

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0095044

(43) 공개일자 2025년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/60 (2023.01) H10K 30/81 (2023.01)

H10K 30/85 (2023.01) H10K 30/86 (2023.01)

H10K 85/10 (2023.01) H10K 85/20 (2023.01)

H10K 85/60 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/60 (2023.02)

H10K 30/81 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0185693

(22) 출원일자 2023년12월19일

심사청구일자 2023년12월19일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

이병훈

서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 101동 1507호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)

황혜지

서울특별시 마포구 백범로 8, 307호 (노고산동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

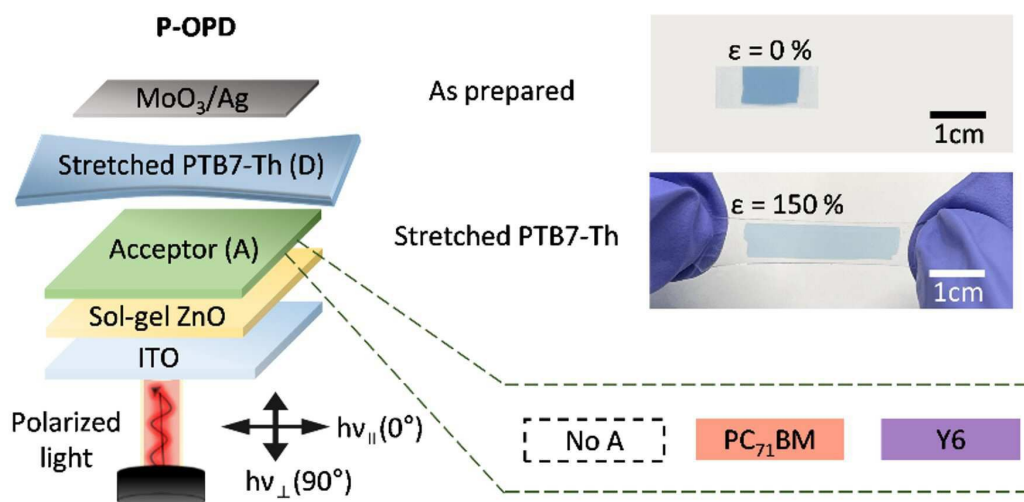
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 연신된 고분자 반도체 박막을 포함하는 유기 편광 다이오드

(57) 요약

본원은 연신된 고분자 반도체 박막을 포함하는 유기 편광 다이오드에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 85/113 (2023.02)
H10K 85/211 (2023.02)
H10K 85/6576 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711183671
과제번호 2022R1A4A2000835
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 엑시톤 나노구조의 양자 물성 제어 연구실
기 여 율 70/100
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711160847
과제번호 2019R1C1C1010426
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 배향된 고분자 반도체의 전하 이동 특성 연구
기 여 율 20/100
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711157166
과제번호 2019M3C1B8090804
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 휴먼플러스융합연구개발챌린지사업
연구과제명 모바일 플렉서블 다중생체신호 측정센서 및 머신러닝기반 수면단계분석기술 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기관, 상기 투명 기관 상에 위치하는 제 1 금속층, 전자전달층, 광활성층, 정공전달층, 및 제 2 금속층을 포함하는,

유기 편광 다이오드로서,

상기 전자전달층, 상기 광활성층, 및 상기 정공전달층은 상기 제 1 금속층 및 상기 제 2 금속층 사이에 위치하는 것이며,

상기 광활성층은 상기 전자전달층 및 상기 정공전달층 사이에 위치하는 것이며,

상기 광활성층은 도너 및 억셉터를 포함하며,

상기 도너는 연신된 고분자 반도체를 포함하며,

상기 연신된 고분자 반도체는 연신된 방향으로 배향된 모폴로지를 갖는 것인,

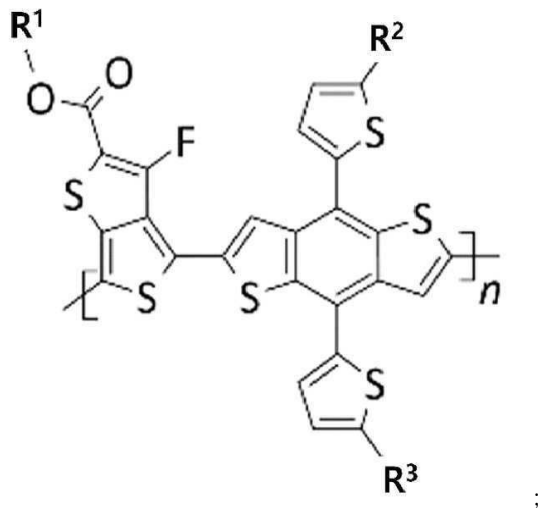
유기 편광 다이오드.

청구항 2

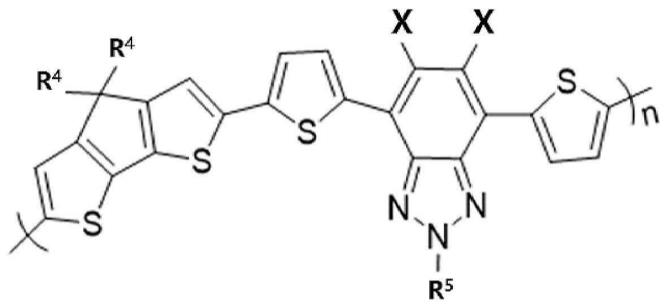
제 1 항에 있어서,

상기 도너는 하기 화학식 1 내지 화학식 8로서 표시되는 화합물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드:

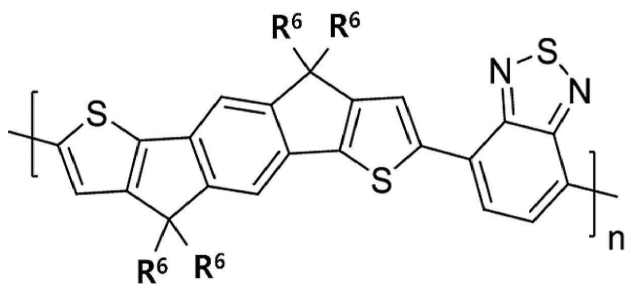
[화학식 1]



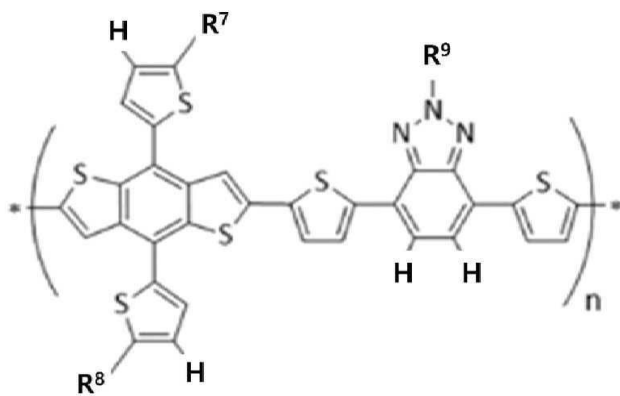
[화학식 2]



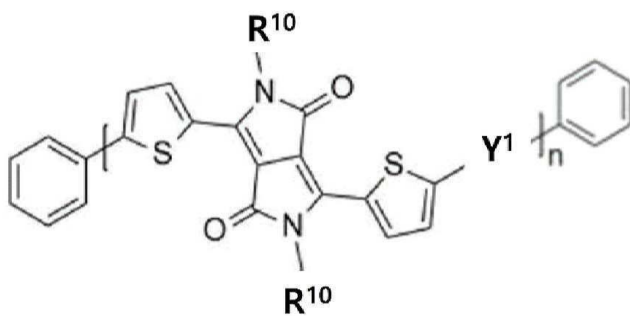
[화학식 3]



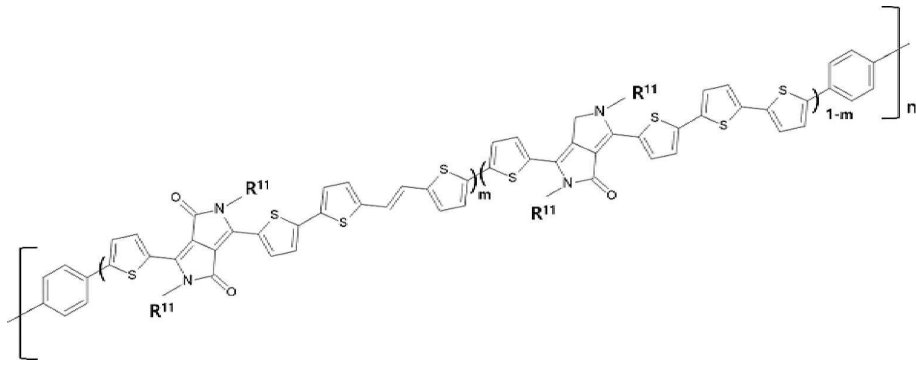
[화학식 4]



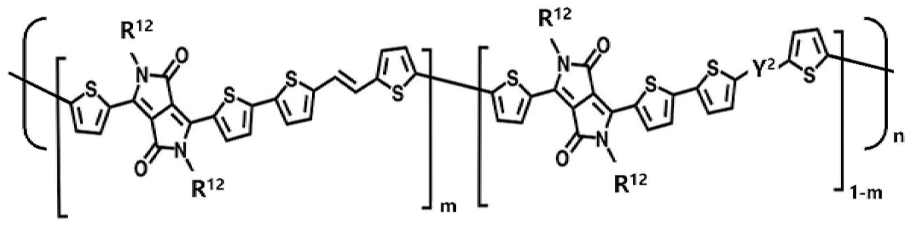
[화학식 5]



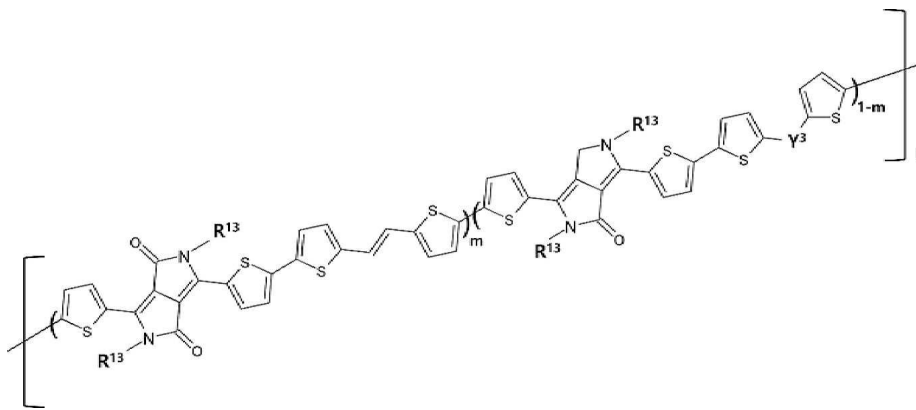
[화학식 6]



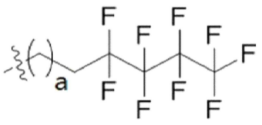
[화학식 7]

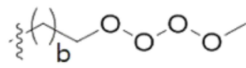
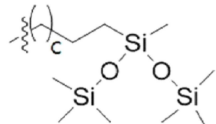


[화학식 8]



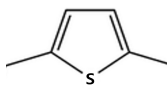
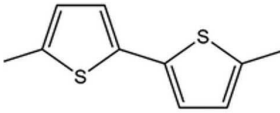
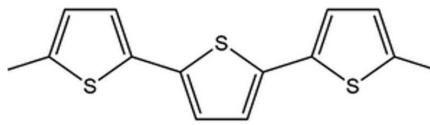
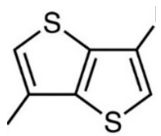
상기 화학식 1 내지 화학식 8에서,

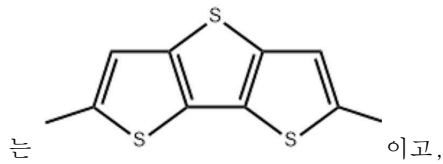
R^1 내지 R^{13} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 40의 선형 또는 분지형 알킬기, ,

, 또는  이고,

a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고,

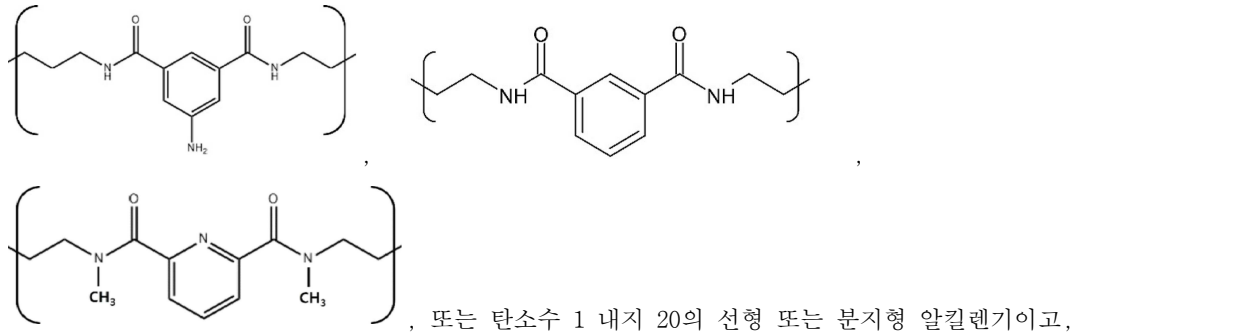
X는 H, F, Cl, Br, 또는 I이고,

Y^1 는, , , , , 또



Y^2 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형의 알케닐렌기, 페닐렌기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것이고,

Y^3 은,



$0 < m < 1$ 이고,

n 은 5 내지 100의 정수임.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 반도체의 연신율은 0% 초과 내지 150%인 것인, 유기 편광 다이오드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

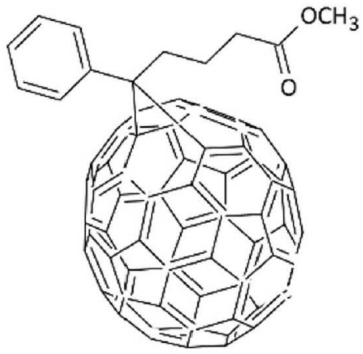
상기 엑셉터는 풀러렌-기반 화합물 또는 비풀러렌-기반 화합물을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

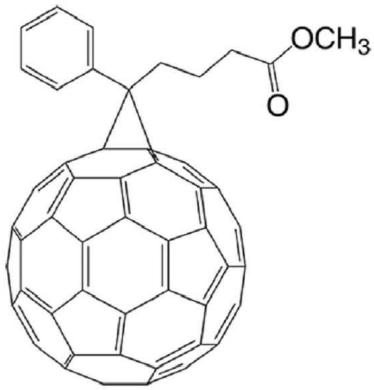
상기 풀러렌-기반 화합물은 하기 화학식 9 및 하기 화학식 10로서 표시되는 화합물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드:

[화학식 9]



;

[화학식 10]

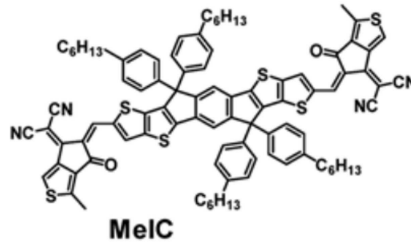
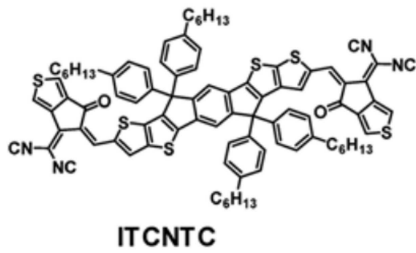
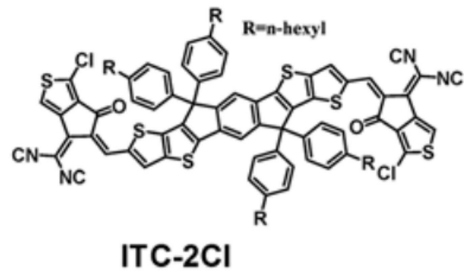
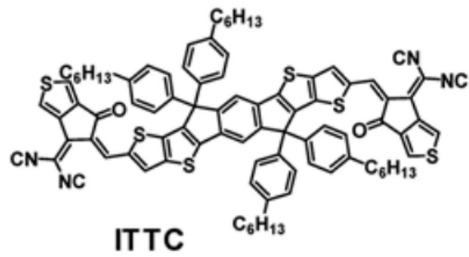
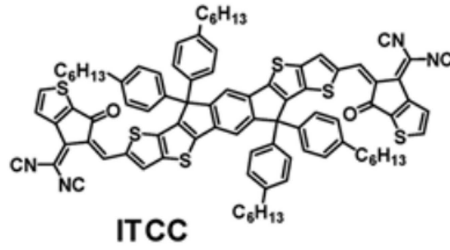
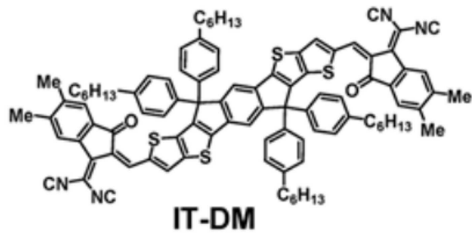
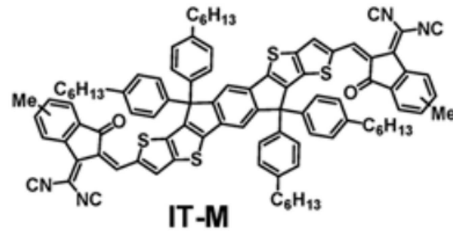
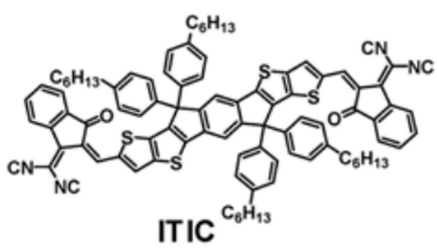


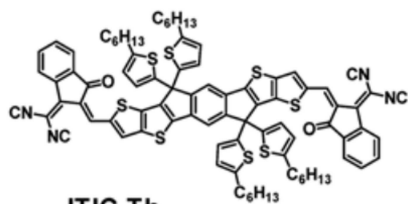
.

청구항 6

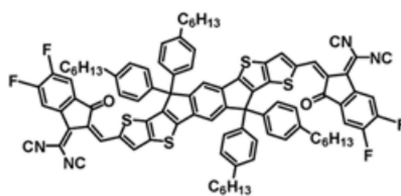
제 4 항에 있어서,

상기 비폴러렌-기반 화합물은 하기에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드:

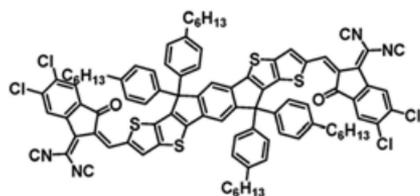




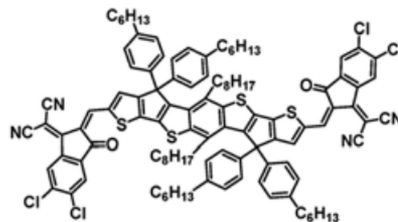
ITIC-Th



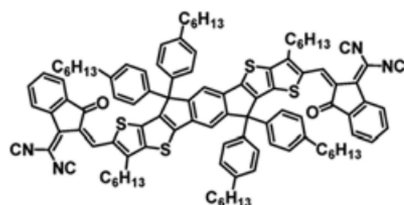
IT-4F



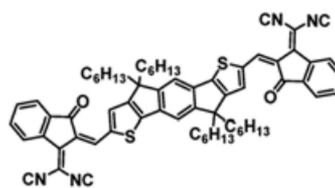
IT-4Cl



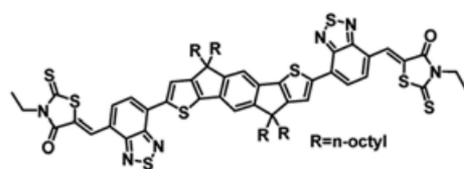
NCBDT-4Cl



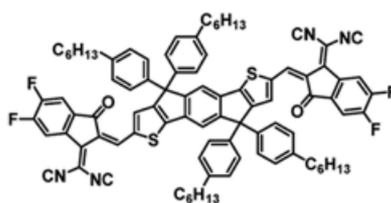
ITC6-IC



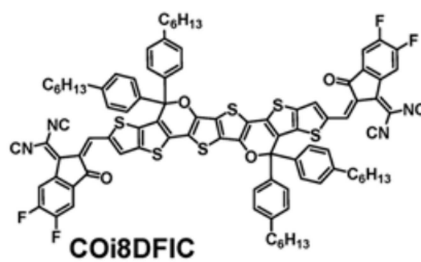
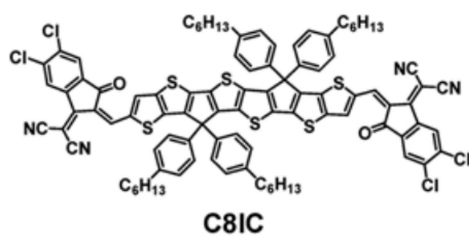
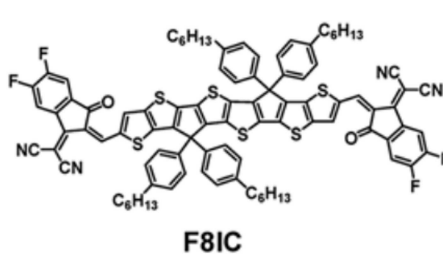
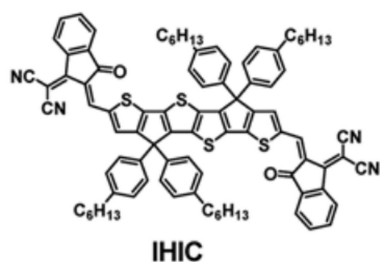
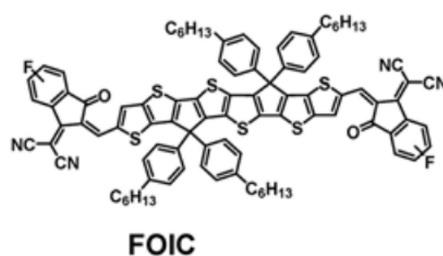
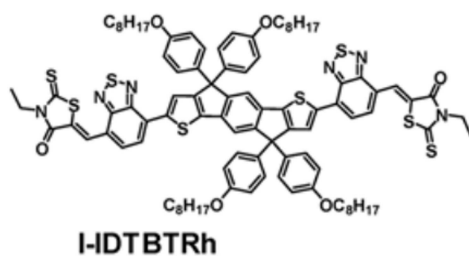
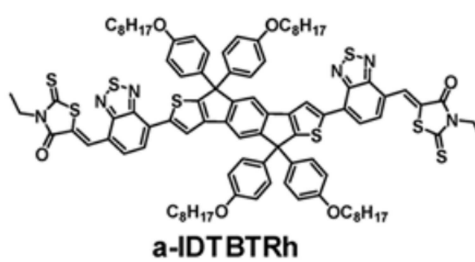
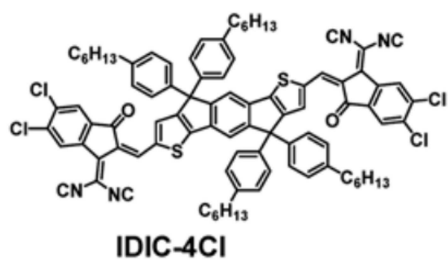
IDIC

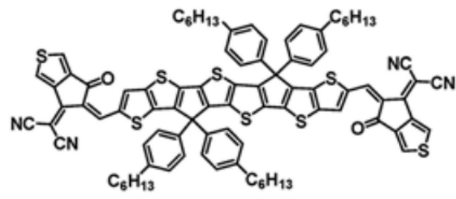


O-IDTBR

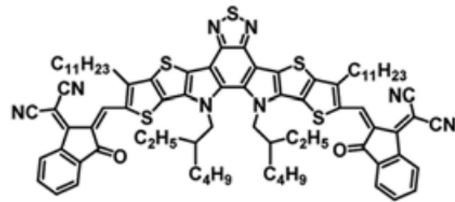


IDIC-4F

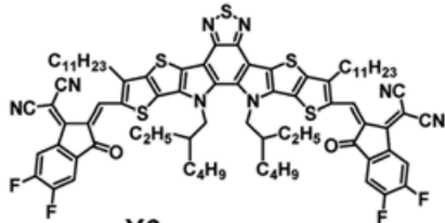




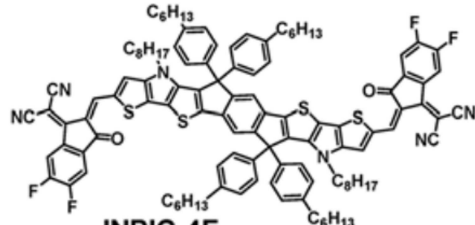
T8IC



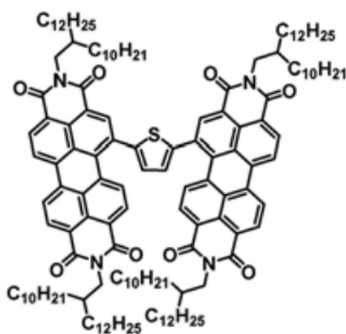
Y5



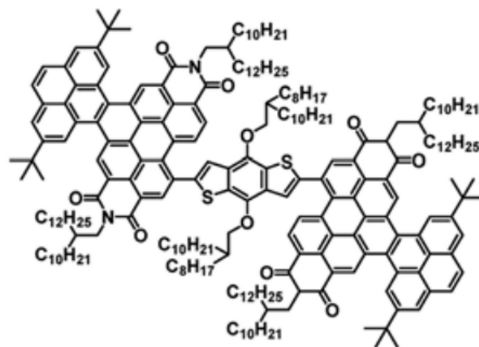
Y6



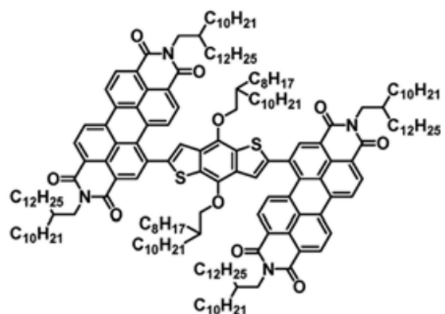
INPIC-4F



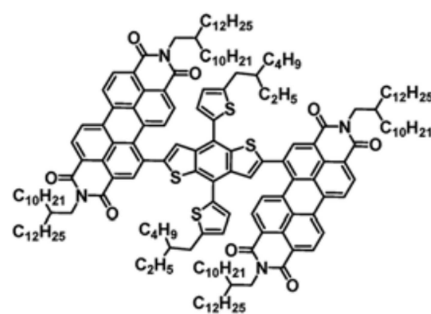
TPDI



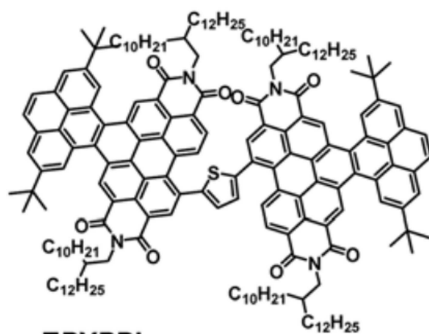
O-PYPDI



O-PDI



Th-PDI



TPYPDI

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속층은 인듐 주석 산화물(ITO), 불소-도핑 주석 산화물(FTO), 알루미늄-도핑 산화 아연(AZO), 갈륨-도핑 산화 아연(GZO), 산화 주석(SnO₂), 은 나노와이어(AgNW), 금속 메쉬(metal mesh), CNT, 및 그래핀에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전자전달층은 ZnO, LiF, Ca, TiO₂, 및 Cs₂CO₃에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 정공전달층은 MoO₃, MoO₃, V₂O₅, NiO, WO₃, ReO₃, CuI, Fe₃O₄, MnO₂, SnO₂, CoO₂ 및 TiO₂에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 금속층은 Ag, Al, Au, Ni, Mg, Cr, Pt, Pd, 및 Ti에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 편광 다이오드.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

투명 기관, 상기 투명 기관 상에 위치하는 제 1 금속층, 상기 제 1 금속층 상에 위치하는 전자전달층, 상기 전자전달층 상에 위치하는 광활성층, 상기 광활성층 상에 위치하는 정공전달층, 및 상기 정공전달층 상에 위치하는 제 2 금속층을 포함하는, 유기 편광 다이오드.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

투명 기관, 상기 투명 기관 상에 위치하는 제 1 금속층, 상기 제 1 금속층 상에 위치하는 정공전달층, 상기 정공전달층 상에 위치하는 광활성층, 상기 광활성층 상에 위치하는 전자전달층, 및 상기 전자전달층 상에 위치하는 제 2 금속층을 포함하는, 유기 편광 다이오드.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

선편광을 인식하는, 유기 편광 다이오드.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
건식 전사 공정으로 제조되는, 유기 편광 다이오드.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
상온에서 제조되는, 유기 편광 다이오드.

청구항 16

제 1 항에 따른 유기 편광 다이오드를 포함하는, 소자.

청구항 17

제 16 항에 있어서,
광학 보안, 의료기기, 헬스케어, 광통신, 바이오 이미징, 자율주행 또는 로봇틱스에 사용되는 것인, 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 연신된 고분자 반도체 박막을 포함하는 유기 편광 다이오드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 광다이오드는 광 에너지를 전기 에너지로 변환하여 광 신호로부터 전기적 신호 (전류 또는 전압)를 얻는 일종의 광 센서로서, 다이오드의 접합부에 광 검출 기능을 부여하여 이루어진 반도체 소자이다. 이러한 포토다이오드는 기본적으로 광자 흡수에 의해 전자 또는 정공이 생성됨으로써 다이오드의 전도도가 광 신호에 따라 변조된다는 원리를 이용한 것이다. 즉, 포토다이오드의 전류는 본질적으로 캐리어의 광학적 생성률에 따라 변화하며, 이러한 특성은 시간에 따라 변화하는 광 신호를 전기적 신호로 변환시키는 것이다. 광다이오드는 광 센서와 같은 광통신 분야 등 다양한 분야에 사용되고 있다.

[0003] 편광이란 난해하게 반사와 굴절을 거듭하는 자연광이 편광자를 통하여 한 방향으로만 투과되어 특정한 방향으로만 진동하는 빛의 파동을 말하는 것으로서, 일반적인 편광 센서는 편광 검출을 위해 광다이오드 위에 편광판을 필요로 하며, 이는 광다이오드로 입사되는 빛의 세기를 감소시킨다. 따라서 빛의 세기가 매우 낮은 환경에서 정확한 작동이 어렵고 광다이오드와 편광판의 정렬이 흐트러질 수 있어 편광판 없이 편광 인식이 가능한 유연 편광센서에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1683940호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 연신된 고분자 반도체 박막을 포함하는 유기 편광 다이오드를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 투명 기관, 상기 투명 기관 상에 위치하는 제 1 금속층, 전자전달층, 광활성층, 정공전달층, 및 제 2 금속층을 포함하는, 유기 편광 다이오드로서, 상기 전달전달층, 상기 광활성층, 및 상기 정공전달층은 상기 제 1 금속층 및 상기 제 2 금속층 사이에 위치하는 것이며, 상기 광활성층은 상기 전자전달층 및 상기 정공전달층 사이에 위치하는 것이며, 상기 광활성층은 도너 및 억셉터를 포함하며, 상기 도너는 연신된 고분자 반도체를 포함하며, 상기 연신된 고분자 반도체는 연신된 방향으로 배향된 모폴로지를 갖는 것인, 유기 편광 다이오드를 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 유기 편광 다이오드를 포함하는, 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 구현예들에 따른 유기 편광 다이오드는 저조도(low light intensity)에서도 높은 감도를 가질 수 있다.

[0010] 본원의 구현예들에 따른 유기 편광 다이오드는 광활성층인 고분자 반도체 배향막이 편광판의 도움 없이도 편광을 검출할 수 있으므로, 불필요한 광손실을 줄일 수 있고, 박막의 두께가 매우 얇고 별도의 편광판을 필요로 하지 않아 유연 편광 센서로의 개발이 가능할 수 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따른 유기 편광 다이오드는 종래의 고분자 반도체 배향막을 제조하는 공정 대비 상온 공정으로 제조되므로, 공정 온도가 매우 낮아 공정 비용을 감소시킬 뿐만 아니라 열적 안정성이 낮은 유연 및 신축성 고분자 기관에도 적용될 수 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따른 유기 편광 다이오드는 신축성 고분자 반도체의 연신 공정 및 건식 전사공정을 활용한 최초의 유기 편광 다이오드로서, 헬스케어, 광통신, 바이오 이미징, 광학보안, 자율주행, 또는 로봇틱스 등 다양한 산업 분야에서 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따른 유기 편광 다이오드의 구조의 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 유기 편광 다이오드에 포함되는 도너 및 억셉터에 포함되는 PC₇₁BM, Y6 및 PTB7-Th의 화학 구조식이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 줄-겔 ZnO, PC₇₁BM, Y6 및 PTB7-Th 박막을 포함하는 편광 다이오드의 에너지 레벨 다이어그램이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 줄-겔 ZnO, PC₇₁BM, Y6 및 PTB7-Th 박막의 자외선-가시광선(UV-vis) 흡수 스펙트럼 및 이미지이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 글랜-테일러(Glan-Taylor) 편광자가 통합된 자외선-가시광선 흡광 분석(UV-vis absorption spectroscopy) 시스템의 실험 개요도이다.

도 6의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1,000 rpm, 3,000 rpm 및 5,000 rpm의 회전 속도에서 스핀 코팅된 PTB7-Th 박막의 연신율(0%, 50%, 100%, 및 150%)에 따른 두께 변화; 및 PTB7-Th 박막의 초기 두께에 따른 크랙 온셋 스트레인(Crack onset strain; ϵ_c) 변화 그래프이다.

도 7의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1,000 rpm, 3,000 rpm 및 5,000 rpm 회전 속도에서 스핀 코팅된 PTB7-Th 박막의 연신율(0%, 50%, 100%, 및 150%)에 따른 PTB7-Th 박막 및 억셉터/PTB7-Th 박막의 이색비이다.

도 8의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 연신 전(0%)과 후(150%), 각각 편광자와 분석자가 서로 수직으로 설정된 0° 및 45° 샘플 각도에서 촬영된 PTB7-Th 박막의 편광 현미경(polarized optical microscope; POM) 이미지이다.

도 9의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0%, 50%, 100%, 및 150% 연신된 PTB7-Th 박막의 원자힘 현미경(atomic force microscopy; AFM) 이미지이다.

도 10의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, PTB7-Th 박막의 2D 그레이징 입사 소각 X-선 산란(grazing incidence wide-angle X-rays diffraction; GIWAXD) 실험 모식도이다.

도 11의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0%, 50%, 100%, 및 150% 연신된 PTB7-Th에 대하여, X-선 입사 방향(0° =연신 방향과 평행, 90° =연신 방향과 수직)에 따른 PTB7-Th 박막의 대응하는 선 프로파일로서, 도 11의 a는 XY 평면(plane)에서 나타나는 인-플레인(in plane; IP) 방향의 산란에 대한 결과이고, 도 11의 b는 Z축 평면에서 나타나는 아웃 오브 플레인(out of plane; OOP) 방향의 산란에 대한 결과이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0%, 50%, 100%, 및 150% 연신된 PTB7-Th에 대하여, X-선 입사 방향(0° =연신 방향과 평행, 90° =연신 방향에 수직)에 대한 간섭 길이(coherence length; L_c)를 나타내는 그래프이다.

도 13의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 엑셉터가 없는 경우(No A), 및 엑셉터(PC₇₁BM 및 Y6)가 있는 경우 엑셉터 위에 위치한 PTB7-Th 박막의 연신율(0%, 50%, 100%, 및 150%)에 따른 0° 및 90° 편광 입사 각도에 서의 편광 다이오드의 응답도(responsivity) 및 비검출능(specific detectivity)을 나타내는 그래프이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, 150% 연신된 PTB7-Th 박막 기반 소자에 있어서, 다양한 각도에 따른 응답도(responsivity)를 나타내는 그래프이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, 엑셉터가 없는 경우(No A) 및 엑셉터(PC₇₁BM 및 Y6)가 있는 경우 엑셉터 위에 위치한 PTB7-Th 박막의 연신율(0%, 50%, 100%, 및 150%)에 따라, 90° 에서의 응답도(responsivity)에 대한 0° 에서의 응답도를 나타내는 그래프이다.

도 16의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, PC₇₁BM/PTB7-Th 광활성층; 및 Y6/PTB7-Th 광활성층에서 700 nm 광원에 대한 엑시톤 형성 기여도를 나타내는 모식도이다.

도 17의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 본원 및 종래의 연구에 있어서, 어닐링 온도에 따른 응답도(responsivity) 및 검출능(detectivity)을 나타내는 그래프이다.

도 18는, 본원의 일 실시예에 있어서, 본원 및 종래의 연구에 있어서, 도너(donor):엑셉터(acceptor) 벌크 이종 접합형 필름(bulk heterojunction film)의 크랙 온셋 스트레인(Crack onset strain), 응답도 비(responsivity ratio), 및 이색비(dichroic ratio)를 나타내는 그래프이다.

도 19는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0%, 50%, 100%, 및 150% 연신된 PTB7-Th에 대하여, 685 nm 레이저 펄스(laser pulse)에서 0° 및 90° 로 편광된 빛에 따라 나타나는 과도 광전류(transient photocurrent) 그래프이다.

도 20은, 본원의 일 실시예에 있어서, PTB7-Th 박막의 연신율(0%, 50%, 100%, 및 150%)에 따라 나타나는 과도 광전류(transient photocurrent)의 $I_{\max}$ 그래프; 및 $I_{\max}(0^\circ)/I_{\max}(90^\circ)$ 그래프이다.

도 21은, 본원의 일 실시예에 있어서, 방사조도(irradiance)에 따른 광전류 밀도(J_{ph})-암전류 밀도(J_{dark})/암전류 밀도(J_{dark}) 그래프이다.

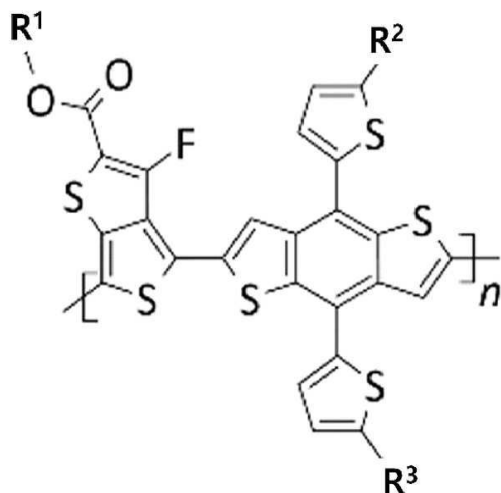
도 22의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 유기 광다이오드(OPD) 및 유기 편광 다이오드(P-OPD)에 있어서, 0.001 mA/cm^2 , 및 100 mA/cm^2 에서 광전류 밀도(J_{ph})-암전류 밀도(J_{dark})/암전류 밀도(J_{dark})를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

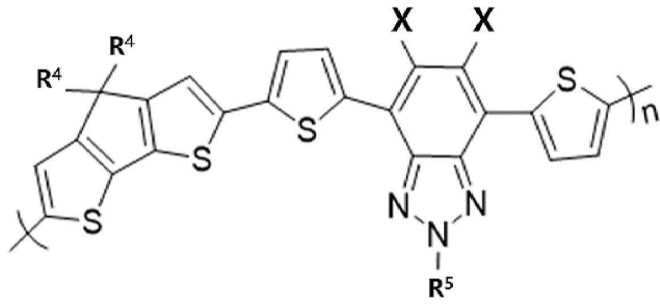
[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 본 명세서에서 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.
- [0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0023] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, 투명 기관, 상기 투명 기관 상에 위치하는 제 1 금속층, 전자전달층, 광활성층, 정공전달층, 및 제 2 금속층을 포함하는, 유기 편광 다이오드로서, 상기 전달전달층, 상기 광활성층, 및 상기 정공전달층은 상기 제 1 금속층 및 상기 제 2 금속층 사이에 위치하는 것이며, 상기 광활성층은 상기 전자전달층 및 상기 정공전달층 사이에 위치하는 것이며, 상기 광활성층은 도너 및 억셉터를 포함하며, 상기 도너는 연신된 고분자 반도체를 포함하며, 상기 연신된 고분자 반도체는 연신된 방향으로 배향된 모폴로지를 갖는 것인, 유기 편광 다이오드를 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도너는 하기 화학식 1 내지 화학식 8로서 표시되는 화합물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다:
- [0027] [화학식 1]



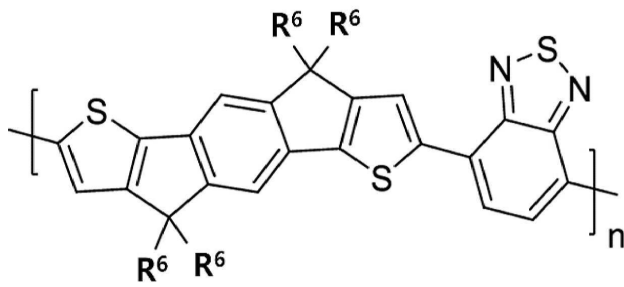
[0028]

[0029] [화학식 2]



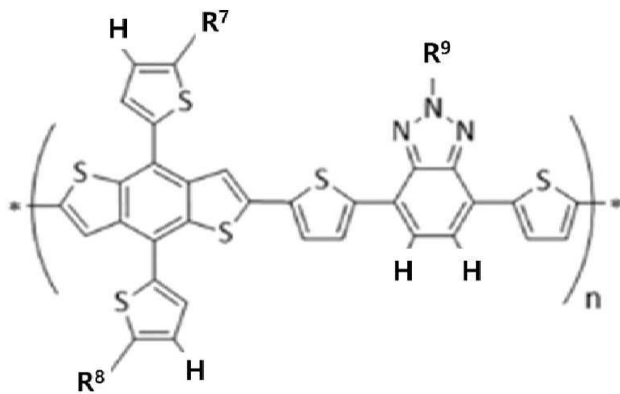
[0030] ;

[0031] [화학식 3]



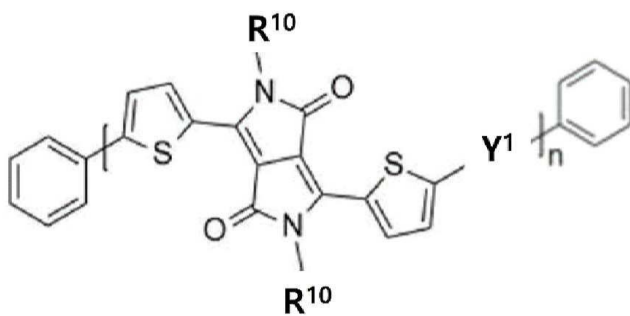
[0032] ;

[0033] [화학식 4]



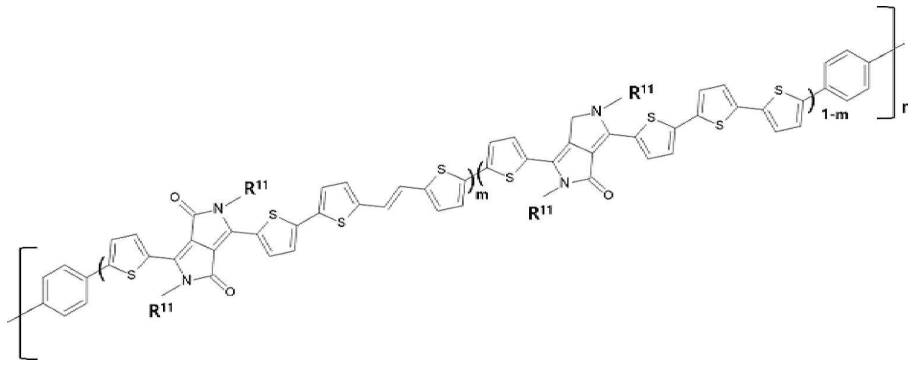
[0034] ;

[0035] [화학식 5]

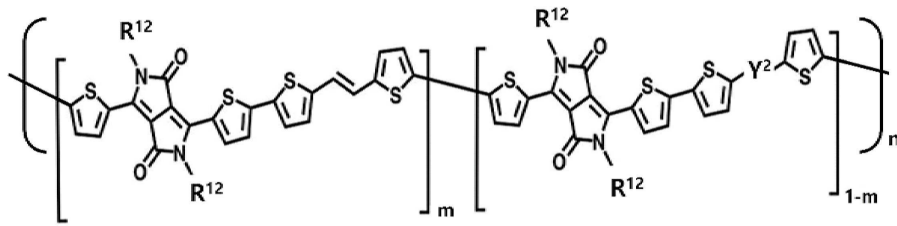


[0036] ;

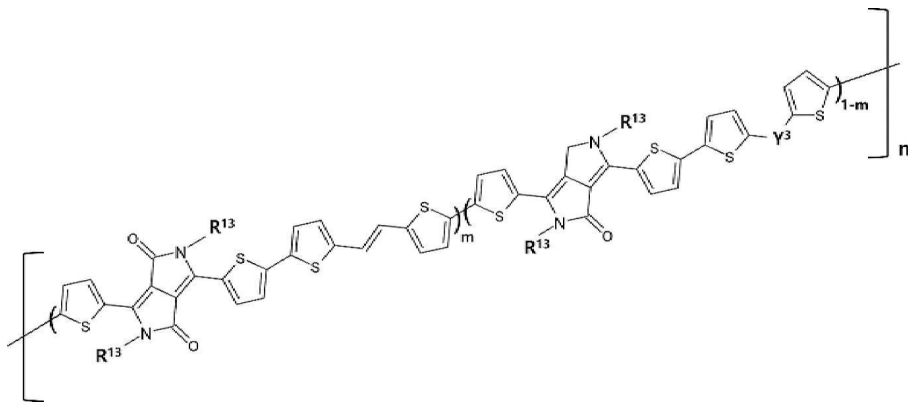
[0037] [화학식 6]



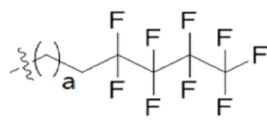
[화학식 7]

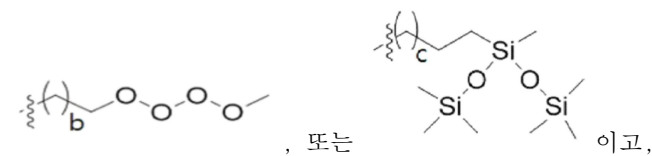


[화학식 8]



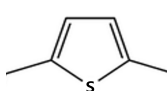
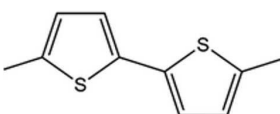
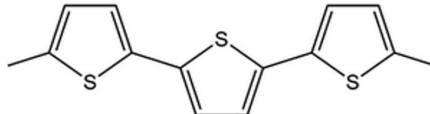
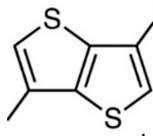
상기 화학식 1 내지 화학식 8에서,

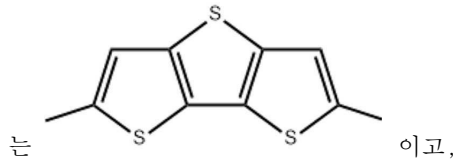
R^1 내지 R^{13} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 40의 선형 또는 분지형 알킬기, ,



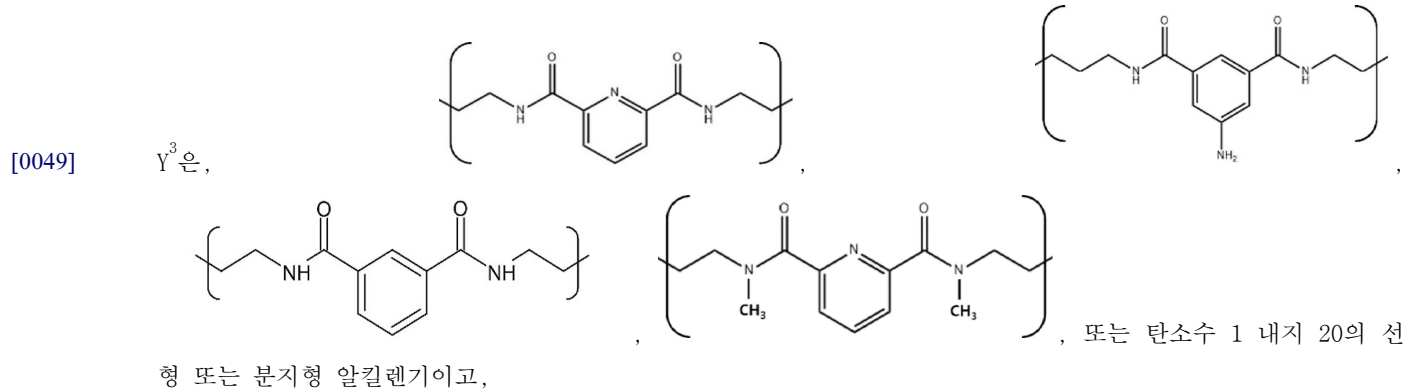
a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고,

X는 H, F, Cl, Br, 또는 I이고,

Y^1 는, , , , , 또



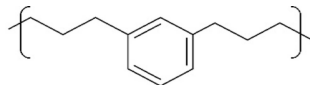
[0048] Y^2 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형의 알케닐렌기, 페닐렌기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것이고,



[0050] $0 < m < 1$ 이고,

[0051] n 은 5 내지 100의 정수임.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Y^2 는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 트리데실렌, 테트라데실렌, 펜타데실렌, 에테닐렌, 프로페닐렌, n-뷰테닐렌, 펜테닐렌, 헥세닐렌, 디메틸벤젠, 디에틸벤젠, 디프로필벤젠, 또는 디부틸벤젠일 수 있으나, 이에 제한되지



않을 수 있다. 예를 들어, 상기 Y^2 는 일 수 있다.

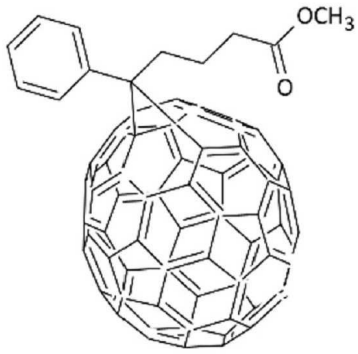
[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Y^3 는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 트리데실렌, 테트라데실렌, 또는 펜타데실렌일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체의 연신율은 0% 초과 내지 약 150%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체의 연신율은 0% 초과 내지 약 150%, 0% 초과 내지 약 120%, 0% 초과 내지 약 90%, 0% 초과 내지 약 60%, 0% 초과 내지 약 30%, 약 30% 내지 약 150%, 약 30% 내지 약 120%, 약 30% 내지 약 90%, 약 30% 내지 약 60%, 약 60% 내지 약 150%, 약 60% 내지 약 120%, 약 60% 내지 약 90%, 약 90% 내지 약 150%, 약 90% 내지 약 120%, 또는 약 120% 내지 약 150%인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체의 연신율은 약 50%인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체의 연신율은 약 100%인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체의 연신율은 약 150%인 것일 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역셉터는 풀러렌-기반 화합물 또는 비풀러렌-기반 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 풀러렌-기반 화합물은 하기 화학식 9 및 하기 화학식 10로서 표시되는 화합물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다:

[0057] [화학식 9]

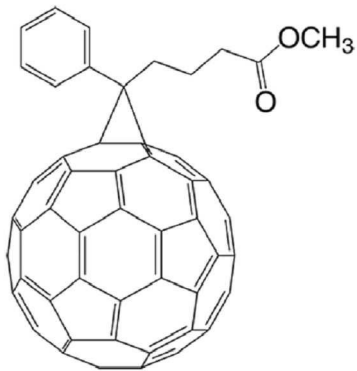


[0058]

;

[0059]

[화학식 10]

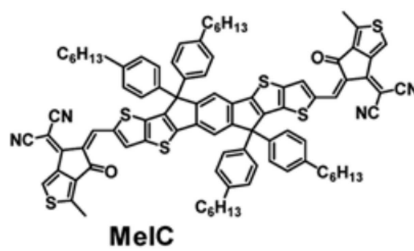
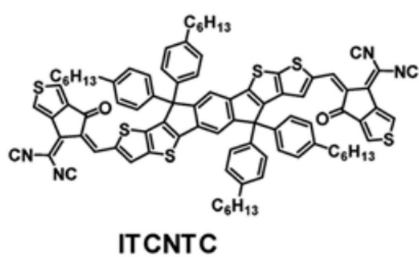
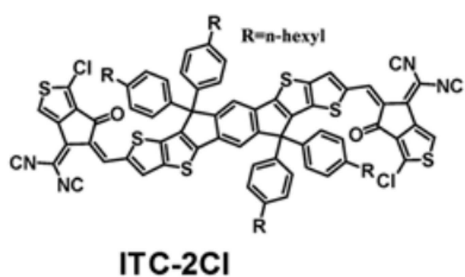
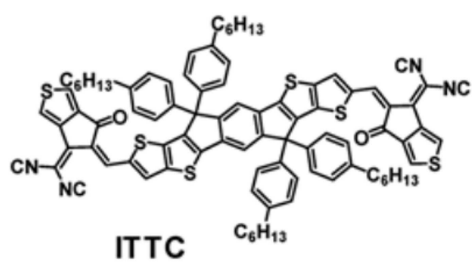
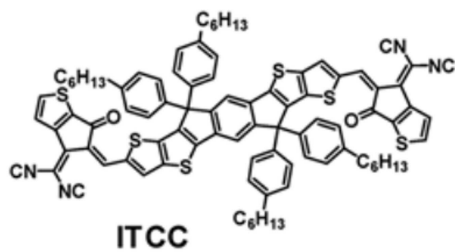
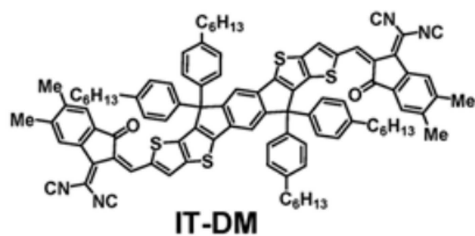
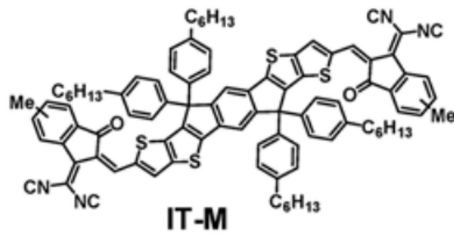
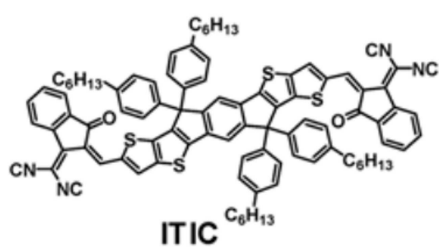


[0060]

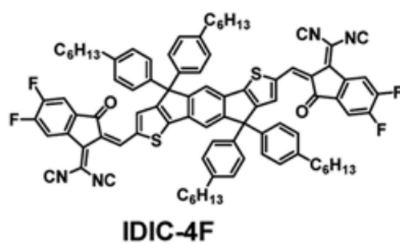
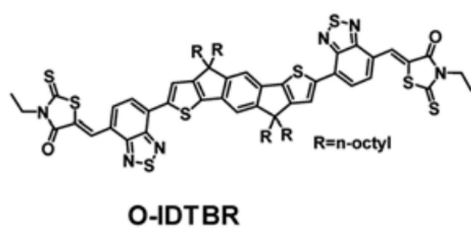
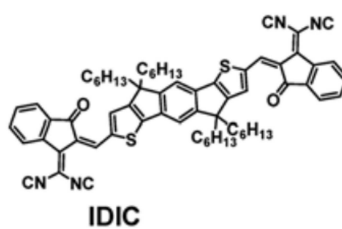
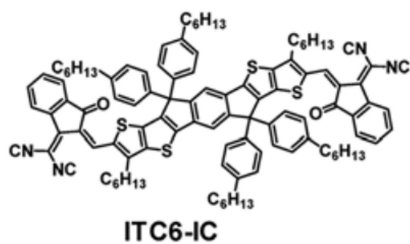
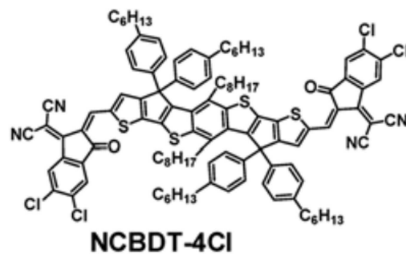
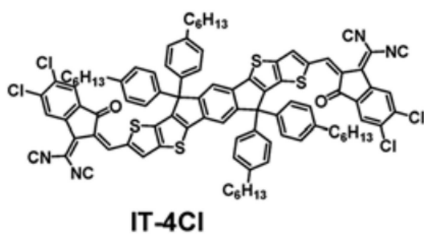
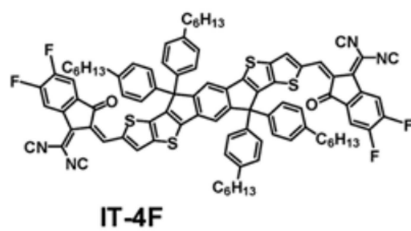
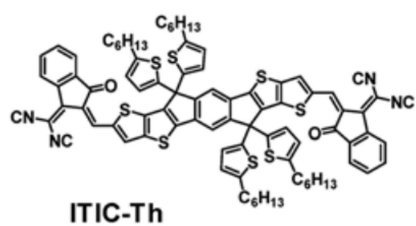
.

[0061]

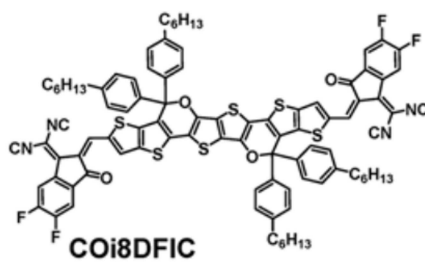
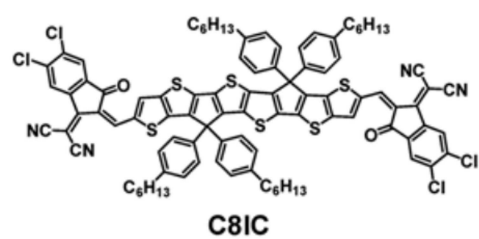
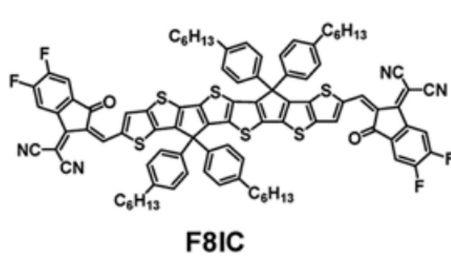
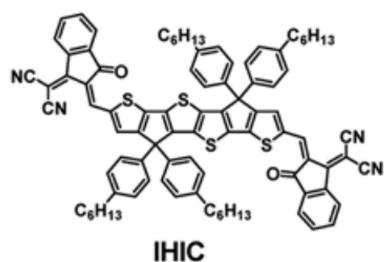
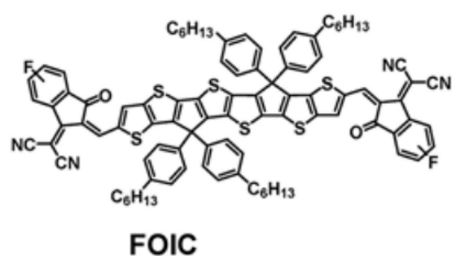
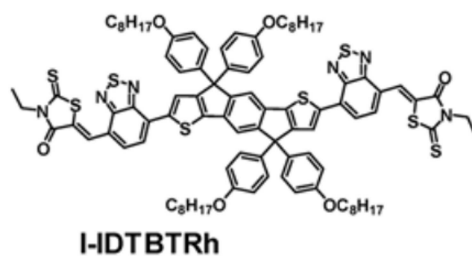
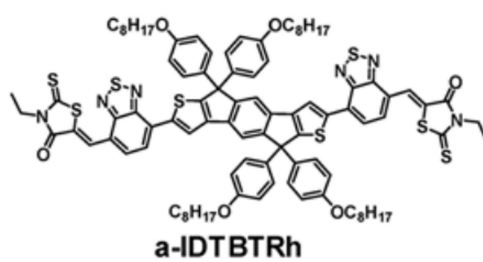
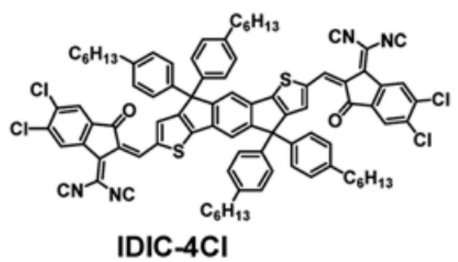
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비풀러렌-기반 화합물은 하기에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



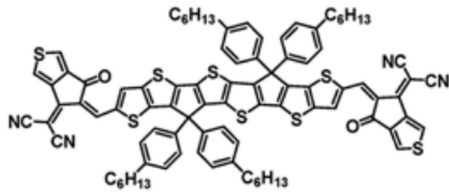
[0062]



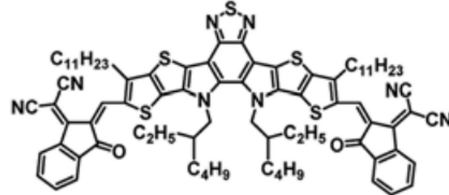
[0063]



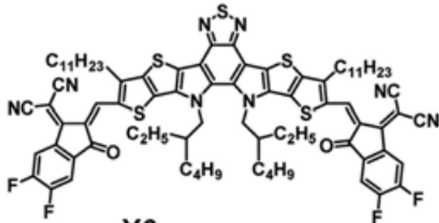
[0064]



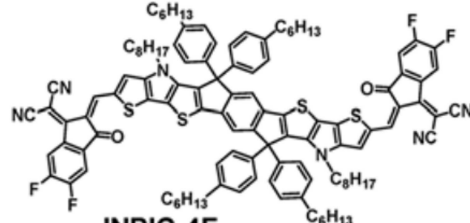
T81C



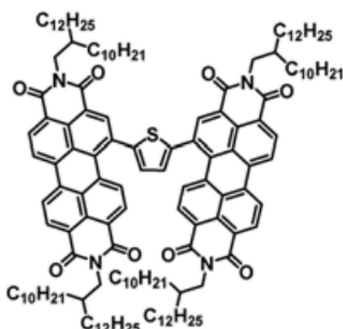
Y5



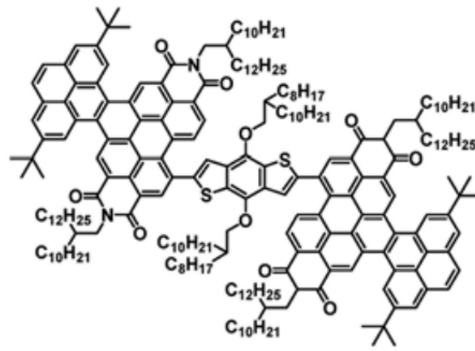
Y6



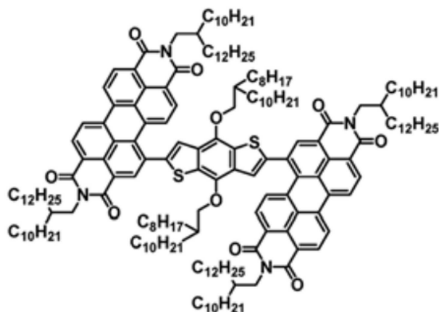
INPIC-4F



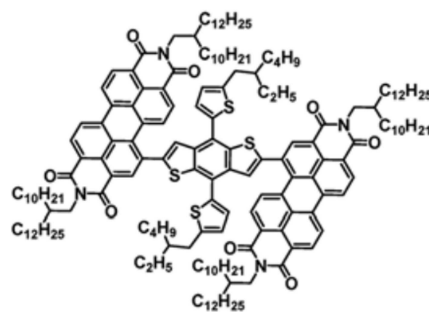
TPDI



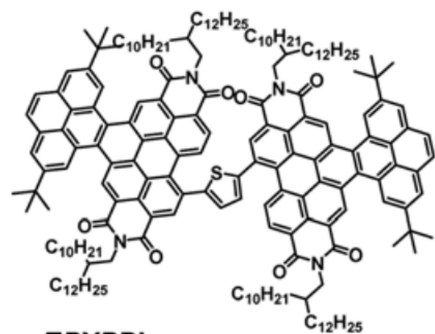
O-PYPDI



O-PDI



Th-PDI



TPYPDI

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속층은 투명전극으로서 사용될 수 있는 물질을 포함하는 것으로서, 그 범위가 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 제 1 금속층은 인듐 주석 산화물(ITO), 불소-도핑 주석 산화물(FTO), 알루미늄-도핑 산화 아연(AZO), 갈륨-도핑 산화 아연(GZO), 산화 주석(SnO₂), 은 나노와이어(AgNW), 금속 메쉬

(metal mesh), CNT, 및 그래핀에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속층은 ITO일 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자전달층은 ZnO, LiF, Ca, TiO₂, 및 Cs₂CO₃에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자전달층은 ZnO일 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 정공전달층은 MoO₂, MoO₃, V₂O₅, NiO, WO₃, ReO₃, CuI, Fe₃O₄, MnO₂, SnO₂, CoO₂ 및 TiO₂에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 정공전달층은 MoO₃일 수 있다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속층은 Ag, Al, Au, Ni, Mg, Cr, Pt, Pd, 및 Ti에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속층은 Ag일 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 편광 다이오드는 정구조(normal structure) 또는 역구조(inverted structure)인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 편광 다이오드는 투명 기판, 상기 투명 기판 상에 위치하는 제 1 금속층, 상기 제 1 금속층 상에 위치하는 정공전달층, 상기 정공전달층 상에 위치하는 광활성층, 상기 광활성층 상에 위치하는 전자전달층, 및 상기 전자전달층 상에 위치하는 제 2 금속층을 포함하는 정구조일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 편광 다이오드는 투명 기판, 상기 투명 기판 상에 위치하는 제 1 금속층, 상기 제 1 금속층 상에 위치하는 전자전달층, 상기 전자전달층 상에 위치하는 광활성층, 상기 광활성층 상에 위치하는 정공전달층, 및 상기 정공전달층 상에 위치하는 제 2 금속층을 포함하는 역구조일 수 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 편광 다이오드는 선풍광을 인식하는 것일 수 있다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 편광 다이오드는 건식 전사 공정으로 제조되는 것일 수 있다.

[0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 편광 다이오드는 상온에서 제조되는 것일 수 있다.

[0076] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 유기 편광 다이오드를 포함하는, 소자를 제공한다.

[0077] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소자는 보안, 의료기기, 헬스케어, 광통신, 바이오 이미징, 자율주행 또는 로보틱스에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0080] 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. 유기 편광 다이오드 제조 (도 1 및 2)

[0084] 인듐주석산화물(indium tin oxide; ITO) 코팅된 유리 기판을 세제로 세척한 후, 물, 아세톤, 및 이소프로필 알코올에서 10 분씩 소니케이션(sonication)시키고 오븐에서 하루 동안 건조시켰다. 상기 ITO 위에 졸-겔(sol-gel) ZnO를 코팅하고 200℃에서 20 분 동안 열처리하였다.

[0085] ZnO 전구체로서 무수 아연 아세테이트(zinc acetate dihydrate)(Aldrich, 99.9%, 1 g); 및 에탄올아민(ethanolamine)(Aldrich, 99.5%, 296.4 μL)을 포함하는 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)(99.8%, 10 mL)을 공기 중에서 12 시간 동안 스퍼터링하였다.

[0086] SiO₂ 기판을 아세톤과 이소프로필 알코올에서 10 분씩 소니케이션하여 세척하였고, 100℃ 초과 온도에서 오븐에서 하룻밤 건조시켰다. 상기 기판은 톨루엔 용액(8.8 μL/mL)에서 Iso OTS로 보호되었으며, 주변 공기에서 10

분 동안 UV 오존 처리되었다. Iso OTS로 보호된 SiO₂ 기판을 질소로 가득 채운 글러브 박스로 이동시킨 후, 10 mg/mL 농도의 클로로벤젠(chlorobenzene) 용액에서 상기 기판 위에 PTB7-Th 박막을 스핀 캐스팅(spin casting)하였다.

[0087] PTB7-Th 박막은 건조 전사 공정을 통해 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane; PDMS) 기판으로 옮겨져 엑셉터(acceptor) 층 위에 위치하였으며, MoO₃ 10 nm 및 Ag 전극 100 nm은 고진공 상태(약 2×10^{-6} Torr)에서 열증착기를 사용하여 증착되었다.

[0088] P-OPD의 J-V 특성은 소스 측정 장치(Keithley 2450, Keithley)를 사용하여 기록되었으며, 외부양자효율(external quantum efficiency; EQE) 스펙트럼은 QE 측정 시스템(QuantX-300, Newport)을 사용하여 획득되었다.

[실험예]

[0090] 1. 자외선-가시광선 흡수 분광분석(UV-vis absorption spectroscopy)

[0091] 엑셉터(acceptor)와 PTB7-Th 박막의 UV-vis 흡수 스펙트럼은 UV-vis-NIR 스펙트로포토미터(spectrophotometer)(V-770, Jasco Inc.)을 사용하여 25°C에서 기록되었다. PDMS 기판 위의 고분자 박막을 다양한 정도로 연신시키고 분광계에 장착하고 은 단색광(monochromatic light)을 글랜 테일러(Glan Taylor) 편광기(Edmund Optics Ltd.)를 통과시켜 편광된 UV-vis 흡수 분광분석(polarized UV-vis absorption spectroscopy)을 수행하였으며 박막의 편광 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 획득하였다.

[0092] 도 3 및 4를 참조하면, 소자 내 모든 층들의 에너지 레벨이 광흡수시 엑시톤 분리 및 전하 이동에 적합하게 배치되었음을 확인할 수 있다. PC₇₁BM의 경우 PTB7-Th의 흡수 스펙트럼과 중복되지 않는 반면, Y6의 경우 흡수 스펙트럼의 상당 부분이 중복됨을 확인할 수 있다.

[0093] 2. 크랙 온셋 스트레인(Crack onset strain)

[0094] PTB7-Th 박막은 건조 전사 공정을 통해 공기 중에서 PDMS 기판으로 옮겨진 후, 다양한 인장 변형에서 연신되어 슬라이드 글라스 위에 장착되었으며, 연신된 PTB7-Th 박막의 광학 현미경(ECLIPSE LV100N POL, Nikon Inc.) 이미지를 캡처하여 ϵ_c 값을 측정하였다.

[0095] 도 5 내지 7를 참조하면, 연신율이 증가함에 따라 PTB7-Th 박막의 두께가 감소함을 보이고 있으나, 두께에 관계없이 모두 150% 이상의 높은 신축성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 연신율이 증가함에 따라, 편광 입사시 PTB7-Th 박막의 이색비가 증가함을 확인할 수 있으며, 이는 엑셉터층(전자받개층)이 추가로 존재하더라도 동일하다.

[0096] 3. 편광 현미경(polarized optical microscope; POM) (도 8)

[0097] POM 이미지는 편광 현미경(ECLIPSE LV100N POL, Nikon Inc.)을 사용하여 편광자(polarizer)와 분석자(analyzer)가 서로 수직으로 설정된 상태에서 획득하였으며, 편광기와 상대적으로 0° 및 45°의 샘플 각도에서 촬영되었다.

[0098] 4. 원자힘 현미경(atomic force microscope; AFM) (도 9)

[0099] 박막의 높이 및/또는 위상 이미지는 원자힘 현미경(AFM5100N, Hitachi, Ltd. 및 Cypher S, Oxford Instruments)을 사용하여 획득하였다.

[0100] 5. 그레이징 입사 소각 X-선 산란(grazing incidence wide-angle X-rays diffraction; GIWAXD)

[0101] 연신된 필름 방향과 수평인 방향으로 입사시킨 X-선 빔 조건 및 연신된 필름 방향과 수직인 방향으로 입사시킨 X-선 빔 조건에서 그레이징 입사 소각 X-선 산란(grazing incidence wide-angle X-rays diffraction; GIWAXD)을 측정하였다. X-선 입사 방향에 따라 예상되는 PTB7-Th 박막의 X-선 회절 패턴 및 결정 구조는 도 10으로 나타내었다.

[0102] 도 11을 참조하면, X-선 입사 방향에 따라 획득한 GIWAXD 패턴의 라인 프로파일(line profile)을 확인할 수 있으며, PTB7-Th 박막이 기계적으로 조금만 연신되더라도 고분자 사슬이 연신된 축에 대해 배향되는 것을 확인할 수 있다.

[0103] 도 12를 참조하면, (100) 라멜라 스택킹(lamellar stacking)에 대한 L_c 값이 X-선이 연신 방향에 대해 수직(90°)으로 입사될 때, 연신율에 따라 순차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 연신 방향에 평행한 방향으로 PTB7-Th 결정이 배향됨을 확인할 수 있다.

[0104] 6. 응답도(responsivity) 및 비검출능(detectivity) 분석

[0105] 도 13을 참조하면, 편광 방향이 연신 방향에 평행하는 경우(0°), 연신율이 증가함에 따라 편광에 대한 응답도(R)와 비검출능(D^*)이 증가하고, 편광 방향이 연신 방향에 수직인 경우(90°), 연신율이 증가함에 따라 편광에 대한 응답도와 비검출능이 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다. 이를 통하여, 배향된 고분자 사슬이 특정 방향(연신 방향과 평행한 방향)에서 광흡수를 증가시키며, 이를 통해 편광 센서의 응답도가 편광 입사 방향에 의존적인 고유의 특성을 잘 나타냄을 확인하였다.

[0106] 도 14를 참조하면, 편광 입사 방향에 의존적인 응답도 변화를 확인할 수 있으며, 도 13에서 확인된 바와 같이, 0° 와 180° 에서 최대값 90° 와 270° 에서 최소값을 갖는 편광센서의 고유 특성을 잘 나타내고 있다.

[0107] 도 15 및 16를 참조하면, 편광 입사 방향이 90° 인 경우의 응답도 대비 0° 인 경우의 응답도 비율은 PTB7-Th 박막의 연신을 증가에 따라 증가하는 것을 확인하였다. 엑시터충(전자받개충)이 PC₇₁BM일 경우, PTB7-Th 층에서의 엑시톤 생성을 방해하지 않고 PTB7-Th/PC₇₁BM 계면에서의 엑시톤 분리를 촉진함으로써 가장 높은 응답도 비를 나타냄을 확인하였다.

[0108] 도 17은, 다양한 공정에 의해 제조된 고분자 반도체 배향막을 이용한 광센서에 대하여 공정 온도에 따른 응답도와 비검출능 성능을 비교한 결과로서, 본 실시예에 따른 편광센서가 가장 낮은 온도에서 제조되었음에도 불구하고 가장 높은 응답도와 비검출능을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 도 18를 참조하면, 본 실시예에 따른 편광센서는 종래의 연구와 비교하여 가장 높은 신축성과 이색비/응답도 비를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0109] 7. 광전류 및 암전류 분석

[0110] 도 19를 참조하면, 광활성층인 PTB7-Th의 연신율에 관계없이 펄스 레이저(pulsed laser)에 의해 단시간 내에 편광센서가 잘 작동하는 것을 확인할 수 있으며, 또한 연신율이 증가함에 따라 편광 입사 방향에 따라 온-커런트(on current)가 차이가 커지는 것을 확인할 수 있다. 도 20은 도 19의 데이터를 정리한 결과값으로서, 연신율이 증가함에 따라 편광 방향에 따른 최대 전류값(I_{max}) 차이가 커지며, 이에 따라 광전류 비가 커지는 것을 확인할 수 있다.

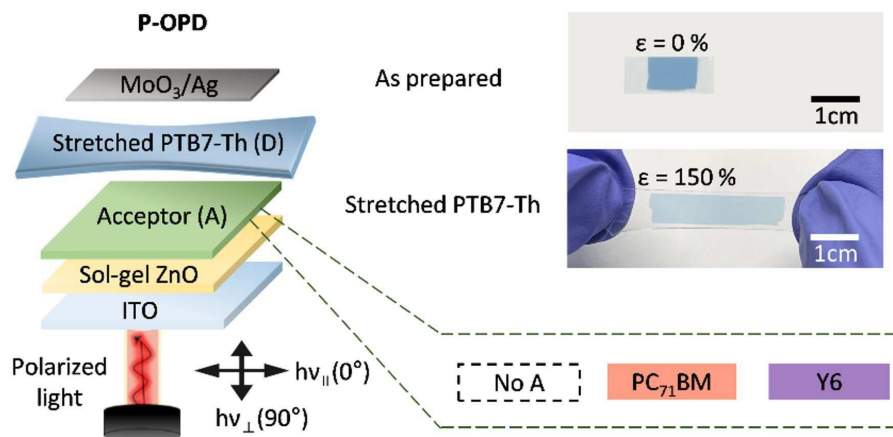
[0111] 도 21은 연신되지 않은 PTB7-Th가 사용된 일반적인 광센서(OPD); 및 연신된 PTB7-Th 박막이 광활성층으로 사용된 P-OPD의 입사광 세기에 따른 광전류/암전류 비율을 나타내는 결과로서, 두 소자 모두 입사광 세기가 증가함에 따라 일정하게 전류비가 증가하는 선형 특성을 잘 나타냄을 확인할 수 있다. 그러나, 도 22를 참조하면, 도 21의 결과에서 입사광 세기가 가장 작은 0.001 mA/cm^2 와 가장 강한 100 mA/cm^2 의 경우 광전류/암전류 비를 비교하였을 때, P-OPD가 모두 더 높은 감도를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0113] 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 수도 있다.

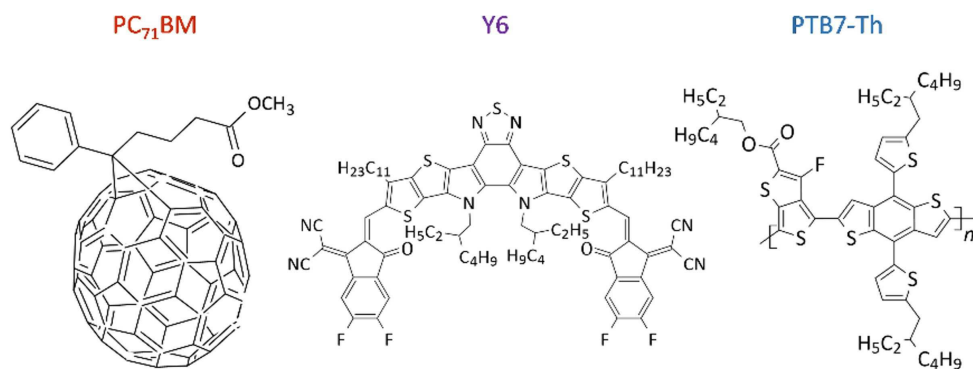
[0114] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

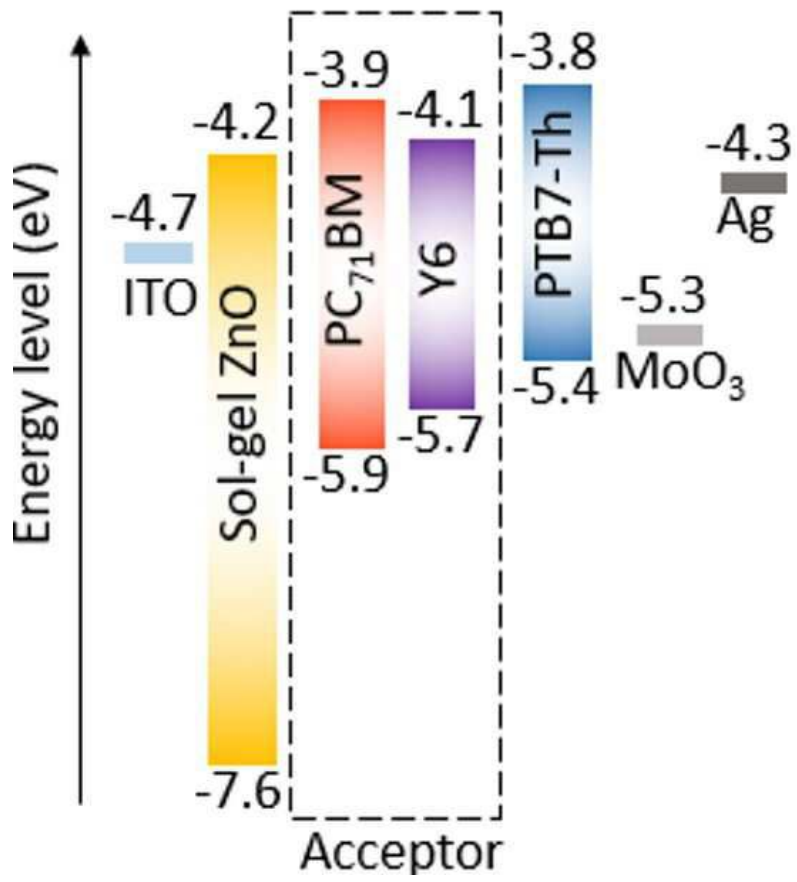
도면1



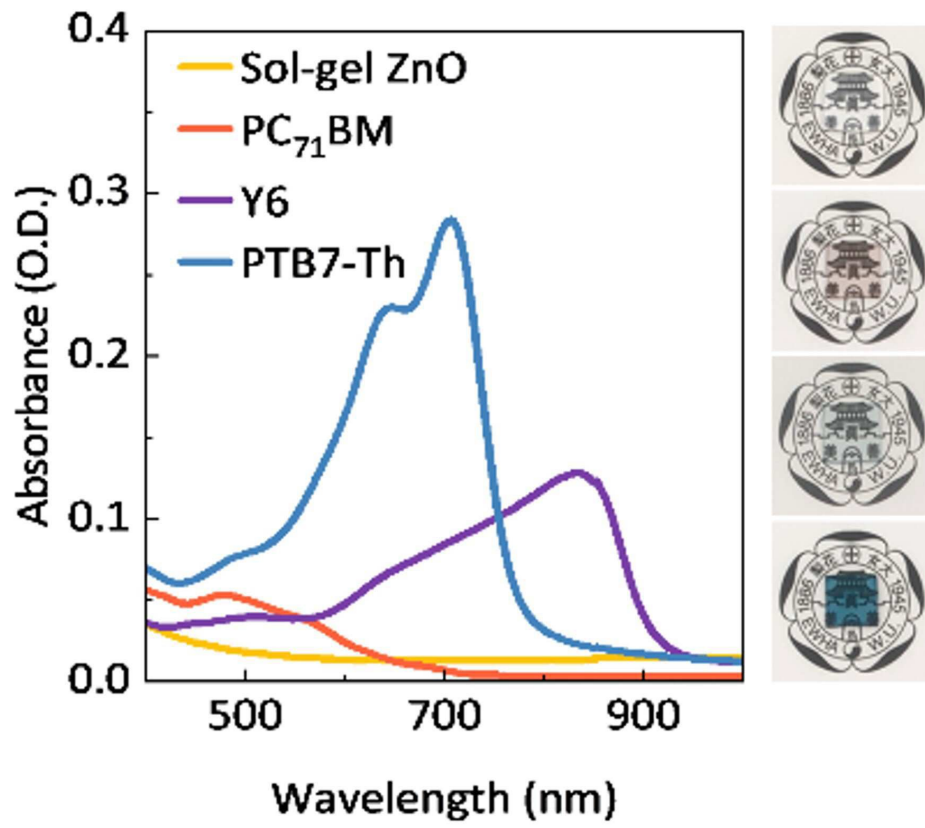
도면2



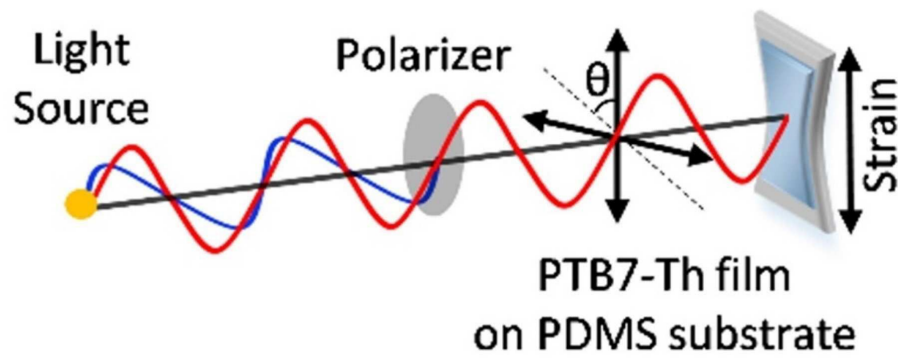
도면3



도면4

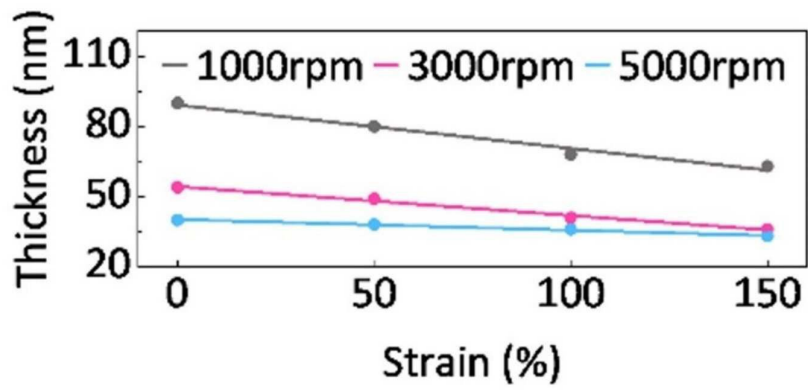


도면5

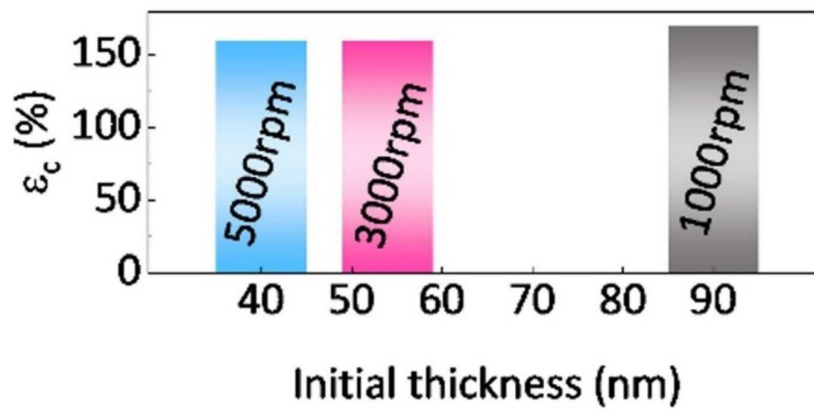


도면6

a

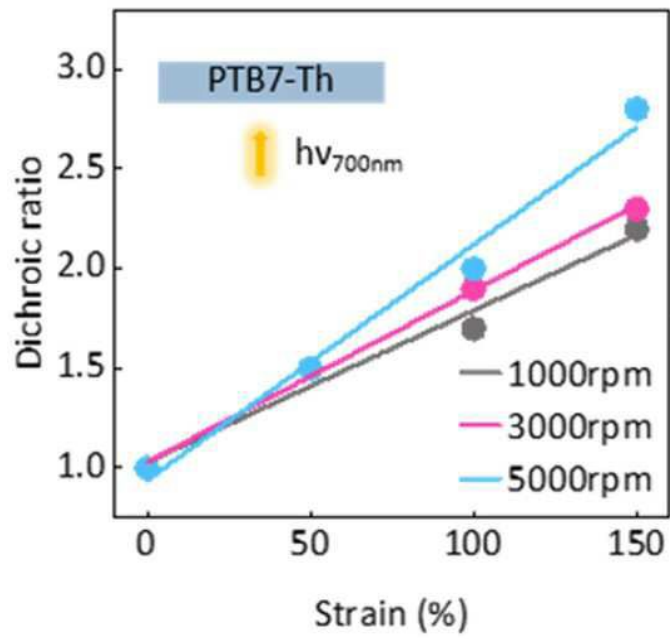


b

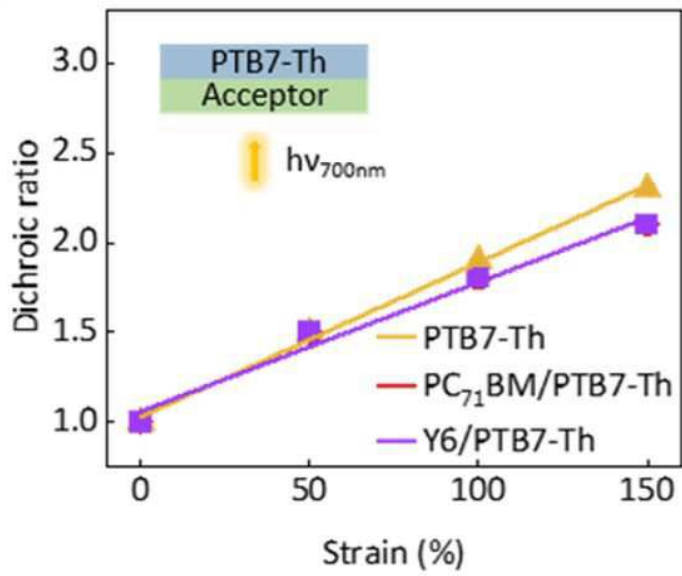


도면7

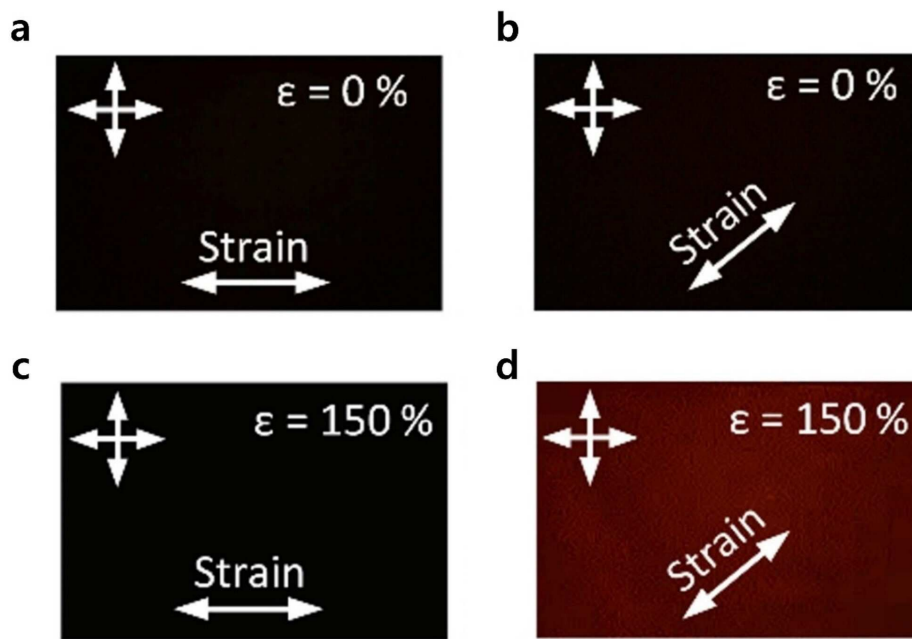
a



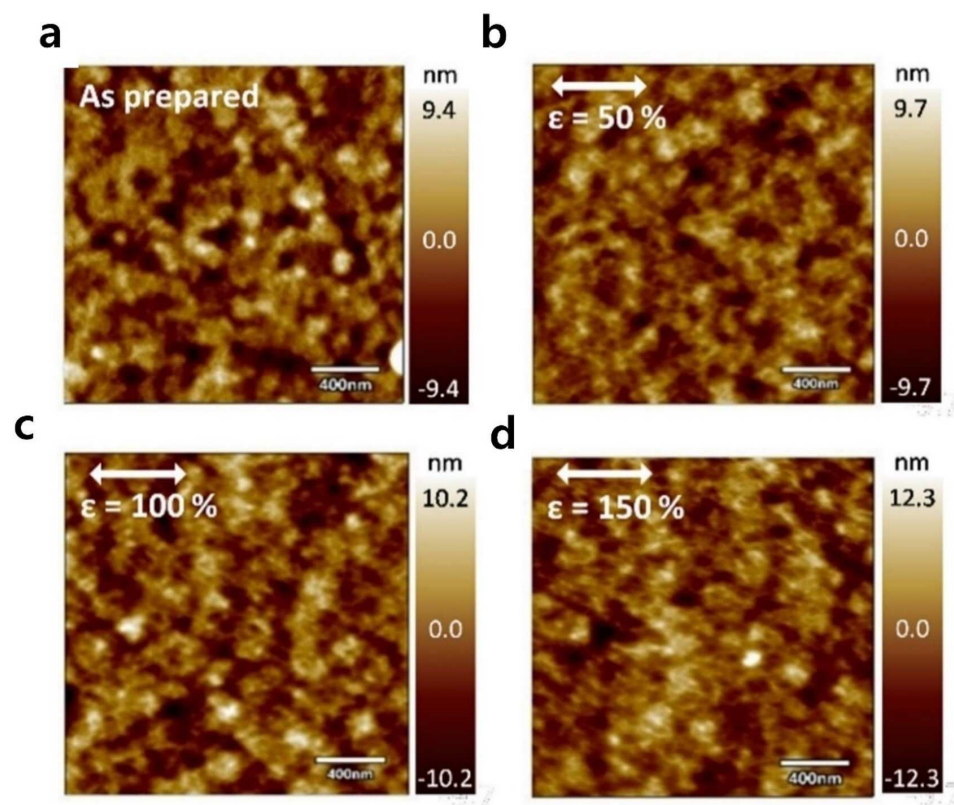
b



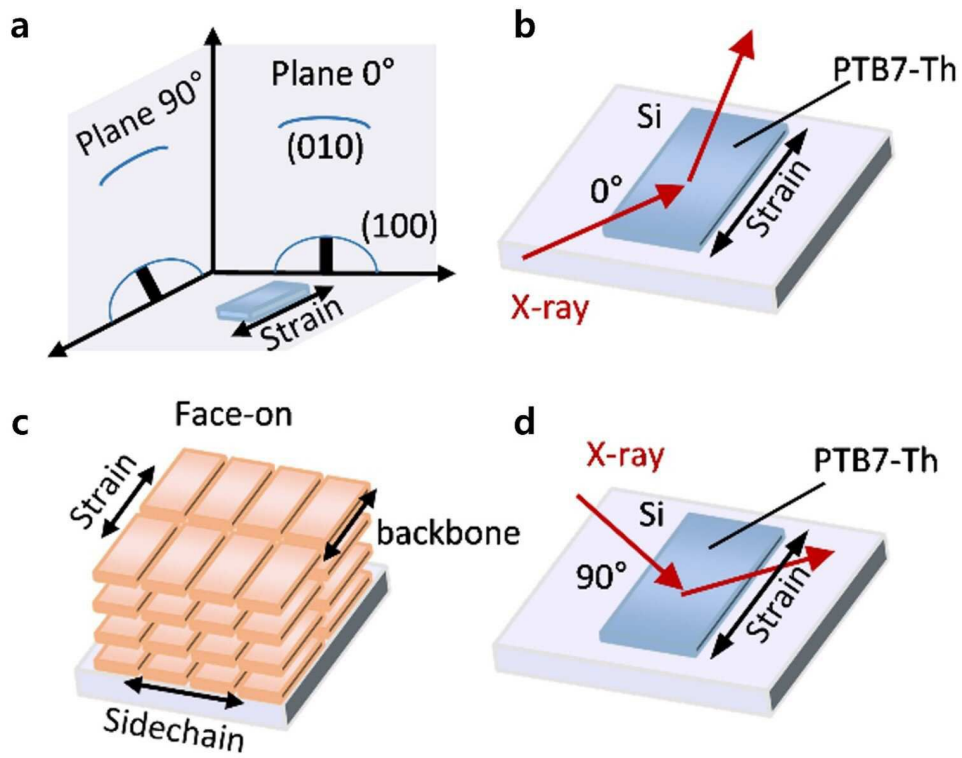
도면8



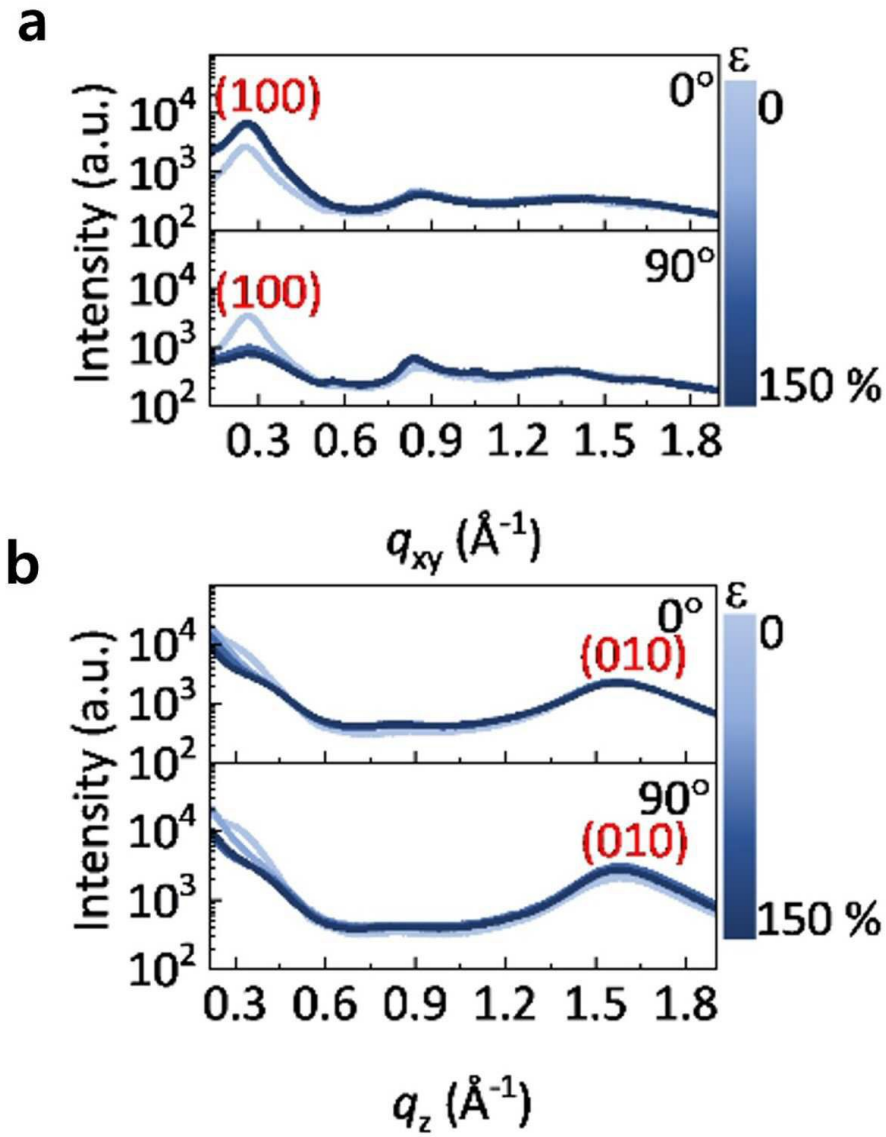
도면9



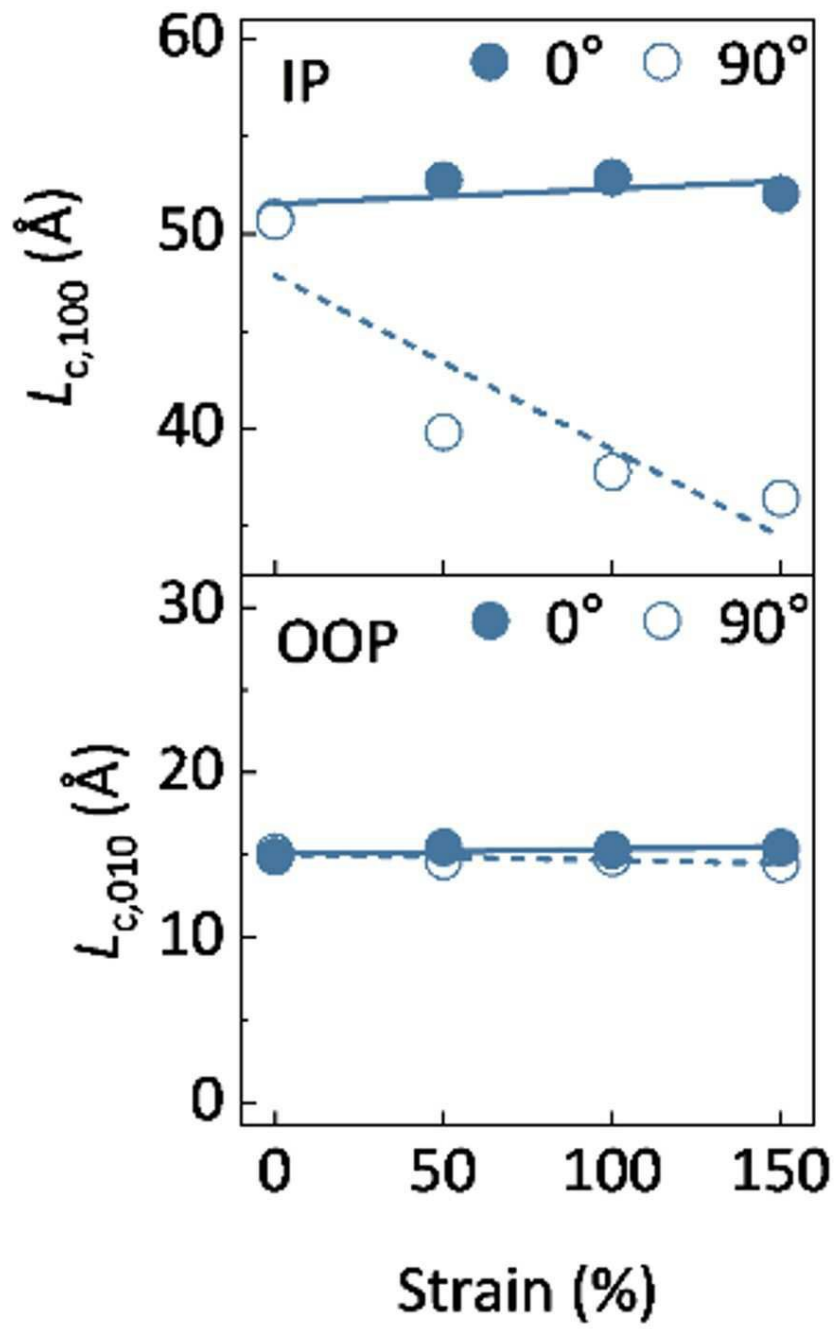
도면10



도면11

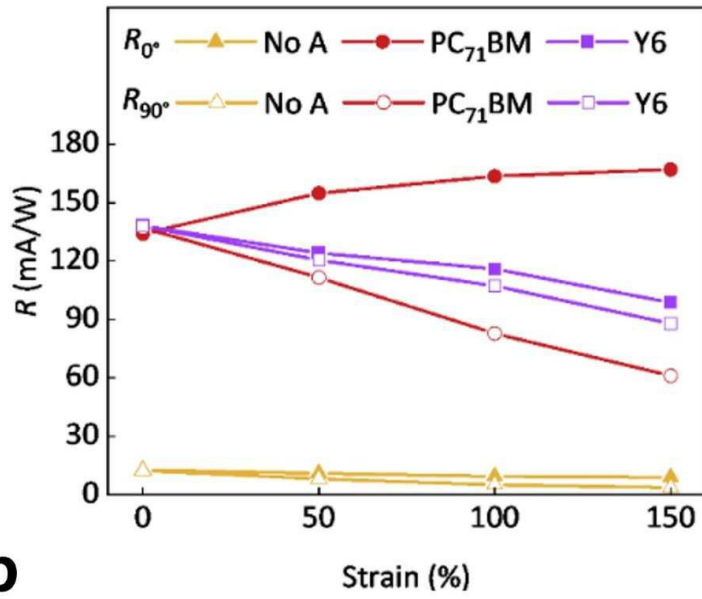


도면12

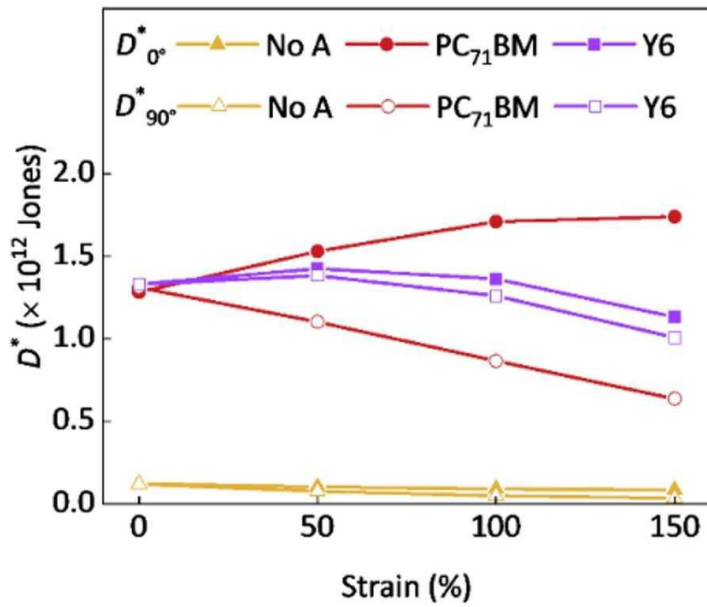


도면13

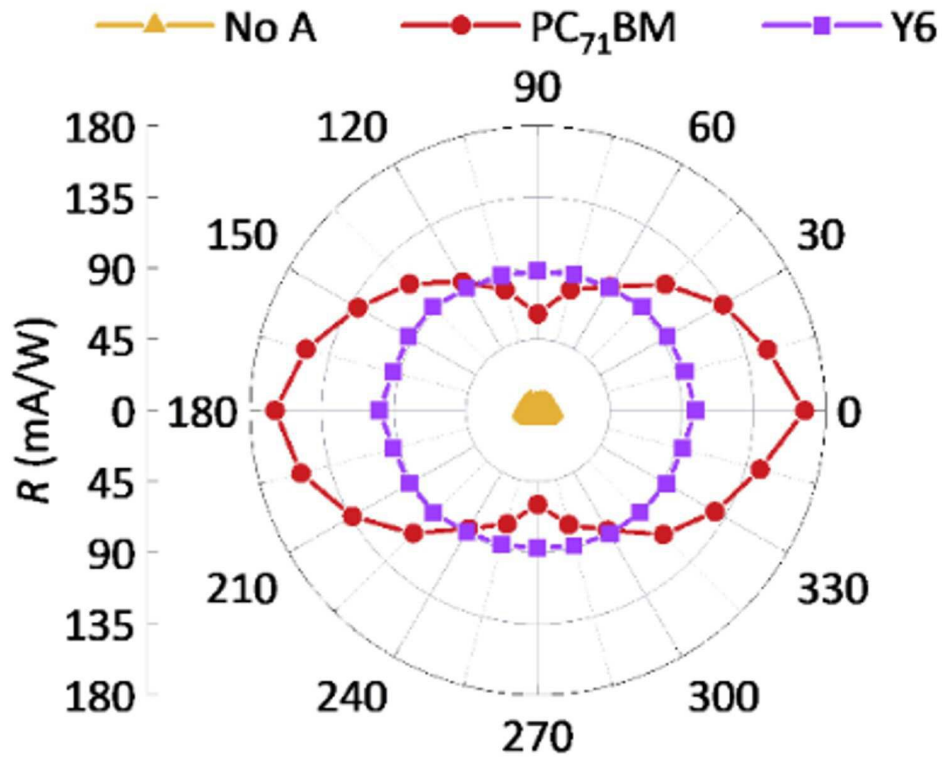
a



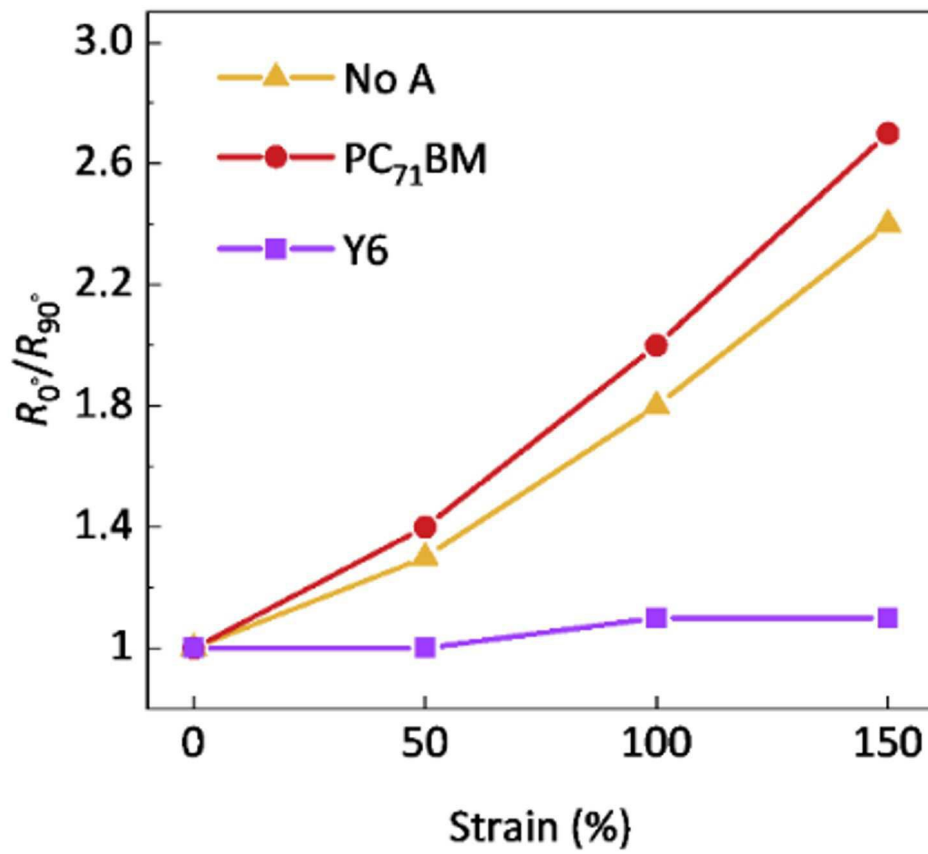
b



도면14

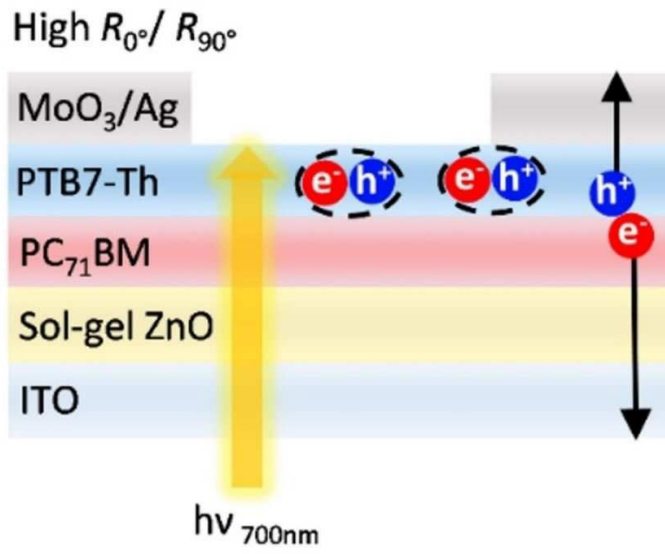


도면15

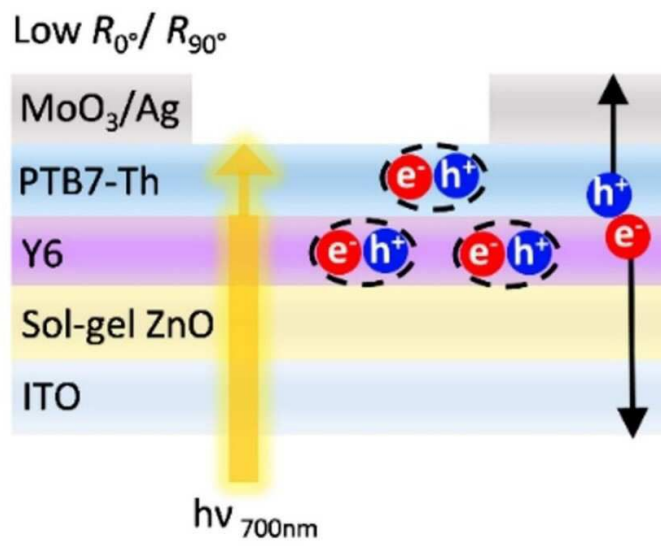


도면16

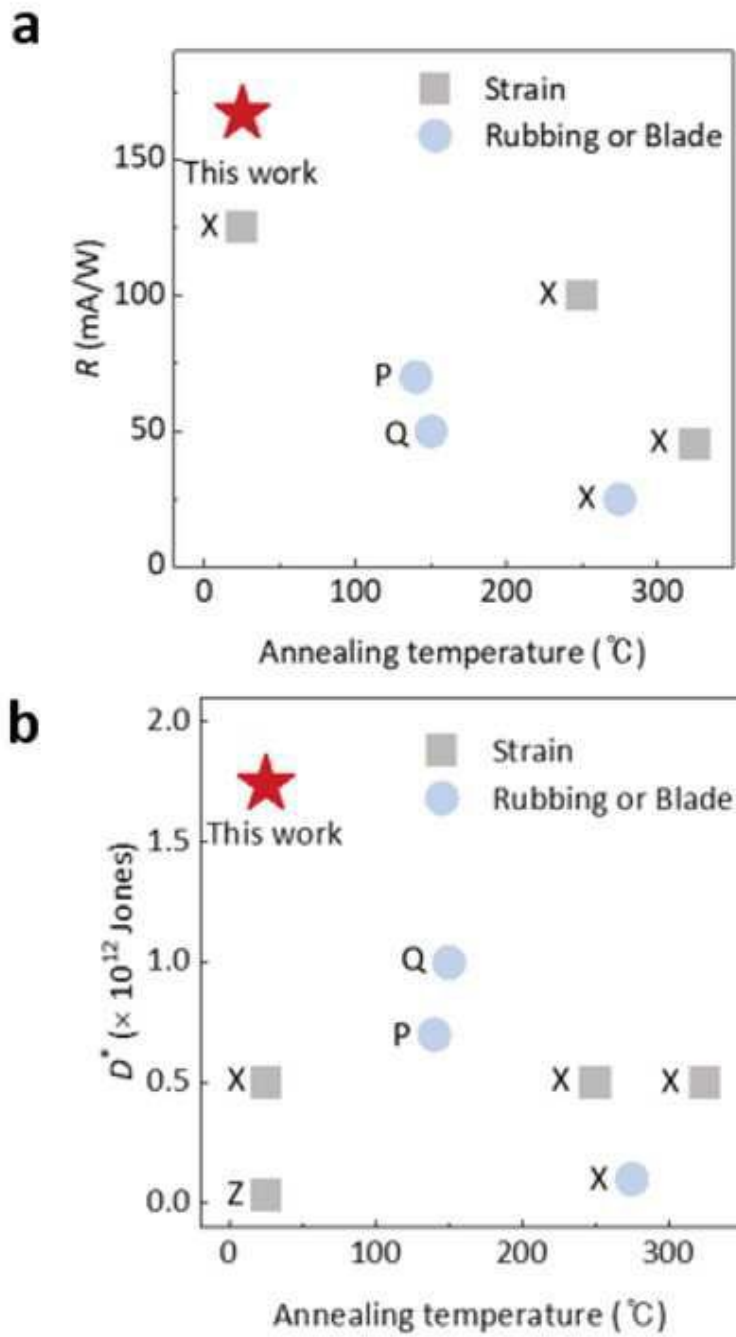
a



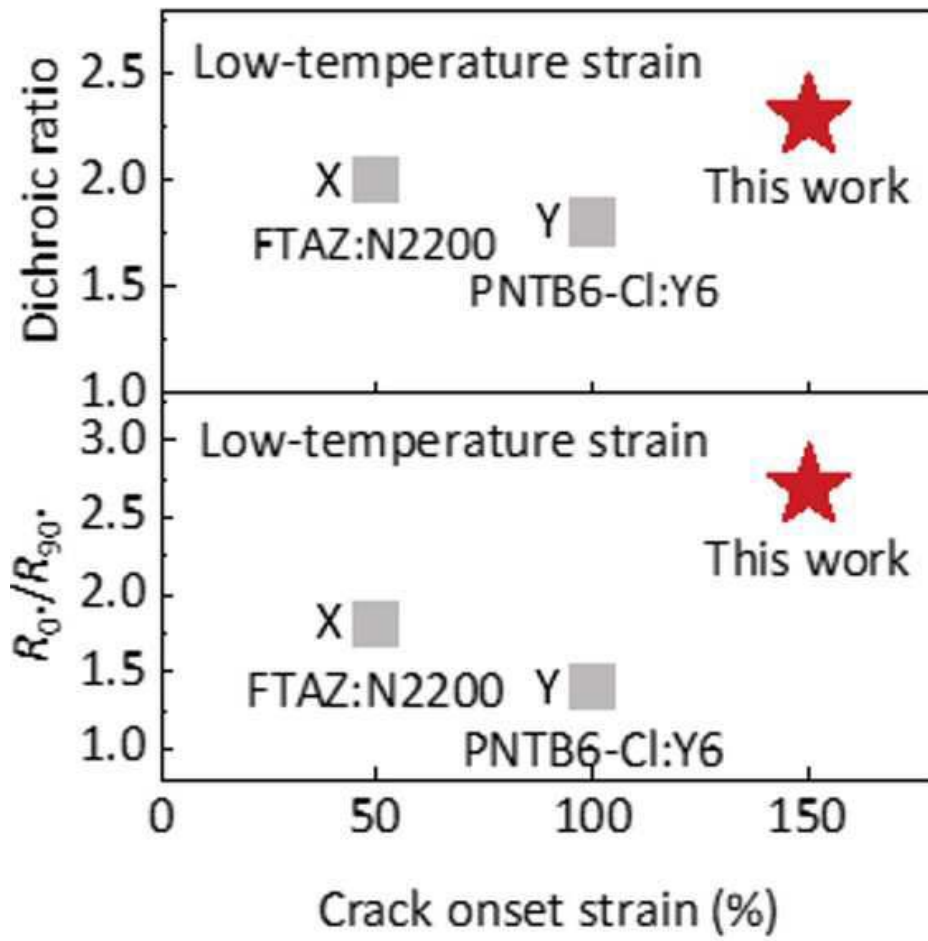
b



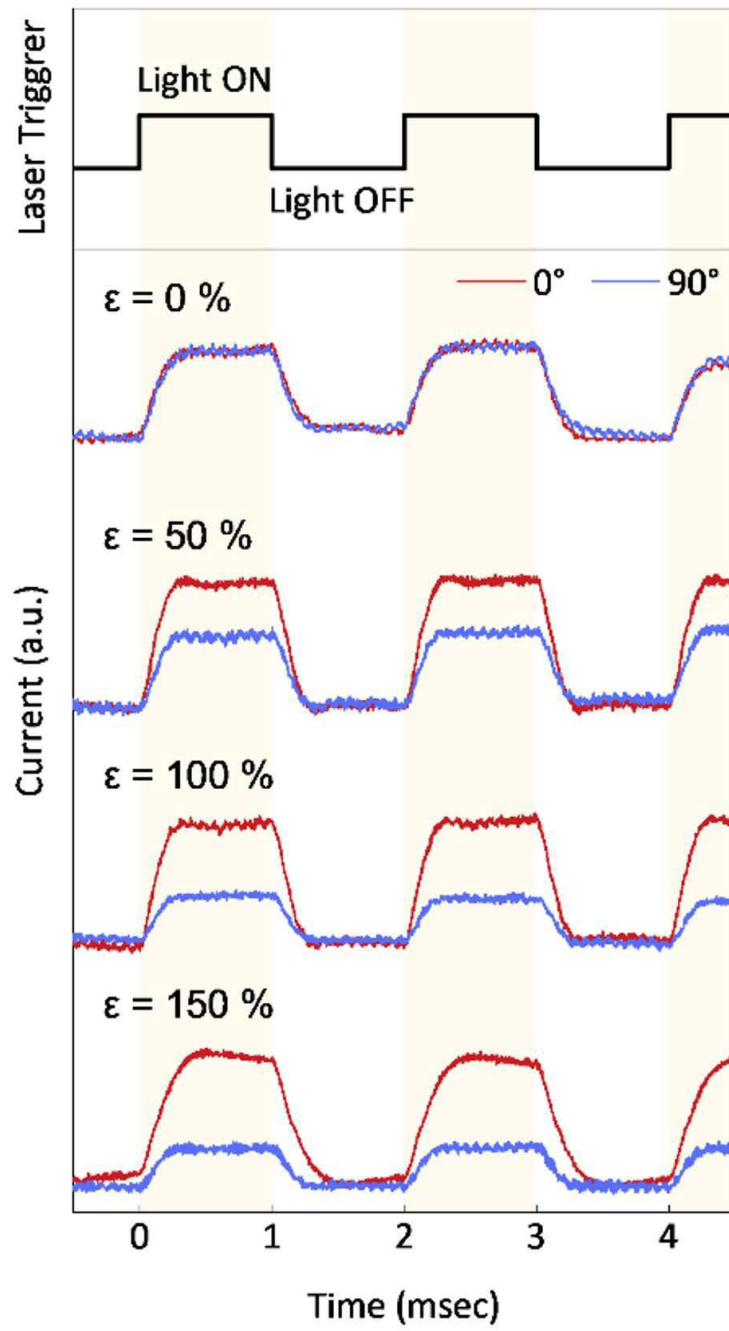
도면17



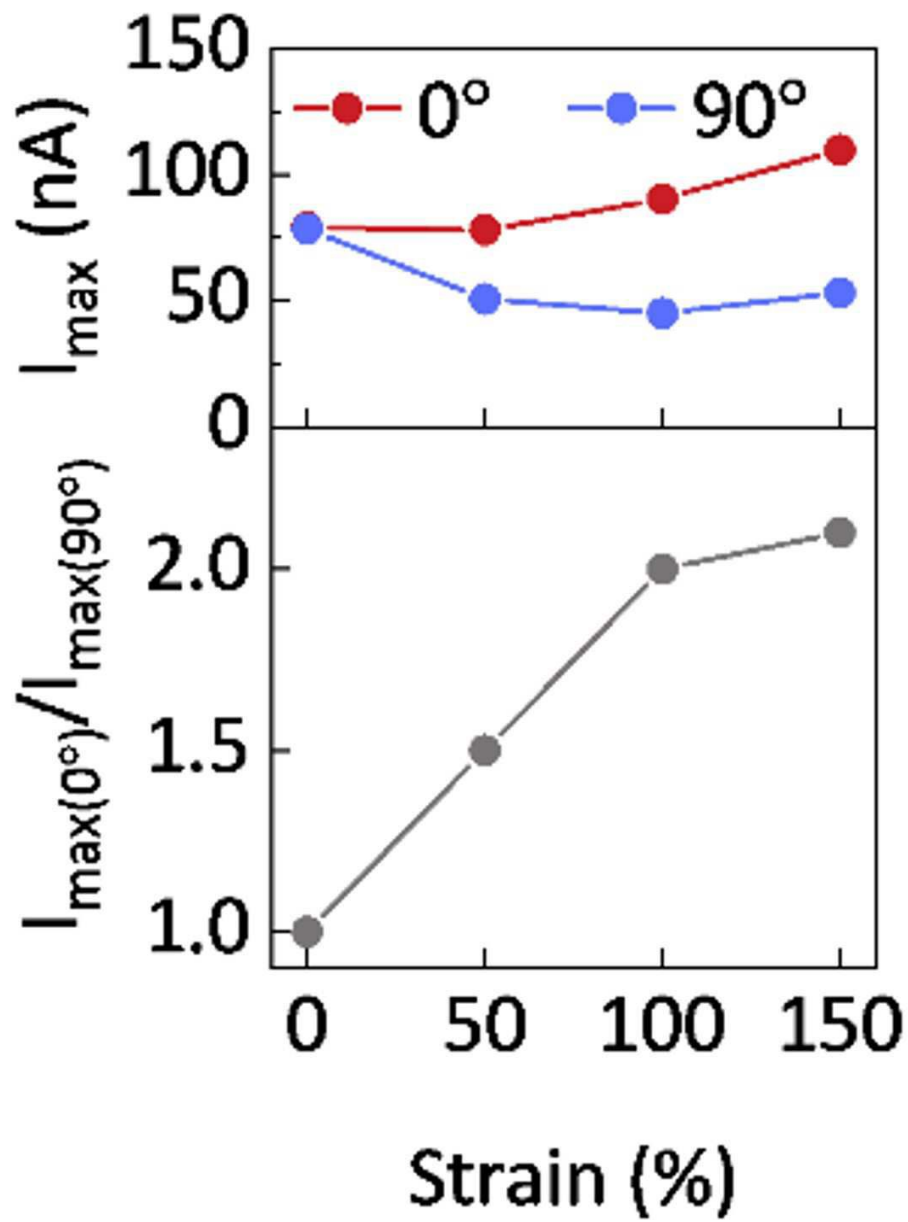
도면18



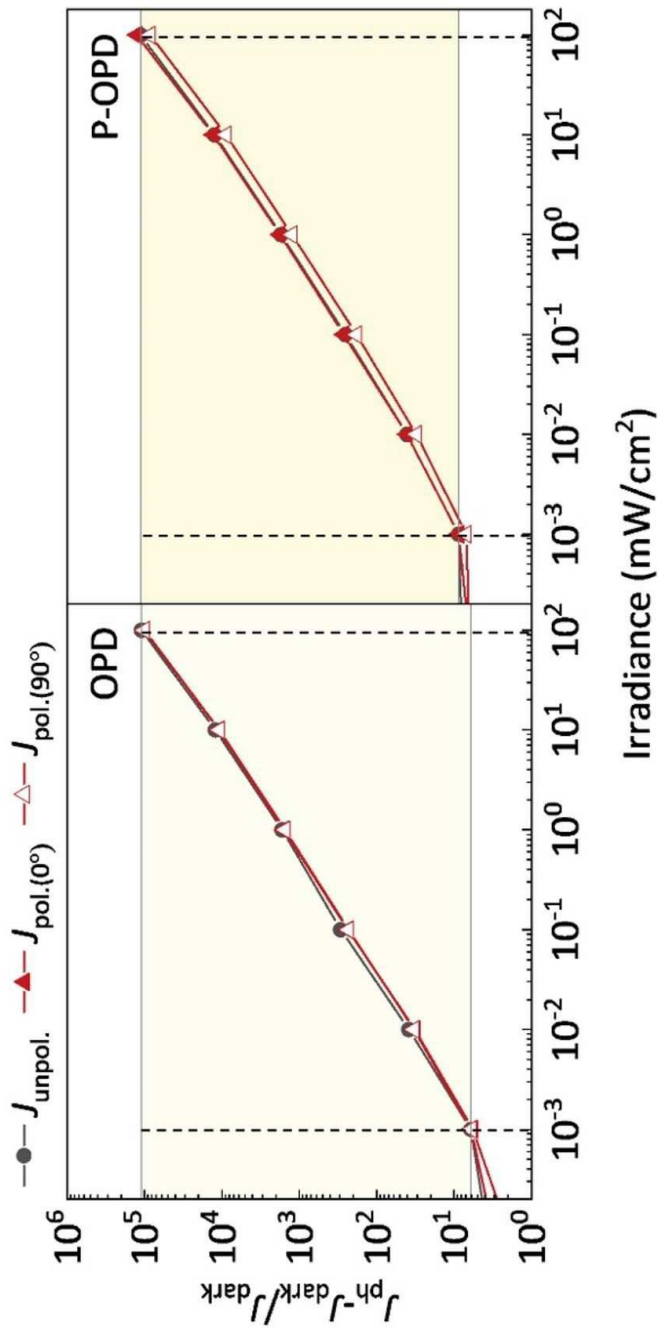
도면19



도면20



도면21



도면22

