



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0037698
(43) 공개일자 2018년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/52 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5265 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0128186

(22) 출원일자 2016년10월05일

심사청구일자 2016년10월05일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김동하

서울특별시 마포구 성미산로23안길 8, 501호 (연남동, 노블레스빌)

김진상

미국 미시간 48109 앤아버 500 에스.스테이트 스트리트 미시간대학교

왕 후안

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 이화여자대학교내 (대현동)

(74) 대리인

리엔목특허법인

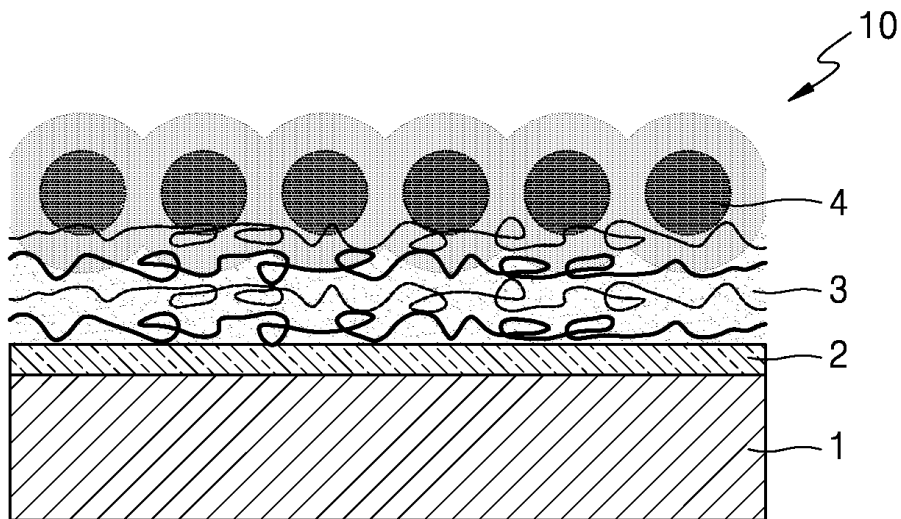
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 인광 발광 구조체 및 이의 제조방법

(57) 요약

기판, 유기결정 박막, 상기 유기결정 박막 상에 배치된 절연층, 및 상기 절연층 상에 플라즈모닉 금속나노구조체가 배치된 인광 발광 구조체 및 이의 제조방법이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0003 (2013.01)
H01L 51/0026 (2013.01)
H01L 51/0087 (2013.01)
H01L 51/0091 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
C09K 2211/185 (2013.01)
C09K 2211/186 (2013.01)
H01L 2251/556 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A09005656

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(도전)(융합)

연구과제명 플라스모닉 결합효과 극대화 발현 하이브리드 나노구조체 도출에 의한 광전환 효율 향상

연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

유기결정 박막;

상기 유기결정 박막 상에 배치된 절연층; 및

상기 절연층 상에 플라즈모닉 금속나노구조체가 배치된 인광 발광 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

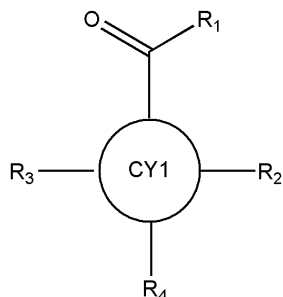
상기 유기결정 박막은 제1 방향족 고리기에 연결된 카르보닐기의 산소와 제2 방향족 고리기에 연결된 할로젠원자 사이에 할로젠 결합으로 형성된 유기 혼합결정 박막인 인광 발광 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기결정 박막은 하기 화학식 1 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 인광 발광 구조체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

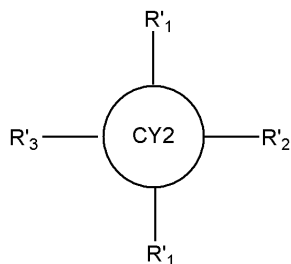
CY1은 C6 내지 C30의 방향족 고리기이며;

R1은 수소원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기이며;

R2, R3는 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합이며;

R4는 할로젠원자이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

CY2는 C6 내지 C30의 방향족 고리기이며;

R'₁은 할로겐원자이며;

R'₂, R'₃은 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기결정 박막은 연속적 박막인 인광 발광 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기결정 박막의 두께는 50nm 내지 150nm이고 상기 유기결정 박막의 두께 편차가 1% 미만인 인광 발광 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 절연층은 유기 절연층, 무기 절연층, 또는 유무기 복합 절연층인 인광 발광 구조체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 절연층은 고분자 전해질층인 인광 발광 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 절연층은 양전하를 갖는 고분자와 음전하를 갖는 고분자가 교대로 적층된 고분자 전해질층인 인광 발광 구조체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 절연층의 두께는 8 내지 12 나노미터(nm)인 인광 발광 구조체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 금속나노구조체는 Ag, Au, Al, Cu, Li, Pd, Pt, 및 이들 합금으로부터 선택된 1종인 인광 발광 구조체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 금속나노구조체의 평균입경(D50)은 5 내지 100 나노미터(nm)인 인광 발광 구조체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 절연층 상에서 상기 플라즈모닉 금속나노구조체의 밀도는 5 내지 2000 개/ mm^2 인 인광 발광 구조체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 플라즈모닉 금속나노구조체의 흡수파장은 상기 유기결정 박막의 발광파장과 중첩하는 인광 발광 구조체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘 웨이퍼 기판, 글라스 기판, 또는 석영 기판을 포함하는 인광 발광 구조체.

청구항 15

기판 상에 유기결정 형성용 용액을 도포 및 어닐링 처리하여 유기결정을 성장시키고 박막을 형성하는 단계;

상기 유기결정 박막 상에 고분자 전해질 절연층을 형성하는 단계; 및

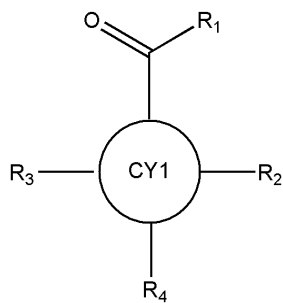
상기 고분자 전해질 절연층 상에 플라즈모닉 금속나노구조체를 도입하여 인광 발광 구조체를 제조하는 단계;를 포함하는 인광 발광 구조체의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 유기결정 형성용 용액은 하기 화학식 1 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 인광 발광 구조체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

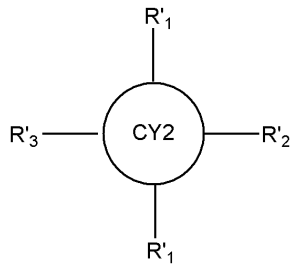
CY1은 C6 내지 C30의 방향족 고리기이며;

R₁은 수소원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기이며;

R₂, R₃는 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합이며;

R₄는 할로젠원자이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

CY2는 C6 내지 C30의 방향족 고리기이며;

R'1은 할로겐원자이며;

R'2, R'3은 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합이다.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 도포방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 드랍코팅, 딥코팅, 또는 증착법인 인광 발광 구조체의 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 어닐링 처리는 공기분위기 하에 70℃에서 수행되는 인광 발광 구조체의 제조방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 고분자 전해질 절연층을 형성하는 단계는 상기 유기결정 박막 상에 층상조립법(layer-by-layer assembly method)에 의해 고분자 전해질 절연층을 형성하는 인광 발광 구조체의 제조방법.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 플라즈마 금속나노구조체를 도입하는 단계는 정전기적 상호작용에 의하여 상기 고분자 전해질 절연층 상에 흡착시키는 인광 발광 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 인광 발광 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 인광재료는 디스플레이, 조명, 또는 센서, 의료기기 등과 같은 다양한 분야에 사용되고 있다. 유기 인광재료로는 주로 금속 의존성 유기 인광재료를 사용하여 왔다.

[0003] 그러나 이러한 금속 의존성 유기인광재료는 귀금속과 같은 금속을 포함하기에 제조가격이 비싸며 고에너지 청색 유기 인광을 포함하는 다양한 색상과 광특성을 용이하게 얻을 수 없다.

[0004] 최근 비용을 절감하면서 광효율적인 유기 인광결정에 대해 주목하고 있다. 나아가 상기 유기 인광결정의 발광효율을 개선할 수 있는 신규한 인광 발광 구조체 및 이의 제조방법에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 측면은 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance; SPR) 현상을 이용하여 발광 효율이 개선된 신규한 인광 발광 구조체를 제공하는 것이다.

[0006] 다른 측면은 상기 인광 발광 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따라,

[0008] 기판;

[0009] 유기결정 박막;

[0010] 상기 유기결정 박막 상에 배치된 절연층; 및

[0011] 상기 절연층 상에 플라즈모닉 금속나노구조체가 배치된 인광 발광 구조체가 제공된다.

[0012] 다른 측면에 따라,

[0013] 기판 상에 유기결정 형성용 용액을 도포 및 어닐링 처리하여 유기결정을 성장시키고 박막을 형성하는 단계;

[0014] 상기 유기결정 박막 상에 고분자 전해질 절연층을 형성하는 단계; 및

[0015] 상기 고분자 전해질 절연층 상에 플라즈모닉 금속나노구조체를 도입하여 인광 발광 구조체를 제조하는 단계;를 포함하는 인광 발광 구조체의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 일 측면에 따른 인광 발광 구조체는 기판, 유기결정 박막, 상기 유기결정 박막 상에 배치된 절연층, 및 상기 절연층 상에 플라즈모닉 금속나노구조체가 배치되어 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance; SPR) 현상을 이용함으로써 발광 효율이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체의 모식도이다.

도 2는 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체의 메커니즘을 나타낸 개략도이다.

도 3은 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체의 제조방법의 개략도이다.

도 4a는 일 구현예에 따른 유기결정 박막에 포함된 Br6A(인광 원소) 화합물 및 Br6(호스트 매트릭스) 화합물 구조를 나타내고; 도 4b는 Br6A(인광 원소)의 알데하이드기의 산소와 Br6(호스트 매트릭스)의 브롬원자 사이에 할로젠 결합 형성으로 인광 발광을 나타내고; 도 4c는 일 구현예에 따른 유기결정 박막을 구성하는 Br6A/Br6 혼합 결정의 XRD(X-ray diffraction) 분석결과, 및 시뮬레이션된 Br6A 및 Br6 각각의 XRD 분석결과이다.

도 5a는 비교예 1에 따른 인광 유기결정 구조체의 AFM(Atomic-force microscopy) 물폴로지 및 이의 단면 분석결과이며; 도 5b는 실시예 1에 따른 인광 발광 구조체의 AFM 물폴로지 및 이의 단면 분석결과이며; 도 5c는 비교예 5에 따른 인광 발광 구조체의 AFM 물폴로지 및 이의 단면 분석결과이다.

도 6a 내지 도 6c는 각각 실시예 2, 실시예 4, 및 실시예 6에 따른 인광 발광 구조체의 SEM 이미지이다.

도 7a는 실리콘 웨이퍼 기판 대신 석영 기판을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼이며; 도 7b는 실시예 6 내지 실시예 10에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼이며; 도 7c는 실시예 11 내지 실시예 15에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼이다.

도 8a는 실리콘 웨이퍼 기판 대신 석영 기판을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼이고; 도 8b는 실시예 1 및 비교예 2 내지 비교예 7에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 광발광(photoluminescence; PL)

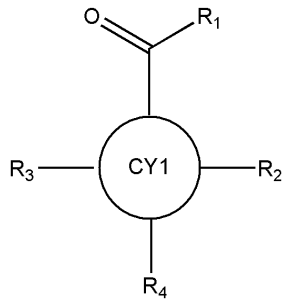
스펙트럼이고; 도 8c는 실시예 6 및 비교예 8 내지 비교예 13에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼이고; 도 8d는 실시예 11 및 비교예 14 내지 비교예 19에 따른 인광 발광 구조체의 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼이다.

도 9는 실리콘 웨이퍼 기판 대신 석영 기판을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 시분해광발광(Time-Resolved Photoluminescence: TRPL) 분석결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체 및 이의 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이하는, 예시로서 제시되는 것으로서 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0019] 이하의 도면에서, 각 구성요소는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다. 또한, 각 구성요소의 설명에 있어서, "상(on)"에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, "상(on)"은 직접(directly) 또는 다른 구성요소를 개재하여(indirectly) 형성되는 것을 모두 포함하여, "상(on)"에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명한다. 또한, 각 구성요소의 설명에 있어서, "상부(upper)" 또는 "하부(lower)"에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, "상부(upper)" 또는 "하부(lower)"는 다른 구성요소를 개재하여(indirectly) 형성되는 것을 지칭하는 것으로, "상부(upper)" 또는 "하부(lower)"에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명한다.
- [0020] 본 명세서에서 "포함"이라는 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 추가 또는/및 개재할 수 있음을 나타내도록 사용된다.
- [0021] 본 명세서에서 "금속나노구조체"라는 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 나노크기의 직경 또는/및 장변의 길이를 갖는 임의의 모양의 금속구조체를 의미한다. 상기 "금속나노구조체"는 구형, 타원형, 별형, 또는 막대형 등의 모양을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 일반적인 금속비합유 유기인광재료는 선택에 제한이 있으며 본질적으로 효율적인 인광 발광효율을 얻을 수 없다.
- [0023] 본 발명의 발명자들은 효율적인 유기인광재료로서 순수한 유기인광결정을 이용하여 발광 효율이 개선된 신규한 인광 발광 구조체를 제공한다.
- [0024] 도 1은 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체(10)의 모식도이다.
- [0025] 도 1에서 보이는 바와 같이, 일 측면에 따른 인광 발광 구조체(10)는 기판(1); 유기결정 박막(2); 상기 유기결정 박막 상에 배치된 절연층(3); 및 상기 절연층(3) 상에 플라즈모닉 금속나노구조체(4)가 배치된 구조일 수 있다.
- [0026] 상기 유기결정 박막(2)은 제1 방향측 고리기에 연결된 카르보닐기의 산소와 제2 방향측 고리기에 연결된 할로겐 원자 사이에 할로겐 결합으로 형성된 유기 혼합결정 박막일 수 있다.
- [0027] 상기 유기결정 박막(2)의 유기결정은 "금속에 독립적인 유기인광재료(metal-independent phosphorescence)"이며, 임의의 금속 또는 임의의 유기금속에 독립적인 유기인광재료이다. 상기 유기결정 박막(2)의 유기결정은 제1 방향측 고리기에 연결된 카르보닐기의 산소와 제2 방향측 고리기에 연결된 중원자(heavy atom)인 할로겐원자 사이에 할로겐 결합으로 형성된 유기 혼합결정일 수 있다. 이러한 중원자는 삼중항 허용 크로모포(triplet-allowing chromophore)에 끼워넣을 때 삼중항 에너지의 발생을 증진시키는 효과가 발생한다. 상기 유기결정 박막(2)의 유기결정은 할로겐원자와 크로모포가 직접 접촉되어 이러한 중원자 효과가 더욱 증진될 수 있다. 보다 구체적으로는, 할로겐 결합, 즉 상대적으로 전자가 부족한 할로겐 결합의 말단 부분과 전자가 풍부한 친핵성 부분과의 사이에 비공유 상호작용에 의해 이러한 중원자 효과가 더욱 증진될 수 있다. 상기 친핵성 부분은 제1 방향측 고리기에 연결된 카르보닐기의 산소원자일 수 있다.
- [0028] 상기 유기결정 박막(2)은 하기 화학식 1 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] 상기 화학식 1에서,

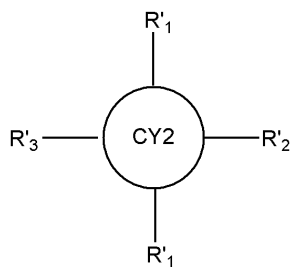
[0032] CY1은 C6 내지 C30의 방향족 고리기일 수 있으며;

[0033] R₁은 수소원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기일 수 있으며;

[0034] R₂, R₃는 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합일 수 있으며;

[0035] R₄는 할로겐원자일 수 있다.

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] 상기 화학식 2에서,

[0039] CY2는 C6 내지 C30의 방향족 고리기일 수 있으며;

[0040] R'₁은 할로겐원자일 수 있으며;

[0041] R'₂, R'₃는 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0042] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 사용되는 치환(기)의 정의에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

[0043] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 사용되는 알킬기, 알콕시기가 갖는 "치환"은 할로겐원자, 할로겐원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CCF₃, CHCF₂, CH₂F, CCl₃ 등), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20의 알케닐기, C2-C20의 알키닐기, C3-C20의 시클로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 헤테로아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환된 것을 의미한다.

[0044] 상기 C6 내지 C30의 방향족 고리기는 예를 들어, 페닐기 또는 나프틸기 등을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 할로겐원자는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다.

[0046] 상기 C1 내지 C5(C10)의 알킬기는 탄소수 1-5(10)의 완전 포화된 분지형 또는 비분지형(또는 직쇄 또는 선형) 탄화수소를 말하며, 그 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, ter-부틸, 또는 neo-부틸 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 "치환"에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환 가능하다.

[0047] 상기 C1 내지 C10의 알콕시기는 산소원자에 결합된 알킬기를 말하며, 그 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로

폭시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 "치환"에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.

- [0048] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 4-브로모-2,5-다이헵틸벤질알데하이드, 2, 5-다이헥실옥시-4-브로모벤질알데하이드, 4-브로모-2,5-비스(헥실티오)벤질알데하이드, 5-브로모-2,6-비스(헥실옥시)-1-나프틸알데하이드, 4-브로모-2,5-다이(2-에틸헥실)옥시)벤질알데하이드, 2,5-다이메톡시-4-브로모벤질알데하이드, 4-브로모-2,5-다아헥실벤질알데하이드, 2,5-다이부틸옥시-4-브로모벤질알데하이드, 2,5-다이펜틸옥시-4-브로모벤질알데하이드, 2,5-다이헵틸옥시-4-브로모벤질알데하이드, 또는 2,5-다이옥틸옥시-4-브로모벤질알데하이드를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 1,4-다이하로모-2,5-다이헵틸벤젠, 2,5-다이헥실옥시-1,4-다이하로모벤젠, (2,5-다이하로모-1,4-페닐렌)비스(헥실설판), 1,5-다이-브로모-2,6-비스(헥실옥시)나프탈렌, 1,4-다이하로모-2,5-다이메톡시벤젠, 1,4-다이하로모-2,5-다이헥실벤젠, 2,5-다이부틸옥시-1,4-다이하로모벤젠, 2,5-디펜틸옥시-1,4-다이하로모벤젠, 2,5-다이헵틸옥시-1,4-다이하로모벤젠, 또는 2,5-다이옥틸옥시-1,4-다이하로모벤젠을 포함할 수 있다.
- [0050] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2, 5-다이헥실옥시-4-브로모벤질알데하이드일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 2,5-다이헥실옥시-1,4-다이하로모벤젠일 수 있다. 이는 후술하는 도 4a에 각각 Br6A(인광 원소) 화합물 및 Br6(호스트 매트릭스) 화합물 구조로 도시되어 있다.
- [0051] 상기 Br6A(인광 원소) 화합물 및 Br6(호스트 매트릭스) 화합물은 도 4b에 Br6A(인광 원소)의 알데하이드기의 산소와 Br6(호스트 매트릭스)의 브롬원자 사이에 할로젠 결합을 형성함으로써 인광 발광을 나타내고 있다. 상기 Br6(호스트 매트릭스) 내에 Br6A(인광 원소)가 할로젠 결합을 형성하고 임베딩되어 규칙적인 구조를 유지하고 있다.
- [0052] 상기 Br6A(인광 원소) 화합물 및 Br6(호스트 매트릭스) 화합물의 혼합 결정은 약 360nm의 가시광선의 파장에서 여기될 수 있다. 상기 Br6A(인광 원소) 화합물 및 Br6(호스트 매트릭스) 화합물의 혼합 결정은 약 520nm의 가시광선의 파장에서 최대 인광 발광 피크(λ_{max})를 가지고 블루그린 스펙트럼을 나타낼 수 있다.
- [0053] 상기 유기결정 박막(2)은 연속적 박막일 수 있다. 이러한 연속적 박막은 플라즈모닉 금속나노구조체와 상기 유기결정 박막(2) 사이에 소정의 거리를 일정하게 유지하여 표면 플라즈몬 공명(surface Plasmon resonance; SPR) 효과를 증진시킬 수 있다. 상기 표면 플라즈몬 공명은 공진 주파수에서 증폭된 전자기장 및 나노크기의 금속에서 금속-유전체 계면으로의 에너지 구축을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 유기결정 박막(2)의 두께는 50nm 내지 150nm일 수 있고 상기 유기결정 박막의 두께 편차가 1% 미만일 수 있다. 상기 유기결정 박막(2)은 상기 두께 범위 내에서 균일한 박막을 가질 수 있다. 상기 유기결정 박막(2)은 상기 두께 범위 내에서 근거리장(near field)을 유지하여 표면 플라즈몬 공명(surface Plasmon resonance; SPR) 효과를 보다 증진시킬 수 있다.
- [0055] 상기 절연층(3)은 유기 절연층, 무기 절연층, 또는 유무기 복합 절연층일 수 있다. 무기 절연층은 예를 들어, 실리카 등을 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 절연층(3)은 예를 들어, 유기 절연층일 수 있다.
- [0057] 상기 절연층(3)은 예를 들어, 양이온성 고분자와 음이온성 고분자가 교대로 적층된 고분자 전해질층일 수 있다. 상기 고분자 전해질층은 각각의 층과 층 사이에 정전기적 인력(electrostatic interaction), 수소결합(hydrogen bonding), 또는 공유결합(covalent bonding) 등으로 연결되어 있으므로 구조적으로 매우 안정하다. 또한 상기 고분자 전해질층은 기관(1)의 크기나 형태에 관계없이 다층의 초박막을 구현할 수 있다.
- [0058] 상기 양이온성 고분자는 폴리(알릴아민), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드), 폴리디알릴다이메틸암모늄, 폴리(에틸렌아민) 및 폴리(아크릴아미드-코-다이알릴디메틸암모늄)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 폴리(4-스티렌설포네이트), 폴리(아크릴산), 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐포스폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-11-프로판설포산), 및 폴리(비닐 설포네이트)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 양이온성 고분자와 상기 음이온성 고분자의 종류를 다양하게 사용함으로써, 상기 고분자 전해질층의 이온결합 세기를 조절할 수 있다.
- [0059] 상기 양이온성 고분자는 예를 들어, 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)일 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 예

를 들어, 폴리(4-스티렌설포네이트)일 수 있다.

- [0060] 상기 양이온성 고분자 및 상기 음이온성 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 각각 1,000 내지 1,000,000일 수 있으며, 예를 들어 3,000 내지 500,000일 수 있으며, 예를 들어 3,000 내지 100,000일 수 있으며, 예를 들어 3,000 내지 70,000일 수 있다.
- [0061] 상기 절연층(3)의 두께는 8 내지 12 나노미터(nm)일 수 있다. 상기 절연층(3)은 상기 두께 범위 내에서 플라즈모닉 금속나노구조체(4)와 상기 유기결정 박막(2) 사이에 소광현상을 발생시키지 않고 표면 플라즈몬 공명 효과를 증진시켜 인광 발광 효율을 개선시킬 수 있다.
- [0062] 도 2는 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체(10)의 메커니즘을 나타낸 개략도이다. 도 2에서 보이는 바와 같이, 왼쪽 구형 입자는 플라즈모닉 금속나노구조체를 그리고 오른쪽 타원형 입자는 유기결정을 각각 나타내며 상기 플라즈모닉 금속나노구조체와 유기결정 사이에 세로줄은 절연층을 나타낸다. 상기 절연층의 두께 범위 내에서 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체(10)는 의 근접장 증강 효과에 기인한 여기(near-field enhancement(NFE)-induced excitation) 또는 ②의 근접장 증강 효과에 기인한 방사(near-field enhancement(NFE)-induced radiation)에 의한 플라즈몬 효과에 의해 인광 발광 효율이 개선될 수 있다. 여기에서, 근접장 증강 효과에 기인한 여기 현상이라 함은 금속 나노구조체와 빛의 상호 작용의 결과 표면 플라즈몬 공명 현상이 유도되고 표면에 생성된 증폭된 장(field)이 인접한 인광 소재를 자극하여 여기시키는 것을 의미한다.
- [0063] 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)는 Ag, Au, Al, Cu, Li, Pd, Pt, 및 이들 합금으로부터 선택된 1종일 수 있다. 예를 들어, 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)는 Ag, Au, 및 이들 합금으로부터 선택된 1종일 수 있으며, 이러한 플라즈모닉 금속나노구조체(4)는 가시광선 영역에서 흡수 및 발광파장을 갖는 인광소재의 인광 발광 효율을 증진시킬 수 있다.
- [0064] 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)는 여기에 빛(h ν)이 인가되면 금속나노구조체의 표면 자유전자(free electron)가 입사되는 빛의 전기장(electric field)을 따라 집단적인 진동(collective oscillation)이 가능해져 표면 플라즈몬(surface Plasmon)을 형성한다. 이로 인해, 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4) 주위에 매우 강한 국부적인 전기장(local electric field)이 형성된다. 이 때 플라즈모닉 금속나노구조체(4) 인근에 인광재료가 위치하게 되면 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4) 주위에 국부적으로 강하게 형성된 전기장에 의해 광흡수 증가에 의한 여기 증폭(excitation enhancement)이 가능하게 되어 인광재료의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한 여기된 인광재료와 표면 플라즈몬이 형성된 플라즈모닉 금속나노구조체(4) 간 상호인력에 의해 인광재료 고유의 양자효율(quantum yield)이 증가하는 발광 증폭(emission enhancement)을 초래할 수 있다.
- [0065] 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)의 평균입경(D50)은 5 내지 100 나노미터(nm)일 수 있다. 예를 들어, 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)의 평균입경(D50)은 7 내지 70 나노미터(nm)일 수 있다.
- [0066] 상기 평균입경(D50)은 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)를 구형이라고 가정한 경우에 평균입경(D50)을 의미한다.
- [0067] 상기 평균입경은, 입자 크기가 가장 작은 입자부터 가장 큰 입자 순서로 누적시킨 분포곡선에서, 전체 입자 개수를 100%로 했을 때 가장 작은 입자로부터 50%에 해당되는 입경인 "D50"을 의미한다. D50은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, TEM(Transmission electron microscopy) 또는 SEM 사진으로부터 측정할 수도 있다. 다른 방법의 예를 들면, 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정한 후, 데이터 분석을 실시하여 각각의 사이즈 범위에 대하여 입자수가 카운팅되면, 이로부터 계산을 통하여 평균 입경을 쉽게 얻을 수 있다.
- [0068] 상기 절연층(3) 상에서 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)의 밀도는 5 내지 2000 개/mm²일 수 있다. 예를 들어, 상기 절연층(3) 상에서 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)의 밀도는 10 내지 2000 개/mm²일 수 있다. 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)는 상기 절연층(3) 상에서 균일하게 배치되어 있다. 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)의 밀도가 증가할수록 인광 발광 구조체(10)의 빛의 흡수/산란 파장이 장파장 영역으로 이동하게 된다. 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)가 상기 절연층(3) 상에서 상기 밀도의 범위를 갖는다면 이를 포함하는 인광 발광 구조체(10)의 인광 발광 효율이 개선될 수 있다.
- [0069] 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(4)의 흡수파장은 상기 유기결정 박막(2)의 발광파장과 중첩할 수 있다.
- [0070] 상기 기판은 실리콘 웨이퍼 기판, 글라스 기판, 또는 석영 기판을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않고 당업계

에서 사용가능한 모든 기관의 사용이 가능하다. 기관의 두께도 또한 당업계에서 사용한 두께의 범위 내에서 사용이 가능하다.

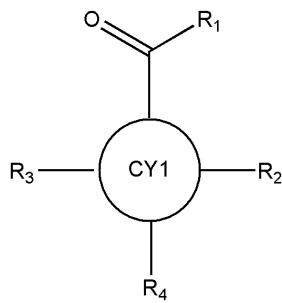
[0071] 도 3은 일 구현예에 따른 인광 발광 구조체의 제조방법의 개략도이다.

[0072] 도 3에서 보이는 바와 같이, 다른 일 측면에 따른 인광 발광 구조체의 제조방법은 기관 상에 유기결정 형성용 용액을 도포 및 어닐링 처리하여 유기결정을 성장시키고 박막을 형성하는 단계; 상기 유기결정 박막 상에 고분자 전해질 절연층을 형성하는 단계; 및 상기 고분자 전해질 절연층 상에 플라즈모닉 금속나노구조체를 도입하여 인광 발광 구조체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0073] 먼저, 기관(11)을 준비한다. 상기 기관(11)은 실리콘 웨이퍼 기관, 글라스 기관, 또는 석영 기관을 포함할 수 있다. 이에 제한되지 않고 당업계에서 사용가능한 모든 기관을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 기관(11)은 소정 두께의 실리콘 웨이퍼 기관일 수 있다.

[0074] 유기결정 형성용 용액(12)을 준비한다. 상기 유기결정 형성용 용액(12)은 하기 화학식 1 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0075] [화학식 1]



[0076]

[0077] 상기 화학식 1에서,

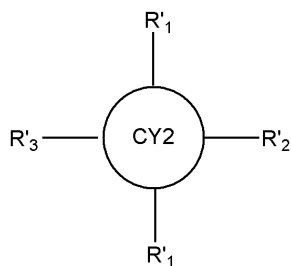
[0078] CY1은 C6 내지 C30의 방향족 고리기일 수 있으며;

[0079] R₁은 수소원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기일 수 있으며;

[0080] R₂, R₃는 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합일 수 있으며;

[0081] R₄는 할로젠원자일 수 있다.

[0082] [화학식 2]



[0083]

[0084] 상기 화학식 2에서,

[0085] CY2는 C6 내지 C30의 방향족 고리기일 수 있으며;

[0086] R'₁은 할로젠원자일 수 있으며;

[0087] R'₂, R'₃는 서로 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0088] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 사용되는 치환(기)의 정의 및 이들 구체적인 화합물의 종류에 대해서는 상

술한 바와 동일하므로 이하 설명을 생략한다.

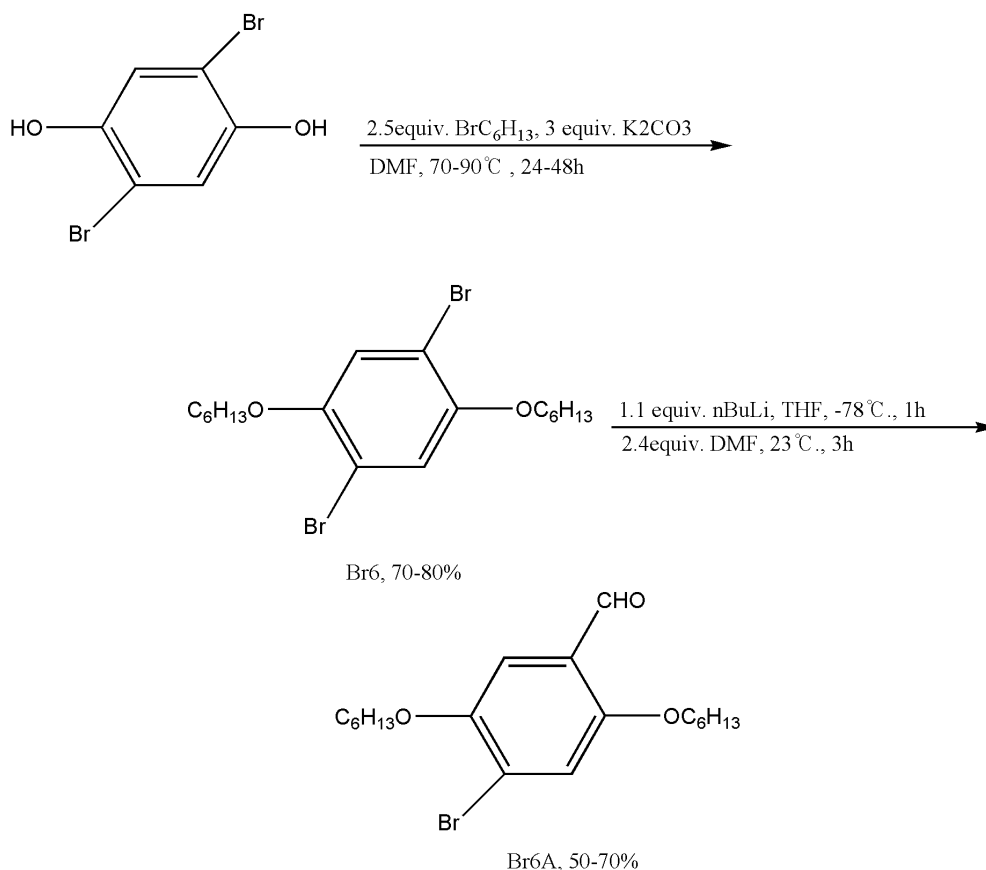
- [0089] 상기 기판(11) 상에 유기결정 형성용 용액(12)을 도포한다.(I 단계) 상기 도포방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 드랍코팅, 딥코팅, 또는 증착법일 수 있다. 상기 증착법은 물리적 증착법 또는 화학적 증착법을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 기판(11) 상에 유기결정 형성용 용액(12)을 수백 나노미터 두께로 소정의 속도로 스핀코팅할 수 있다.
- [0090] 다음으로, 상기 기판(11) 상에 유기결정 형성용 용액(12)이 도포된 유기결정 막(12')을 어닐링 처리한다.(II 단계) 상기 어닐링 처리는 공기분위기 하에 70℃에서 수행될 수 있다. 상기 어닐링 처리 분위기 및 온도 하에 유기결정 형성용 용액(12)의 농도 또는/및 적하속도 등을 조절하지 않고도 유기결정을 성장시켜 소정 두께의 균일하고 연속적인 박막을 형성할 수 있다. 이로 인해, 표면 플라즈몬 공명(surface Plasmon resonance; SPR) 효과를 증진시켜 이를 포함하는 인광 발광 구조체의 발광 효율을 개선시킬 수 있다.
- [0091] 다음으로, 상기 유기결정 박막(12") 상에 고분자 전해질 절연층(13)을 형성한다.(III 단계) 상기 고분자 전해질 절연층(13)을 형성하는 단계는 상기 유기결정 박막(12") 상에 층상조립법(layer-by-layer assembly method)에 의해 고분자 전해질 절연층(13)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 전해질 절연층(13)을 형성하는 단계는 상기 유기결정 박막(12") 상에 침지기반 층상자기조립법(immersion-based layer-by-layer self-assembly procedure)을 이용하여 고분자 전해질 절연층(13)을 형성할 수 있다.
- [0092] 상기 고분자 전해질 절연층(13)은 양이온성 고분자와 음이온성 고분자를 교대로 적층할 수 있다.
- [0093] 상기 양이온성 고분자는 폴리(알릴아민), 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드), 폴리디알릴다이메틸암모늄, 폴리(에틸렌이민) 및 폴리(아크릴아미드-코-다이알릴다이메틸암모늄)으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 폴리(4-스티렌설포네이트), 폴리(아크릴산), 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐포스포산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-11-프로판설포산), 및 폴리(비닐 설포네이트)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 양이온성 고분자는 예를 들어, 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)일 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 예를 들어, 폴리(4-스티렌설포네이트)일 수 있다.
- [0095] 상기 양이온성 고분자 및 상기 음이온성 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 각각 1,000 내지 1,000,000일 수 있으며, 예를 들어 3,000 내지 500,000일 수 있으며, 예를 들어 3,000 내지 100,000일 수 있으며, 예를 들어 3,000 내지 70,000일 수 있다.
- [0096] 상기 양이온성 고분자로서 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)와 상기 음이온성 고분자로서 폴리(4-스티렌설포네이트)를 하나의 이중층으로 조립할 수 있으며, 조립 순서에 제한이 없다. 예를 들어, 하부에 음이온성 고분자로서 폴리(4-스티렌설포네이트)를 그리고 상부에 상기 양이온성 고분자로서 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)에 배치할 수 있다.
- [0097] 상기 고분자 전해질 절연층(13)의 두께는 8 내지 12 나노미터(nm)일 수 있다.
- [0098] 상기 고분자 전해질 절연층(3)은 상기 두께 범위 내에서 플라즈모닉 금속나노구조체(4)와 유기결정 박막(2) 사이에 소광현상을 발생시키지 않고 표면 플라즈몬 공명 효과를 증진시켜 인광 발광 효율을 개선시킬 수 있다.
- [0099] 다음으로, 상기 고분자 전해질 절연층(13) 상에 플라즈모닉 금속나노구조체(14)를 도입하여 인광 발광 구조체를 제조한다.(IV 단계)
- [0100] 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(14)는 일렬로 배열된 층처럼 도입될 수 있다. 상기 플라즈모닉 금속나노구조체(14)를 도입하는 단계는 정전기적 상호작용에 의하여 상기 고분자 전해질 절연층(13) 상에 흡착시킬 수 있다. 예를 들어, 표면에 시트르산 음이온이 부착된 현탁액에 상기 고분자 전해질 절연층(13)이 형성된 기판을 약 15분 내지 120분 간 침지하여 정전기적 상호작용에 의하여 상부에 양이온성 고분자로서 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)가 배치된 상기 고분자 전해질 절연층(13) 상에 흡착시킬 수 있다.
- [0101] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] [실시예]
- [0103] 하기 제조예 1에 사용된 모든 시약들은 Sigma-Aldrich 사로부터 추가적인 정제를 하지 않고 구입하여 사용하였

다. NMR 스펙트럼은 Cambridge Isotope Labs, Inc사의 중수소 용매와 함께 Varian Inova(500)을 사용하였다.

제조예 1: Br6 및 Br6A 합성

Br6(2,5-dihexyloxy-1,4-dibromobenzene) 및 Br6A(2,5-dihexyloxy-4-bromobenzylaldehyde) 유기결정을 2,5-디하이드록시 1,4-다이벤젠으로부터 하기 반응 모식도 1을 이용하여 합성하였고, 에틸렌아세테이트: 헥산(1:30) 용리제로 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제 후 메탄올 및 아세토니트릴로 재결정하여 수득하였다.

<반응 모식도 1>



Br6A에 대하여, ^1H NMR (500 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ 10.29 (s 1H), 7.53 (s 1H), 7.23 (s 1H), 4.09 (t 2H), 4.01 (t 2H), 1.73 (m 4H), 1.42 (m 4H), 1.30 (m 8H), 0.87 (m 6H).

제조예 2: Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm) 함유 현탁액

탈이온수 198mL와 1 중량%의 금(III) 염화 수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.999%) 2mL의 용액을 130°C에서 격렬하게 교반하면서 가열하였다. 그리고 나서, 상기 혼합물에 1중량%의 시트르산나트륨(99%) 수용액(~10mg/mL) 1.4mL을 채 빠르게 첨가하고 상기 시트르산나트륨(99%) 수용액을 30분 동안 연속적 교반하에 끓여 연한 핑크 컬러의 표면에 시트르산 음이온이 부착된 Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm) 함유 현탁액을 수득하였다.

제조예 3: Ag 나노입자(평균입경(D50)): 7nm) 함유 현탁액

탈이온수 148mL에 NaBH_4 (99%) 3mg 및 시트르산나트륨 12mg을 용해하고 60°C로 암실에서 30분간 격렬하게 교반하면서 가열하였다. 그리고 나서, 상기 혼합물에 23.5mM 질산은(AgNO_3 , >99.8%) 용액 2mL를 적하하고 90°C까지 온도를 올렸다. 0.1M 수산화나트륨을 이용하여 상기 용액의 pH를 10.5로 조절하고 상기 용액의 컬러가 노란색으로 변화할 때까지 20분간 계속 가열하였다. 이후 노란 컬러의 표면에 시트르산 음이온이 부착된 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 7nm) 함유 현탁액을 수득하였다.

제조예 4: Ag 나노입자(평균입경(D50)): 70nm) 함유 현탁액

질산은(AgNO_3 , >99.8%)을 탈이온수 150 mL에 용해하고 상기 질산은 수용액을 끓을 때까지 가열하였다. 그리고 나서, 1 중량%의 시트르산나트륨 수용액 3mL를 상기 끓인 용액에 첨가하고 1 시간 동안 계속 끓였다. 이후 노란

컬러의 표면에 시트르산 음이온이 부착된 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 70nm) 함유 현탁액을 수득하였다.

[0115] **실시예 1: 인광 발광 구조체의 제조**

[0116] 실리콘 웨이퍼 기판 상에 hexan 용매에 용해한 1 중량%의 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정을 5 mg/mL 농도로 첨가한 유기결정 형성용 용액을 2000 rpm으로 스핀 코팅하여 약 300nm 두께로 도포하였다. (I 단계)

[0117] 상기 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 유기결정 형성용 용액이 도포된 실리콘 웨이퍼 기판을 핫플레이트에 놓고 공기분위기 하에 70℃에서 어닐링 처리하여 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정을 성장시키고 약 90 nm 두께의 박막을 형성하였다. (II 단계)

[0118] 상기 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정 박막을 3.3mM 염화나트륨(NaCl) 용액에 각각 용해한 음전하를 갖는 폴리(4-스티렌설포네이트)(PSS)(Mw: 70,000 g/mol) 용액 0.5mg/mL과 양전하를 갖는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH)(Mw: 17,500 g/mol) 용액 0.5 mg/mL에 차례로 침지 및 세척하는 공정을 반복하여 이용 전 폴리(4-스티렌설포네이트)(PSS) 용액과 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH) 용액의 농도를 0.5mg/mL로 조절하였다.

[0119] 그리고 나서, 상기 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정 박막 상에 PSS/PAH 이중층의 고분자 전해질을 침지 기반 층상자기조립법(immersion-based layer-by-layer self-assembly procedure)을 이용하여 음전하를 갖는 폴리(4-스티렌설포네이트)(PSS)와 양전하를 갖는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH)를 교대로 적층한 6층의 약 9.6nm 두께의 고분자 전해질 절연층을 형성하였다. (III 단계)

[0120] 상기 PSS/PAH 이중층의 고분자 전해질층의 두께는 Winspall 소프트웨어(RES-TEC, 독일)과 복소 굴절율(complex refractive index) 1.45 및 절연상수(dielectric constant) 2.0125를 이용하여 계산하여 구하였다. 이것은 상기 PSS 및 PAH의 광학상수값과 동일한 값을 가지는 것으로 추정된다.

[0121] 상기 제조예 2에 의해 제조된 Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm) 함유 현탁액에 상기 고분자 전해질 절연층이 형성된 기판을 약 15분간 침지하였다. 상기 표면에 시트르산 음이온이 부착된 Au 나노입자를 상기 고분자 전해질 절연층의 양전하를 갖는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH) 상에 흡착시켜 상기 고분자 전해질 절연층 상에 플라즈모닉 Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm)를 배치한 인광 발광 구조체를 제조하였다. (IV 단계)

[0122] 상기 인광 발광 구조체의 제조방법은 도 3에 개략적으로 예시된다.

[0123] **실시예 2-5: 인광 발광 구조체의 제조**

[0124] 상기 IV 단계에서 상기 제조예 2에 의해 제조된 Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm) 함유 현탁액에 상기 고분자 전해질 절연층이 형성된 기판을 약 15분간 침지한 대신 약 45분간, 60분간, 90분간, 및 120분간 각각 침지한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.

[0125] **실시예 6: 인광 발광 구조체의 제조**

[0126] 상기 IV 단계에서 상기 제조예 2에 의해 제조된 Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm) 함유 현탁액 대신 상기 제조예 3에 의해 제조된 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 7nm) 함유 현탁액에 상기 고분자 전해질 절연층이 형성된 기판을 약 15분간 침지하여 플라즈모닉 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 7nm)를 배치한 인광 발광 구조체를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.

[0127] **실시예 7~10: 인광 발광 구조체의 제조**

[0128] 상기 IV 단계에서 상기 표면에 시트르산 음이온이 부착된 Ag 나노입자 함유 현탁액에 상기 고분자 전해질 절연층이 형성된 기판을 약 15분간 침지한 대신 약 45분간, 60분간, 90분간, 및 120분간 각각 침지한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.

[0129] **실시예 11: 인광 발광 구조체의 제조**

[0130] 상기 IV 단계에서 상기 제조예 2에 의해 제조된 Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm) 함유 현탁액 대신 상기 제조예 4에 의해 제조된 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 70nm) 함유 현탁액에 상기 고분자 전해질 절연층이 형성된 기판을 약 15분간 침지하여 플라즈모닉 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 70nm)를 배치한 인광 발광 구조체를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.

[0131] **실시예 12~15: 인광 발광 구조체의 제조**

- [0132] 상기 IV 단계에서 상기 표면에 시트르산 음이온이 부착된 Ag 나노입자 함유 현탁액에 상기 고분자 전해질 절연층이 형성된 기판을 약 15분간 침지한 대신 약 45분간, 60분간, 90분간, 및 120분간 각각 침지한 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.
- [0133] **비교예 1: 인광 유기결정 구조체의 제조**
- [0134] 실리콘 웨이퍼 기판 상에 핵산 용매에 용해한 1 중량%의 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정을 5 mg/mL 농도로 첨가한 유기결정 형성용 용액을 2000 rpm으로 스핀 코팅하여 약 300nm 두께로 도포한 후 실온에서 건조하여 약 60nm 내지 120nm 두께의 균일하지 않은 인광 유기결정 구조체를 제조하였다.
- [0135] **비교예 2~7: 인광 발광 구조체의 제조**
- [0136] 상기 III 단계에서 상기 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정 박막 상에 PSS/PAH 이중층의 고분자 전해질을 침지 기반 층상자기조립법(immersion-based layer-by-layer self-assembly procedure)을 이용하여 음전하를 갖는 폴리(4-스티렌설포네이트)(PSS)와 양전하를 갖는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH)를 교대로 6층 적층한 대신 1층, 2층, 4층, 8층, 10층, 및 12층을 각각 적층하여 약 1.6nm 두께, 약 3.2nm 두께, 약 6.4nm 두께, 약 12.8nm 두께, 약 16.0nm 두께, 및 약 19.2nm 두께의 고분자 전해질 절연층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.
- [0137] **비교예 8~13: 인광 발광 구조체의 제조**
- [0138] 상기 III 단계에서 상기 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정 박막 상에 PSS/PAH 이중층의 고분자 전해질을 침지 기반 층상자기조립법(immersion-based layer-by-layer self-assembly procedure)을 이용하여 음전하를 갖는 폴리(4-스티렌설포네이트)(PSS)와 양전하를 갖는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH)를 교대로 6층 적층한 대신 1층, 2층, 4층, 8층, 10층, 및 12층을 각각 적층하여 약 1.6nm 두께, 약 3.2nm 두께, 약 6.4nm 두께, 약 12.8nm 두께, 약 16.0nm 두께, 및 약 19.2nm 두께의 고분자 전해질 절연층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.
- [0139] **비교예 14~19: 인광 발광 구조체의 제조**
- [0140] 상기 III 단계에서 상기 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정 박막 상에 PSS/PAH 이중층의 고분자 전해질을 침지 기반 층상자기조립법(immersion-based layer-by-layer self-assembly procedure)을 이용하여 음전하를 갖는 폴리(4-스티렌설포네이트)(PSS)와 양전하를 갖는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH)를 교대로 6층 적층한 대신 1층, 2층, 4층, 8층, 10층, 및 12층을 각각 적층하여 약 1.6nm 두께, 약 3.2nm 두께, 약 6.4nm 두께, 약 12.8nm 두께, 약 16.0nm 두께, 및 약 19.2nm 두께의 고분자 전해질 절연층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일한 방법으로 인광 발광 구조체를 제조하였다.
- [0141] **분석예 1: XRD 분석**
- [0142] 실시예 1에 사용된 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정 및 제조예 1에 의해 합성된 Br6 및 Br6A 유기결정에 대하여 XRD 분석 실험을 하였다. 그 결과를 도 4c에 나타내었다.
- [0143] 제조예 1에서 합성된 Br6 및 Br6A 유기결정 분석은 Felix32 software를 이용하여 시뮬레이션하였다. 실시예 1에서 사용된 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정은 CuK α radiation(1.540598Å)을 이용한 Rigaku RINT2200HF+ 회절계(diffractometer)를 이용하여 실험하였다.
- [0144] 도 4c를 참조하면, 실시예 1에 사용된 Br6A/Br6 (1:1 equiv.) 혼합 유기결정은 회절각 2 θ 10° 내지 30° 사이에서 Br6A 유기결정과 Br6A 유기결정에서 나타난 피크들을 모두 포함하고 있으며 규칙적으로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.
- [0145] **분석예 2: AFM(Atomic-force microscopy) 분석**
- [0146] 비교예 1에 따른 인광 유기결정 구조체, 실시예 1에 따른 인광 발광 구조체, 및 비교예 3에 따른 인광 발광 구조체에 대하여 AFM 분석실험을 하였다. AFM 분석결과에 따른 몰폴로지 및 이의 단면 분석결과를 도 5a 및 도 5b에 나타내었다.
- [0147] AFM 분석실험으로는 (Digital Instrument사, Dimension 3100)을 이용하여 실험을 수행하였다.
- [0148] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 실시예 1에 따른 인광 발광 구조체는 약 90nm 두께이고 두께 편차가 1% 미만인 균일한 유기결정 박막이 형성되어 있다. 이와 비교하여, 비교예 1에 따른 인광 유기결정 구조체는 약 60 nm 내지

120 nm 두께의 균일하지 않은 유기결정 막이 형성되어 있다.

[0149] 도 5c를 참조하면, 비교예 5에 따른 인광 발광 구조체는 약 12.2nm 두께의 유기결정 박막이 형성되어 있다.

[0150] **분석예 3: SEM 분석**

[0151] 실시예 2, 실시예 4, 및 실시예 6에 따른 인광 발광 구조체에 대하여 SEM 분석실험을 하였다. SEM 분석장치로는 JEOL사의 JSM-7600F(10.0kV, x10,000)를 이용하였다. 그 결과를 도 6a 내지 도 6c에 나타내었다.

[0152] 도 6a 내지 도 6c를 참조하면, 실시예 2, 실시예 4, 및 실시예 6에 따른 인광 발광 구조체는 각각 13 개/mm², 45 개/mm², 및 70 개/mm²이었다. 이로부터, 고분자 전해질 절연층 상에 배치된 Au 나노입자의 밀도는 표면에 시트르산 음이온이 부착된 Au 나노입자 함유 현탁액에 고분자 전해질 절연층이 형성된 기판을 침지한 시간이 길어짐에 따라 커짐을 확인할 수 있다.

[0153] **분석예 4: 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼 분석**

[0154] 실시예 1 내지 실시예 15에 따른 인광 발광 구조체에 대하여 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼 분석실험을 하였다. 그 결과를 도 7a 내지 도 7c에 나타내었다.

[0155] 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼 분석실험은 Agilent Inc., Cary 5000을 이용하였다.

[0156] 도 7a는 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체(플라즈모닉 Au 나노입자(평균입경(D50)): 55nm))는 약 540nm 파장에서 흡광도 피크를 나타내었으며, 도 7b는 실시예 6 내지 실시예 10에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체(플라즈모닉 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 7nm))는 약 394nm 파장에서 흡광도 피크를 나타내었으며, 도 7c는 실시예 11 내지 실시예 15에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체(플라즈모닉 Ag 나노입자(평균입경(D50)): 70nm))는 약 422nm 파장에서 흡광도 피크를 나타내었다.

[0157] **분석예 5: 광발광(Photoluminescence; PL) 스펙트럼**

[0158] 실리콘 웨이퍼 기판 대신 석영 기판을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 5, 및 비교예 2 내지 비교예 7에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체, 실시예 6, 및 비교예 8 내지 비교예 13에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체, 및 실시예 11, 및 비교예 14 내지 비교예 19에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼 분석실험을 하였다.

[0159] 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼 분석은 Photon Technologies International (PTI), QuantaMaster 400 scanning spectrofluorimeter를 이용하여, 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼(@ 298 K)을 측정하였다.

[0160] 도 8a를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체는 약 520 ~ 540nm 파장에서 광발광 피크를 나타내며, 도 8b 내지 도 8d를 참조하면, 실시예 1, 실시예 6, 및 실시예 11에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체가 비교예 2 내지 비교예 7, 비교예 8 내지 비교예 13, 및 비교예 14 내지 비교예 19에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체와 비교하여 우수한 광발광 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0161] **분석예 6: 시분해광발광(Time-Resolved Photoluminescence: TRPL) 분석**

[0162] 실리콘 웨이퍼 기판 대신 석영 기판을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 및 비교예 2에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체 및 비교예 1에 따른 인광 유기결정 구조체와 동일한 인광 유기결정 구조체에 대하여 시분해광발광(Time-Resolved Photoluminescence: TRPL) 분석실험을 하였다. 그 결과를 도 9 및 표 1에 나타내었다.

[0163] 광발광 양자효율은 적분구(integrating sphere)를 갖춘 PTI, Quanta Master를 이용하였다. 상기 광발광 양자효율은 하기 식 1을 이용하여 계산하였다.

[0164] <식 1>

[0165] 광발광 양자효율(%) = [(발광(색)된 광자수)/(흡수된 광자수) x 100]

[0166] 인광 수명(ms) 데이터는 PTI LaserStrobe를 이용하여 수집하였고 상기 PTI 장치를 갖춘 Felix32상에서 계산하여

구하였다.

[0167] 한편, 절대 광발광(Absolute PL) 양자 효율(η_{PL})은 하기 식 2에 의해 구하여진다.

[0168] <식 2>

$$\eta_{PL} = \frac{N_{\text{emission}}}{N_{\text{absorption}}} = \frac{\alpha \int \frac{\lambda}{hc} I_{\text{em}}(\lambda) d\lambda}{\alpha \int \frac{\lambda}{hc} [I_{\text{ex}}(\lambda) - I'_{\text{ex}}(\lambda)] d\lambda}$$

[0170] 상기 N_{emission} 은 샘플로부터의 발광 광자수(emission photon number)를 나타내며, $N_{\text{absorption}}$ 은 샘플에 의해 흡수된 광자수를 나타내며, α 는 측정 셋업(measurement setup)용 고정 계수를 나타내며, λ 는 파장을 나타내며, h 는 플랑크 상수를 나타내며, c 는 빛의 속도를 나타내며, $I_{\text{em}}(\lambda)$ 은 샘플로부터의 PL 강도를 나타내며, $I_{\text{ex}}(\lambda)$ 는 샘플 비포함 여기 레이저(excitation laser)의 강도를 나타내며, $I'_{\text{ex}}(\lambda)$ 는 샘플 포함 여기 레이저의 강도를 나타낸다.

표 1

구분	광발광 양자효율(%)	수명(ms)
실시예 1	63.4	7.92
비교예 1	52.2	8.13
비교예 2	2.0	6.42

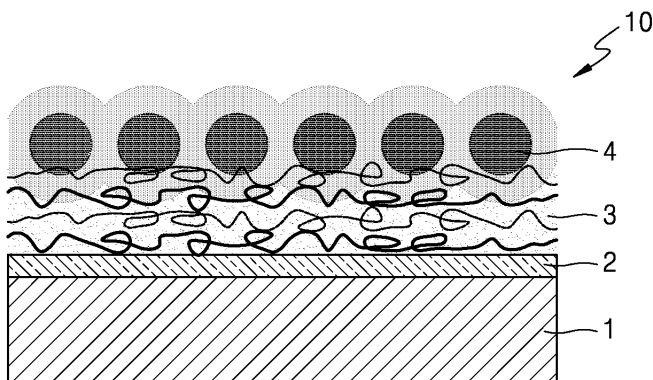
[0172] 도 9 및 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1에 따른 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 광발광 양자효율이 비교예 1에 따른 인광 유기결정 구조체와 동일한 인광 유기결정 구조체 및 비교예 2에 따른 인광 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체와 비교하여 우수함을 확인할 수 있다. 또한 실시예 1에 따른 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체의 수명특성이 비교예 1에 따른 인광 유기결정 구조체와 동일한 인광 유기결정 구조체와 비교하여 비슷하며 비교예 2에 따른 발광 구조체와 동일한 인광 발광 구조체와 비교하여 우수함을 확인할 수 있다.

부호의 설명

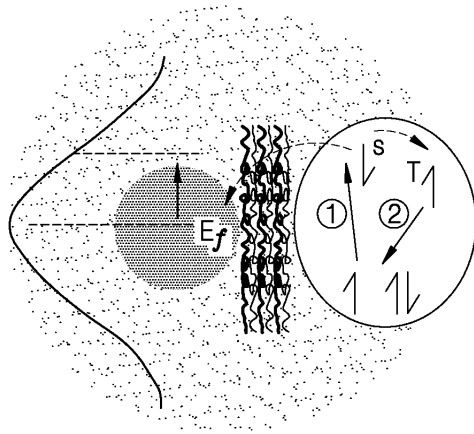
- [0173]
- 1, 11: 기판
 - 2, 12": 유기결정 박막
 - 3, 13: 고분자 전해질 절연층
 - 4, 14: 플라즈모닉 금속나노구조체
 - 10: 인광 발광 구조체
 - 12: 유기결정 형성용 용액
 - 12': 유기결정 막
 - 100: 핫플레이트

도면

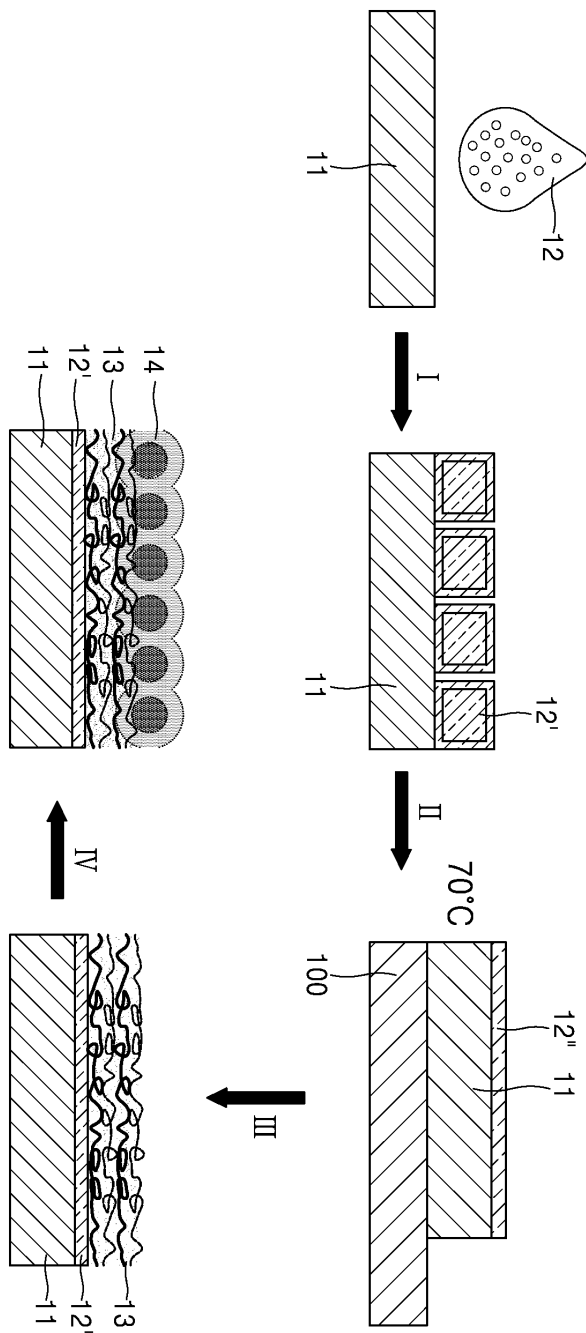
도면1



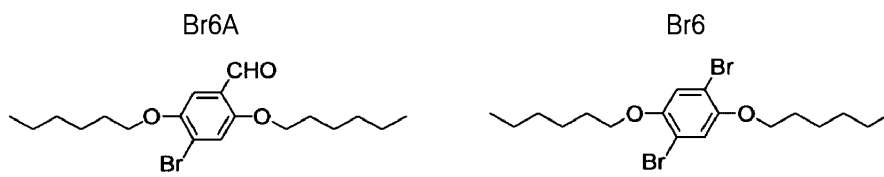
도면2



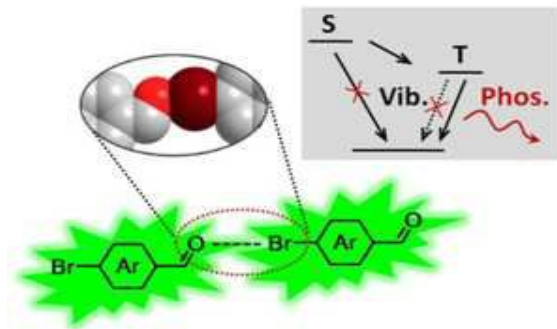
도면3



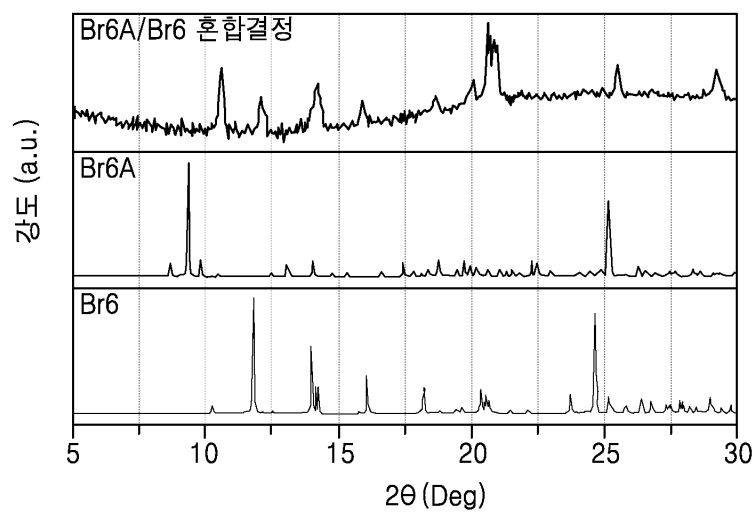
도면4a



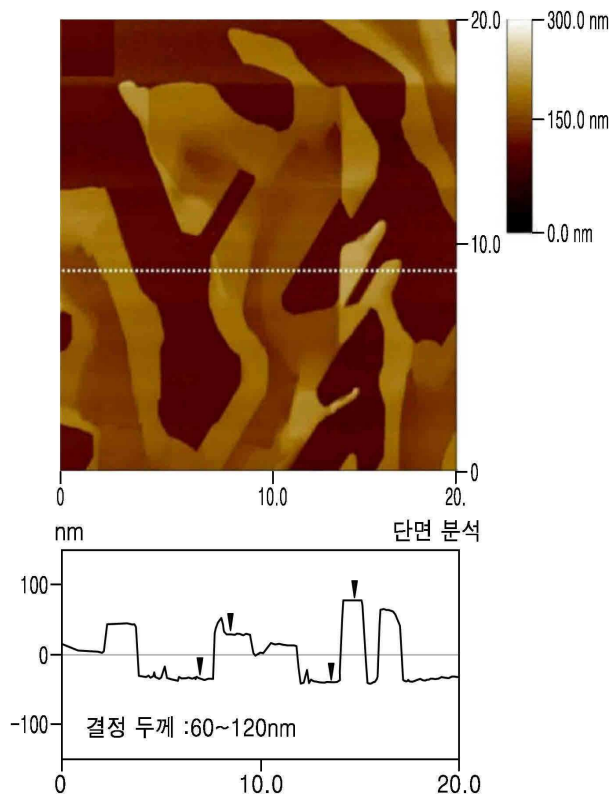
도면4b



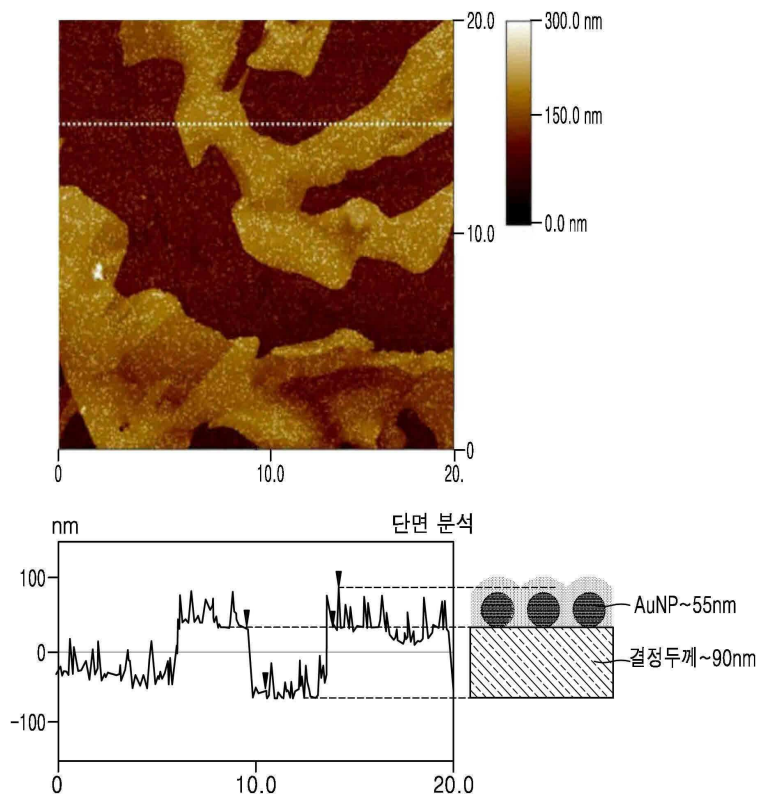
도면4c



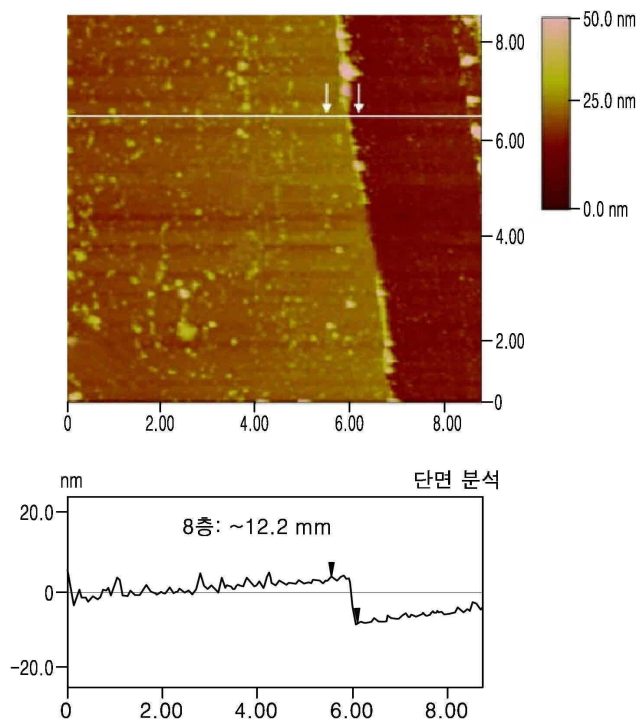
도면5a



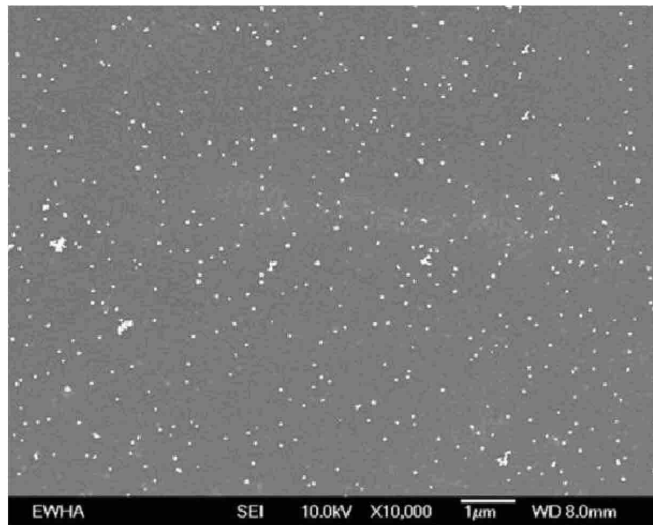
도면5b



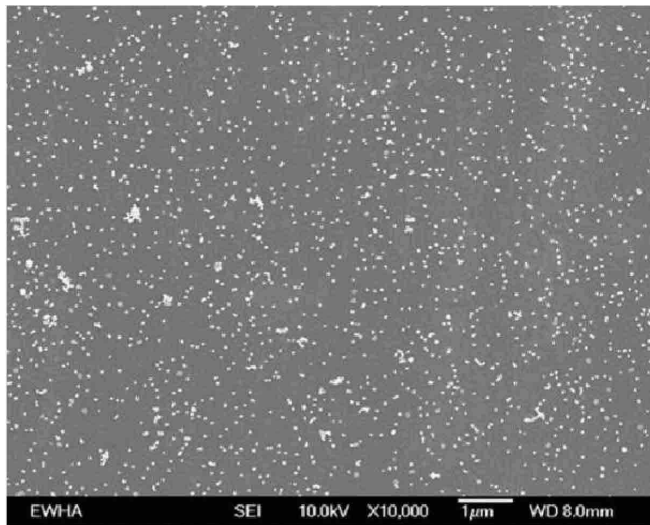
도면5c



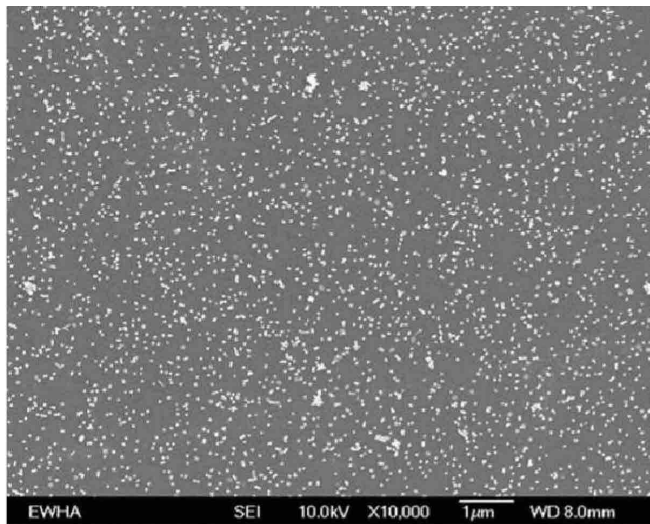
도면6a



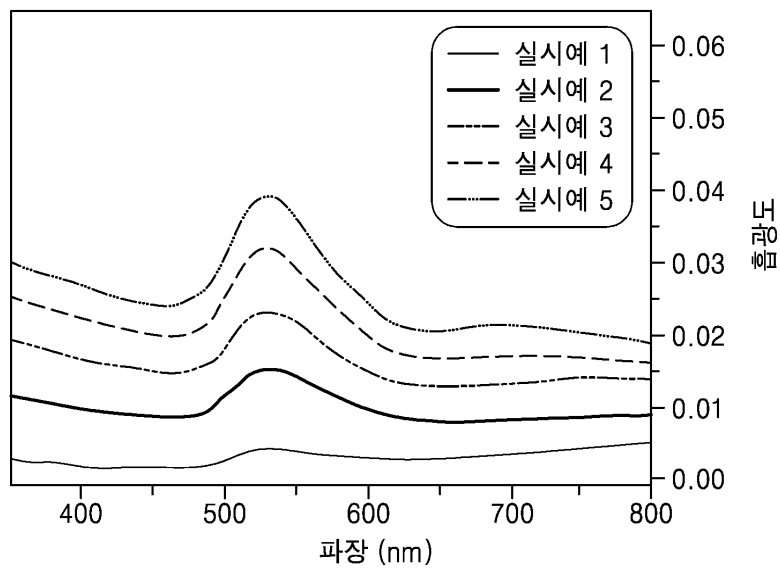
도면6b



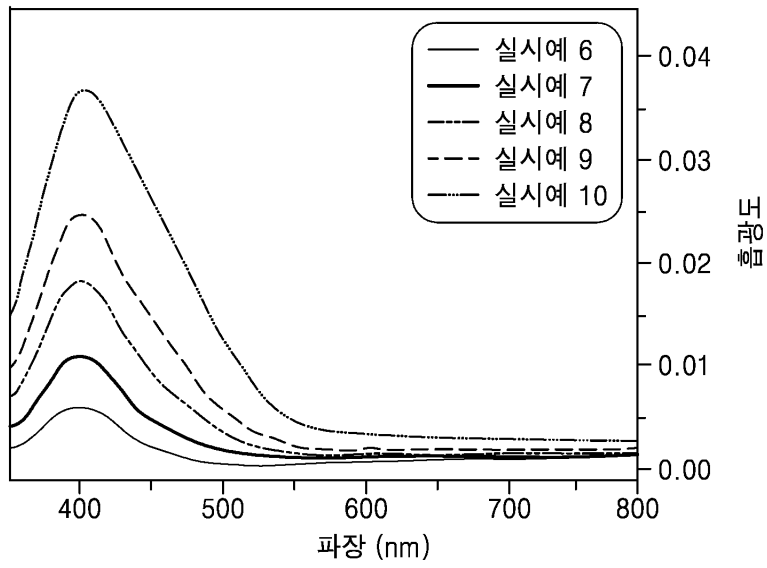
도면6c



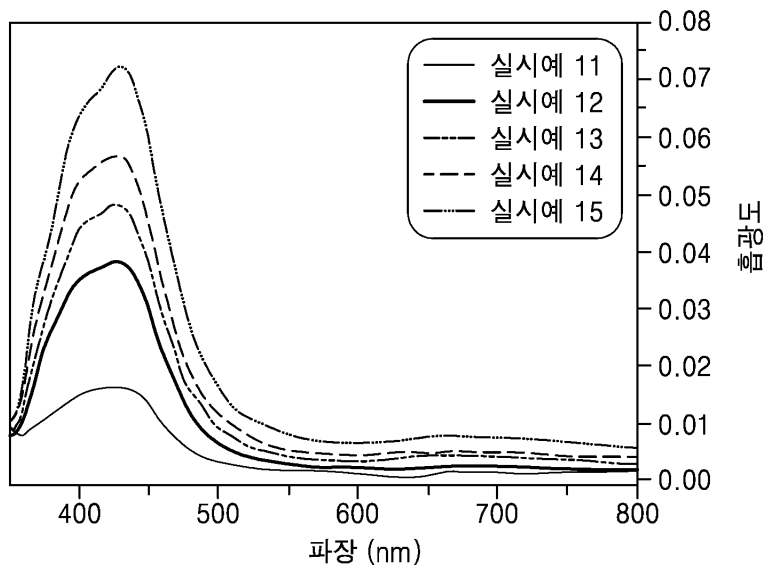
도면7a



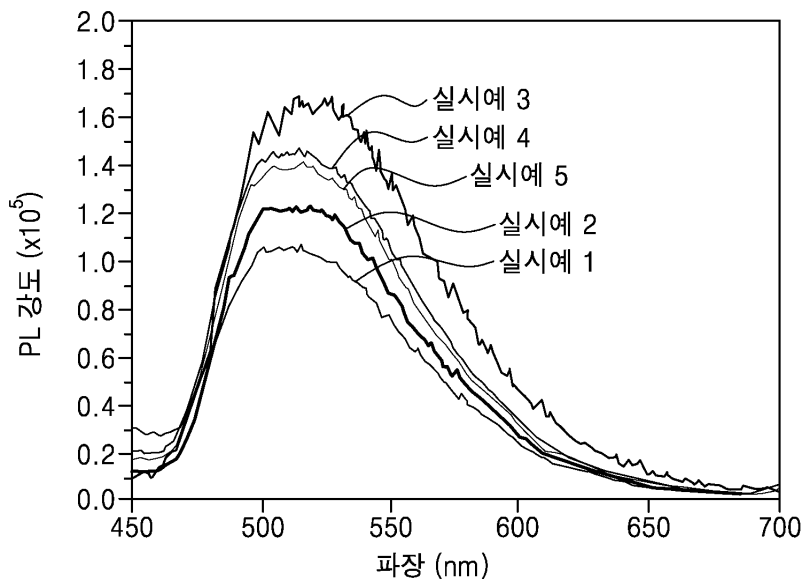
도면7b



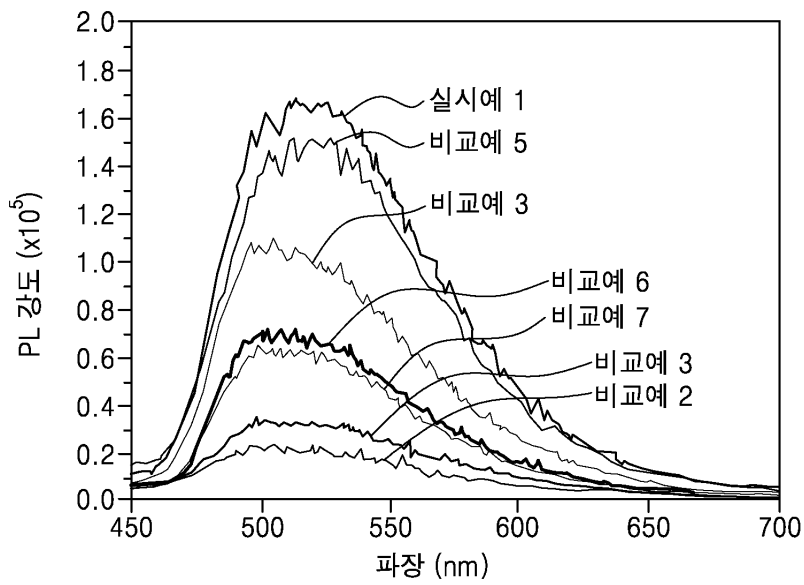
도면7c



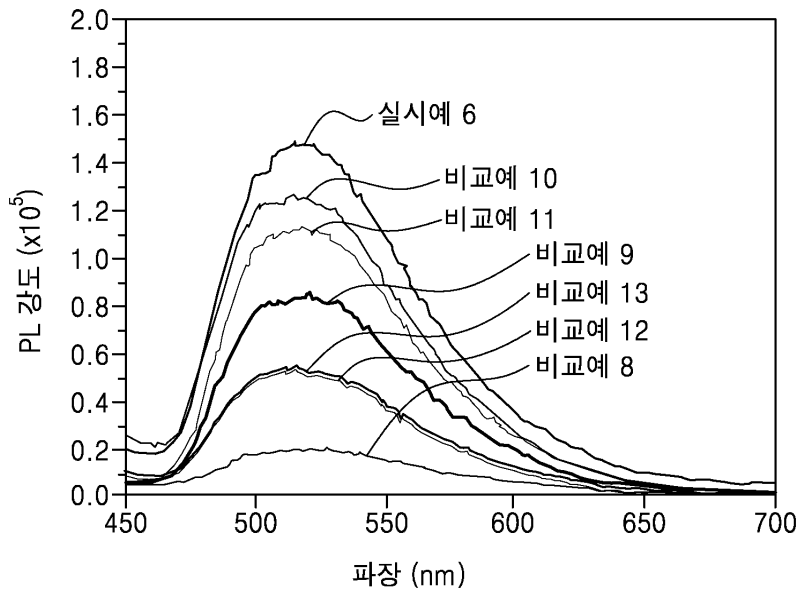
도면8a



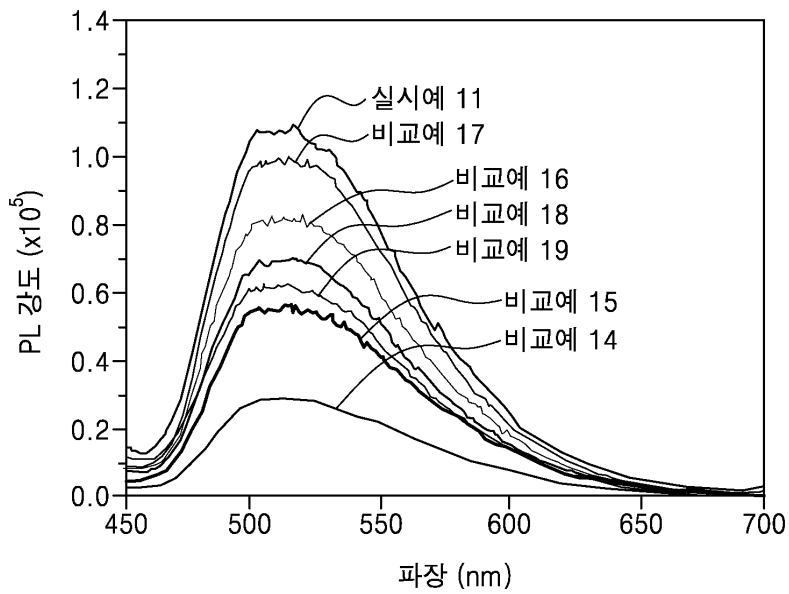
도면8b



도면8c



도면8d



도면9

