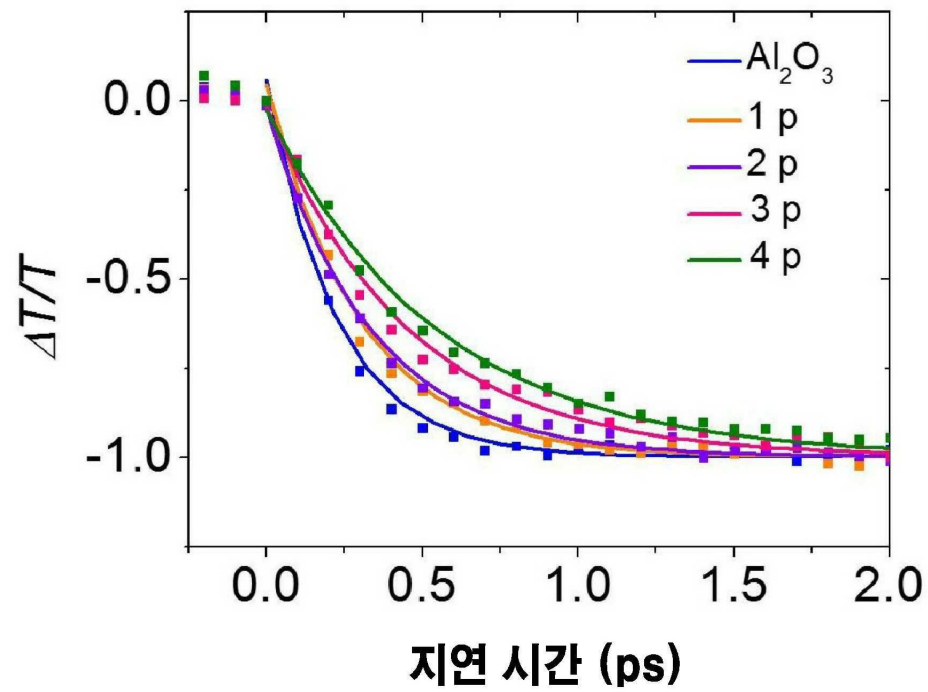
도면6



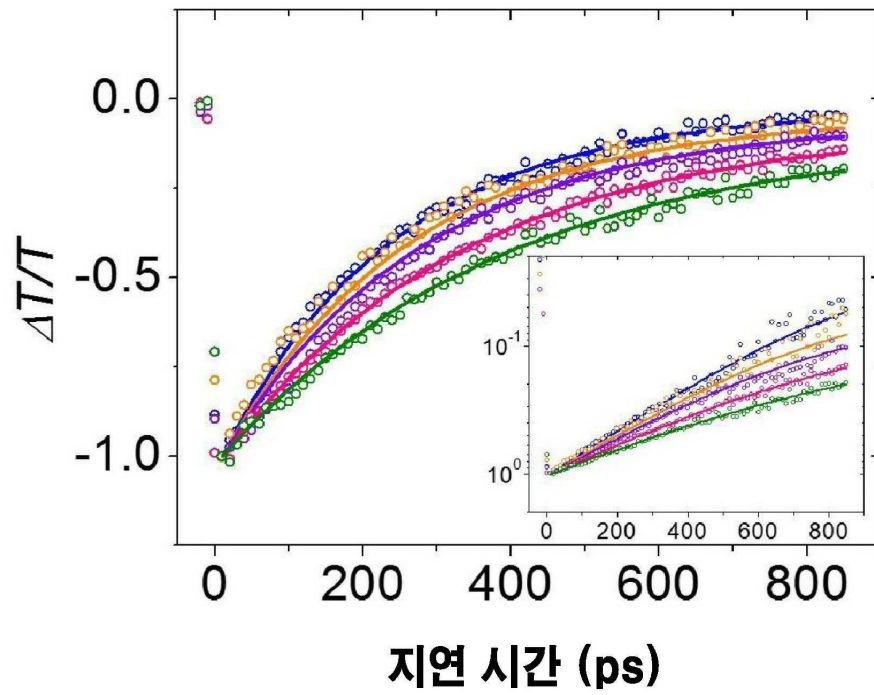
도면7a



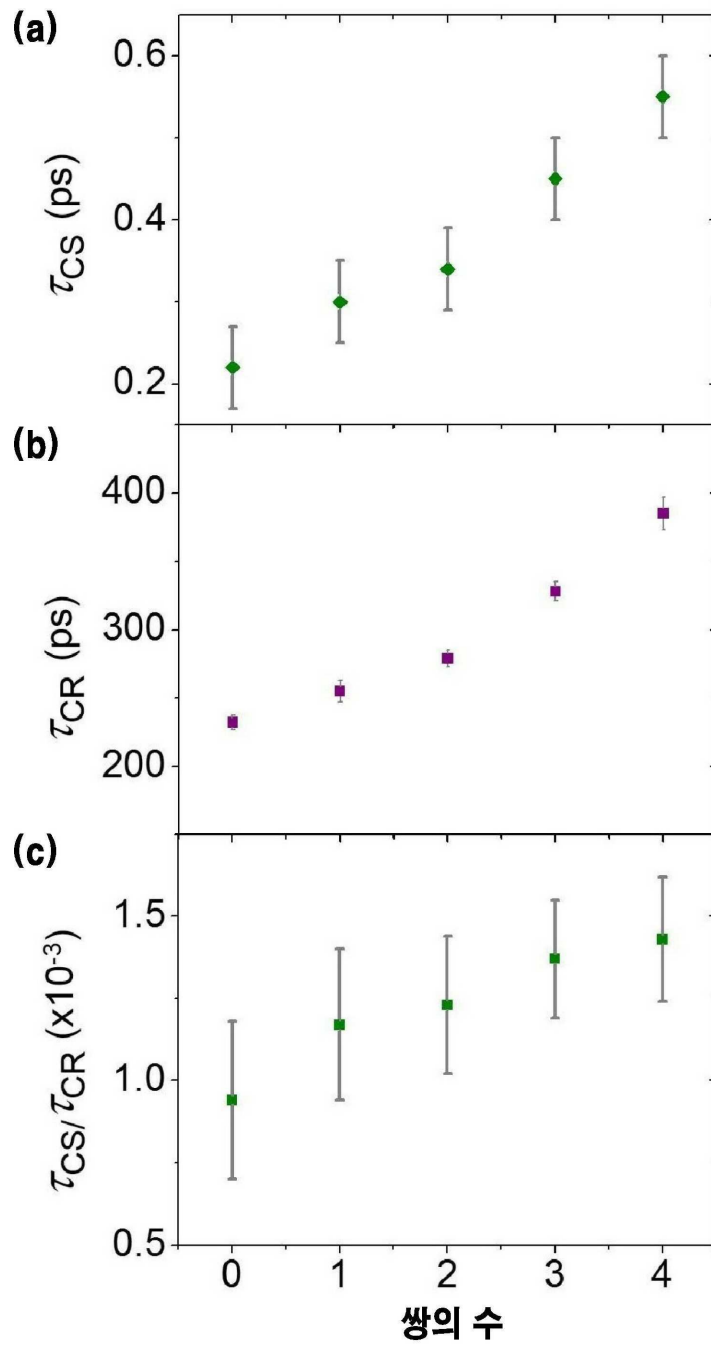
도면7b



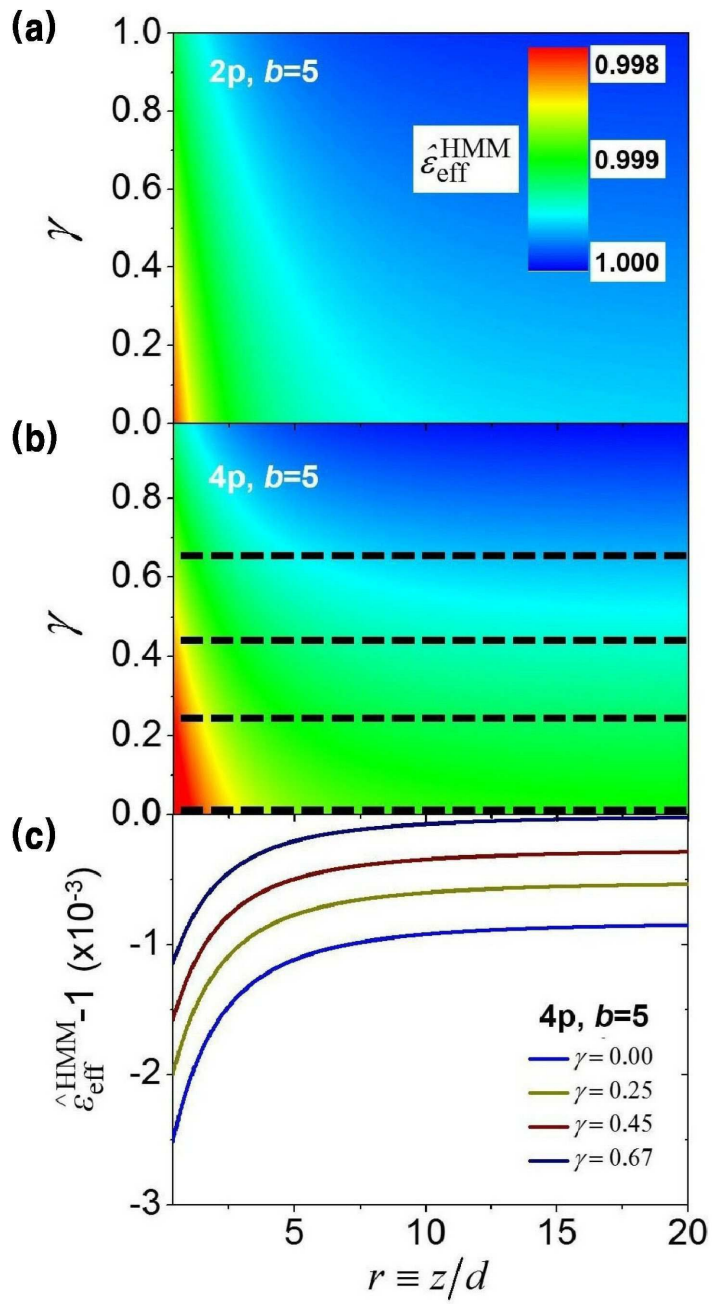
도면7c



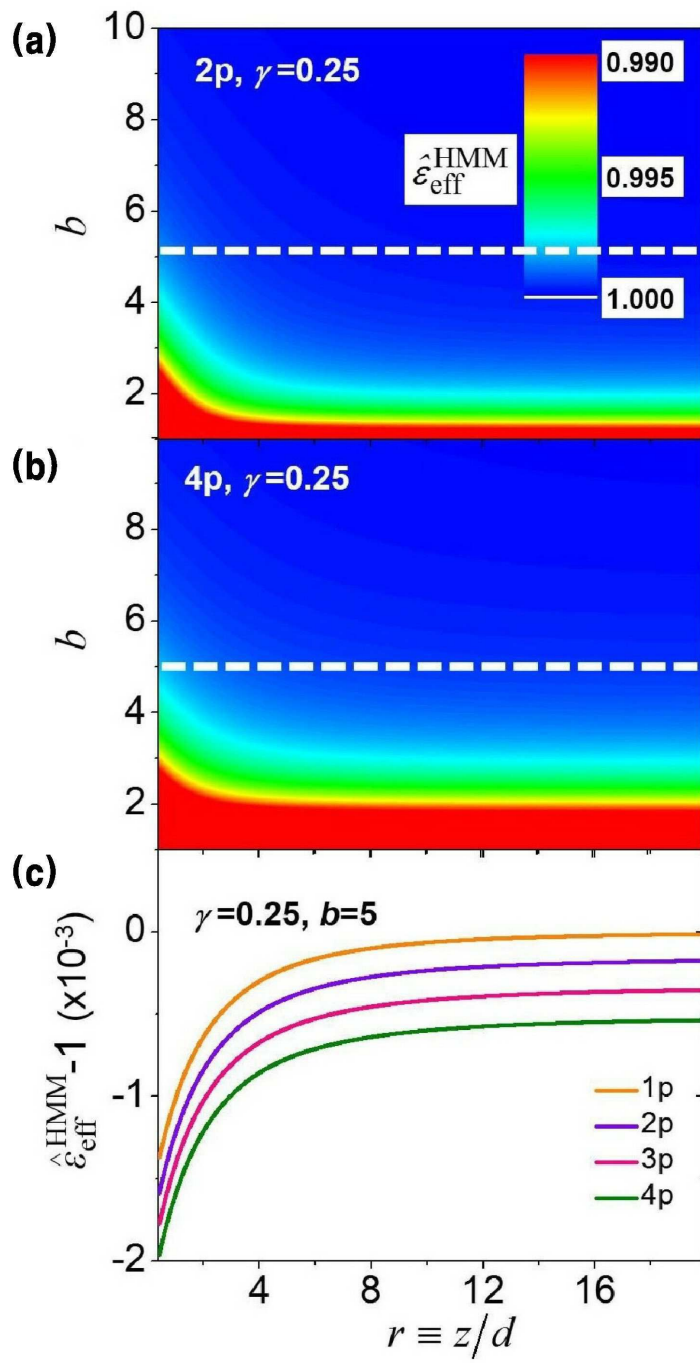
도면8



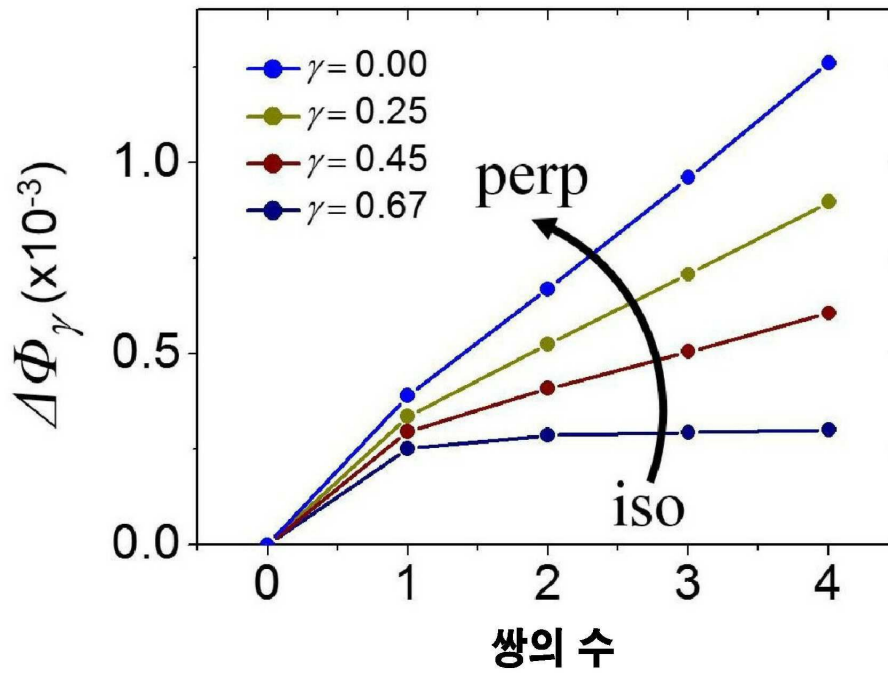
도면9



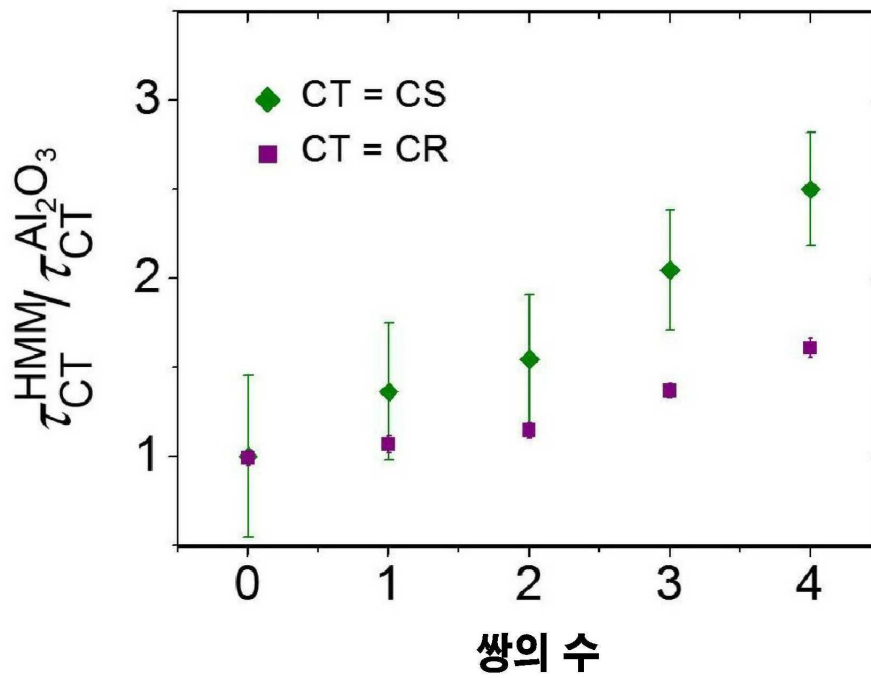
도면10



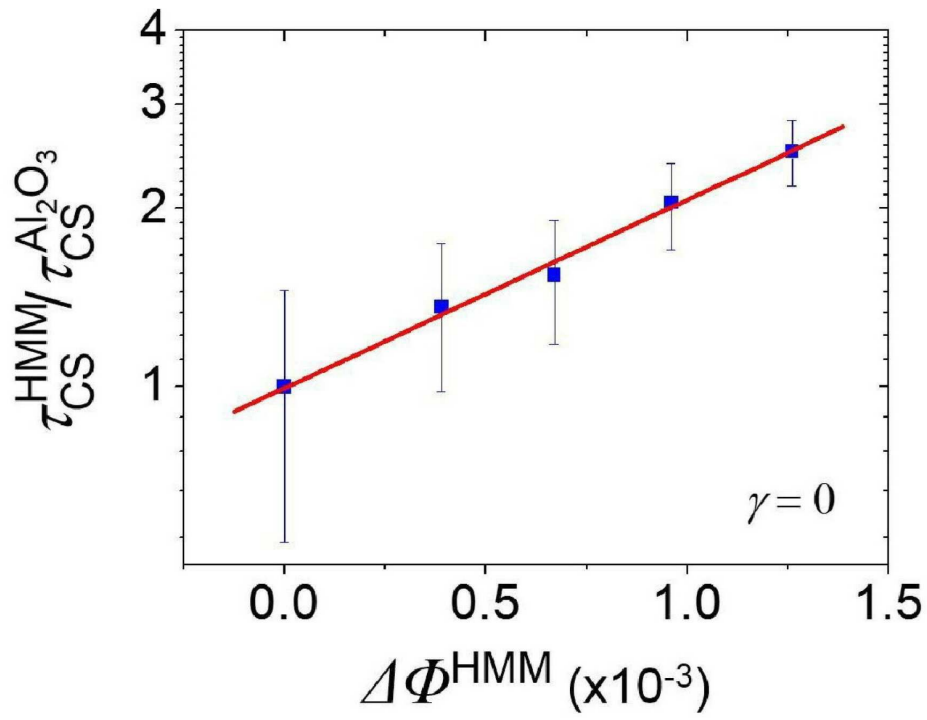
도면11a



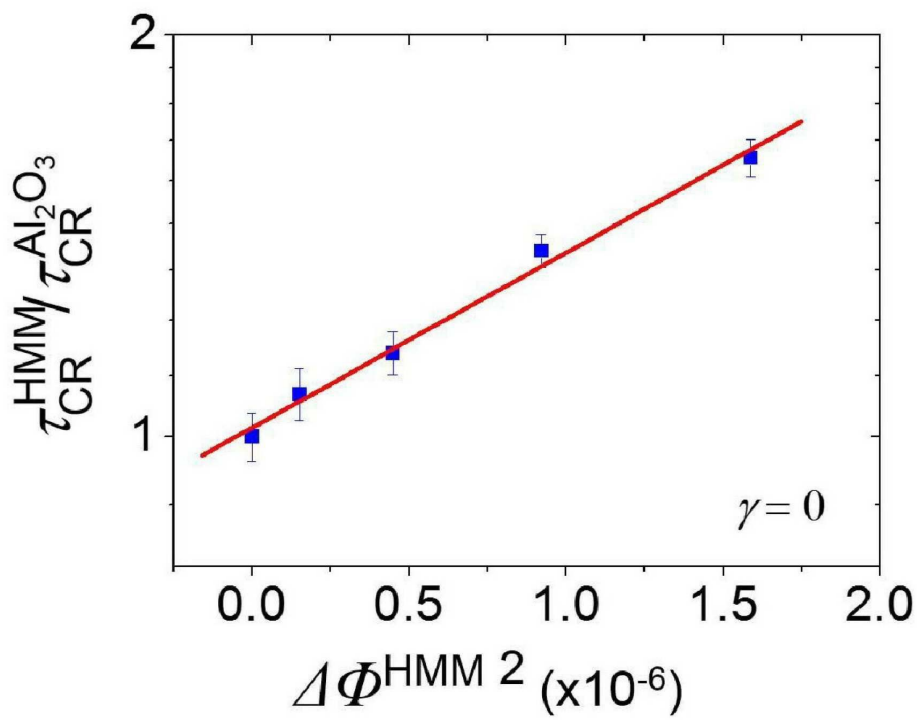
도면11b



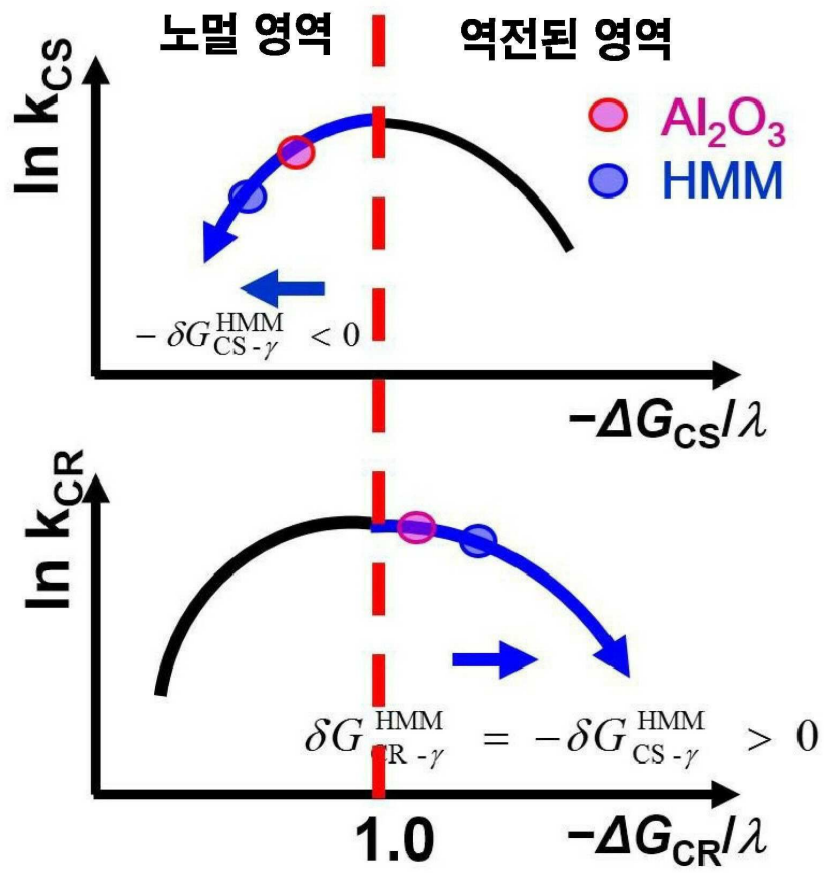
도면11c



도면11d



도면12a



도면12b

