



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0071191
(43) 공개일자 2013년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/48 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0138562
(22) 출원일자 2011년12월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김진영
울산 울주군 범서읍 구영리 구영2차푸르지오아파트 503동 703호
박수진
울산 울주군 범서읍 굴화리 문수마을 동문굿모닝힐 101동 1502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

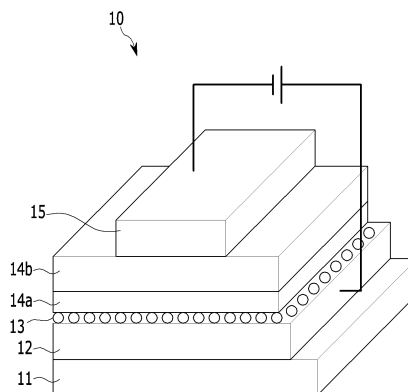
(54) 발명의 명칭 유기 광전자 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

제1전극, 상기 제1전극과 대향하도록 배치된 제2전극, 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 1층 이상의 활성층을 포함하며, 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 하나는 상기 활성층과 접하는 면 측에 균일한 간격으로 배치된 금속 나노 입자를 포함하여 표면 플라즈몬 공명을 나타내는 금속층을 포함하는 광전자 소자 및 이의 제조방법을 제공한다.

상기 유기 광전자 소자는 전극과 활성층 사이에 금속 나노 입자를 포함하는 금속층을 형성함으로써, 금속 나노 입자들이 가지는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 개선된 소자 효율을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조희숙

울산 울주군 범서읍 굴화리 문수마을 동문굿모닝힐
101동 1502호

염혜림

울산 울주군 언양읍 반연리 100번지

특허청구의 범위

청구항 1

제1전극,

상기 제1전극과 대향하도록 배치된 제2전극, 및

상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 1층 이상의 활성층을 포함하며,

상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 하나는 상기 활성층과 접하는 면 측에 균일한 간격으로 배치된 금속 나노 입자를 포함하여 표면 플라즈몬 공명을 나타내는 금속층을 포함하는 것인 유기 광전자 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 5 내지 100nm의 간격으로 균일하게 형성되는 유기 광전자 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 5 내지 30nm의 간격으로 균일하게 형성되는 유기 광전자 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 5 내지 100nm의 평균 입자 직경을 갖는 것인 유기 광전자 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 10 내지 30nm의 평균 입자 직경을 갖는 것인 유기 광전자 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 도트 또는 링의 구조를 갖는 것인 유기 광전자 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 외경과 내경의 비가 1.5 : 1 내지 3 : 1 인 링 구조를 갖는 것인 유기 광전자 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 금, 은, 구리, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 광전자 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기 광전자 소자는 유기 태양 전지 또는 유기 발광 소자인 것인 유기 광전자 소자.

청구항 10

금속 전구체와 블록공중합체를 혼합하여 금속층 형성용 조성물을 제조하는 단계;

상기 금속층 형성용 조성물을 제1전극 및 제2전극 중 적어도 하나의 표면에 도포한 후 금속 전구체를 환원시켜 금속 나노 입자를 형성함으로써 금속층을 제공하는 단계; 및

상기 제1전극, 1층 이상의 활성층 및 상기 제2전극을 순차적으로 적층하는 단계

를 포함하는 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 전구체는 금, 은, 구리, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 염화수소산, 염화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 금속 전구체는 사염화금산(HAuCl_4), 염화제2구리(CuCl_2), 질산은(AgNO_3), 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산은($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$), 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 금속 전구체는 0.1 내지 1 당량으로 사용되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 블록공중합체는 10 내지 1000KDa의 분자량을 갖는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 블록공중합체는 폴리스타이렌-폴리비닐피리딘 블록공중합체, 폴리스타이렌-폴리에틸렌옥사이드, 폴리이소프렌-폴리비닐피리딘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 블록공중합체는 0.3 내지 1 중량%의 농도로 사용되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 금속전구체에 대한 환원 공정은 금속전구체에 대한 플라즈마 처리 또는 300 내지 500℃에서의 열처리에 의해 실시되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 플라즈마 처리는 수소 플라즈마, 아르곤 플라즈마, 또는 산소 플라즈마를 사용하여 실시되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 열처리하는 수소, 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 실시되는 것인 유기 광전자 소자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 광전자 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 광전자 소자에 포함되는 유기 태양전지는 간단한 공정에 의해 제작이 가능하고 환경 친화적이며, 반영구적인 수명을 가지고 있기 때문에 미래 에너지 원으로서 각광받고 있다. 또 다른 유기 광전자 소자인 유기 발광 소자는 제작이 용이할 뿐만 아니라, 발광효율이 우수하여 친환경적인 조명기구의 광원으로 이용 가능하기 때문에 특히 주목의 대상이 되고 있다.

[0003] 이러한 차세대 유기 광전자 소자의 효율을 증대시키기 위하여 새로운 물질의 합성, 소자 제조 기술의 개발, 그리고 소자 구조의 개질 등 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 유기 태양전지에서 소자 효율을 증대시키기 위한 대표적인 방법은 소자 내 광활성 층의 태양광 흡수능력을 향상시키는 것이다. 태양광 흡수를 증가시키기 위해서는 광활성 층의 두께를 두껍게 하면 되는데, 이는 소자 내부의 저항 또한 증가 시키므로 소자 효율 증대에 한계가 있다.

[0005] 높은 효율의 유기 발광 소자를 위해서는 방사 가능한 전자-정공 쌍(radiative excitons)의 형성과 이러한 전자-정공 쌍의 붕괴(decay)에 의한 빛 발광이 중요한 요인이 된다. 그러나 전자-정공 쌍에 의해 형성된 빛 중, 약 50%는 외부로 발광하지 못하고 소자 내부에 갇히거나 재흡수에 의해 잃어버리는 문제점이 발생하게 된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 방법들이 현재 연구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 구현예는 표면 플라즈몬 공명현상을 이용하여 개선된 소자 효율을 나타내는 유기 광전자 소자를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 구현예는 상기 유기 광전자 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자는, 제1전극, 상기 제1전극과 대향하도록 배치된 제2전극, 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 1층 이상의 활성층을 포함하며, 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 하나는 상기 활성층과 접하는 면 측에 균일한 간격으로 배치된 금속 나노 입자를 포함하여 표면 플라즈몬 공명을 나타내는 금속층을 포함한다.

[0009] 상기 금속 나노 입자는 5 내지 100nm의 간격으로 균일하게 형성될 수 있으며, 바람직하게는 상기 금속 나노 입자는 5 내지 30nm의 간격으로 균일하게 형성될 수 있다.

[0010] 상기 금속 나노 입자는 5 내지 100nm의 평균 입자 직경을 갖는 것일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 30nm의 평균 입자 직경을 갖는 것일 수 있다.

[0011] 상기 금속 나노 입자는 도트 또는 링의 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0012] 상기 금속 나노 입자는 외경과 내경의 비가 1.5 : 1 내지 3 : 1 인 링 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0013] 상기 금속 나노 입자는 금, 은, 구리, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0014] 상기 유기 광전자 소자는 유기 태양 전지 또는 유기 발광 소자일 수 있다.

- [0015] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자의 제조방법은 금속 전구체와 블록공중합체를 혼합하여 금속층 형성용 조성물을 제조하는 단계; 상기 금속층 형성용 조성물을 제1전극 및 제2전극 중 적어도 하나의 표면에 도포한 후 금속 전구체를 환원시켜 금속 나노 입자를 형성함으로써 금속층을 제공하는 단계; 및 상기 제1전극, 1층 이상의 활성층 및 상기 제2전극을 순차적으로 적층하는 단계를 포함한다.
- [0016] 상기 금속 전구체는 금, 은, 구리, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 염화수소산, 염화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 금속 전구체는 사염화금산(hydrogen tetrachloroaurate, HAuCl_4), 염화제2구리(CuCl_2), 질산은(AgNO_3), 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산은($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$), 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0018] 상기 금속 전구체는 0.1 내지 1 당량으로 사용될 수 있다.
- [0019] 상기 블록공중합체는 10 내지 1000KDa의 수 평균 분자량(Mn)을 가질 수 있다.
- [0020] 상기 블록공중합체는 폴리스타이렌-폴리비닐피리딘 블록공중합체(PS-*b*-P2VP, PS-*b*-P4VP), 폴리스타이렌-폴리에틸렌옥사이드(PS-*b*-PEO), 폴리이소프렌-폴리비닐피리딘(PI-*b*-P2VP, PI-*b*-P4VP) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 블록공중합체는 0.3 내지 1 중량%의 농도로 사용될 수 있다.
- [0022] 상기 금속 전구체에 대한 환원 공정은 금속 전구체에 대한 플라즈마 처리 또는 300 내지 500℃에서의 열처리에 의해 실시될 수 있다.
- [0023] 상기 플라즈마 처리는 수소 플라즈마, 아르곤 플라즈마, 또는 산소 플라즈마를 사용하여 실시될 수 있다.
- [0024] 상기 열처리는 수소, 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 실시될 수 있다.
- [0025] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0026] 상기 유기 광전자 소자는, 전극과 활성층 사이에 금속 나노 입자를 포함하는 금속층을 형성함으로써 금속 나노 입자들이 가지는 표면 플라즈몬 공명 현상을 유도하여 개선된 소자 효율을 나타낼 수 있다.
- [0027] 또한 상기 유기 광전자 소자의 제조방법은, 금속층 형성시 금속 전구체를 이용하여 블록공중합체에 금속 나노 입자를 직접 로딩하는 동시에, 블록공중합체의 분자량 및 농도에 의해 형성되는 금속 나노 입자의 크기, 간격 및 구조를 조절함으로써 균일한 간격으로 균일한 크기를 갖는 금속 나노 입자를 금속층 내에 용이하게 형성시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 태양 전지를 도시한 사시도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자를 도시한 사시도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자의 제조 공정을 모식적으로 나타낸 공정도이다.
- 도 4a는 실시예 1에서 플라즈마 처리에 의한 블록공중합체 제거 전 ITO(Indium-tin oxide) 전극 위에 형성된 금속층 형성용 조성물의 도막을 관찰한 원자현미경(atomic force microscopy, AFM) 사진이고, 도 4b, 도 4c 및 도 4d는 각각 실시예 1 내지 3에 따른 유기 태양 전지 제조 공정 중, 블록공중합체의 제거 후 ITO 전극 위에 형성된 각각의 금속층에서의 금속 나노 입자를 관찰한 원자현미경 사진이다.
- 도 5a는 실시예 1 내지 3에서 제조된 유기 태양 전지의 금속층에서의 금속 나노 입자의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이며, 도 5b는 실시예 1 내지 3에서 제조된 유기 태양 전지의 금속층에서의 금속 나노 입자의 배열에 따른 광학적 성질을 3차원 유한차분시간 영역법(three dimensional finite-

difference time domain(FDTD) method)을 이용하여 이론적인 값으로 구한 시뮬레이션 스펙트럼이다. 또한 도 5c는 실시예 2에 따른 금 나노 입자의 정규 장 분포(normalized field distribution, $|E|$)를 관찰한 그래프이다($\lambda=567\text{nm}$).

도 6은 상기 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 유기 발광 소자에서 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌 비닐렌을 포함하는 광활성층에 대한 형광스펙트럼이다.

도 7a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 유기 태양 전지의 전류밀도-전압 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이고, 도 7b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 유기 태양 전지의 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)을 파장에 따라 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8a는 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 유기 발광 소자의 전류밀도-전압 그래프이고, 도 8b는 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 유기 발광 소자의 휘도-전압 그래프이고, 도 8c는 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 유기 발광 소자의 발광 효율-전류밀도 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0030] 본 발명은 유기 태양 전지 또는 유기 발광 소자 등을 포함하는 유기 광전자 소자에 있어서 블록공중합체를 이용하여 균일한 간격으로 균일한 입자크기를 갖는 금속 나노 입자를 포함하는 금속층을 도입함으로써, 금속 나노 입자들이 가지는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 소자 효율을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자는, 제1전극, 상기 제1전극과 대향하도록 배치된 제2전극, 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 1층 이상의 활성층을 포함하며, 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 하나는 상기 활성층과 접하는 면 측에 균일한 간격으로 배치된 금속 나노 입자를 포함하여 표면 플라즈몬 공명을 나타내는 금속층을 포함한다.
- [0032] 상기 금속층 내의 금속 나노 입자는 입자 내부의 자유전자와 빛 또는 전자기파와의 상호작용으로 인해 입사하는 빛보다 증강된 크기를 갖는 표면 플라즈몬 공명 현상을 발생시킨다. 따라서 상기 금속 나노 입자로는 자유 전자를 가지는 순수한 금속 또는 합금을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금, 은, 구리, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 소자 효율의 증진 효과 면에서 금, 구리 또는 금-구리 합금을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 금속 나노 입자는 금속 전구체를 이용하여 블록공중합체에 금속 나노 입자가 직접 로딩되도록 한 후 블록공중합체를 제거하는 동시에 금속 전구체를 환원시킴으로써 형성된다. 따라서 사용되는 블록공중합체의 분자량 및 농도를 조절함으로써 금속층내 형성되는 금속 나노 입자의 간격, 크기 및 구조를 조절할 수 있다.
- [0034] 소자 효율의 증진 효과를 고려할 때, 상기 금속 나노 입자는 5 내지 100nm, 바람직하게는 5 내지 30nm의 균일한 간격으로 형성되는 것이 좋다. 금속 나노 입자의 간격이 5nm 미만이면 투과도가 저하될 우려가 있고, 100nm를 초과하면 표면 플라즈몬 공명 효과를 기대하기 어렵다.
- [0035] 또한 상기 금속 나노 입자는 5 내지 100nm, 바람직하게는 10 내지 30nm의 평균 입자 직경을 갖는 것이 좋다. 금속 나노 입자의 평균입자직경이 5nm 미만이면 블루 시프트(blue shift) 현상에 의해 원하는 파장영역에서 플라즈몬 효과를 기대하기 어려울 수 있는 우려가 있고, 100nm를 초과하면 투과도에 영향을 줄 우려가 있다.
- [0036] 또한 상기 금속 나노 입자는 도트 또는 링 구조를 가질 수 있으며, 이중에서도 소자 효율 증진 효과 면에서 링 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0037] 구체적으로 금속 나노 입자가 링 구조를 가질 경우, 링의 외경과 내경의 비가 1.5 : 1 내지 3 : 1 인 것이 바람직하며, 1.5 : 1 내지 2 : 1 인 것이 보다 바람직하다. 외경과 내경의 비가 1.5 : 1 미만인 경우 링 구조의 표면 플라즈몬 효과를 기대하기 어려움의 우려가 있고, 3 : 1 이상인 경우 역시 링 구조에 의한 플라즈몬 효과를 기대하기 어려움의 우려가 있다.
- [0038] 상기와 같은 금속 나노 입자를 포함하는 금속층은 유기 광전자 소자의 제1전극, 제2전극, 또는 두 전극 모두에 형성될 수 있으며, 바람직하게는 양극으로 작용하는 전극 표면에 형성되는 것이 소자의 제작공정 시 유기물에 영향을 덜 줄 수 있어 좋다.

- [0039] 상기 제1전극, 제2전극 및 활성층은 통상 유기 광전자 소자에서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다.
- [0040] 본 발명에 따른 유기 광전자 소자는 유기 태양 전지와 유기 발광 소자를 포함한다.
- [0041] 본 발명에 따른 유기 광전자 소자가 유기 태양 전지인 경우, 상기 유기 태양 전지는 제 1 전극, 활성층 및 제 2 전극이 순차적으로 적층된 형태를 포함하는 박막형 구조를 가지며, 상기 제1전극과 활성층 사이, 제2전극과 활성층 사이 또는 둘 모두에 금속 나노 입자를 포함하는 금속층을 포함한다.
- [0042] 상기 제1전극 및 제2전극은 그 기능에 따라 양극 및 음극으로 구분되며, 양극의 경우 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide :ITO)의 투명전극을, 음극의 경우 낮은 일함수를 갖는 알루미늄(Al) 등의 금속전극을 사용할 수 있다. 이때 상기 알루미늄(Al)을 대신해 은(Ag), 구리(Cu) 등 일함수가 낮은 금속을 사용할 수도 있다. 상기 활성층은 1층 이상의 광활성층을 포함하며, 상기 광활성층은 정공수용체(hole acceptor)와 전자수용체(electron acceptor)가 혼재되어 있는 벌크 이중 접합 구조를 갖는 단층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 정공수용체와 전자수용체를 각각 별도의 층으로 하여 포함하는 다층 구조일 수도 있다. 상기 광활성층은 공액 고분자(conjugated polymer)와 전자받개 역할을 하는 플러렌 유도체를 포함할 수 있다. 상기 공액 고분자는 폴리티오펜(polythiophene), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리플루오렌(polyfluorene), 폴리실롤(polysilole), 폴리페닐렌(polyphenylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 구체적으로는 폴리헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene: P3HT), PCPDTBT(poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]), PCDTBT(poly[N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFDTBT(poly(2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))), MEH-PPV(poly-[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 또한 상기 플러렌 유도체로는 PCBM([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester) 등을 사용할 수 있다. 또한 상기 활성층은 버퍼층을 더 포함할 수도 있으며, 상기 버퍼층은 폴리(3,4-에틸렌디옥실렌티오펜:폴리스타이렌 술폰산(poly(3,4-ethylenedioxylenethiophene):polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS)) 또는 MoO₃를 포함할 수 있다. 상기 금속층은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 양극과 활성층 사이에 금속층이 형성된 유기 태양 전지를 도시한 사시도이다. 그러나 상기 도 1은 본 발명을 구현하기 위한 일 예일 뿐, 본 발명에 따른 유기 태양 전지가 도 1에 한정되지는 않는다. 도 1을 참조하여 보다 상세히 설명하면, 본 발명에 따른 유기 태양 전지(10)는 기판(11); 제1전극(양극, 12); 금속층(13); 버퍼층(14a)과 광활성층(14b)을 포함하는 활성층; 및 제2전극(음극, 15)이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.
- [0044] 또한 본 발명에 따른 유기 광전자 소자가 유기 발광 소자인 경우, 상기 유기 발광 소자는 제1전극, 활성층 및 제2전극이 순차적으로 적층된 형태를 포함하는 구조를 가지며, 상기 제1전극과 활성층 사이, 제2전극과 활성층 사이 또는 둘 모두에 금속 나노 입자를 포함하는 금속층을 포함한다. 상기 제1전극 및 제2전극은 그 기능에 따라 양극 및 음극으로 구분되며, 양극의 경우 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide, ITO)의 투명전극을, 음극의 경우 낮은 일함수를 갖는 알루미늄(Al) 등의 금속전극을 사용할 수 있다. 이때 상기 알루미늄(Al)을 대신해 은(Ag), 구리(Cu) 등 일함수가 낮은 금속을 사용할 수도 있다. 또한 전자의 주입을 보다 용이하게 하기 위해 알루미늄(Al) 전극의 형성에 앞서 바륨(Ba)층을 더 형성할 수 있으며, 상기 일함수(work function)가 낮은 바륨을 대신하여 Cs₂CO₃, TiO_x(1.5≤x≤3), ZnO 등을 사용할 수도 있다. 상기 활성층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층에서 선택되는 2 이상의 유기활성층을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수도 있다. 상기 유기활성층은 전자주개 역할을 하는 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌 비닐렌(poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene, MEH-PPV)과 같은 광활성 고분자를 포함할 수 있다. 또한 상기 활성층은 버퍼층을 더 포함할 수도 있으며, 상기 버퍼층은 폴리(3,4-에틸렌디옥실렌티오펜:폴리스타이렌 술폰산(poly(3,4-ethylenedioxylenethiophene):polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS)) 또는 MoO₃를 포함할 수 있다. 상기 금속층은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [0045] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 양극과 활성층 사이에 금속층이 형성된 유기 발광 소자를 도시한 사시도이다. 그러나 상기 도 2는 본 발명을 구현하기 위한 일 예일 뿐, 본 발명에 따른 유기 발광 소자가 도 2에 한정되지는 않는다. 도 2를 참조하여 보다 상세히 설명하면, 본 발명에 따른 유기 발광 소자(20)는 기판(21); 제1전극

(양극, 22); 금속층(23); 버퍼층(24a) 및 유기활성층(24b)을 포함하는 활성층; 및 음극(25)이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.

- [0046] 상기와 같은 구조를 갖는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자는, 금속 전구체와 블록공중합체를 혼합하여 금속층 형성용 조성물을 제조하는 단계; 상기 금속층 형성용 조성물을 제1전극 및 제2전극 중 적어도 하나의 표면에 도포한 후 금속 전구체를 환원시켜 금속 나노 입자를 형성함으로써 금속층을 제공하는 단계; 및 상기 제1전극, 1층 이상의 활성층 및 상기 제2전극을 순차적으로 적층하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자의 제조 공정을 모식적으로 나타낸 공정도이다. 도 3을 참조하여 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0048] 먼저, 금속 전구체와 블록공중합체를 혼합하여 금속층 형성용 조성물을 제조한다(단계 1).
- [0049] 구체적으로는 상기 금속층 형성용 조성물은 금속 전구체와 블록공중합체를 용매 중에 용해시켜 제조될 수 있다.
- [0050] 상기 금속 전구체로는 금, 은, 구리, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 염화수소산, 염화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는 사염화금산(hydrogen tetrachloroaurate, HAuCl_4), 염화제2구리(CuCl_2), 질산은(AgNO_3), 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산은($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$), 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0051] 또한 상기 금속 전구체는 최종 금속층내에 포함되는 금속 나노 입자의 함량을 고려하여 0.1 내지 1당량으로, 바람직하게는 0.3 내지 0.8당량으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 범위에서 금속 전구체를 사용하면 최종 형성되는 금속 나노 입자의 양을 충분히 얻을 수 있고또한 균일한 금속 나노 입자를 얻을 수 있다.
- [0052] 상기 블록공중합체로는 폴리스타이렌-폴리비닐피리딘 블록공중합체(polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine: PS-*b*-P2VP), polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine: PS-*b*-P4VP) 등), 폴리스타이렌-폴리에틸렌옥사이드(polystyrene-*block*-poly(ethyleneoxide: PS-*b*-PEO), 폴리이소프렌-폴리비닐피리딘(polyisoprene-*block*-poly(2-vinylpyridine: PI-*b*-P2VP), polyisoprene-*block*-poly(4-vinylpyridine: PI-*b*-P4VP)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 블록공중합체는 그 분자량 및 사용량에 따라 최종 제조되는 금속 나노 입자의 구조, 크기 및 간격 등을 조절할 수 있다. 따라서 상기 블록공중합체로는 10 내지 100KDa의 수평균분자량(Mn)을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 범위의 수평균 분자량을 가지는 블록공중합체는 다양한 형태의, 예를 들어 링 구조의 금속 나노 입자를 제조하기에 용이하고 또한 균일한 고분자 주형을 제공할 수 있다.
- [0054] 또한 상기 블록공중합체는 0.3 내지 1중량%의 농도로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 블록공중합체의 사용량이 상기 범위에 있으면 충분한 표면 플라즈몬 효과를 얻을 수 있으며, 동시에 활성층의 투명도를 충분히 확보할 수 있다.
- [0055] 구체적으로는 최종 제조되는 금속층에서의 금속 나노 입자가 5 내지 100nm의 균일한 입자간격으로 형성되는 동시에 도트 구조를 갖도록 할 경우, 10 내지 100KDa의 수평균분자량을 갖는 블록공중합체를 0.3 내지 1중량%의 농도로 사용하는 것이 바람직하고, 또한 상기와 같은 입자간격과 함께 금속 나노 입자가 링 구조를 갖도록 할 경우 20 내지 800KDa의 수평균분자량을 갖는 블록공중합체를 0.3 내지 0.8중량%의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0056] 또한 금속 나노 입자가 링 구조를 갖도록 할 경우 상기 금속층 형성용 조성물 중에 2-메틸벤질알코올(2-methylbenzylalcohol), 벤질알코올(benzylalcohol), 4-하이드록시벤젠-아조-2-벤조산(4-hydroxybenzene- azo-2-benzoic acid)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 0.1 내지 0.8중량% 함량으로 더 사용할 수 있다. 상기 용매로는 톨루엔, 자일렌(o-xylene, m-xylene, p-xylene), 트리플루오로톨루엔, 테트라하이드로퓨란 등 블록공중합체에 대한 선택적 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0057] 예를 들어 폴리스타이렌-폴리비닐피리딘의 블록공중합체를 용매 중에 용해시키면 폴리비닐피리딘 코어를 형성하고, 그 주위를 폴리스타이렌이 둘러싼 구형의 미셀(micelle)들이 형성된다. 이들 구형의 미셀들은 이후 전극 위에 도포된 후 준육방결정형(semi-hexagonal structure)으로 충전된 미셀 막을 형성하며, 이들 미셀들을 주형(template)으로 하여 금속 나노입자들이 배열되게 된다.

- [0058] 다음으로, 상기 금속층 형성용 조성물을 제1전극 및 제2전극 중 적어도 하나의 표면에 도포한 후 금속전구체를 환원시켜 금속층을 형성한다(단계 2).
- [0059] 또한, ITO 투명 전극에 금속층을 형성하는 경우 ITO 투명전극에 대해 전처리를 실시할 수 있다. 구체적으로는 ITO를 물, 아세톤, 이소프로판올 등으로 초음파 세척하거나, 자외선(UV) 처리를 할 수 있다.
- [0060] 상기 금속층 형성용 조성물을 도포하는 방법은 통상의 방법에 따라 실시할 수 있으며, 구체적으로는 스펀코팅법 등으로 실시할 수 있다.
- [0061] 스펀코팅시 금속층 형성용 조성물을 1000 내지 5000 rpm의 속도로 30 내지 60초간 실시하는 것이 바람직하다.
- [0062] 이어서 도포된 금속층 형성용 조성물 중에 포함된 블록공중합체를 제거한다. 상기 블록공중합체는 플라즈마 처리 또는 300 내지 500℃에서 열처리하여 제거될 수 있다. 이 공정중에 금속 전구체의 금속 이온은 금속 나노 입자로 환원된다. 이때, 상기 플라즈마 처리는 수소 플라즈마, 아르곤 플라즈마, 또는 산소 플라즈마 처리함으로써 실시될 수 있으며, 상기 열처리는 금속층내 형성되는 금속 나노 입자들의 산화를 방지하기 위하여 불활성 분위기, 예를 들어 수소, 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0063] 이어 상기에서 제조된 제1전극, 1층 이상의 활성층 상기 제2전극을 순차적으로 적층하여 유기 광전자 소자를 제조한다(단계 3).
- [0064] 상기 제1전극, 1층 이상의 활성층 및 제2전극은 앞서 설명한 바와 같으며, 그 제조방법은 통상의 방법에 따라 실시할 수 있다. 이에 본 명세서에서는 상세한 설명을 생략한다.
- [0065] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자의 제조방법은 금속층 형성시 금속 나노 입자의 도입을 위해 금속 전구체를 이용하여 블록공중합체에 직접 로딩하는 동시에 사용된 블록공중합체의 분자량 및 농도에 의해 형성되는 금속 나노 입자의 크기, 간격 및 구조를 조절함으로써, 종래 캐스팅 방법에 의한 금속 나노 입자 형성 방법에 비해 균일한 간격으로 균일한 크기를 갖는 금속 나노 입자를 금속층 내에 용이하게 형성시킬 수 있다.
- [0066] 상기와 같은 방법으로 제조된 유기 광전자 소자는, 전극과 활성층 사이에 금속 나노 입자를 포함하는 금속층을 포함함으로써 금속 나노 입자 내의 자유전자가 빛과의 공명을 통해 발생하는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 개선된 소자 효율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 금속층을 포함하는 유기 태양 전지에서는 표면 플라즈몬 현상에 의해 광활성층의 흡수가 증가하게 되고, 유기 발광 소자에서는 플라즈몬 공명 영향으로 전자-정공 쌍의 재결합 속도가 가속화되어 결과적으로 높은 효율을 얻을 수 있다.
- [0067] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0068] **[제조예]**
- [0069] **제조예 1: 블럭공중합체를 이용한 금속층 형성용 조성물의 제조**
- [0070] 265KDa의 분자량을 가지는 폴리스타이렌-폴리비닐피리딘 블럭공중합체(PS-*b*-P2V, $M_n^{PS}=133\text{kg/mol}$, $M_n^{P2VP}=132\text{kg/mol}$, $M_w/M_n=1.05$)를 톨루엔(toluene)과 테트라하이드로퓨란(THF)의 혼합액 중에 0.4중량%의 농도로 용해시켜 제조한 용액에, 0.8당량의 사염화금산(HAuCl_4)를 첨가한 후 12시간 동안 교반하여 금속층 형성용 조성물을 제조하였다.
- [0071] **제조예 2: 블럭공중합체를 이용한 금속층 형성용 조성물의 제조**
- [0072] 사염화금산(HAuCl_4) 대신에 염화제2구리(CuCl_2)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 금속층 형성용 조성물을 제조하였다.
- [0073] **제조예 3: 블럭공중합체를 이용한 금-구리 합금의 나노 입자의 제조**

[0074] 265KDa의 분자량을 가지는 폴리스타이렌-폴리비닐피리딘 블록공중합체(PS-*b*-P2VP)를 톨루엔(toluene)과 테트라하이드로푸란(THF)의 혼합용액에 0.4중량%의 농도로 용해시켜 제조한 용액에 0.4당량의 사염화금산(HAuCl₄)를 첨가하여 12시간동안 교반한 후, 다시 0.4당량의 염화제2구리(CuCl₂)를 첨가하여 12시간 이상 교반하여 금속층 형성용 조성물을 제조하였다.

[0075] **제조예 4: 블록공중합체를 이용한 은 나노 입자의 제조**

[0076] 사염화금산(HAuCl₄) 대신에 질산은(AgNO₃)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 금속층 형성용 조성물을 제조하였다.

[0077] **실시예 1 내지 4: 유기 태양 전지의 제조**

[0078] ITO(indium tin oxide)를 세척한 후 물, 아세톤 및 이소프로판올의 순서로 초음파 세척하고, 세척한 ITO기판을 약 10분 동안 자외선(UV) 처리하여 기판을 준비하였다. 준비된 기판에 대해 상기 제조예 1내지 4에서 제조된 금속층 형성용 조성물을 각각 4000rpm, 40초간 스핀코팅하고, 수소 플라즈마 처리하여 금속층 형성용 조성물 중에 포함된 블록공중합체를 제거하여 금속층을 형성하였다.

[0079] 형성된 금속층 위에 폴리(3,4-에틸렌디옥실티오펜:폴리스타이렌 술폰산(poly(3,4-ethylenedioxylenethiophene):polystyrene sulfonic acid, PEDOT:PSS)을 4000rpm, 40초간 스핀코팅한 후 140℃에서 10분간 건조하여 버퍼층을 형성하였다. 질소 분위기인 글로브 박스 안에서 상기 버퍼층 상에 2중량%의 폴리헥실싸이오펜과 플러렌 유도체 혼합 용액(poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) bulk heterojunction system)을 700rpm, 60초간의 스핀코팅하여 광활성층을 형성하였다. 형성된 광활성층 위에 열증착(thermal evaporation)법을 이용하여 알루미늄(Al)을 100nm의 두께로 증착하여 알루미늄(Al) 전극을 형성함으로써 도 1에 도시된 바와 같이 ITO전극/금속층/버퍼층/광활성층/Al전극의 구조를 갖는 유기 태양 전지를 제조하였다.

[0080] **실시예 5 내지 8: 유기 발광 소자의 제조**

[0081] ITO를 세제로 세척한 후 물, 아세톤 및 이소프로판올의 순서로 초음파 세척하고, 세척한 ITO기판을 약 10분 동안 자외선(UV) 처리하여 기판을 준비하였다. 준비된 기판에 대해 상기 제조예 1내지 4에서 제조된 금속층 형성용 조성물을 각각 4000rpm, 40초간 스핀코팅하고, 질소 플라즈마 처리하여 금속층 형성용 조성물 중에 포함된 블록공중합체를 제거하여 금속층을 형성하였다.

[0082] 형성된 금속층 위에 피닷:피에스에스(PEDOT:PSS)를 4000rpm, 40초간 스핀코팅한 후 140℃에서 10분간 건조하여 버퍼층을 형성하였다. 질소 분위기인 글로브 박스 안에서 상기 버퍼층 상에, 파라자일렌에 0.6중량%로 녹인 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌 비닐렌(poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene: MEH-PPV)을 1500rpm, 60초간의 스핀코팅하여 유기활성층을 형성하였다. 형성된 유기활성층 위에 열증착(thermal evaporation)법을 이용하여 5nm의 두께로 바륨(Ba)을 증착하고, 이어서 95nm두께로 알루미늄(Al)을 증착하여 전극을 형성함으로써 도 2에 도시된 바와 같이 ITO전극/금속층/버퍼층/활성층/BA/Al전극의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0083]

[0084] **비교예 1**

[0085] ITO 전극 위에 금속층을 형성하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 유기 태양 전지를 제조하였다.

[0086] **비교예 2**

[0087] ITO 전극 위에 금속층을 형성하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 5에서와 동일한 방법으로 실시하여 유기

발광 소자를 제조하였다.

[0088] 시험예 1: 유기 광전자 소자에 형성된 금속층 관찰

[0089] 상기 실시예 1 내지 3에 따라 유기 태양 전지 제조 공정 중 ITO 전극에 형성된 금속층을 원자현미경(atomic force microscopy: AFM)으로 관찰하였다. 그 결과를 도 4a 내지 도 4d에 각각 나타내었다.

[0090] 도 4a는 실시예 1에서 플라즈마 처리에 의한 블록공중합체 제거 전 ITO(Indium-tin oxide) 전극 위에 형성된 금속층 형성용 조성물의 도막을 관찰한 원자 현미경 사진이고, 도 4b, 4c 및 4d는 각각 실시예 1 내지 3에 따른 유기 태양 전지 제조 공정 중, 블록공중합체의 제거 후 ITO 전극 위에 형성된 각각의 금속층에서의 금속 나노 입자를 관찰한 원자현미경 사진이다.

[0091] 도 4a에서 볼 수 있듯이, 금속층 형성용 조성물의 도막 중에 금 전구체를 포함하는 PS-*b*-P2VP 블록공중합체의 미셀들을 관찰할 수 있다.

[0092] 또한 도 4b 내지 도 4d에서 볼 수 있듯이, 상기 금속층 형성용 조성물의 도막에 대한 플라즈마 처리 후 265K의 수평균분자량을 갖는 블록공중합체를 이용하여 형성된 실시예 1 내지 3의 금속층에서 각각의 금속 나노 입자들이 약 25nm의 지름과 100nm의 간격으로 아주 균일한 분포로 형성되었다.

[0093] 시험예 2: 유기 광전자 소자의 표면 플라즈몬 공명 현상 관찰

[0094] 자외선-가시광선 흡수 분광법(UV-Vis absorption spectroscopy) 및 3차원 유한차분시간 영역법(three dimensional finite-difference time domain(FDTD) method)을 이용하여 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 유기 태양 전지에 대한 표면 플라즈몬 공명 현상을 관찰하였다. 그 결과를 도 5a 내지 도 5c에 나타내었다.

[0095] 도 5a는 실시예 1 내지 3에서 제조된 유기 태양 전지의 금속층에서의 금속 나노 입자의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이며, 도 5b는 실시예 1 내지 3에서 제조된 유기 태양 전지의 금속층에서의 금속 나노 입자의 배열에 따른 광학적 성질을 FDTD법을 이용하여 이론적인 값으로 구한 파장-정규화 소광(normalized extinction) 시뮬레이션 스펙트럼이다.

[0096] 도 5a에서 볼 수 있듯이, 실시예 1의 유기 태양 전지의 금속층내 포함된 금 나노 입자에 대한 표면 플라즈몬 공명은 540nm에서 일어났으며, 실시예 2의 유기 태양 전지의 금속층내 포함된 구리 나노 입자에 대한 플라즈몬 공명은 600nm 부근에서 일어났다. 또한 실시예 3의 유기 태양 전지의 금속층 내 금-구리 합금 나노 입자의 플라즈몬 공명은 금과 구리의 중간위치에서 일어나며 대략적인 범위는 550 내지 600nm이었다. 이러한 플라즈몬 공명 피크의 이동은 상기의 합금이 금과 구리 두 가지 성질을 모두 지니고 있음을 알려준다.

[0097] 도 5b에서 볼 수 있듯이, 이론적인 시뮬레이션 결과로 구해진 실시예 1 내지 3의 유기 태양 전지의 금속층 내에 포함된 금, 구리 및 금-구리 나노 입자의 플라즈몬 공명 피크는 각각 567nm, 582nm 및 572nm로, 이는 실제로 측정된 도 4a에서의 금속 나노 입자의 자외선-가시광선 흡수 그래프의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

[0098] 또한 도 5c는 실시예 2에 따른 금 나노 입자의 정규 장 분포(normalized field distribution, $|E|$)를 관찰한 그래프이다($\lambda=567\text{nm}$).

[0099] 추가적으로, 반도체성 고분자(semiconducting polymer)인 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌 비닐렌(poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene: MEH-PPV)에서의 금속 나노 입자의 광발광 효과를 관찰하기 위하여, 광루미네센스 분광법(photoluminescence spectroscopy)을 이용하여 상기 실시예 5 내지 7에서 제조된 유기 발광 소자에 대한 표면 플라즈몬 공명 현상을 관찰하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0100] 도 6은 상기 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 유기 발광 소자에서의 MEH-PPV를 포함하는 광활성층에 대한 형광스펙트럼이다.

[0101] 도 6에서 볼 수 있듯이, 금속 나노 입자를 포함하는 금속층을 도입한 실시예 5 내지 7의 유기 발광 소자에서의 광활성층의 형광세기가 금속층이 없는 비교예 2의 유기 발광 소자에 비해 상대적으로 증가된 값을 나타내었다. 이는 표면 금속 나노 입자의 플라즈몬 공명 현상으로 증가된 부분 전자기장(local electromagnetic)에 의해 입사된 빛의 흡수의 증가되었기 때문이다.

[0102] **시험예 3: 유기 광전자 소자의 특성 평가**

[0103] 태양광 시뮬레이터(Keithley 2635A source measurement가 장착됨)와 제논 램프를 이용한 단색광 측정 시스템(PV measurement QE system)을 이용하여 실시예 1 내지 3에서 제조된 유기 태양 전지에 대해 단락 전류(short-circuit current: J_{sc}), 전류밀도(η), 개방전압(open circuit voltage: V_{oc}) 및 필 팩터(fill factor: FF)를 관찰하고 이로부터 유기 태양 전지의 특성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 7a과 도 7b에 각각 나타내었다.

[0104] 도 7a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 유기 태양 전지의 전류밀도-전압 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이고, 도 7b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 유기 태양 전지의 입사 광자의 전류변환효율인 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)을 파장에 따라 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.

표 1

	$J_{sc}[\text{mAcm}^{-2}]$	$V_{oc}[\text{V}]$	FF[%]	η [%]	J_{sc} 의 이론값 [mAcm^{-2}]
비교예 1	8.08	0.60	0.60	2.90	8.18
실시예 1	8.50	0.58	0.60	2.98	8.69
실시예 2	9.60	0.58	0.58	3.22	9.23
실시예 3	9.37	0.58	0.61	3.35	9.29

[0106] 표 1 및 도 7a와 7b에서 볼 수 있듯이, 금속층을 포함하는 실시예 1 내지 3의 유기 태양 전지가 금속층을 포함하지 않는 비교예 1의 유기 태양 전지에 비해 전류밀도가 5 내지 20% 증가되었으며, 이 같은 증가된 전류밀도는 유기 태양 전지에 도입된 금속 나노 입자의 표면 플라즈몬 공명의 영향에 의해, 표면 플라즈몬 공명이 일어나는 파장에서 흡수된 빛의 양이 증가되었기 때문임을 확인할 수 있다.

[0107] 또한 실시예 5 내지 7에서 제조된 유기 발광 소자의 특성을 평가하였다(Minolta CS 2000가 장착된 Keithley 2400 source measurement를 이용하여 측정함). 그 결과를 하기 표 2 및 도 8a 및 8c에 각각 나타내었다.

[0108] 도 8a는 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 에서 제조된 유기 발광 소자의 전류밀도-전압 그래프이고, 도 8b는 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 유기 발광 소자의 휘도-전압 그래프이고, 도 8c는 실시예 5 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 유기 발광 소자의 발광 효율-전류밀도 특성 그래프이다.

표 2

	최대 휘도 [cd/m^2](해당 전압에서)	최대 발광 효율 [cd/A](해당 전압에서)	턴 온 전압 (turn on voltage)[V]
비교예 2	16932(5.6V)	1.40(4.2V)	2.2
실시예 5	22268(6.2V)	1.61(5.4V)	2.2
실시예 6	22636(6.4V)	1.74(5.8V)	2.2
실시예 7	20973(6.4V)	1.57(5.4V)	2.2

[0110] 표 2 및 도 8a 내지 8c에서 볼 수 있듯이, 금속층을 포함하는 실시예 5 내지 7의 유기 발광 소자가 금속층을 포함하지 않는 비교예 2의 유기 발광 소자에 비해 더 높은 휘도를 나타내며, 12 내지 24% 향상된 발광 효율을 보였다. 이와 같이 높은 휘도와 증가된 발광 효율은 금속 나노 입자와 빛이 공명한 표면 플라즈몬이 방사가능한 전자-정공 쌍의 재결합을 촉진시켰기 때문임을 알 수 있다.

[0111] 상기의 설명에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 유기 광전자 소자는 금속 나노 입자를 도입함으로써, 태양전지에서는 표면 플라즈몬 공명현상에 의해 증가된 흡수에 의한 전류밀도의 증가를, 발광 소자에서는 전자-정공 쌍의 재결합 속도의 가속에 의해 소자의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0112] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태

또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

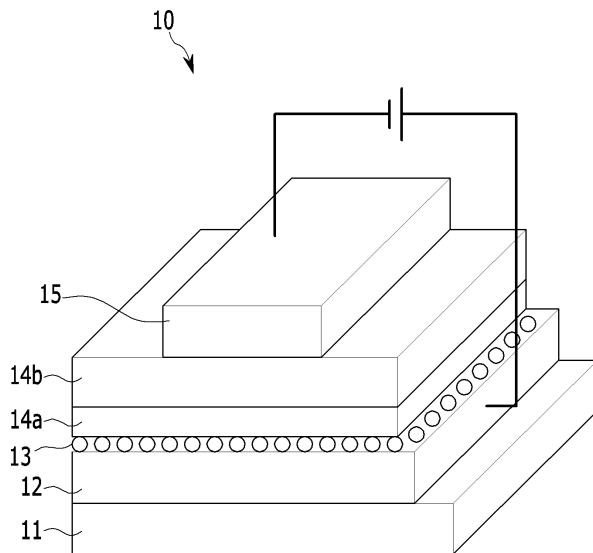
[0113] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

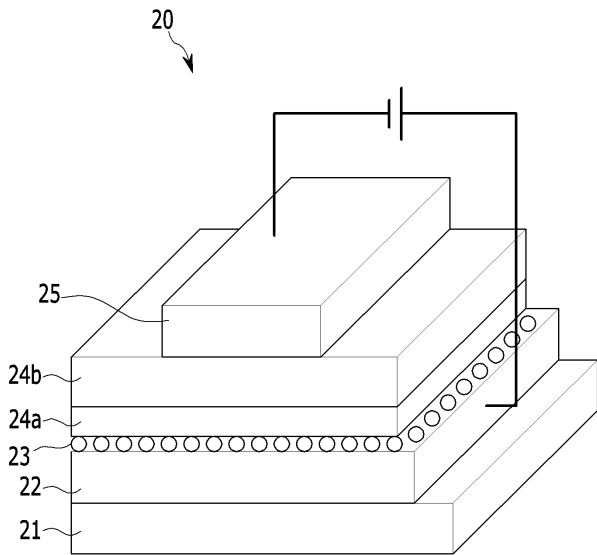
[0114] 10: 유기 태양 전지 20: 유기 발광 소자
11, 21: 기판
12, 22: 제1기판
13, 23: 금속층
14a, 24a: 버퍼층
14b: 광활성층 24b: 유기활성층
15, 25: 제2전극

도면

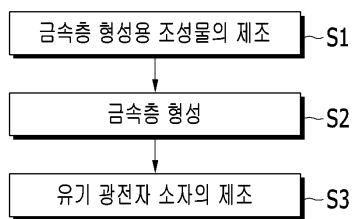
도면1



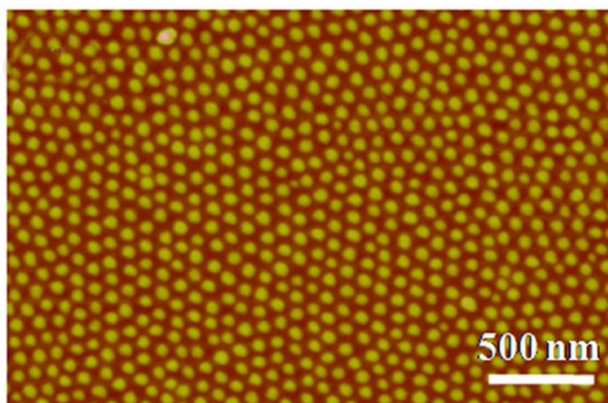
도면2



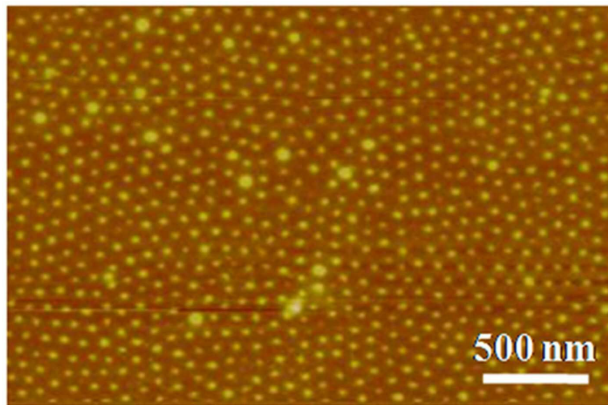
도면3



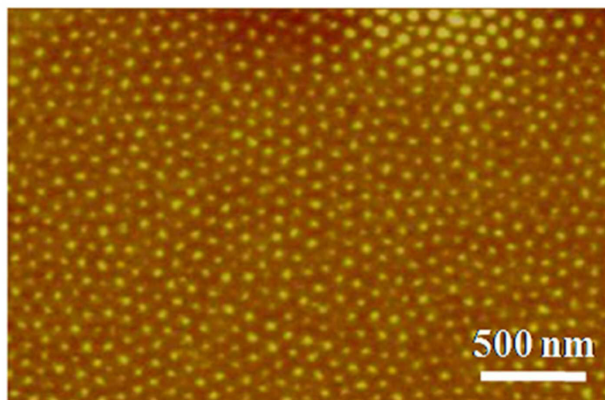
도면4a



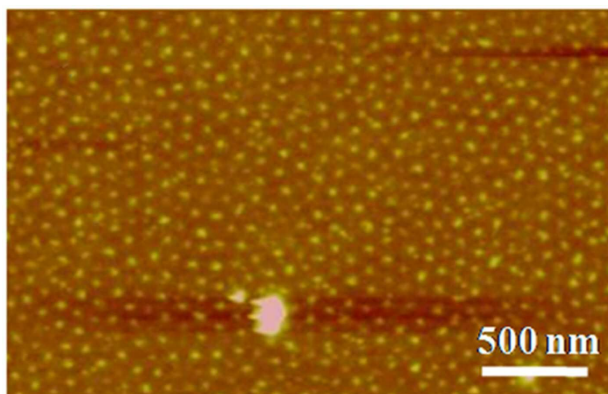
도면4b



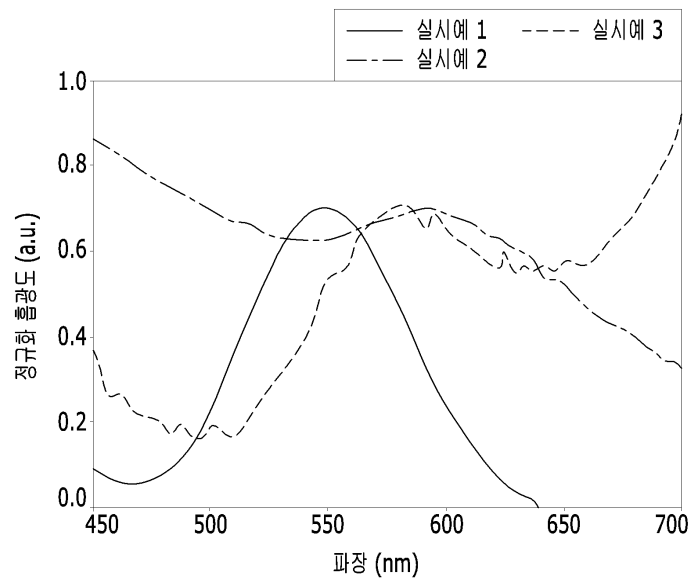
도면4c



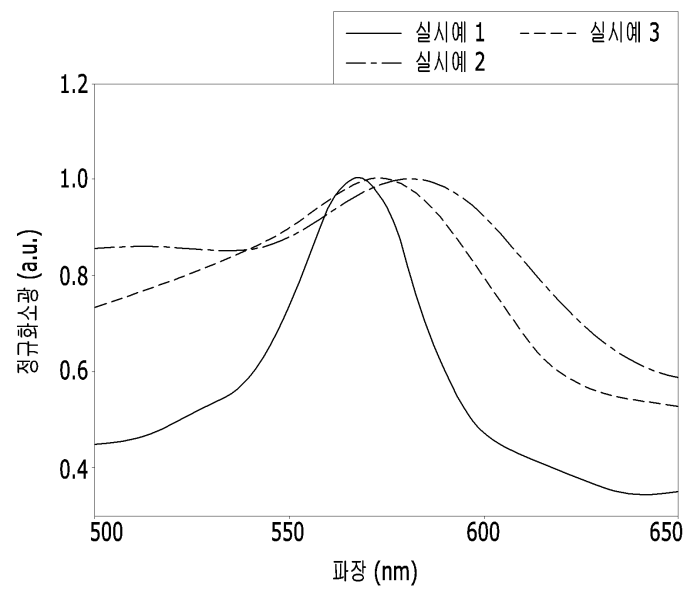
도면4d



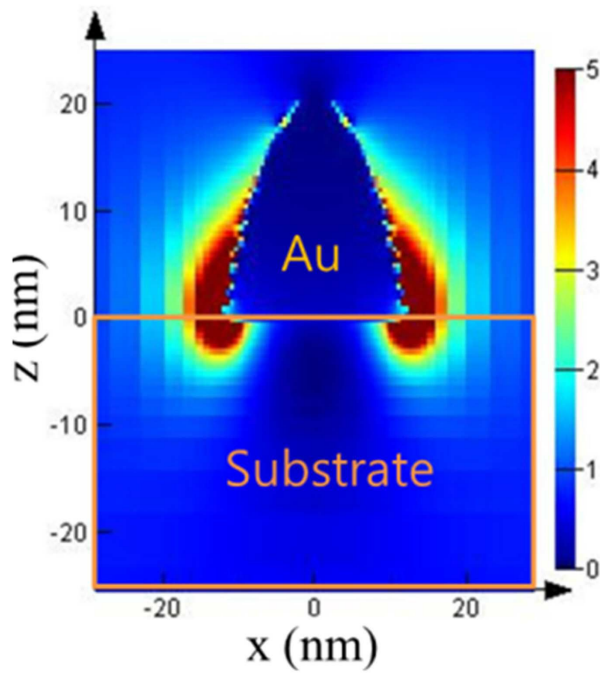
도면5a



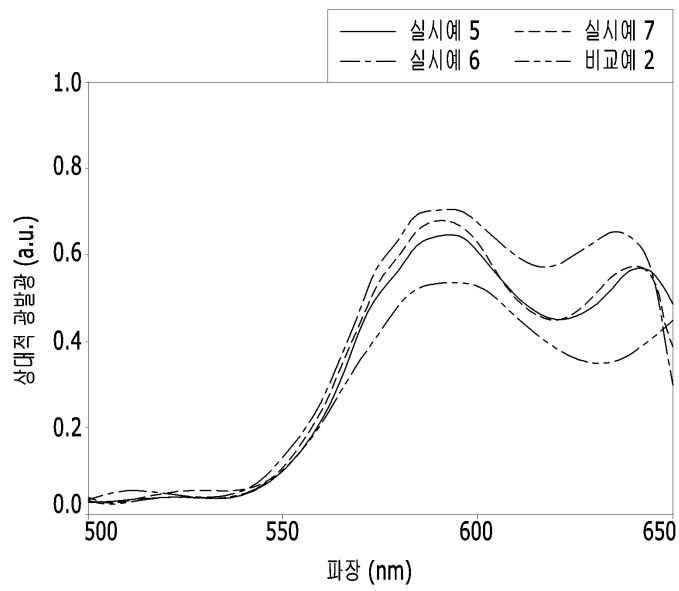
도면5b



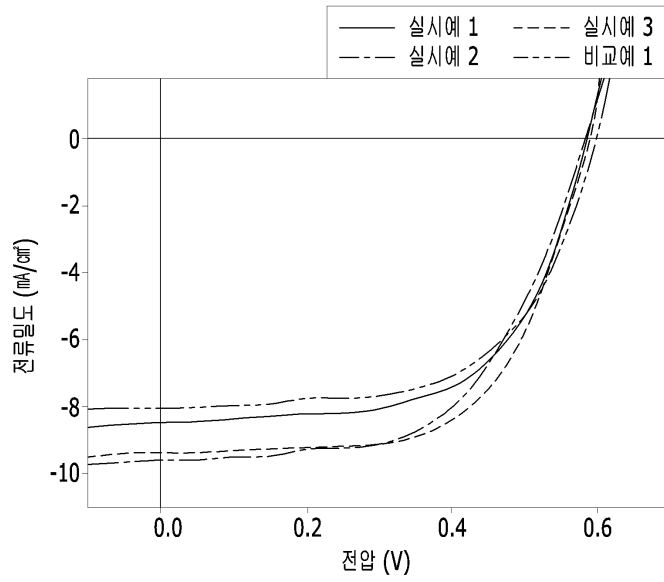
도면5c



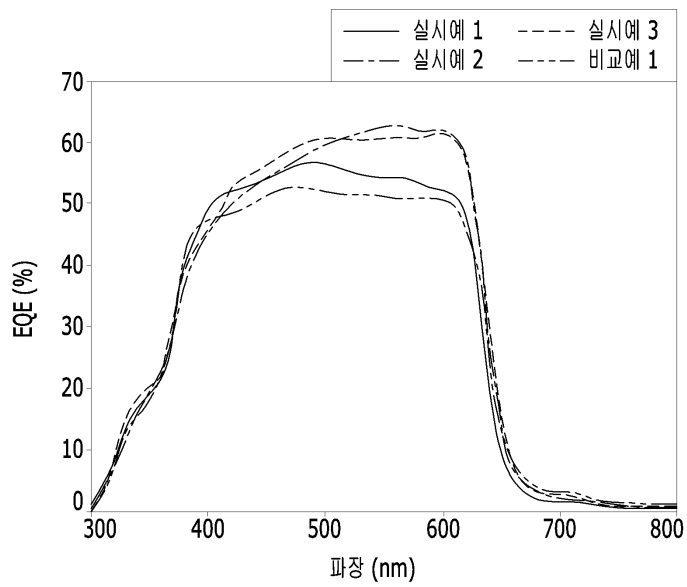
도면6



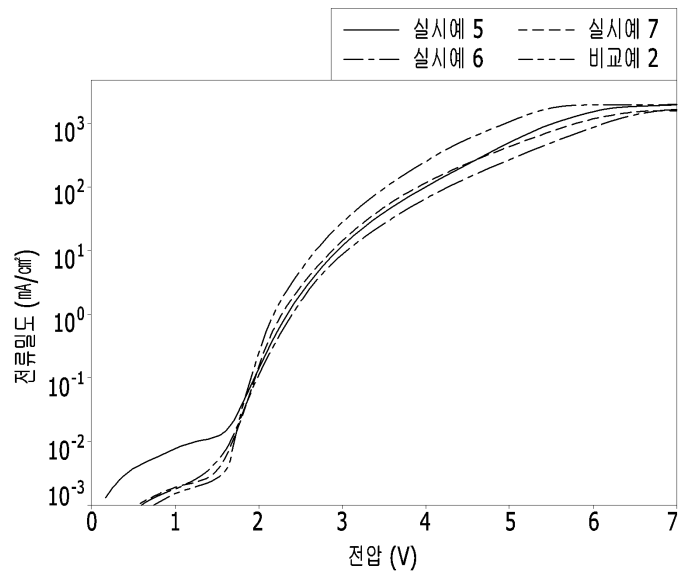
도면7a



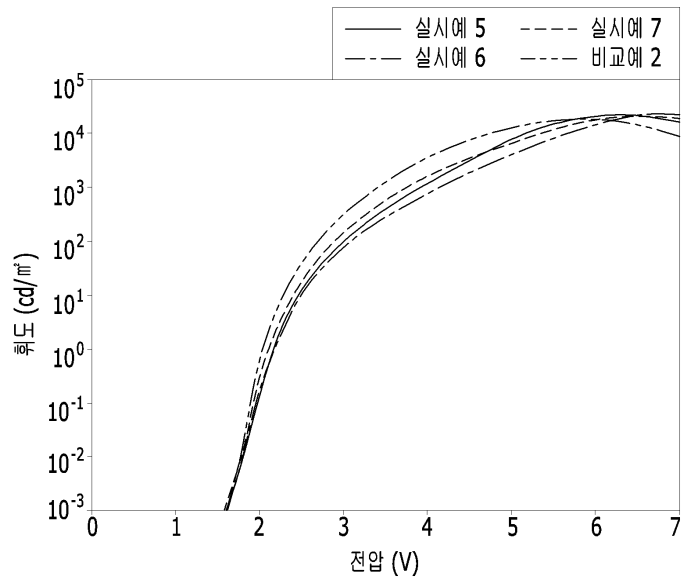
도면7b



도면8a



도면8b



도면8c

