



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0003483
(43) 공개일자 2018년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 27/30 (2006.01)
H01L 31/09 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/42 (2013.01)
H01L 27/305 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0141153(분할)
(22) 출원일자 2017년10월27일
심사청구일자 2017년10월27일
(62) 원출원 특허 10-2016-0082341
원출원일자 2016년06월30일
심사청구일자 2016년06월30일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호(창전동, 태영아파트)
노용영
대전광역시 유성구 배울2로 3, 802동 1801호(관평동, 대덕테크노밸리8단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

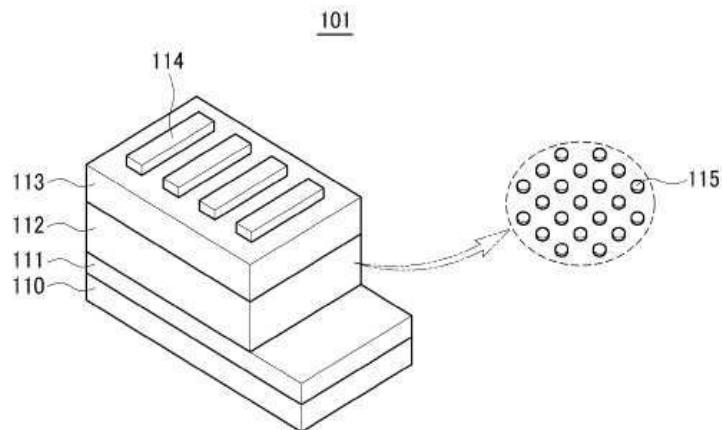
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 표면 플라즈몬 효과를 이용한 광 검출기 소자, 및 상기 광 검출기 소자들의 배열을 포함하는 광 검출기 어레이

(57) 요약

표면 플라즈몬 효과를 이용한 광 검출기 소자, 및 상기 광 검출기 소자들의 배열을 포함하는 광 검출기 어레이에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/09 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

왕 후안

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 이화여자대학교
종합과학관 D동 213호(대현동)

임주원

경상남도 창원시 의창구 동읍 석산길 42

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A09005656

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

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

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

연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 형성되는 제 1 전극;

상기 제 1 전극 상에 플라즈모닉 귀금속 나노구조체를 포함하는 전자수송층;

상기 전자수송층 상에 형성되며 P/N 접합을 포함하는 활성층; 및

상기 활성층 상에 형성되는 제 2 전극

을 포함하는 광 검출기 소자의 복수 개의 배열을 포함하는, 광 검출기 어레이로서,

상기 광 검출기 어레이는 서로 상이한 복수 개의 상기 광 검출기 소자를 포함하는 것이고,

상기 복수 개의 광 검출기 소자 각각의 상기 전자수송층은 스페이서 물질 층 내에 이격 배열되어 있는 복수의 상기 플라즈모닉 귀금속 나노구조체를 포함하는 것이며,

상기 복수 개의 서로 상이한 광 검출기 소자 각각의 상기 전자수송층에 포함된 상기 플라즈모닉 귀금속 나노구조체의 형상 및 조성을 변화시킴으로써, 상기 복수 개의 광 검출기 소자들이 각각 선택적인 파장 대역의 광을 검출할 수 있고 상기 광 검출기 소자들의 검출 감도를 향상시킬 수 있는 것인,

광 검출기 어레이.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 플라즈모닉 귀금속 나노구조체는 금 나노구조체 또는 은 나노구조체를 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 플라즈모닉 귀금속 나노구조체는 나노입자, 나노로드, 나노육면체, 나노원기둥, 나노링, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 나노구조체의 형태를 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 스페이서 물질은 산화아연, 이산화 타이타늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

380 nm 내지 470 nm 파장대의 빛을 검출하기 위하여 상기 플라즈모닉 귀금속 나노구조체는 은 나노입자를 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

480 nm 내지 570 nm 파장대의 빛을 검출하기 위하여 상기 플라즈모닉 귀금속 나노구조체는 금 나노입자를 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

580 nm 내지 670 nm 파장대의 빛을 검출하기 위하여 상기 플라즈모닉 귀금속 나노구조체는 금 나노로드를 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 P/N 접합을 포함하는 활성층은 P 타입 유기 반도체 및 N 타입 유기 반도체의 조합에 의하여 형성되는 P/N 접합을 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 P 타입 유기 반도체는 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT, poly(3-hexylthiophene), 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MEH-PPV, poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), 폴리[1,4(2-메톡시-5-디메틸옥틸옥시)페닐렌비닐렌](OC1C10-PPV, poly[1,4(2-methoxy-5-dimethyloctyloxy)phenylenevinylene]), 폴리[2-메톡시-5-(3'7'디메틸옥티)-1,4-페닐렌비닐렌](MDMO-PPV, poly[2-methoxy-5-(3'7'dimethylocty)-1,4-phenylenevinylene]), 폴리[N-9"-헵타디카닐-2,7-카바졸알트-5,5-(4',7'-디-2-티닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)](PCDTBT, poly[N-9"-heptadecanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-딜][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티노[3,4-b]티오펜딜]](PTB7, 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]], 폴리[2,6-(4,4'-비스-(2-에틸헥실)-4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜)-알트-4,7-(2,1,3-벤조티아디아졸)](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)]), 폴리[2,6-(4,4'-비스(2-에틸헥실)디티오펜[3,2-b:2',3'-d]실올레)-알트-4,7(2,1,3-벤조티아디아졸)](PSBTBT, poly[2,6-(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]), 암모늄 퍼플루오로옥탄산-3(APFO-3, ammonium perfluorooctanoic acid-3), 폴리[4,7-디티오펜-2-일-벤조(1,2,5)티아디아졸-알트-디헥실-9H-플루오렌](PFTBT, poly[4,7-dithiophene-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole-alt-dihexyl-9H-fluorene]), 펜타센, 퓨즈된 방향족 화합물, 올리고티오펜, 루브렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 P 타입 유기 반도체를 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 N 타입 유기 반도체는 [6,6]-페닐-C₆₁-부틸산 메틸에스테르, [6,6]-페닐-C₇₁-부틸산 메틸에스테르, 페릴렌 디이미드, 나프탈렌 디이미드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 N 타입 유기 반도체를 포함하는 것인, 광 검출기 어레이.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 표면 플라즈몬 효과를 이용한 광 검출기 소자 및 상기 광 검출기 소자들의 배열을 포함하는 광 검출기 어레이에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존의 광 검출기는 반도체 소자를 이용하여 빛을 감지하였다. 감지되는 빛의 파장 영역은 사용되는 반도체 소자의 밴드갭 에너지에 따라 결정된다. 즉, 반도체 소자의 밴드갭보다 큰 에너지를 갖는 빛은 가전자대(valence band)의 전자를 전도대(conduction band)로 여기시켜, 상기 반도체 소자의 전기적 특성을 변화시킴으로써 빛이 감지된다. 따라서, 상기 반도체 소자의 밴드갭 에너지보다 작은 에너지를 갖는 빛은 감지할 수 없다. 이에 따라 실리콘의 경우는 1.1 μm 보다 큰 파장을 갖는 적외선 영역의 빛의 감지가 불가능하다. 감지 가능한 빛의 파장을 변화시키기 위해서는 상기 밴드갭 에너지를 조정해야 하는데, 밴드갭 에너지를 조정하기 위해서 불순물을 도핑하는 방법 또는 다른 원소의 반도체 소자를 이용하는 방법을 채용해왔다. 기존의 광 검출기에서는, 소자를 이루고 있는 반도체가 그의 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 빛을 받았을 때, 반도체 소자에서 광전류가 생성되고, 이를 이용하여 빛을 검출하였다. 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2012-0024827호는 제 1 장벽층, 상기 제 1 장벽층 상에 위치되는 우물층 및 상기 우물층 상에 위치되는 제 2 장벽층을 포함하는 양자 구조와 상기 양자 구조와 인접하여 위치하는 금속층을 포함하는 광검출기에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본원은, 표면 플라즈몬 효과를 이용한 광 검출기 소자 및 상기 광 검출기 소자들의 배열을 포함하는 광 검출기 어레이를 제공한다.

[0004] 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

[0005] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 형성되는 제 1 전극; 상기 제 1 전극 상에 플라즈모닉 나노구조체를 포함하는 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성되며 P/N 접합을 포함하는 활성층; 및 상기 활성층 상에 형성되는 제 2 전극을 포함하는, 광 검출기 소자를 제공한다.

[0006] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 광 검출기 소자의 복수 개의 배열을 포함하는, 광 검출기 어레이를 제공한다.

발명의 효과

[0007] 본원의 일 구현예에 의하여, 표면 플라즈몬 효과를 도입하여 광 검출기의 성능을 향상시킬 뿐 아니라, 고분자 활성층으로 구성된 P/N 접합 다이오드 형태의 광 검출기 소자에 귀금속 나노구조체를 도입함으로써 선택적인 파장 대역의 광을 검출할 수 있다.

[0008] 본원의 일 구현예에 의하여, 상기 귀금속 나노구조체의 형상 및 조성을 변화시킴으로써 특정한 파장 대역의 광을 선택적으로 검출할 수 있으며, 검출 감도 또한 향상시킬 수 있다. 또한, 고분자 활성층 뿐만 아니라 임의의 소재로 구성된 활성층 기반 광 검출기 및 트랜지스터 형태의 광 검출기에도 적용이 가능하기 때문에 태양전지, 디스플레이, 및 광 트랜지스터 등의 광범위한 나노 전자소자에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 광 검출기 소자를 3 차원으로 나타낸 개략도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광 검출기 소자의 단면을 나타낸 단면도이다.

도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 기재 상에 부착된 은 나노입자, 금 나노입자, 및 금 나노로드의 AFM 이미지이다.

도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 은 나노입자, 금 나노입자, 및 금 나노로드 각각을 포함하는 필름의 파장별 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 기재 상에 은 나노입자, 금 나노입자, 및 금 나노로드 각각의 침지 시간에 따른 AFM 이미지 및 파장별 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 5a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드 각각의 AFM 이미지이다.

도 5b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 스페이서로서 산화아연 층에 있는 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드 각각을 포함하는 P3HT:PCBM 필름의 파장별 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 6a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자를 포함하는 포토다이오드의 흑색 및 청색의 광 조사 하에서 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 6b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 금 나노입자를 포함하는 포토다이오드의 흑색 및 녹색의 광 조사 하에서 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 6c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 금 나노로드를 포함하는 포토다이오드의 흑색 및 적색의 광 조사 하에서 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 포토다이오드의 청색, 녹색, 적색의 광 하에서 검출능을 나타낸 그래프이다.

도 8a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 광 검출기 소자의 파장별 입사 광전 변환 효율(IPCE)을 나타낸 그래프이다.

도 8b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 광 검출기 소자의 파장별 IPCE 증가율을 나타낸 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 청색, 녹색, 및 적색 각각의 광 조사 하에서 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 포토다이오드의 복사강도에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 10a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 P3HT 필름의 파장별 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 10b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 P3HT 필름의 감쇠 시간에 따른 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 표면 플라즈몬 공명(SPR)이 향상된 광전류의 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 12a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 산화아연 층 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 산화아연 층을 나타낸 광학 사진이다.

도 12b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 300 nm 두께를 가지는 P3HT:PCBM 필름의 단면도를 분석한 그래프이다.

도 13a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 포토다이오드의 청색, 녹색, 적색의 광 조사 하에서의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 13b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 포토다이오드의 광전류 및 암전류 하에서의 비교를 나타낸 그래프이다.

도 14a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 스페이서로서 산화아연 층에 있는 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드 각각을 포함하는 P3HT 필름의 파장별 흡광도를 나타낸 그래프

이다.

도 14b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 스페이서로서 산화아연 층에 있는 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드 각각을 포함하는 P3HT 필름의 여기 파장 440 nm 하에서의 파장별 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 14c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 스페이서로서 산화아연 층에 있는 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드 각각을 포함하는 P3HT 필름의 여기 파장 590 nm 하에서의 파장별 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광 전지 모드로서 작동하는 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드 각각을 포함하는 광 검출기 소자의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 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.
- [0011] 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.
- [0012] 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0016] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 형성되는 제 1 전극; 상기 제 1 전극 상에 플라즈모닉 나노구조체를 포함하는 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성되며 P/N 접합을 포함하는 활성층; 및 상기 활성층 상에 형성되는 제 2 전극을 포함하는, 광 검출기 소자를 제공한다.
- [0017] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 검출기 소자는 플라즈모닉 나노구조체를 포함하는 전자수송층을 포함한다. 도 1 및 도 2는, 각각 상기 광 검출기 소자를 3 차원으로 나타낸 개략도 및 상기 광 검출기 소자의 단면을 나타낸 단면도이다.
- [0018] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재(110) 상에 상기 제 1 전극(111)이 적층된 후, 상기 제 1 전극(111) 상에 상기 전자수송층(112)이 적층된다.
- [0019] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자수송층(112)은 스페이서 물질 층 내에 이격 배열되어 있는 복수의 상기 플라즈모닉 나노구조체(115)를 포함한다. 상기 플라즈모닉 나노구조체(115)의 형상 및 조성을 변화시킴으로써 특정한 파장 대역의 광을 선택적으로 검출할 수 있으며, 검출 감도 또한 향상시킬 수 있다. 상기 플라즈모닉 나노구조체(115) 상에 상기 스페이서 물질을 코팅함으로써 상기 전자수송층(112)은 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 구조를 갖는다.
- [0020] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자수송층 상에 활성층(113)이 적층되고, 상기 활성층 상에 제 2 전극(114)을 적층함으로써 상기 광 검출기 소자(101)의 구조가 완성된다. 상기 활성층은 P 타입 유기 반도체 및 N 타입

유기 반도체의 조합에 의하여 형성되는 P/N 접합을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 P 타입 유기 반도체 및 N 타입 유기 반도체는 진공 증착(vacuum deposition), 용액 공정(solution processing), 또는 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition)을 통하여 박막 및 단결정(single crystal)을 형성하여 활성층으로서 이용될 수 있다.

- [0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 투명 기재 또는 투명 유연 기재를 포함하는 것일 수 있으며, 유리, 투명 플라스틱 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전극은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 은(Ag), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 금(Au), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라스모닉 나노구조체는 금 나노구조체 또는 은 나노구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 플라스모닉 나노구조체는 가시광선 영역에서 음의 유전 상수를 가짐으로써, 플라스몬 공명 현상을 일으킬 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라스모닉 나노구조체는 나노입자, 나노로드, 나노육면체, 나노원기둥, 나노링, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 나노구조체의 형태를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 검출기 소자에 빛이 입사될 때, 상기 플라스모닉 나노구조체의 전자구름이 공진하면서 플라스모닉 나노구조체의 표면에는 강력한 전기장이 유도된다. 상기 유도된 강력한 전기장에 의하여 상기 기재에 전자구름들이 상기 플라스모닉 나노구조체에 대칭적인 모양으로 집중되고, 캐리어의 집중은 국소적으로 캐리어 농도를 증가시켜 기재에서 국소적인 전기 전도도의 변화를 일으킨다.
- [0026] 따라서, 상기 광 검출기 소자에 빛이 입사될 때, 상기 기재에서 상기 플라스모닉 나노구조체와 인접하는 부분에는 캐리어 농도의 증가로 인하여 전기 전도도가 증가한다. 이러한 전기 전도도의 증가는 상기 플라스모닉 나노구조체에 플라스몬 공진하는 특정 파장의 빛이 입사되었음을 나타내는 것으로서 기재의 전기 전도도 변화를 통해서 광의 존재 여부를 검출할 수 있다.
- [0027] 또한, 상기한 바와 같이 플라스모닉 나노구조체의 표면 플라스몬 공진 주파수는 금속의 종류를 바꿈으로써 조절할 수 있고, 같은 금속으로 종횡비, 크기, 직경 등의 형상 인자를 제어함으로써 수백나노미터에서 천여나노미터까지 용이하게 동조될 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자수송층은 스페이서 물질 층 내에 배열되어 있는 복수의 플라스모닉 나노구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전자수송층은 상기 복수의 플라스모닉 나노구조체를 분산시킨 후 상기 스페이서 물질로서 코팅된다. 그 위에 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 구조를 갖는 활성층을 코팅한다. 상기 벌크 이종접합 구조는 태양광이 조사되면 도너(donor)에서 전자를 제공하고, 어셉터(acceptor)에서 전자를 받음으로써 전자 여기가 일어나고 움직이는 전자-홀 쌍(exciton)이 생성된다. 상기 전자-홀 쌍(exciton)은 상기 도너와 어셉터 계면으로 확산되고, 상기 도너-어셉터 계면에서 충분한 화학 포텐셜 에너지 차이에 의하여 전자는 어셉터의 LUMO로 이동하고 홀은 도너의 HOMO로 이동한다. 상기 상태가 전하 이동 상태(charge transfer state)로서 두 전하는 서로 다른 분자에 머문다. 상기 두 전하가 각 전극으로 수송되고 전류로서 수집된다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 스페이서 물질은 산화아연, 이산화 타이타늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 380 nm 내지 470 nm 파장대의 빛을 검출하기 위하여 상기 플라스모닉 나노구조체는 은 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 은 나노입자를 포함하는 상기 광 검출기 소자는 약 380 nm 내지 약 470 nm, 약 390 nm 내지 약 470 nm, 약 400 nm 내지 약 470 nm, 약 410 nm 내지 약 470 nm, 약 420 nm 내지 약 470 nm, 약 430 nm 내지 약 470 nm, 약 440 nm 내지 약 470 nm, 약 450 nm 내지 약 470 nm, 약 460 nm 내지 약 470 nm, 약 380 nm 내지 약 460 nm, 약 380 nm 내지 약 450 nm, 약 380 nm 내지 약 440 nm, 약 380 nm 내지 약 430 nm, 약 380 nm 내지 약 420 nm, 약 380 nm 내지 약 410 nm, 약 380 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 380 nm 내지 약 390 nm 파장대의 빛을 검출할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 480 nm 내지 570 nm 파장대의 빛을 검출하기 위하여 상기 플라즈모닉 나노구조체는 금 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금 나노입자를 포함하는 상기 광 검출기 소자는 약 480 nm 내지 약 570 nm, 약 490 nm 내지 약 570 nm, 약 500 nm 내지 약 570 nm, 약 510 nm 내지 약 570 nm, 약 520 nm 내지 약 570 nm, 약 530 nm 내지 약 570 nm, 약 540 nm 내지 약 570 nm, 약 550 nm 내지 약 570 nm, 약 560 nm 내지 약 570 nm, 약 480 nm 내지 약 560 nm, 약 480 nm 내지 약 550 nm, 약 480 nm 내지 약 540 nm, 약 480 nm 내지 약 530 nm, 약 480 nm 내지 약 520 nm, 약 480 nm 내지 약 510 nm, 약 480 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 480 nm 내지 약 490 nm 파장대의 빛을 검출할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 580 nm 내지 670 nm 파장대의 빛을 검출하기 위하여 상기 플라즈모닉 나노구조체는 금 나노로드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금 나노로드를 포함하는 상기 광 검출기 소자는 약 580 nm 내지 약 670 nm, 약 590 nm 내지 약 670 nm, 약 600 nm 내지 약 670 nm, 약 610 nm 내지 약 670 nm, 약 620 nm 내지 약 670 nm, 약 630 nm 내지 약 670 nm, 약 640 nm 내지 약 670 nm, 약 650 nm 내지 약 670 nm, 약 660 nm 내지 약 670 nm, 약 580 nm 내지 약 660 nm, 약 580 nm 내지 약 650 nm, 약 580 nm 내지 약 640 nm, 약 580 nm 내지 약 630 nm, 약 580 nm 내지 약 620 nm, 약 580 nm 내지 약 610 nm, 약 580 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 580 nm 내지 약 590 nm 파장대의 빛을 검출할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 P/N 접합을 포함하는 활성층은 P 타입 유기 반도체 및 N 타입 유기 반도체의 조합에 의하여 형성되는 P/N 접합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 P 타입 유기 반도체는 정공(hole)을 구동전하로 이용하여 HOMO 에너지 준위의 분자궤도를 통해 제 2 전극으로 이동시킴으로써 전자소자 내에 전류를 흐르게 한다. 일반적으로, 유기 반도체 재료의 HOMO 준위(-4.5 eV 내지 -5.5 eV)는 금속의 일함수(work function, WF) 값과 유사하여 금속 전극으로부터의 전하 주입이 용이하고 공기 중에서도 전자 대비 안정된 전하 이동이 가능하며, 유기 반도체 재료 개발에서 P 타입 유기 반도체가 N 타입 유기 반도체보다 많이 진행되어 왔고, 비교적 높은 정공이동도(hole mobility)를 갖는다. 상기 P 타입 유기 반도체는 진공 증착(vacuum deposition), 용액 공정(solution processing), 또는 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition)을 통하여 박막 및 단결정(single crystal)을 형성하여 활성층(active layer)으로서 이용된다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 P 타입 유기 반도체는 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT, poly(3-hexylthiophene), 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MEH-PPV, poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), 폴리[1,4(2-메톡시-5-디메틸옥틸옥시)페닐렌비닐렌](OC1C10-PPV, poly[1,4(2-methoxy-5-dimethyloctyloxy)phenylenevinylene]), 폴리[2-메톡시-5-(3'7'디메틸옥티)-1,4-페닐렌비닐렌](MDMO-PPV, poly[2-methoxy-5-(3'7'dimethylocty)-1,4-phenylenevinylene]), 폴리[N-9"-헵타디카닐-2,7-카바졸알트-5,5-(4',7'-디-2-티닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)](PCDTBT, poly[N-9"-heptadecanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-딜][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티노[3,4-b]티오펜딜]](PTB7, 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]], 폴리[2,6-(4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜)-알트-4,7-(2,1,3-벤조티아디아졸)](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)]), 폴리[2,6-(4,4'-비스(2-에틸헥실)디티오펜[3,2-b:2',3'-d]실올레)-알트-4,7(2,1,3-벤조티아디아졸)](PSBTBT, poly[2,6-(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]), 암모늄 퍼플루오로옥탄산-3(APFO-3, ammonium perfluorooctanoic acid-3), 폴리[4,7-디티오펜-2-일-벤조(1,2,5)티아디아졸-알트-디헥실-9H-플루오렌](PFTBT, poly[4,7-dithiophene-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole-alt-dihexyl-9H-fluorene]), 펜타센, 퓨즈된 방향족 화합물, 올리고티오펜, 루브렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 P 타입 유기 반도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 N 타입 유기 반도체는 전자(electron)가 전하 운송자가 되고, 상기 전자를 구동전하로 하여 유기 반도체의 LUMO 에너지 준위의 분자궤도를 통해 흐르기 때문에, LUMO 준위의 최적화가 매우 중요하다. 일반적으로, 전자 결핍 그룹 (electron deficient group) 기반의 구조체는 작은 환원 전위(reduction potential)를 가지기 때문에 낮은 LUMO 레벨을 갖게 되어 N 타입 유기 반도체 설계에 주로 이용된다. 또한, 중심부(core)나 말단 그룹(end group)의 기능화를 통해 LUMO 레벨을 더욱 낮추어 공기 안정성

을 증가시키거나 분자 패키징을 조절함으로써 공기에 안정한 고성능 N 타입 유기 반도체를 설계할 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 N 타입 유기 반도체는 [6,6]-페닐-C₆₁-부틸산 메틸에스테르, [6,6]-페닐-C₇₁-부틸산 메틸에스테르, 페릴렌 디이미드, 나프탈렌 디이미드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 N 타입 유기 반도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 전극은 삼산화 몰리브덴(MoO₃), 은(Ag), 알루미늄(Al), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 전극을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 광 검출기 소자의 복수 개의 배열을 포함하는, 광 검출기 어레이를 제공한다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 검출기 어레이의 배열은, 복수의 상기 광 검출기 소자들의 규칙적 또는 불규칙적인 배열을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 검출기 어레이는 은 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자, 금 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자, 및 금 나노로드를 포함하는 광 검출기 소자로 이루어진 군에서 선택되는 동일하거나 상이한 두 개 이상의 광 검출기 소자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 은 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자만을 포함하는 광 검출기 어레이일 경우 약 380 nm 내지 약 470 nm 파장대의 빛을 검출할 수 있고, 금 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자만을 포함하는 광 검출기 어레이일 경우 약 480 nm 내지 약 570 nm 파장대의 빛을 검출할 수 있으며, 금 나노로드를 포함하는 광 검출기 소자만을 포함하는 광 검출기 어레이일 경우 약 580 nm 내지 약 670 nm 파장대의 빛을 검출할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 은 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자 및 금 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자만을 포함하는 광 검출기 어레이일 경우 약 380 nm 내지 약 470 nm 파장대의 빛 및 약 480 nm 내지 약 570 nm 파장대의 빛을 동시에 검출할 수 있고, 금 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자 및 금 나노로드를 포함하는 광 검출기 소자만을 포함하는 광 검출기 어레이일 경우 약 480 nm 내지 약 570 nm 파장대의 빛 및 약 580 nm 내지 약 670 nm 파장대의 빛을 동시에 검출할 수 있으며, 은 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자 및 금 나노로드를 포함하는 광 검출기 소자만을 포함하는 광 검출기 어레이일 경우 약 380 nm 내지 약 470 nm 파장대의 빛 및 약 580 nm 내지 약 670 nm 파장대의 빛을 동시에 검출할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 은 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자, 금 나노입자를 포함하는 광 검출기 소자, 및 금 나노로드를 포함하는 광 검출기 소자 모두를 포함하는 광 검출기 어레이일 경우 약 380 nm 내지 약 470 nm 파장대의 빛, 약 480 nm 내지 약 570 nm 파장대의 빛, 및 약 580 nm 내지 약 670 nm 파장대의 빛을 각각 동시에 검출할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

1. 광 검출기 소자의 제조

[0051] 유리(glass) 기재 상에 ITO 전극(제 1 전극)을 패터닝을 주어 적층하였다. 상기 ITO 전극 상에 플라즈마 나노 구조체로서 은 나노입자, 금 나노입자, 및 금 나노로드를 각각 이격 배열되도록 코팅하였다. 음의 성격을 띠는 은 나노입자 및 금 나노입자를 상기 ITO 전극 상에 코팅하기 위하여 상기 ITO 전극을 10 분간 산소 플라즈마 처리하여 음의 성격으로 바꾼 후, 양의 성격을 띠는 2 wt%의 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)에 30 분간 침지하였다.

[0052] 또한, 양의 성격을 띠는 금 나노로드를 상기 ITO 전극 상에 코팅하기 위하여, 28 wt%의 암모니아와 35 wt%의 하이드로젠 페록사이드 및 물을 1:1.5 부피비로 섞은 용액을 80°C에서 침지시킴으로서 음의 성격을 띄게 하여 금

나노로드를 코팅하였다. 그 위에 산화아연을 코팅하여 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 구조를 갖는 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층은 탈수된 산화아연 가루 1 g을 0.28 g의 에탄올아민과 10 mL의 2-메톡시에탄올을 24 시간 동안 교반하여 제조되었다. 상기 전자수송층 상에 P3HT:PCBM 고분자를 포함하는 활성층을 적층한 후, 상기 활성층 상에 삼산화 몰리브덴(MoO₃) 및 은(Ag)을 포함하는 전극(제 2 전극)을 적층하여 상기 광 검출기 소자를 제조하였다. 상기 활성층은 P3HT 및 PCBM을 1:1의 부피비로 섞은 후, 1,2-다이클로로벤젠과 혼합하여 500 rpm에서 5 초간, 900 rpm에서 5 초간 스핀코팅 하였다. 그 후에 120°C에서 10 분간 열처리하였다. 도 1 및 도 2는, 각각 상기 광 검출기 소자를 3 차원으로 나타낸 개략도 및 상기 광 검출기 소자의 단면을 나타낸 단면도로서, 상기 광 검출기 소자가 기재(110), 제 1 전극(111), 전자수송층(112), 활성층(113), 및 제 2 전극(114)이 차례로 적층된 구조로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

[0054] 2. 결과 분석

[0055] 2.1. 형태 및 흡광도

[0056] 은 나노입자, 금 나노입자, 및 금 나노로드들이 상기 실험 부분에서 기술된 바와 같이, 정전기적 부착 공정에 의해 ITO 기재들 상에 도입되었다. 구입 가능한 P3HT 및 PCBM을 활성층으로서 사용하는 이러한 플라스모닉-개재 광 검출기들의 구조가 도 1에 간결하게 요약되어 있다. 예열된 표면을 갖는 ITO 기재 상에 도입된 플라스모닉의 양은 상기 준비된 나노서스펜션 내에서 상기 기재의 딥핑 시간(dipping time)을 조절함으로써 조정될 수 있었다. 상기 기재 상에 부착된 AgNPs (~15nm), AuNPs (~20nm), 및 AuNRs (~40/80nm)의 대표적인 AFM 이미지들을 도 3a에 나타내었다. 플라스모닉 AgNPs, AuNPs, 및 AuNRs 포토다이오드들의 광전류(photocurrent) 측정은 나노서스펜션 내에서 딥핑 시간이 각각 30 분, 30 분, 및 60 분이었을 때 청색, 녹색, 및 적색 광원 하에서 최적의 응답(response)을 나타내었다. 이후, 흡광도 데이터가 수집되었고, 각각의 샘플의 다양한 딥핑 시간에 따라 평가되었다 (도 4). 결과들은 수득된 파장-선택적(wavelength-selectivity) 범위들이 광 검출기들 내에 적용된 플라스모닉들에 주로 의존한다는 것을 입증하였다. 수집된 데이터는 딥핑 시간이 증가함에 따라 적색-영역(red-region) 변위(shift) 및 더 넓은 스펙트럼(spectral) 응답들을 나타내는 경향을 보였고, 이것은 각각의 경우에서 더 낮은 파장-선택적 광 검출을 유도하였다. 선택된 샘플들은 AgNPs, AuNPs, 및 AuNRs의 강한 SPR 밴드들이 각각 청색 (380 nm 내지 470 nm), 녹색 (480 nm 내지 570 nm), 및 적색 (580 nm 내지 670 nm) 스펙트럼 범위에 위치됨을 나타내었다 (도 3b).

[0057] 졸-겔(sol-gel) 법에 의하여 제조된 용액-공정(solution-process)의 ~25 nm 두께 ZnO 필름들은 선행 문헌 결과들에 따르면 제조된 플라스모닉들의 표면을 완벽하게 덮는다는 것으로 추정되었다. ZnO 필름 색의 농도(consistency)는 200°C에서 수행되는 어닐링 공정 후에 모든 플라스모닉 나노구조체들의 안정성을 확인하였다 (도 12a). 모든 플라스모닉 나노구조체들에 대하여 유사한 형태(morphology)가 스핀-캐스팅(spin-casting)에 의하여 ~300 nm 두께의 P3HT:PCBM 활성층의 증착 후에 AFM 데이터에 의하여 추가적으로 확인되었다 (도 5a). 5.16, 5.56, 6.80, 및 7.04 nm의 제곱평균제곱근(root-mean-squared, RMS) 거칠기 값이 비교예(pristine), AgNPs, AuNPs, 및 AuNRs에 대하여 각각 수득되었다. 모든 샘플들의 단면도는 본원의 추가 정보에서 더 자세하게 나타난다 (도 12b). P3HT:PCBM 필름들의 증착 후에 전체적인 흡광도 증가가 비교예 샘플과 비교하였을 때 더욱 현저하였다 (도 5b).

[0059] 2.2 검출능(detectivity) 특성

[0060] 비 검출능(D^* = specific detectivity)은 통상적으로 포토 다이오드(PDs)의 성능을 반영하고, 이것은 광전류와 암전류의 기여를 고려함으로써 광 검출기의 감도를 특성화한다. 전류 노이즈가 주로 샷 노이즈(shot noise)에 기인되는 것이라는 가정 하에, D^* 는 하기 식과 같이 표현될 수 있다:

$$D^* = \frac{R}{(2qJ_d)^{1/2}} = \frac{J_{ph}}{(2qJ_d)^{1/2} L_{light}}$$

[0062] 상기 식에서, R은 감응도 (responsivity), q는 전자 전하의 절대값 (1.6×10^{-19} coulombs), J_d 는 암전류 (dark

current)이다. 광전류(J_{ph}) 대 입사 광세기(L_{light})의 비율인 감응도는, 광 검출기가 광학 신호에 얼마나 효율적으로 응답하는지를 나타낸다. 빛의 강도 조정이 가능한 단색의 청색(450 nm), 녹색(525 nm), 및 적색(620 nm) 빛을 교대로 제공하는 발광 다이오드(light-emitting diode)가 사용되었다. 도 6은 비교예, AgNPs-, AuNPs-, 및 AuNRs-개재 디바이스들의 암(dark) 조건 및 청색, 녹색, 및 적색 각각의 광원 하에서 측정된 전류 밀도-전압(J-V) 특성을 나타낸다. 차별화된 광 조사 하에서의 결과들이 도 13에 도시되었다.

[0063]

도 13a는, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 포토다이오드의 15 mW/cm^2 의 복사강도를 가지는 청색, 녹색, 적색의 광 조사 하에서의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다. 은 나노입자를 포함하는 포토다이오드는 청색 광 조사에서, 금 나노입자를 포함하는 포토다이오드는 녹색 광 조사에서, 금 나노로드를 포함하는 포토다이오드는 적색 광 조사에서 각각 전류 밀도가 낮게 나타남을 확인할 수 있었다. 도 13b는, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음) 및 은 나노입자, 금 나노입자, 금 나노로드를 각각 포함하는 포토다이오드의 광전류 및 암전류 하에서의 비교를 나타낸 그래프이다. 은 나노입자에 청색 광을 가해준 경우 3.16 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었으며, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음)의 경우 2.17 mA/cm^2 를 나타내었다. 또한, 어떠한 빛도 가해주지 않은 암전류의 경우, 은 나노입자에서는 $1.21 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 의 값을 나타내었고, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음)에서는 $1.10 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 의 값을 나타냄으로서, 누설전류에는 큰 차이가 없음을 확인하였다. 금 나노입자에 녹색 광을 가해준 경우 4.00 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었으며, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음)의 경우 2.69 mA/cm^2 를 나타내었다. 또한, 어떠한 광도 가해주지 않은 암전류의 경우, 금 나노입자에서는 $1.44 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 의 값을 나타내었고, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음)에서는 $1.10 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 의 값을 나타냄으로서, 누설전류에는 큰 차이가 없음을 확인하였다. 금 나노로드에 적색 광을 가해준 경우 3.80 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었고, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음)의 경우 2.31 mA/cm^2 를 나타내었다. 또한, 어떠한 빛도 가해주지 않은 암전류의 경우, 금 나노입자에서는 $1.26 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 의 값을 나타내었고, 비교예(플라즈모닉 나노구조체가 없음)에서는 $1.10 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 의 값을 나타냄으로서, 누설전류에는 큰 차이가 없음을 확인하였다.

[0064]

비교예 및 플라즈모닉-개재 포토 다이오드들의 광전류, 암전류, 및 측정된 검출능(detectivity)이 하기 표 1에 요약되었다.

[0066] <표 1>

광 검출	광 검출기 소자	광전류 (mA/cm ² , -0.5 V)	암전류 (mA/cm ² , -0.5 V)	검출능 (Jones, -0.5 V)
청색 (15 mW/cm ² , 450 nm)	비교예	2.17	1.10 × 10 ⁻⁴	7.71 × 10 ¹¹
	은 나노 입자 포함	3.16	1.21 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ¹²
	금 나노 입자 포함	2.43	1.44 × 10 ⁻⁴	7.55 × 10 ¹¹
	금 나노 막대 포함	2.46	1.26 × 10 ⁻⁴	8.17 × 10 ¹¹
녹색 (15 mW/cm ² , 525 nm)	비교예	2.69	1.10 × 10 ⁻⁴	9.56 × 10 ¹¹
	은 나노 입자 포함	2.87	1.21 × 10 ⁻⁴	9.72 × 10 ¹¹
	금 나노 입자 포함	4.00	1.44 × 10 ⁻⁴	1.24 × 10 ¹²
	금 나노 막대 포함	3.34	1.26 × 10 ⁻⁴	1.11 × 10 ¹²
적색 (15 mW/cm ² , 620 nm)	비교예	2.31	1.10 × 10 ⁻⁴	8.21 × 10 ¹¹
	은 나노 입자 포함	2.32	1.21 × 10 ⁻⁴	7.86 × 10 ¹¹
	금 나노 입자 포함	2.58	1.44 × 10 ⁻⁴	8.01 × 10 ¹¹
	금 나노 막대 포함	3.80	1.26 × 10 ⁻⁴	1.26 × 10 ¹²

[0067]

[0068]

10⁻⁴ mA/cm² 범위에서 현저하게 낮은 암전류 밀도 값들이 모든 포토 다이오드들에서 획득되었다. 낮은 HOMO 레벨(~7.6 eV)을 갖는 ZnO가 역방향 전압(reversed voltage)에서 특유의 정공-차단층(hole-blocking layer)으로서 작용하여 암전류를 감소시킨다. 모든 디바이스들에서 발견된 상기와 같은 역방향 암전류 감소는 광전류 향상에서 단지 플라즈모닉 효과의 조사를 집중시키는 이상적인 기초를 제공하였다. 플라즈모닉들의 존재 하에서 입증된 소량의 암전류 레벨들의 증가는 RMS 거칠기 데이터에 의하여 제공된 필름 품질 저하(reduction)에 실험적으로 기인되었다.

[0069]

모든 플라즈모닉 귀금속 포토다이오드들은 비교예 디바이스와 비교하여 현저한 광전류 밀도 증가를 나타내었다(표 1). 더 높은 광전류는 상기 금속 표면 주위의 열전자(hot electron)의 기여 및 증가된 광 흡수를 제공하는 국부적인(local) 전자기장(electromagnetic field) 모두에 기인된 것으로 생각된다. 측정된 향상 정도(%)는 비교예 디바이스들의 성능에 기초하여 각각의 케이스들에서 결정되었다(표 1). 예상된 바와 같은 유사한 경향들

이 대응하는 감응도 및 선택적 검출능 향상 값들에 대하여 획득되었다. 10^{12} Jones 범위에서의 높은 검출능 값들은 특히 낮은 암전류 레벨들의 결과인 것으로 생각된다. 도 7은 모든 비교예 및 플라즈모닉-개재 포토 다이오드들의 선택적 검출능의 비교를 나타낸다. 본원의 AgNPs-, AuNPs-, 및 AuNRs-개재 디바이스들은 각각 청색, 녹색, 및 적색의 광 하에서 최고 검출능 향상을 나타내었다. 각각의 케이스에서, 검출능은 각각 39%, 30%, 및 54%까지 현저히 향상 되었다. 따라서, 가장 높은 검출능 증가가 적색 광 조사 하에서 AuNPs-개재 디바이스의 존재 하에서 관찰되었다.

[0070] AgNPs- 및 AuNRs-개재 포토 다이오드들 모두는 각각 청색 및 적색 영역에서 뛰어난 파장-선택적 광검출 (photodetection)을 나타내었다. 특히, AgNPs-개재 디바이스는 녹색 및 적색 광 조사 하에서 측정되어 2% 미만의 적은 검출능 증가를 가지며 뛰어난 선택성을 나타내었다. 반대로, 플라즈모닉 AuNPs 포토 다이오드들의 녹색 광 검출 선택성은 현저하지 않았고, 검출능 향상은 더욱 광대역에 위치되었다. 상기 결과들은 AgNPs, AuNPs, 및 AuNRs의 필름들의 획득된 흡광도와 현저하게 일치하는데, 플라즈모닉 효과가 상기 대응 스펙트럼 범위에서 더 높은 광전류를 선택적으로 발생시키는 것으로 생각되기 때문이다. 따라서, 상기 디바이스의 현저한 검출능-향상 선택성은 AgNPs SPR 핑거프린트(fingerprint)의 좁음(narrowness)을 반영한다. 수많은 적용에서 중요한 파장-선택적 좁은 대역 광 검출기를 이용하여 광학 필터들과 함께 결합된 현재의 광대역 포토다이오드들 시스템들은 현재 광 검출기에서 도전적인 장애물을 나타낸다. 이러한 상황에서, 필터가 없는(filterless) 좁은 대역(narrowband) 플라즈모닉 AuNRs 및 특히 AgNPs 광 검출기들은 본 분야에 있어서 유망한 후보들을 대표한다.

[0071] 모든 플라즈모닉-개재 디바이스들의 입사 광전 변환 효율(IPCE)은 비교예 샘플과 비교하여 전반적으로 증가를 나타내었다 (도 8a). 스펙트럼 IPCE 향상 백분율($\Delta IPCE (\%, \lambda)$)은 비교예 샘플($IPCE_{pristine} (\%, \lambda)$) 및 각각의 플라즈모닉-개재 디바이스($IPCE_{plasmonic} (\%, \lambda)$)로부터 모든 스펙트럼에 기초하여 계산되었다 (도 8b). 더 균일한 IPCE 향상이 AuNPs-개재 디바이스들에서 나타났다. 반면, 13.4% 및 13.0%의 최대 IPCE 향상 백분율은 425 nm 및 625 nm 파장 값들에서 AgNPs- 및 AuNRs-개재 디바이스들 각각에서 획득되었다. IPCE 결과들 및 AgNPs, AuNPs, AuNRs의 필름들의 흡광도 사이에서 좋은 일치가 다시 발견되었다.

[0072] 디바이스들의 선형성(linearity)을 증명하기 위하여 강도-의존 광전류(intensity-dependent photocurrent, IPC) 측정들이 청색, 녹색, 또는 적색 광 조사 하에서 입사 광 강도(incident light intensity)들의 함수로서 수행되었다 (도 9). 모든 디바이스들은 20 mW/cm^2 까지의 강도 값들에 대하여 선형 응답을 나타내었다. 그러나, 상기 활성층 내부에서 일어나는 연속적인 전하 증가에 따라, 선형성으로부터 관찰된 편차는 상기 포토 다이오드들에서 증가하는 전하 재조합(recombination)을 반영하는 것으로 추측된다. 청색, 녹색, 및 적색 각각에서 AgNPs-, AuNPs-, 및 AuNRs-개재 디바이스들의 더 높은 응답은 각 샘플의 플라즈모닉 효과에 기초한 광전류 향상에서 비롯되었다.

[0073] 선형 동적 범위(linear dynamic range, LDR)가 광전류 대 입사 광 강도의 선형성의 더 좋은 평가를 위하여 계산되었다. LDR은 하기 식으로서 표현된다:

$$LDR = 20 \log \left(\frac{J_{ph}^*}{J_d} \right)$$

[0074]

[0075] 상기 식에서, J_{ph}^* 는 1 mW/cm^2 의 광 강도 하에서의 광전류이다. AgNPs-, AuNPs-, 및 AuNRs-개재 디바이스들(괄 호는 비교예)에 대하여 결정된 LDR 값들은 각각 청색, 녹색, 및 적색 광 조사 하에서 58.5(56.5), 61.1(57.3), 및 64.3(58.9) dB 이었다.

[0076] 광전지(photovoltaic) 모드에서 구동될 때, 플라즈모닉-개재 디바이스들은 또한 더 높은 단락전류(short-circuit current, J_{sc})를 나타내었고, 이에 따라 더 높은 파워 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 나타내었다 (도 15).

[0078] 2.3. SPR-향상 광전류의 메커니즘

[0079] 낮은 암전류 밀도를 이용하여, 검출능의 선택적 향상은 플라즈몬 공명 파장 영역에서 광전류 증가로부터 주로 수득된다. DET 공정 동안에, 플라즈모닉들의 표면 주변의 열전자들은 ZnO의 근접한 반도체들의 전도대(CB)와 활성층 내로 또한 주입될 수 있다. 상기 주입된 전자들은 역전압 하에서 캐소드로 이동될 수 있고, 이것은 광전류를 증가시킨다.

[0080] 본원에서, 본 발명자들은 SPR-향상 광전류 메커니즘에 대한 NFE 공정의 기여에 대하여 밝히려고 한다. 플라즈모닉 나노구조체들의 존재 또는 부재 하에서 P3HT 필름들의 정상 상태(steady state) 시간-분해형광(time-resolved fluorescence)이 이와 같이 수득되었다. 상기 P3HT 필름 흡수가 400 nm 내지 650 nm 스펙트럼 범위에 위치되어 있기 때문에, 여기 파장(excitation wavelength, λ_{ex})은 AgNP, AuNP, 및 AuNR의 SPR 밴드로 조정될 수 있었다 (도 14a). 도 10a는 $\lambda_{ex} = 520$ nm에서 비교예 및 플라즈모닉-함유 P3HT 필름들의 정상 상태 형광 스펙트럼들을 나타낸다. 모든 나노물질들을 이용한 경우 광발광(photoluminescence) 향상은 현저하였다. P3HT 필름의 0-0 전이 발광(emission) 피크(~650 nm)와 상기 나노물질의 종형 밴드(longitudinal band)의 겹침(overlap)에 따라 AuNRs는 가장 높은 광발광을 나타내었다. AgNPs 및 AuNPs의 발광 프로파일(profile)들은 각각의 나노물질의 대응 흡광 핑거프린트에 실험적으로 기인되었다 (도 5). 이에 따라, $\lambda_{ex} = 440$ nm가 인가될 때, AuNPs와 비교하여 AgNPs가 더 높은 발광을 나타내었다 (도 14b).

[0081] 시간-분해형광(time-resolved fluorescence) 스펙트럼들은 플라즈모닉-함유 P3HT 필름들의 존재 하에서 여기자 수명의 감소를 추가로 나타내었고, 이것은 방사(radiative) 속도 증가 및 차후 이어지는 발광 강도의 증가를 나타낸다 (도 10b). 상기 여기된 플라즈모닉들 주변에서 발생된 국부적인 전자기장들이 반도체 여기 및 방사를 유도할 수 있는 것으로 생각된다.

[0082] P3HT 필름의 0-0 전이 발광(emission) 피크(~650 nm)와 상기 나노물질의 종형 밴드의 겹침에 따라 AgNRs가 가장 높은 광발광을 나타내었다. AgNPs 및 AuNPs의 상이한 발광 프로파일(profile)들은 상기 두 개의 나노물질들의 다양한 흡광 프로파일들에 실험적으로 기인된다 (도 5). 이에 따라, $\lambda_{ex} = 440$ nm가 인가될 때 AuNPs와 비교하여 AgNPs는 역으로 더 높은 발광을 나타내었다 (도 14b).

[0083] 따라서, 플라즈모닉들의 NFE 효과는 반도체들의 여기 및 방사를 유도 및 가속화하는 것으로 결론된다. 상기 광검출기에서 광응답(photoresponsive) 물질로서 P3HT:PCBM 블렌드(blend)에 대하여, NFE-유도 여기는 광전류에 기여하는 전자 발생을 촉진시킬 것이다. SPR-향상 광전류 메커니즘의 마지막 더 좋은 예가 도 11에 도시되었다. SPR-향상 광전류의 구동 메커니즘의 포괄적인 설명이 하기에 기술된다. 플라즈모닉들의 부존재 하에서, 광전류 기여는 오로지 광여기(photoexcitation)에 기인된다 (도 11a). 플라즈모닉들이 도입될 때, NFE-유도 여기 및 DET는 광여기 외에 광전류의 추가 증가에서 유리할 수 있다 (도 11b). 도 11c는 상기에서 기술한 다양한 광전류 기여들을 나타낸다.

[0085] 전술한 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.

[0086] 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

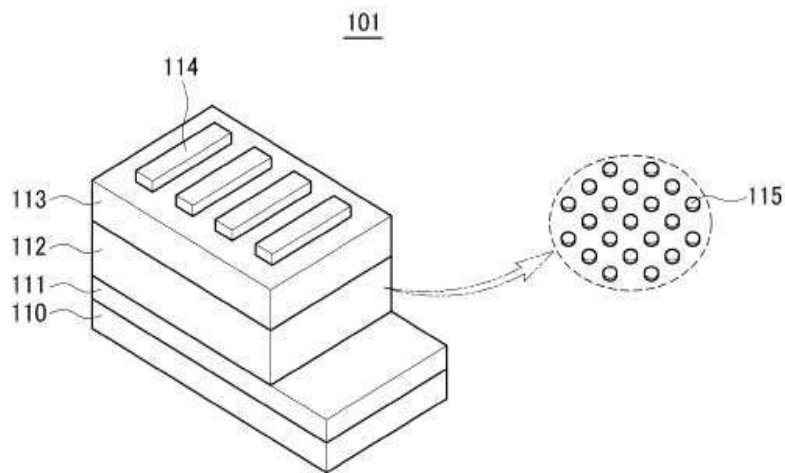
[0088] 101 : 광 검출기 소자

110 : 기재

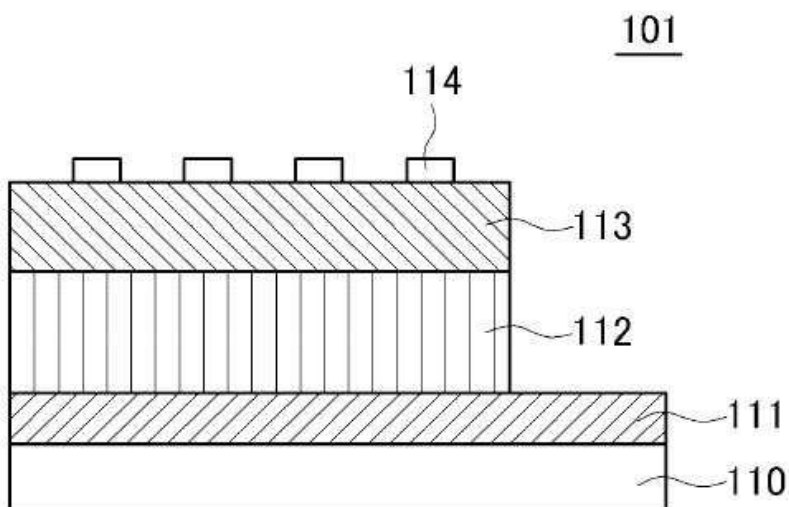
- 111 : 제 1 전극
- 112 : 전자수송층
- 113 : 활성층
- 114 : 제 2 전극
- 115 : 플라즈모닉 나노구조체

도면

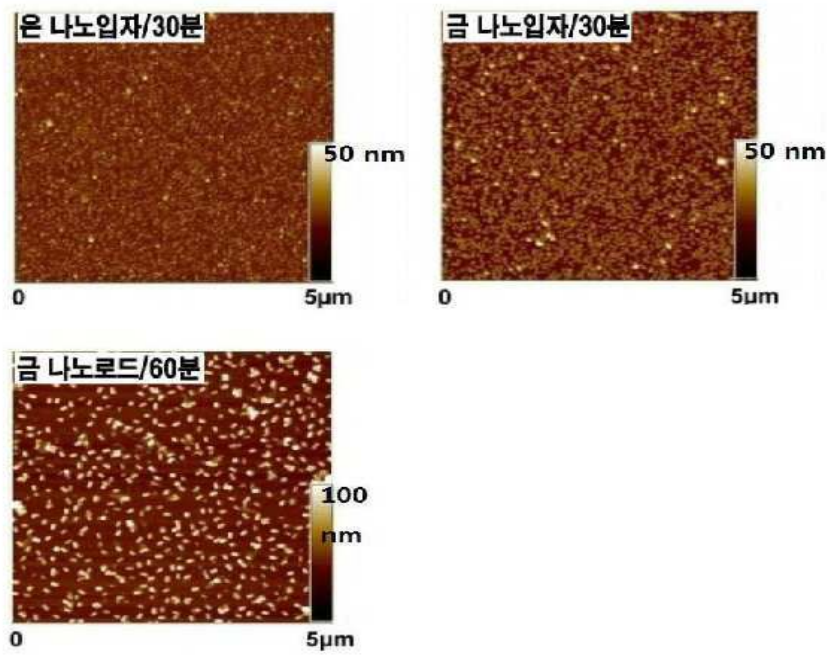
도면1



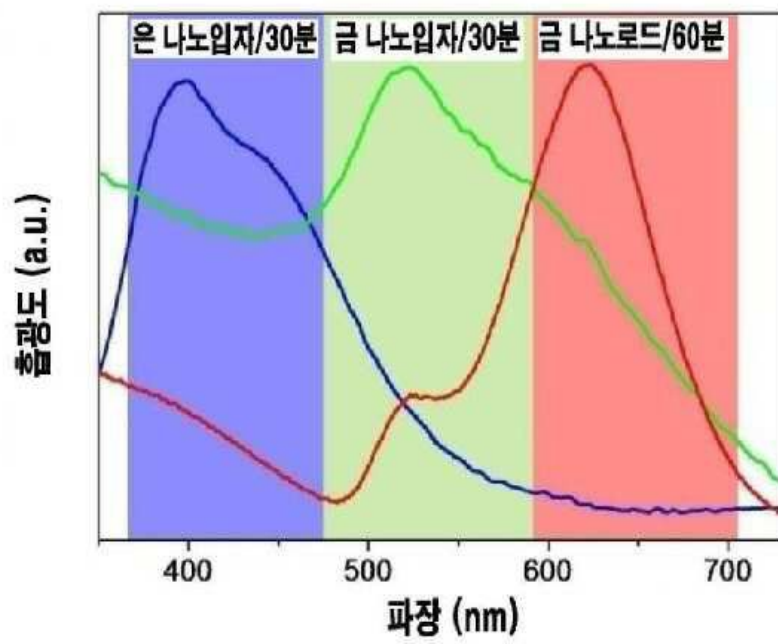
도면2



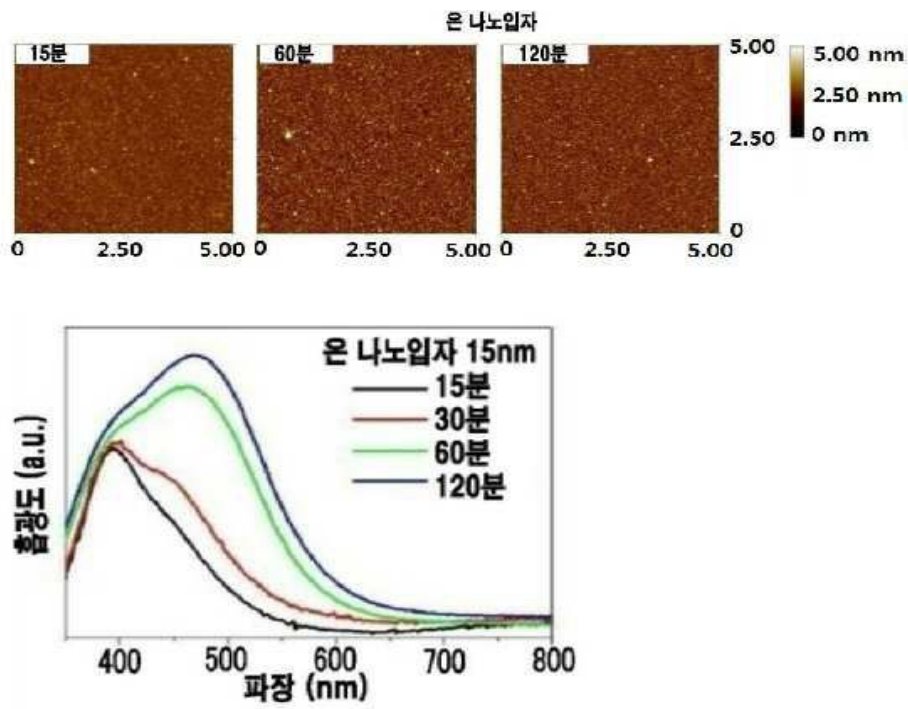
도면3a



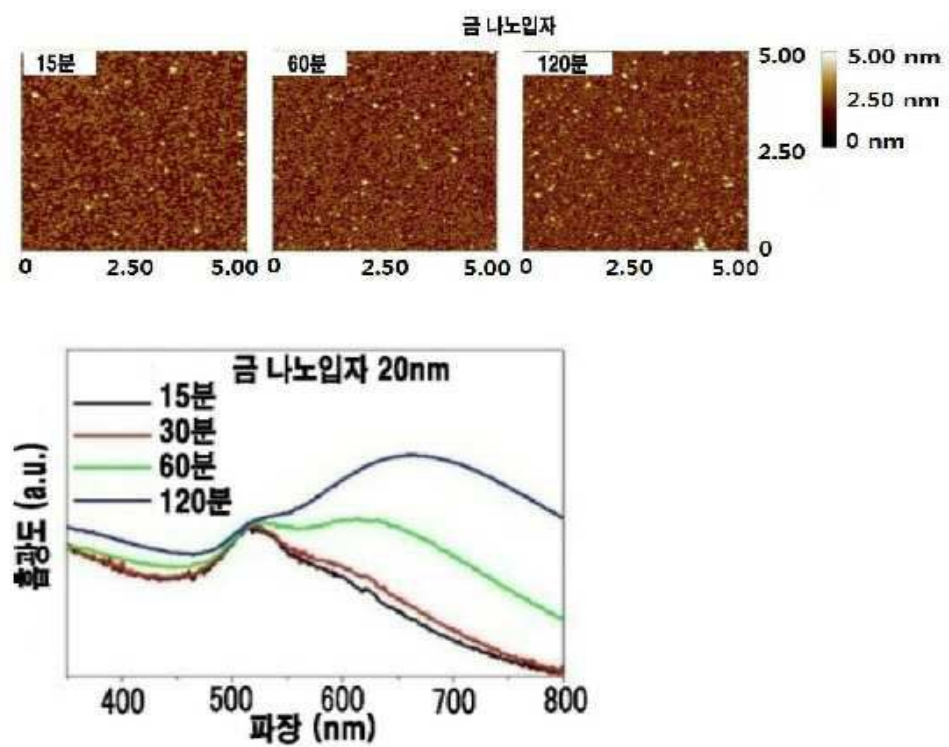
도면3b



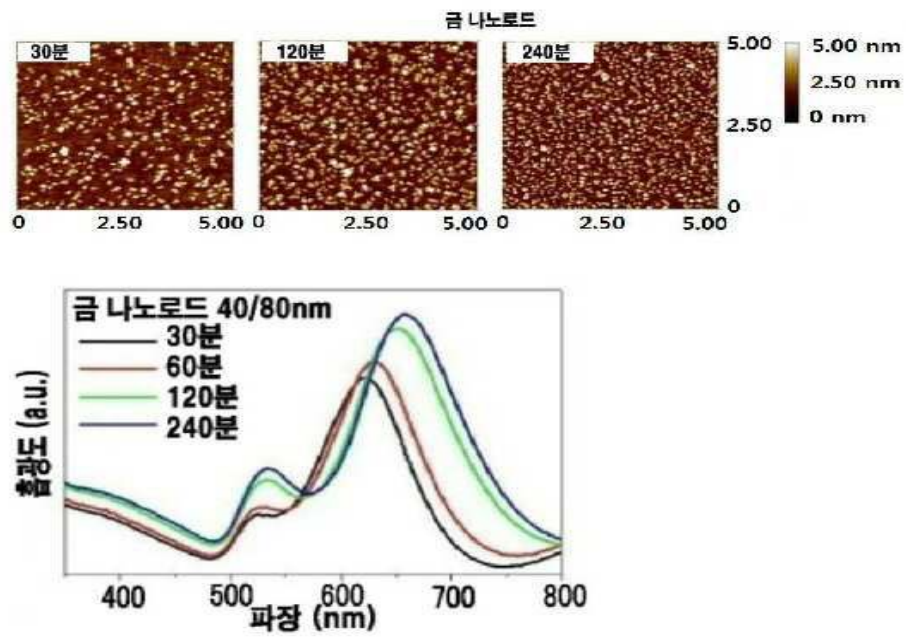
도면4a



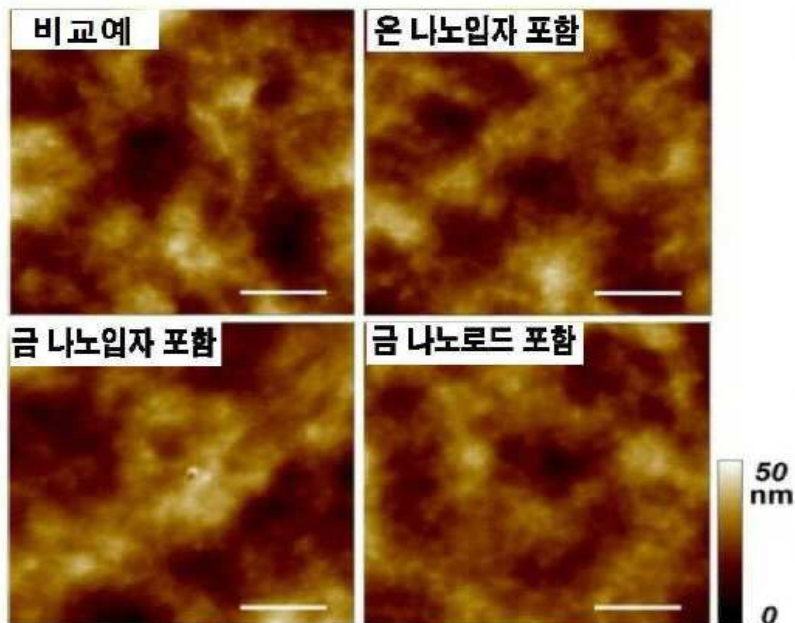
도면4b



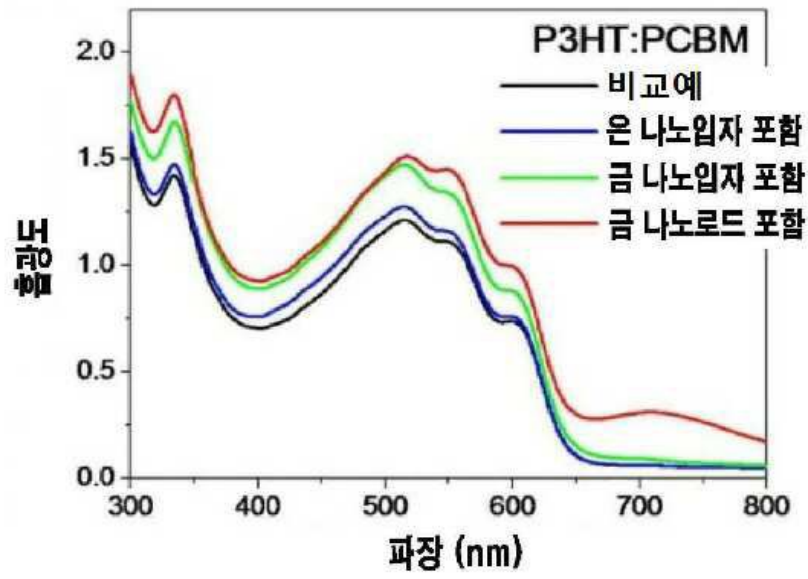
도면4c



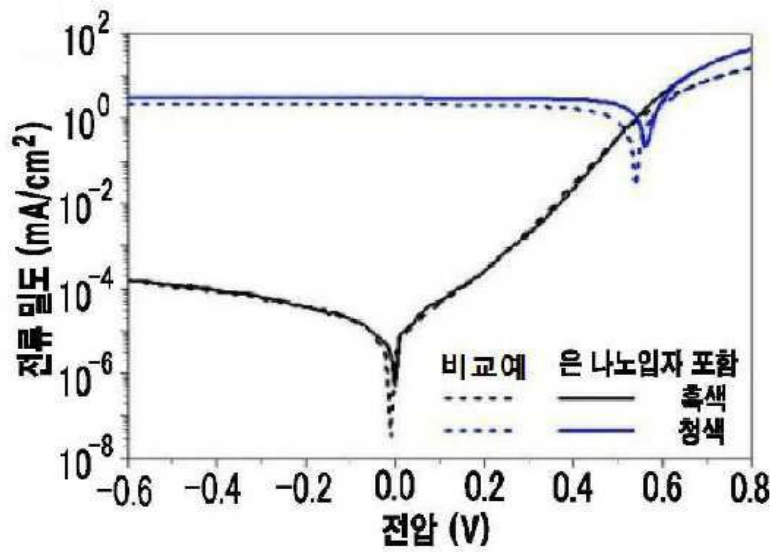
도면5a



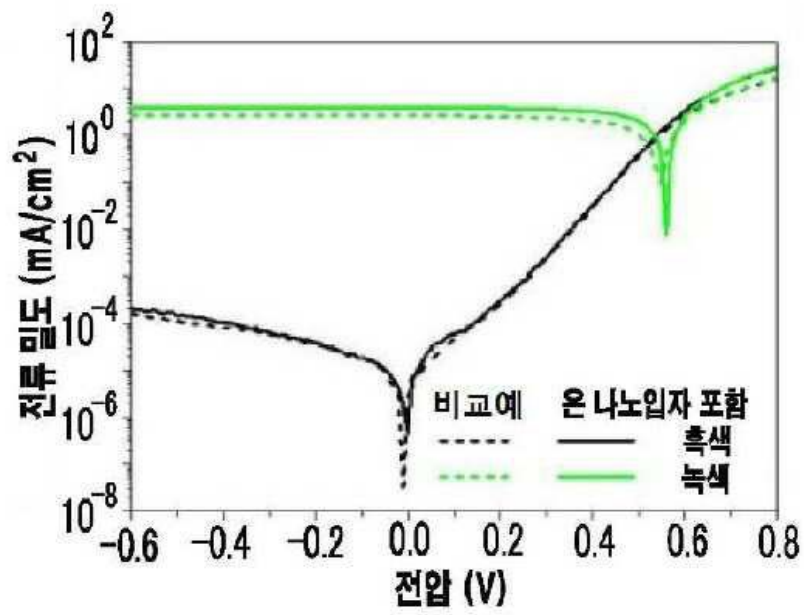
도면5b



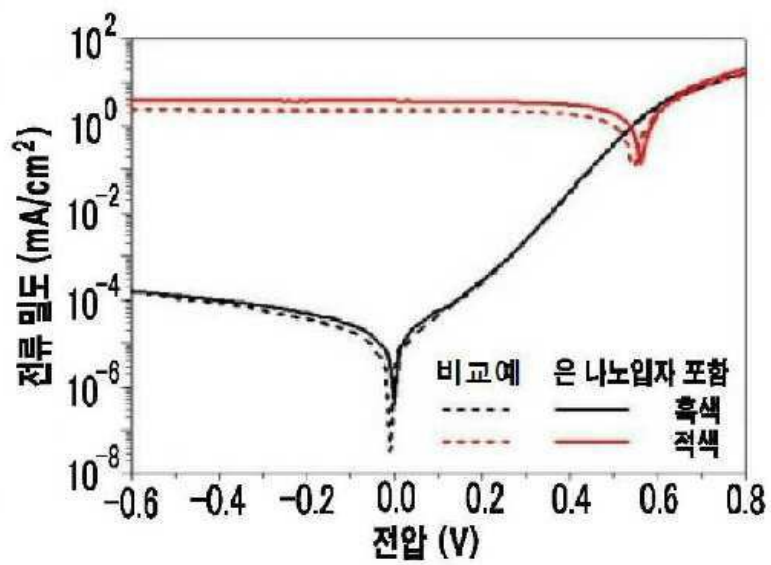
도면6a



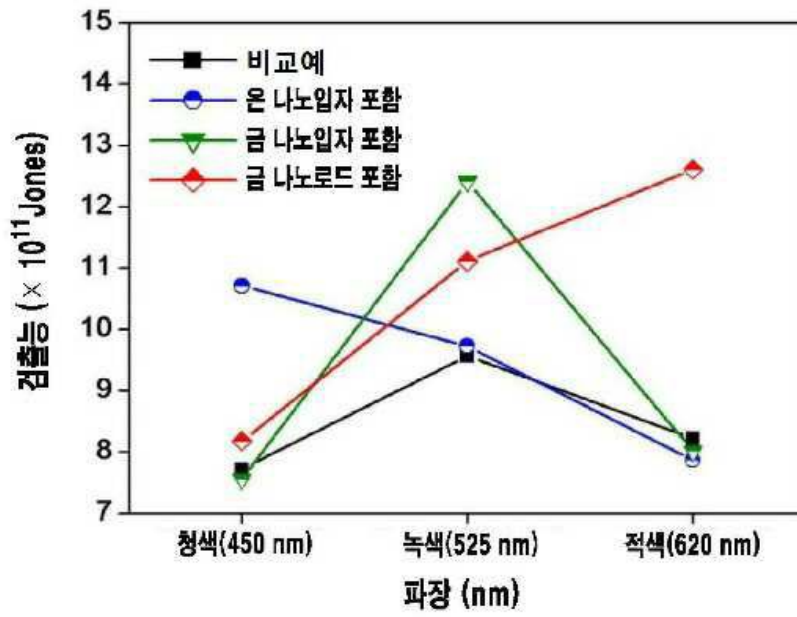
도면6b



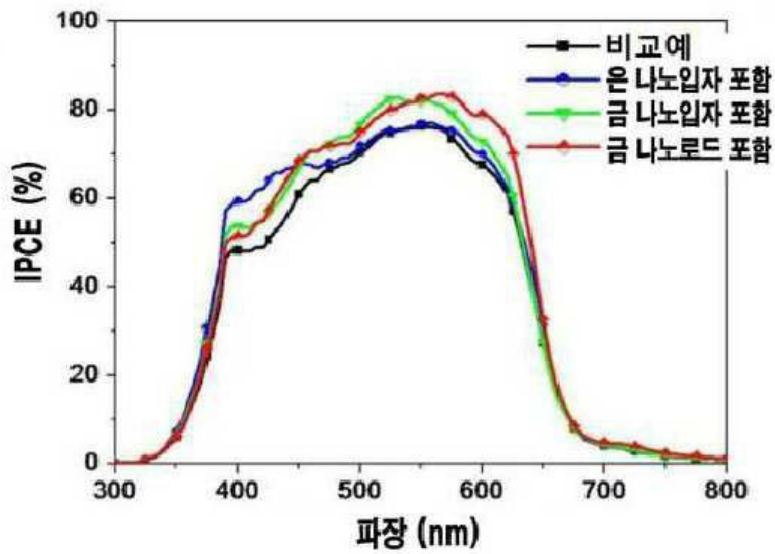
도면6c



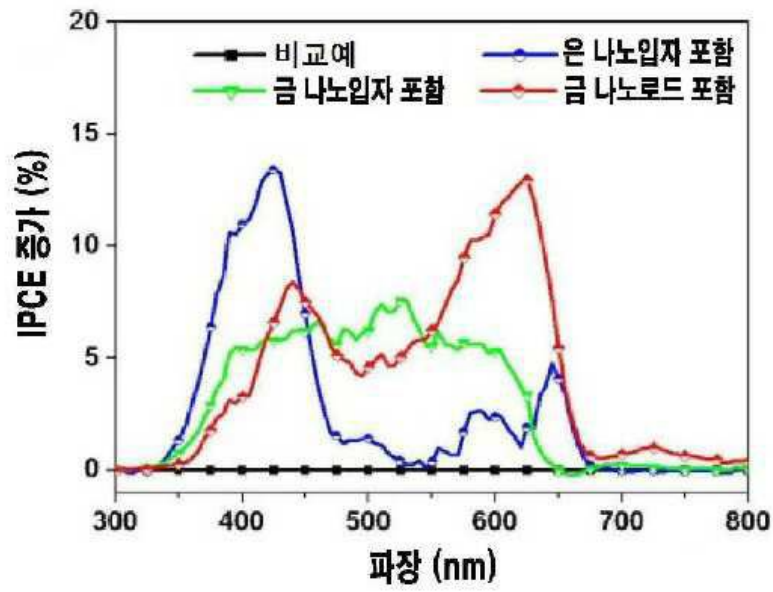
도면7



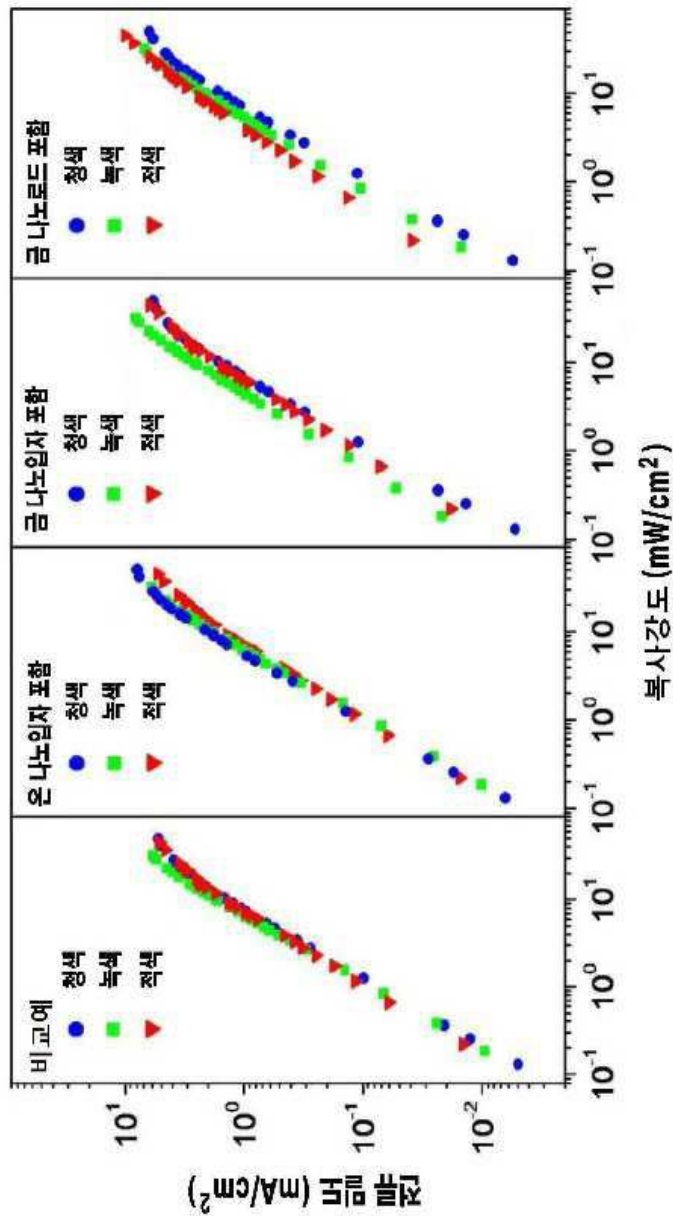
도면8a



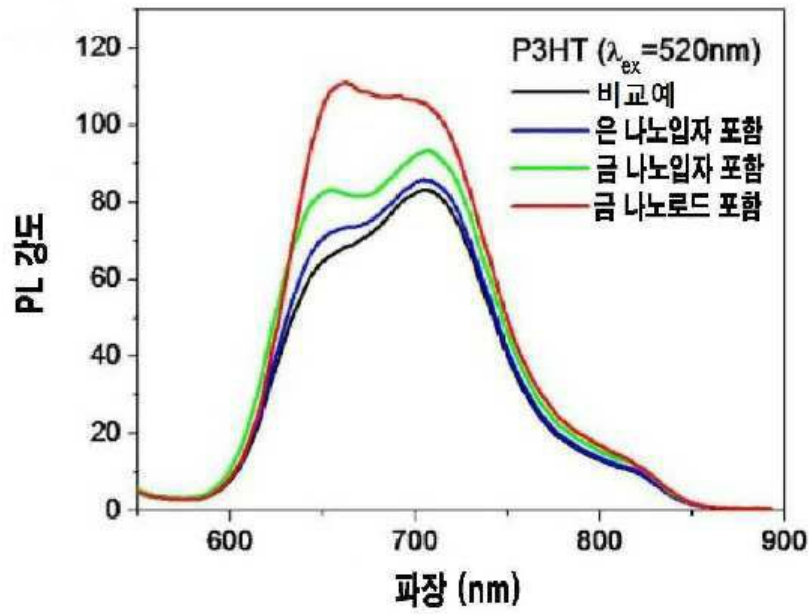
도면8b



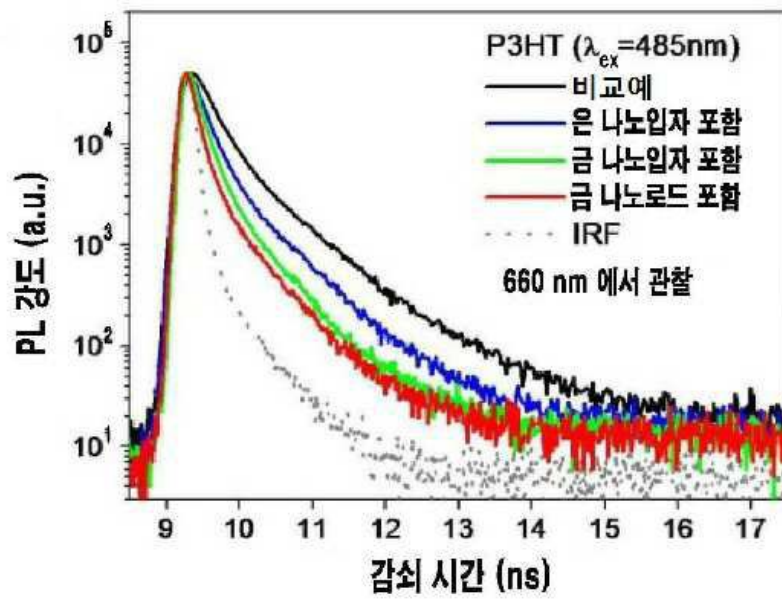
도면9



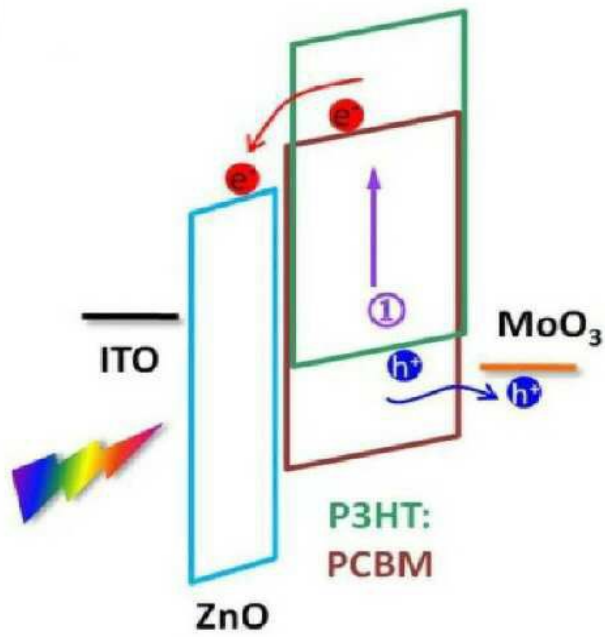
도면10a



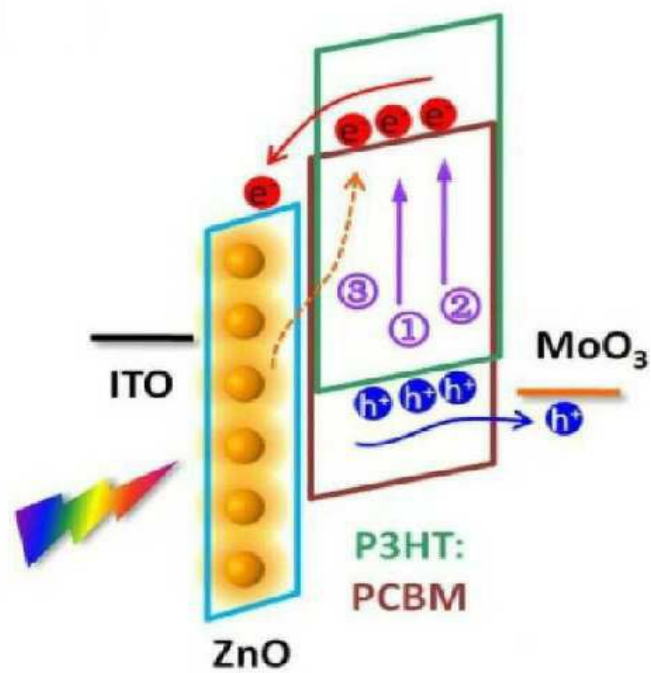
도면10b



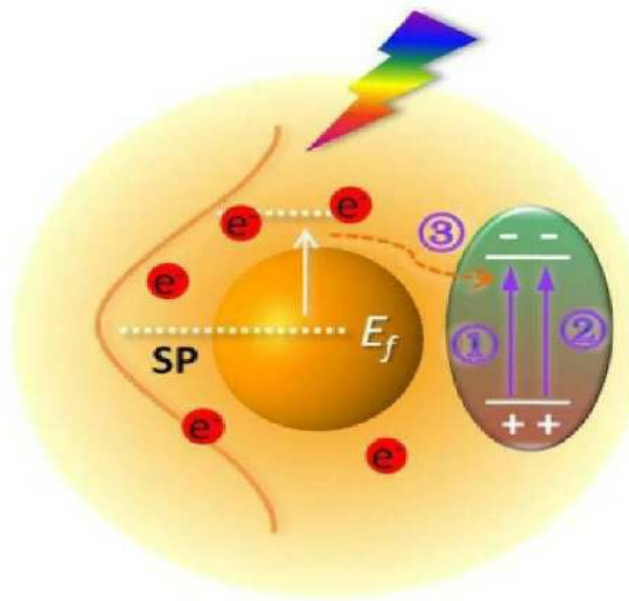
도면11a



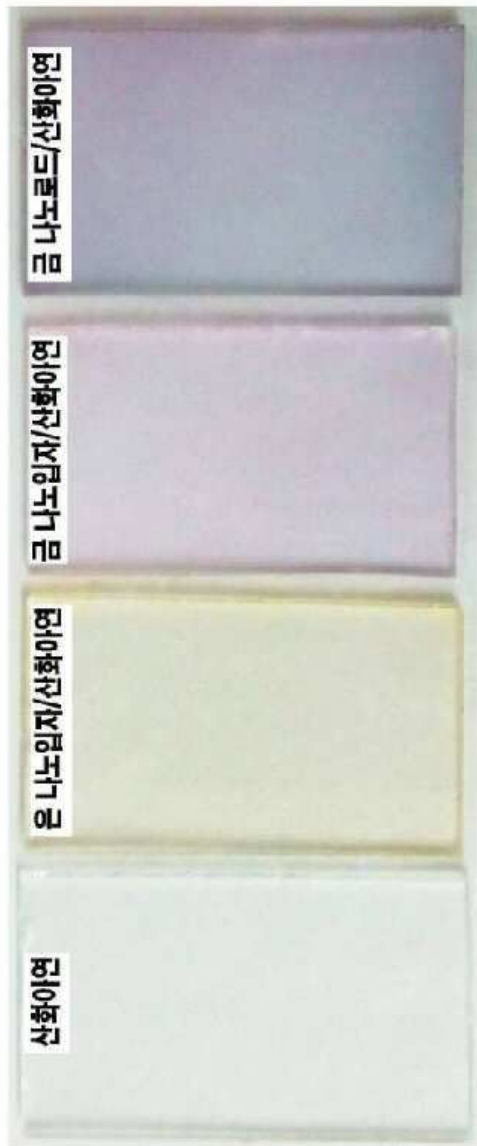
도면11b



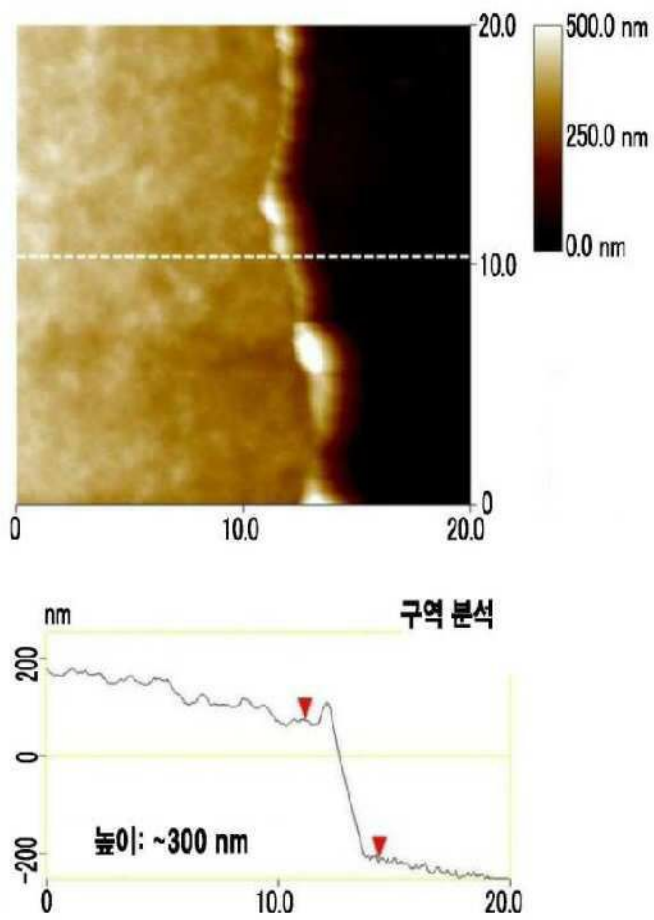
도면11c



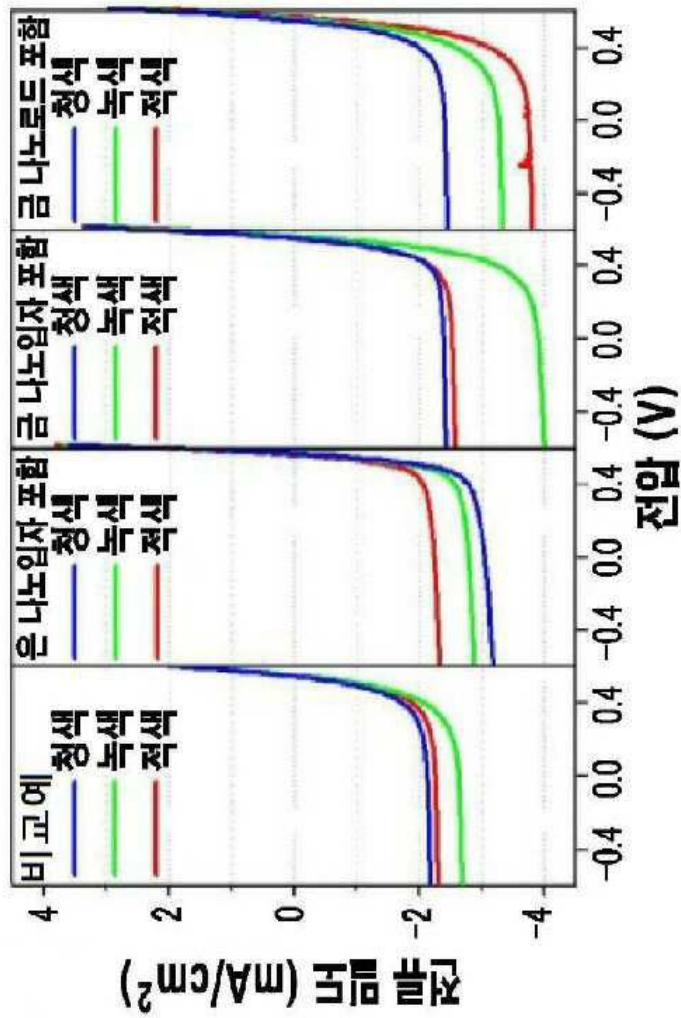
도면12a



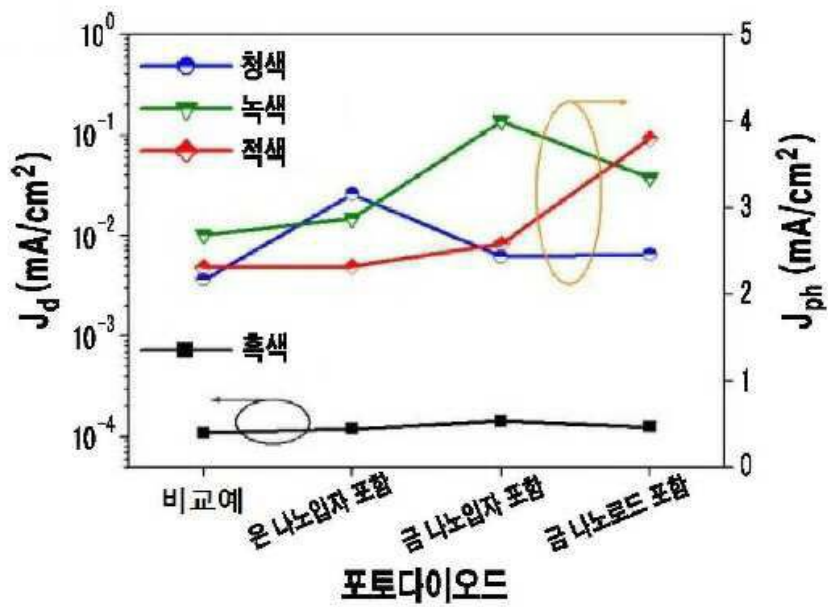
도면12b



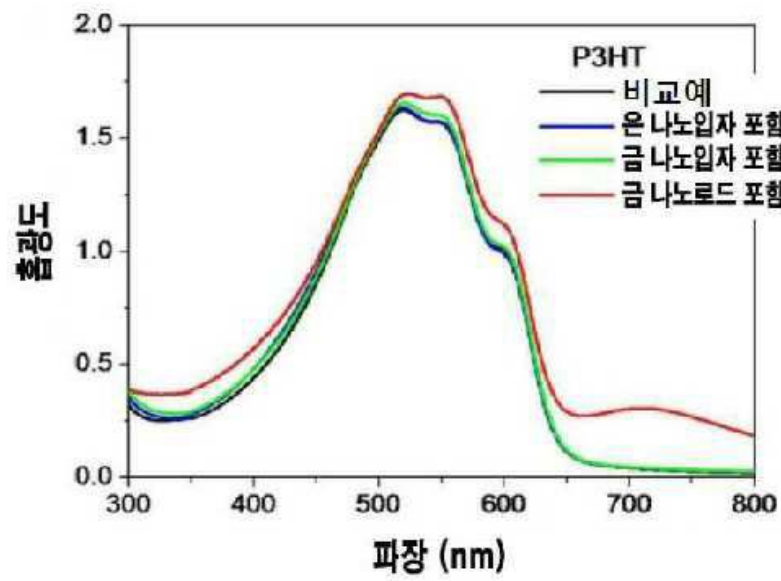
도면13a



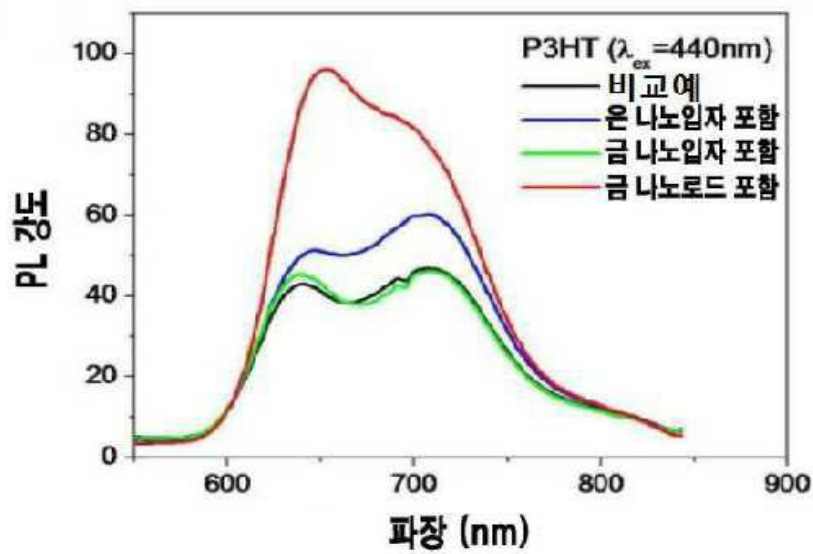
도면13b



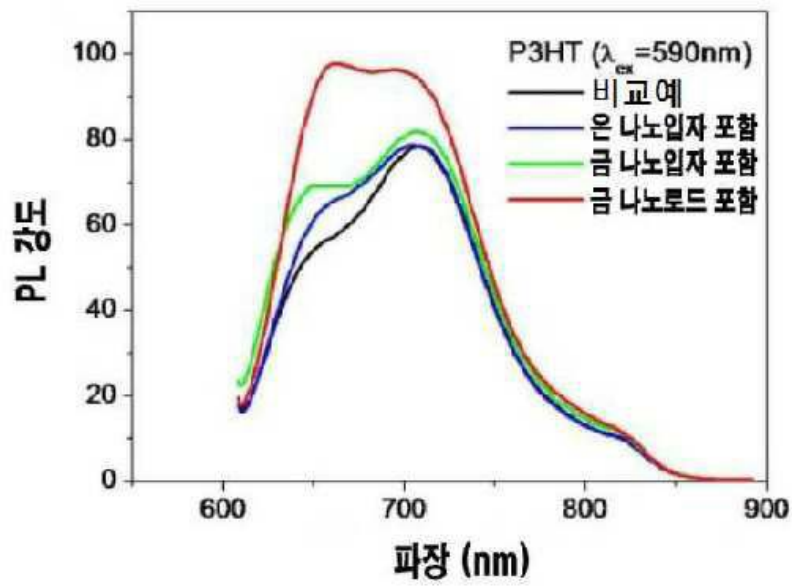
도면14a



도면14b



도면14c



도면15

