



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0015104  
(43) 공개일자 2018년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/44 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 51/441 (2013.01)  
H01L 51/4213 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0174946(분할)  
(22) 출원일자 2017년12월19일  
심사청구일자 2017년12월19일  
(62) 원출원 특허 10-2016-0098643  
원출원일자 2016년08월02일  
심사청구일자 2016년08월02일

(71) 출원인  
이화여자대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
(72) 발명자  
김동하  
서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호(창전동, 태영아파트)  
주병권  
서울특별시 종로구 평창10길 7-2(평창동)  
(74) 대리인  
특허법인엠에이피에스

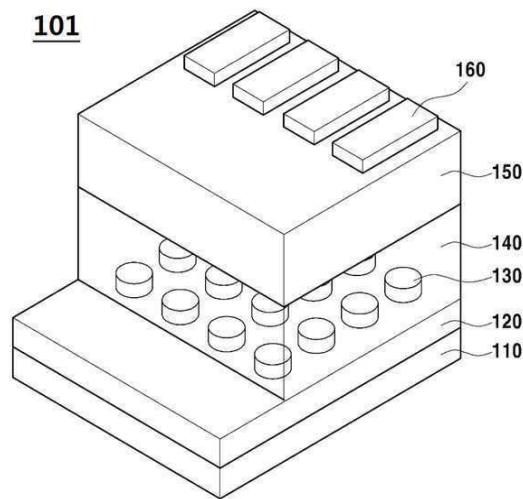
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 규칙적인 배열을 갖는 금속 나노구조체를 포함하는 유기 태양전지, 및 그의 제조 방법

### (57) 요약

규칙적인 배열을 갖는 금속 나노구조체를 포함하는 유기 태양전지, 및 상기 유기 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 51/442* (2013.01)

*H01L 2251/30* (2013.01)

*Y02E 10/549* (2013.01)

(72) 발명자

**임주원**

경상남도 창원시 의창구 동읍 석산길 42

**오유린**

충청남도 아산시 선장면 신성길 27-67

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711024380

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도약연구지원

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

연구

기 여 율 4/10

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711028900

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노원천기술개발

연구과제명 유도 자기조립에 의하여 제조한 계층적 이산화티타늄 구조체의 메조기공구조제어 복합화를

통한 광전변환소재 개발

기 여 율 1/10

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711026038

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스 산업원천기술개발사업

연구과제명 AMOLED TV용 Soluble TFT 및 화소 형성 소재/공정 기술 개발

기 여 율 5/10

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2018.04.30

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기재 상에 형성되는 투명전극층;  
 상기 투명전극층 상에 형성되는, 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층;  
 상기 버퍼층 상에 형성되는 활성층; 및  
 상기 활성층 상에 형성되는 상부 전극  
 을 포함하는, 유기 태양전지로서,  
 상기 복수 개의 금속 나노구조체는 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조로서 상기 버퍼층 내에 포함되어 있는  
 것이며,  
 상기 2 차원 단층 구조로서 규칙적으로 배열된 상기 복수 개의 금속 나노구조체를 도입함에 따라 상기 유기 태양전지의 광 흡수 대역이 가시광선 및 적외선의 범위 내에서 확대되어 상기 유기 태양전지에서의 플라즈모닉 효과가 향상되는 것인,  
 유기 태양전지.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
 상기 금속 나노구조체의 크기는 50 nm 내지 700 nm인 것인, 유기 태양전지.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
 상기 복수 개의 금속 나노구조체들 간의 피치는 150 nm 내지 1,300 nm 인 것인, 유기 태양전지.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
 상기 복수 개의 금속 나노구조체의 크기 및 피치의 비율은 1:1 내지 30인 것인, 유기 태양전지.

#### 청구항 5

기재 상에 투명전극층을 형성하는 단계;  
 상기 투명전극층 상에 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층을 형성하는 단계;  
 상기 버퍼층 상에 활성층을 형성하는 단계; 및  
 상기 활성층 상에 상부 전극을 형성하는 단계  
 를 포함하는, 유기 태양전지의 제조 방법으로서,  
 상기 복수 개의 금속 나노구조체는 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조로서 상기 버퍼층 내에 포함되어 있는

것이며,

상기 2 차원 단층 구조로서 규칙적으로 배열된 상기 복수 개의 금속 나노구조체를 도입함에 따라 상기 유기 태양전지의 광 흡수 대역이 가시광선 및 적외선의 범위 내에서 확대되어 상기 유기 태양전지에서의 플라즈모닉 효과가 향상되는 것인,

유기 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속 나노구조체의 크기는 50 nm 내지 700 nm인 것인, 유기 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 복수 개의 금속 나노구조체들 간의 피치는 150 nm 내지 1,300 nm 인 것인, 유기 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 복수 개의 금속 나노구조체의 크기 및 피치의 비율은 1:1 내지 30인 것인, 유기 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층을 형성하는 단계는,

상기 투명전극층 상에 점착층을 형성하는 단계;

상기 점착층 상에 포토레지스트층을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트층에 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 1 차원 레이저 간섭 패턴을 조사함으로써 규칙적인 1 차원 다공성 포토레지스트 홀 패턴을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트 홀 패턴에 금속을 증착하는 단계; 및

소성 처리에 의하여 상기 포토레지스트층을 제거함으로써 복수 개의 금속 나노구조체가 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조를 형성하는 단계

를 포함하는 것인,

유기 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 규칙적인 1 차원 다공성 포토레지스트 홀 패턴의 피치 및 크기는 상기 조사되는 레이저의 입사각에 따라 조절되는 것인, 유기 태양전지의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본원은, 규칙적인 배열을 갖는 금속 나노구조체를 포함하는 유기 태양전지, 및 상기 유기 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 지난 수십년 간, 유기 광전지 디바이스들은 저렴한 디바이스 제조 가격, 유연성, 및 경량(light-weight) 특성들의 이점 때문에 큰 주목을 받아왔다. 유용한 적용들을 위하여, 유기 광전지들에서 다음의 컨디션(조건)들이 만족될 것이 크게 요구되어 왔다: 1) 실내용 광전지 시스템의 개발을 위한 더 높은 빛 흡수 계수를 가진 반도체 폴리머들의 혼합; 2) 휴대성을 높이기 위한 경량 물질들의 활용; 3) 더 높은 효율을 수득하기 위한 전지 공간의 증가; 및 4) 디바이스 생산 가격의 감소. 효율적인 활성층들, 특히 p-타입 도너(p-type donor) 폴리머의 개발은 상기 활성층들이 주로 디바이스의 전체적 배열 및 성능에 영향을 주기 때문에 주요 이슈가 되어 왔다. 최근, 폴리[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-bA]다이타이오펜-2,6-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]싸이노[3,4-b]-싸이오펜다이일](poly[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-bA]dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]-thiophenediyl], PTB7)와 같은 낮은 밴드갭 광활성 물질들이 더 넓은 범위의 태양 빛을 흡수하는 능력 및 이로 인한 더 높은 광전지 성능의 결과로 인하여 큰 주목을 받아왔다. 그러나, 낮은 밴드갭 광활성(photoactive) 물질들을 포함하는 디바이스의 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)은 여전히 상대적으로 낮게 유지됨이 보고되었고, 이것은 3 성분 물질들의 사용을 필요로 하게 되었다.

[0003] 이러한 점에서, 금속 나노입자들(metal nano particles, MNPs)에 의하여 나타나는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 효과가 가장 강력한 접근들 중의 하나로서 부각되어왔다. 수많은 연구들에서, 유기 광전지(OPV)들의 플라즈모닉 향상은 금속 나노구조체들의 크기, 모양, 및 조성을 조절함에 의한 향상된 빛 흡수 및 산란 효과(scattering effect)에 기초하여 달성되어 왔다. 또한, MNPs의 SPR 밴드와 광활성 폴리머들의 흡수 범위 사이에서의 스펙트럼 중복은 광전류 밀도뿐만 아니라 EQE 값들의 증가를 유도하였고, 이것은 에너지 전환 효율(power conversion efficiency, PCE)의 향상을 유도한다. 플라즈모닉 OPV 디바이스들의 최고 효율은 PTB7:PC<sub>70</sub>BM 광활성 층들에 기반하여 ~10%까지 보고되었고, 플라즈몬이 없는(plasmon-free) 조절 디바이스에 대하여 ~20%의 전체적 향상이 수득되었다. 그러나, 지금까지 보고된 플라즈모닉 전지들의 성능은 특별하게 디자인된 폴리머 시스템들 또는 탠덤 배열(tandem configuration)들을 갖는 OPV 디바이스들로부터 수득된 11~12%의 가장 높은 효율들에 비하여 여전히 낮게 보고되어 있다.

[0004] 또한, 플라즈모닉 효과에 의하여 유도된 PCE의 향상은 보통 20% 미만 레벨로 제한되어 왔고, 따라서 플라즈모닉 향상 효과를 합리적으로 지지하는(supporting) 메커니즘을 따르는 예측되지 않은 신규 플라즈모닉 나노구조체들의 개발은 중요하다. 많은 경우들에서, MNP 콜로이드들은 OPV들 내의 전하 수송층(charge transport layer) 또는 활성층에 분산되었다. 그러나 MNPs의 사용은 극복되어야 하는 몇 가지 기술적인 문제들을 갖는다: 1) 흡수층 또는 활성층에서 MNPs 간의 응집; 2) 균일한 나노입자들의 합성의 곤란성; 3) MNPs의 비조절성 공간적 배열; 4) MNPs 및 활성 물질들 사이의 접촉을 방해함에 따른 전하 수송층 내 MNPs로부터 발생된 근접장(near-field)의 감소, 및 5) 여기자 퀸칭(exciton quenching) 또는 전하 재결합(charge recombination)과 같은 부정적인 효과를 유발할 수 있는 MNPs 및 활성 물질들 간의 직접적인 접촉. 상기 언급된 배경 기술 및 이슈들을 고려하면, 증가하는 관심은 조절된 크기, 모양, 및 입자들과 공간적인 배열 간의 거리를 이용한 주기적 금속 나노구조체들(periodic metal nanostructures, PMNs)의 개발에 집중 되어왔다. 상기 PMNs는 나노갭(nanogap)에서 핫 스팟(hot spot)들의 유용성 때문에 MNPs보다 강한 플라즈모닉 효과를 제공할 뿐만 아니라 디바이스에서 더 많은 입사광을 분산(scatter) 및 국한(confine)시킬 수 있다.

[0005] PMNs를 제조하기 위하여, 나노 임프린팅(nano imprinting), 전자 빔 리소그래피(electron beam lithography), 및 레이저 간섭 리소그래피(laser interference lithography, LIL)를 포함하여 몇 가지 기술들이 널리 연구되어 왔다. 특히, LIL은 간단한 공정으로 잘 알려져 있는데, 이것은 대면적에서 완벽하게 원하는 패턴들을 형성할 수 있고, 하기 이유들 때문에 다른 나노리소그래피 기술들과 비교하여 이점을 가진다: 1) 저렴하지만 높은 처리량(high-throughput); 2) 표면 상의 비오염; 3) 수백 mm 스케일까지 대면적 제조; 4) 나노스케일에서 상이한 주기, 크기, 및 모양을 가진 패턴들의 용이한 조절. 따라서 OPVs와 LIL 공정에 의하여 제조된 PMNs의 조합

은 플라즈모닉 효과의 메커니즘을 이해하고 PMNs의 미세 조정(fine-tune)된 광학 특성들에 기초하여 PCE에서 현저한 향상을 획득하기 위한 유용한 접근 및 이상적인 플랫폼이 될 수 있다.

[0006] 본원에서, 본 발명자는 SPR 밴드가 광활성층들의 흡수와 매치되는 LIL을 이용한 플라즈모닉 MND(metal nano dot) 패턴들과 집적된 가장 효율적인 플라즈모닉 OPV 디바이스의 제조를 설명한다. 특히, 플라즈모닉 OPV 전지는 현재까지 보고된 가장 좋은 PCE를 나타내었으며 비교예 전지(reference cell)와 비교하여 PCE에서 45% 이상 증가(7.18%에서 10.42%로 증가)를 나타내었다. 따라서, 플라즈모닉 OPV 디바이스를 위한 잘 디자인된 프로토콜이 향상된 광학 엔지니어링 방법들을 이용하여 제안되었다. 이와 관련하여, 대한민국 등록특허 제10-1187630호는 나노구조체 함유 광전자 소자, 유기 태양전지 및 그 제조방법을 개시하고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본원은, 규칙적인 배열을 갖는 금속 나노구조체를 포함하는 유기 태양전지, 및 상기 유기 태양전지의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 형성되는 투명전극층; 상기 투명전극층 상에 형성되는, 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층; 상기 버퍼층 상에 형성되는 활성층; 및 상기 활성층 상에 형성되는 상부 전극을 포함하는, 유기 태양전지로서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체는 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조로서 상기 버퍼층 내에 포함되어 있는 것인, 유기 태양전지를 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 기재 상에 투명전극층을 형성하는 단계; 상기 투명전극층 상에 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층을 형성하는 단계; 상기 버퍼층 상에 활성층을 형성하는 단계; 및 상기 활성층 상에 상부 전극을 형성하는 단계를 포함하는, 유기 태양전지의 제조 방법으로서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체는 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조로서 상기 버퍼층 내에 포함되어 있는 것인, 유기 태양전지의 제조 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0011] 본원의 일 구현예에 의하여, 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 버퍼층 내에 복수 개의 금속 나노구조체를 규칙적으로 2 차원 단층 구조로서 배열할 수 있다. 상기 규칙적인 2 차원 단층 구조로 인하여 상기 유기 태양전지가 현저하게 증가하는 광전류 밀도-전압 특성 및 EQE 값을 얻을 수 있으며, 따라서 현저한 PCE 증가값을 나타낼 수 있다.

[0012] 본원의 일 구현예에 의하여, 상기 복수 개의 금속 나노구조체의 규칙적인 2 차원 단층 구조로 인하여 넓은 파장 대역의 빛을 흡수할 수 있으며, 특정 파장의 원하는 영역에서 좁고 높은 흡수도를 나타낼 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 유기 태양전지를 3 차원으로 나타낸 개략도이다.

도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서, 유기 태양전지의 단면을 나타낸 단면도이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, PMNs의 제조 과정을 나타낸 공정도이다.

도 4의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, LIL 시스템에서 Lloyd's 거울상과 기재 사이에 입사각의 기능으로서 피치 크기 및 홀 크기를 나타낸 그래프이다.

도 4의 (b) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 5°, 10°, 20°, 및 40°의 상이한 각도들에서 제조된 홀 패턴들의 SEM 이미지이다.

도 5의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, LIL 시스템에서 Lloyd's 거울상과 기재 사이에 입사각의 기능으로서 피치 크기 및 도트 크기를 나타낸 그래프이다.

도 5의 (b) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ , 및  $40^\circ$ 의 상이한 각도들에서 제조된 PMNs의 SEM 이미지이다.

도 6의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 크기를 갖는 PMNs의 흡광 스펙트럼들을 나타낸 그래프이다.

도 6의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 피치와 PMNs의 SPR 밴드 포지션 사이의 관계를 나타내는 선형 그래프이다.

도 7a는, 본원의 일 실시예에 있어서, AM 1.5 G,  $100 \text{ mW/cm}^2$  광 조사 하에서 AgNDs를 포함하는 OPV 디바이스 및 AgNDs를 포함하지 않는 OPV 디바이스(비교예) 각각의 J-V 특성들을 나타낸 그래프이다.

도 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, EQE 스펙트럼들을 나타낸 그래프이다.

도 7c는, 본원의 일 실시예에 있어서, AgNDs를 포함하는 또는 AgNDs를 포함하지 않는 OPV 디바이스의 EQE 향상 정도 및 AgNDs의 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 8의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, AgNDs를 포함하지 않는/또는 포함하는 OPV 디바이스의 전기장 밀도 분배를 나타낸다.

도 8의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, AgNDs를 포함하지 않는/또는 포함하는 OPV 디바이스의 빛 흡수 프로파일들을 나타낸다.

도 8의 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, AgNDs를 포함하지 않는/또는 포함하는 OPV 디바이스의 계산된 흡수 스펙트럼 프로파일들을 나타낸 그래프이다.

도 9의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, ITO/유리 기재 상에 제조된 PMN 어레이들의 AFM 이미지이다.

도 9의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, ITO/유리 기재 상에 제조된 PMN 어레이들의 지형적인 높이 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 9의 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0.5 V 바이어스 조건 하에서 ITO/유리 기재상에 제조된 PMN의 전류 맵이다.

도 9의 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, ITO/유리 기재 상에 제조된 PMNs의 전류 레벨을 나타낸 그래프이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, LIL 공정의 실험 셋업을 촬영한 사진 및 개략도이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, LIL 을 이용한 패턴의 원리를 나타낸 개략도이다.

도 12의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, ITO/유리 기재 상에 AgND의 전류 맵이다.

도 12의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 바이어스 전압 하에서 측정 지점에서 취득된 I-V 특성들을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 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.
- [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. 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.

- [0018] 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.
- [0020] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 형성되는 투명전극층; 상기 투명전극층 상에 형성되는, 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층; 상기 버퍼층 상에 형성되는 활성층; 및 상기 활성층 상에 형성되는 상부 전극을 포함하는, 유기 태양전지로서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체는 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조로서 상기 버퍼층 내에 포함되어 있는 것인, 유기 태양전지를 제공한다. 도 1 및 도 2는, 각각 상기 유기 태양전지를 3 차원으로 나타낸 개략도 및 상기 유기 태양전지의 단면을 나타낸 단면도이다.
- [0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 기재(110) 상에 투명전극층(120)을 적층한 후 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 상기 투명전극층 상에 규칙적인 2 차원 단층 구조로서 배열된 복수 개의 금속 나노구조체(130)를 형성한다. 그 후에, 상기 복수 개의 금속 나노구조체 상에 버퍼층(140)을 코팅하고, 상기 버퍼층 상에 활성층(150)을 코팅한다. 마지막으로, 상기 활성층 상에 상부 전극(160)을 증착시킴으로서 유기 태양전지(101)를 완성할 수 있다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 투명 기재 및 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.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명전극층은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 은(Ag), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 금(Au), 그래핀(Graphene), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜):폴리(스티렌 설프네이트)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate), PEDOT:PSS], 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노구조체는 금, 은, 백금, 구리, 알루미늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노구조체의 형태는 나노닷, 나노홀, 나노입자, 나노로드, 나노육면체, 나노원기둥, 나노링, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 형태를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노구조체의 높이는 약 30 nm 내지 약 70 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노구조체의 크기는 약 50 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노구조체의 크기는 약 50 nm 내지 약 1,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 약 200 nm 내지 약 1,000 nm, 약 300 nm 내지 약 1,000 nm, 약 400 nm 내지 약 1,000 nm, 약 500 nm 내지 약 1,000 nm, 약 600 nm 내지 약 1,000 nm, 약 700 nm 내지 약 1,000 nm, 약 800 nm 내지 약 1,000 nm, 약 900 nm 내지 약 1,000 nm, 약 50 nm 내지 약 900 nm, 약 50 nm 내지 약 800 nm, 약 50 nm 내지 약 700 nm, 약 50 nm 내지 약 600 nm, 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 100 nm일 수 있다. 상기 금속 나노구조체의 크기가 작을수록 상기 금속 나노구조체를 포함하는 OPV 디바이스의 전류 밀도가 증가할 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체들 간의 피치는 100 nm 내지 2,000 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노구조체들 간의 피치는 약 100 nm 내지 약 2,000 nm, 약 300 nm 내지 약 2,000 nm, 약 500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 700nm 내지 약 2,000 nm, 약 900 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,100 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,300 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,700 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,900 nm 내지 약 2,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,900 nm, 약 100 nm 내지 약 1,700 nm, 약 100 nm 내지 약 1,500 nm, 약 100 nm 내지 약 1,300 nm, 약 100 nm 내지 약 1,100 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 300 nm일 수 있다. 상기 금속 나노구조체들 간의 피치는 금속 나노구조체와 금속 나노구조체 간의 길이를 의미하며, 상기 금속 나노구조체의 크기는 나노구조체의 지름을 의미한다. 상기 피치 및 크기는 상기 레이저의 입사각을 변화시킴으로서 조절할 수 있다.

상기 피치는 상기 레이저의 입사각이 커짐에 따라 작아질 수 있으며, 상기 피치가 작아질수록 상기 금속 나노구조체를 포함하는 OPV 디바이스의 전류 밀도가 증가할 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체의 크기 및 피치의 비율은 약 1:1 내지 30일 수 있다. 예를 들어, 상기 복수 개의 금속 나노구조체의 크기 및 피치의 비율은 약 1:1 내지 30, 약 1:5 내지 30, 약 1:10 내지 30, 약 1:15 내지 30, 약 1:20 내지 30, 또는 약 1:25 내지 30일 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 활성층이 유기 광 활성 물질을 포함하는 경우 상기 유기 태양전지의 광 흡수 대역이 약 400 nm 내지 약 700 nm로서 파장대역이 한정적이거나, 상기 버퍼층에 상기 규칙적인 2 차원 단층 구조로서 배열된 복수 개의 금속 나노구조체를 추가 도입함에 따라 회절이 더욱 많이 일어나서 상기 유기태양전지의 광 흡수 대역이 약 400 nm 내지 약 1,200 nm까지(가시광선 및 적외선 범위) 확대될 수 있다. 예를 들어, 상기 광 흡수 대역은 약 400 nm 내지 약 1,200 nm, 약 500 nm 내지 약 1,200 nm, 약 600 nm 내지 약 1,200 nm, 약 700 nm 내지 약 1,200 nm, 약 800 nm 내지 약 1,200 nm, 약 900 nm 내지 약 1,200 nm, 약 1,000 nm 내지 약 1,200 nm, 약 1,100 nm 내지 약 1,200 nm, 약 400 nm 내지 약 1,100 nm, 약 400 nm 내지 약 1,000 nm, 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 500 nm일 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 규칙적인 2 차원 단층 구조로서 배열된 복수 개의 금속 나노구조체를 도입함에 따라 상기 유기 태양전지에서의 플라즈몬 효과 향상을 기대할 수 있다. 균일하고 규칙적으로 조절된 복수 개의 금속 나노구조체의 크기, 모양, 및 입자들과 공간적인 배열 간의 거리를 조절하여 상기 PMNs의 나노갭(nanogap)에서 핫 스팟(hot spot)들의 유용성 때문에 보다 강한 플라즈몬 효과를 제공할 뿐만 아니라 디바이스에서 보다 많은 입사광을 분산(scatter) 및 국한(confine)시킬 수 있기 때문이다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 태양전지는 상기 기재 상의 투명전극층과 상부 전극 사이에 버퍼층과 활성층을 포함하며, 상기 버퍼층이 고분자 화합물 등으로 이루어지고, 상기 활성층이 광전변환을 위한 물질로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 버퍼층은 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜):폴리(스티렌 설프오네이트)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate), PEDOT:PSS], 폴리(스티렌설프오네이트)(PSS), 니켈옥사이드(NiO), 바나듐 옥사이드( $V_2O_5$ ), 스피로-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene], 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 활성층은 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이싸이오펜-2,6,-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]싸이에노[3,4-b]싸이오펜다이일]]:[6,6]-페닐  $C_{70}$  부티릭산 메틸-에스터(poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]:[6,6]-phenyl  $C_{70}$  butyric acid methyl-ester PTB7:PC<sub>70</sub>BM), 폴리[N-9"-헵타데카닐-2,7-카바졸알트-5,5-(4',7'-다이-2-싸이에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)]:[6,6]-페닐  $C_{70}$  부티릭산 메틸-에스터 [poly[N-9"-heptadecanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]:[6,6]-phenyl  $C_{70}$  butyric acid methyl-ester, PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM], 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이싸이오펜-2,6-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]싸이에노[3,4-b]싸이오펜다이일]]:인덴-C<sub>60</sub> 비스 부가물(poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]:indene-C<sub>60</sub> bisadduct, PTB7:ICBA), 폴리(3-헥실싸이오펜):[6,6]-페닐  $C_{60}$  부티릭산 메틸-에스터(poly(3-hexyl thiophene):[6,6]-phenyl  $C_{60}$  butyric acid methyl-ester, P3HT:PC<sub>60</sub>BM), 페로브스카이트(perovskite) 물질, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 제 2 측면은, 기재 상에 투명전극층을 형성하는 단계; 상기 투명전극층 상에 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층을 형성하는 단계; 상기 버퍼층 상에 활성층을 형성하는 단계; 및 상기 활성층 상에 상부 전극을 형성하는 단계를 포함하는, 유기 태양전지의 제조 방법으로서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체는 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조로서 상기 버퍼층 내에 포함되어 있는 것인, 유기 태양전지의 제조 방법을 제공한다

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

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 도 3의 PMNs의 제조 과정을 나타낸 공정도를 참고하면, 점착층을 기재 상에 스핀 코팅 한 뒤에 포토레지스트를 상기 점착층 상에 스핀 코팅한다. 레이저 간섭 리소그래피 공정을 위하여 상기 제조된 필름 상에 레이저 빔을 입사각을 변화시키면서 조사한다. 상기 레이저 빔의 입사각을 변화시킴에 따라 포토레지스트 상의 홀 패턴들의 피치 및 크기를 조절할 수 있다. 상기 포토레지스트 상에 나노 두께의 금속을 증착시킨 뒤 리프트-오프 공정에 따라 상기 포토레지스트를 제거함으로써 상기 PMNs를 제조할 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노구조체의 크기는 약 50 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노구조체의 크기는 약 50 nm 내지 약 1,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 약 200 nm 내지 약 1,000 nm, 약 300 nm 내지 약 1,000 nm, 약 400 nm 내지 약 1,000 nm, 약 500 nm 내지 약 1,000 nm, 약 600 nm 내지 약 1,000 nm, 약 700 nm 내지 약 1,000 nm, 약 800 nm 내지 약 1,000 nm, 약 900 nm 내지 약 1,000 nm, 약 50 nm 내지 약 900 nm, 약 50 nm 내지 약 800 nm, 약 50 nm 내지 약 700 nm, 약 50 nm 내지 약 600 nm, 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 100 nm일 수 있다. 상기 금속 나노구조체의 크기가 작을수록 상기 금속 나노구조체를 포함하는 OPV 디바이스의 전류 밀도가 증가할 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체들 간의 피치는 100 nm 내지 2,000 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노구조체들 간의 피치는 약 100 nm 내지 약 2,000 nm, 약 300 nm 내지 약 2,000 nm, 약 500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 700nm 내지 약 2,000 nm, 약 900 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,100 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,300 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,500 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,700 nm 내지 약 2,000 nm, 약 1,900 nm 내지 약 2,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,900 nm, 약 100 nm 내지 약 1,700 nm, 약 100 nm 내지 약 1,500 nm, 약 100 nm 내지 약 1,300 nm, 약 100 nm 내지 약 1,100 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 300 nm일 수 있다. 상기 피치가 작아질수록 상기 금속 나노구조체를 포함하는 OPV 디바이스의 전류 밀도가 증가할 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체의 크기 및 피치의 비율은 약 1:1 내지 30일 수 있다. 예를 들어, 상기 복수 개의 금속 나노구조체의 크기 및 피치의 비율은 약 1:1 내지 30, 약 1:5 내지 30, 약 1:10 내지 30, 약 1:15 내지 30, 약 1:20 내지 30, 또는 약 1:25 내지 30일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수 개의 금속 나노구조체를 포함하는 버퍼층을 형성하는 단계는, 상기 투명 전극층 상에 점착층을 형성하는 단계; 상기 점착층 상에 포토레지스트층을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트층에 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 1 차원 레이저 간섭 패턴을 조사함으로써 규칙적인 1 차원 다공성 포토레지스트 홀 패턴을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트 홀 패턴에 금속을 증착하는 단계; 및 소성 처리에 의하여 상기 포토레지스트층을 제거함으로써 복수 개의 금속 나노구조체가 규칙적으로 배열된 2 차원 단층 구조를 형성하는 단계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 규칙적인 1 차원 다공성 포토레지스트 홀 패턴의 피치 및 크기는 상기 조사되는 레이저의 입사각에 따라 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 조사되는 레이저의 입사각은 약 5 ° 내지 약 45 ° 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 조사되는 레이저의 입사각은 약 5 ° 내지 약 45 °, 약 10 ° 내지 약 45 °, 약 15 ° 내지 약 45 °, 약 20 ° 내지 약 45 °, 약 25 ° 내지 약 45 °, 약 30 ° 내지 약 45 °, 약 35 ° 내지 약 45 °, 약 40 ° 내지 약 45 °, 약 5 ° 내지 약 40 °, 약 5 ° 내지 약 35 °, 약 5 ° 내지 약 30 °, 약 5 ° 내지 약 25 °, 약 5 ° 내지 약 20 °, 약 5 ° 내지 약 15 °, 또는 약 5 ° 내지 약 10 ° 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0047] [실시예]

## 1. PMN 제조

ITO 기재들이 아세톤, 메탄올, 및 탈이온수로 울트라 소니케이션(ultra-sonication)에 의하여 30 분간 연속적으로 세척되었고, 그 후에 120℃의 온도에서 10 분 동안 오븐에서 건조되었다. ND(nano dot) 패터닝의 전반적인 제조 공정이 도 3에 개략적으로 도시되었다. 점착층(adhesion layer) (HMDS:PGMEA = 1:4)이 100℃의 온도에서 90 초간 건조되기 전에 ITO 기재 상에 4000 rpm 으로 40 초간 스핀 코팅(spin-coat)되었다. 그 후에, 포토레지스트(Thinner AR 300-12와 1:1의 비율로 혼합된 AR-N4240)가 점착층 상에 4000 rpm 으로 40 초간 스핀 코팅되었고 180℃의 온도에서 90 초간 건조되었다. LIL 공정을 위하여, 필름들이 Lloyd's 거울 상에 위치되었고, 도 10에 도시된 공간 필터(spatial filter)를 통하여 유입되는 레이저 소스에 노출되었다. 257 nm 파장의 2 배 주파수(frequency-doubled) 아르곤-이온 레이저가 사용되었고 샘플로의 노출파워는  $0.12 \text{ mW/cm}^2$  이었다. 레이저 시스템의 파워는 광학 파워/에너지 미터(Newport 1936-C)에 의하여 조절되었다. 초기 레이저 빔의 직경 및 초점 거리(focal length)는 대략 각각 0.15 mm 및 3.4 mm 이었다. 공간 필터 및 샘플들 간의 거리는 노출 시간이 133 초로 설정되는 동안에 대략 1.2 m 이었다. 홀 패턴들의 피치(pitch) 및 크기(size)는 PR 필름들 상에서 레이저 빔의 입사각을  $5^\circ$  내지  $40^\circ$  로 변화시키면서 조절될 수 있었다. 마지막으로, 50 nm 두께의 은(Ag)이 진공 상태 하에서 열적으로 증착되었고, 이것은 아세톤을 사용하는 PR의 리프트-오프 공정(lift-off step)을 따랐다.

## 2. 유기 태양전지 제조

먼저, PEDOT:PSS 용액이 미리 준비된 AgNDs/ITO 기재들 상에 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅되었고, 그 후에 필름들이 글러브 박스(glove box)에서 110℃의 온도에서 30 초 동안 어닐링 되었다. 그 후에, 활성층 증착을 위하여 질량비 1:1.5의 PTB7:PC<sub>70</sub>BM이 클로로벤젠:1,8-다이아이오도옥탄(97:3 부피비) 용매 1mL와 혼합되었고, 1000 rpm에서 40 초 동안 스핀 코팅되었다. 상기 필름들이 어떠한 어닐링 공정 없이 글러브 박스에서 30 분 동안 유지되었다. 마지막으로, 1 nm LiF 및 100 nm Al이 상부 전극으로서 열적으로 증착되었다. AgNDs가 없는 비교예 디바이스가 AgNDs가 덮이지 않은 ITO 기재를 사용하여 상기 방법을 따라 제조되었다.

## 3. 특성

Ag 홀 및 도트(dot) 어레이들이 FE-SEM(S-4800, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰되었다. 광학 특성인 광학 흡광 스펙트럼(optical extinction spectrum)이 자외선-가시광선-근적외선 분광분석기(UV-visible-NIR spectrometer) (Cary 5000, Varian Technology)를 이용하여 측정되었다. 상기 광전지 성능이  $100 \text{ mW/cm}^2$  강도를 가진 AM 1.5 컨디션 하에서 태양광 시뮬레이터(solar simulator) (Polaronix K3000, McScience)로 측정되었다. EQE가 입사 포톤당 전류 효율(incident photon-to-current efficiency)을 분석하기 위하여 IPCE 측정 시스템(PEC-S20, HS technology)으로 측정되었다. 전도성 원자 힘 현미경 검사법(conductive atomic force microscope, c-AFM)이 AgND (Nanoscope multimode AFM, Bruker)의 표면 특성 및 전기적인 특성들을 확인하기 위하여 수행되었다.

## 4. FDTD 시뮬레이션

PEDOT:PSS 층에 매립된 AgND 어레이들의 플라스모닉 근접-장 분배가 Lumerical Solution 소프트웨어를 사용하여 시뮬레이션 되었다. 상기 시뮬레이션 도메인 컨디션이 x축, y축을 위한 주기 경계 컨디션들(periodic boundary conditions) 및 z축을 위한 완전하게 매칭된 레이어(perfectly matched layer, PML) 컨디션에 사용되었다. 모든 메쉬(mesh) 크기가 면밀한 디자인을 위하여 0.5 nm로서 셋업(setup) 되었다. Ag의 광학 상수들이 300 nm 내지 800 nm의 스펙트럼 범위를 가진 Palik 으로부터 취득되었다. 또한, 평면파 소스(plane wave source)가 전기장 및 AgNDs로부터 유도된 흡수 밀도를 계산하기 위하여 사용되었다. 본 발명자들은 z를 빛 입사 방향, x를 극성 방향으로 고려하였다. 흡수 및 분산이 전체-장(total-field)[입사장(incident field) 및 분산장(scattered field)] 파워 모니터 및 분산-장 파워 모니터에 의하여 측정되었다.

## 5. 결과 분석

LIL 공정에서, 입사각 및 레이저 빔의 파장은 하기 식 1을 따라 PMN 어레이들의 피치 및 크기를 결정한다.

<식 1>

$$P = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

상기 식에서, P는 주기(periodicity),  $\lambda$ 는 레이저의 파장, 및  $\theta$ 는 시편(specimen)으로의 Lloyd's 거울상의 입사각을 나타낸다. 레이저 간섭의 자세한 도시가 도 11에 또한 나타난다. 본원에서, 레이저 소스(source)의  $\lambda$ 는 257 nm로 고정되었고,  $\theta$ 는 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 및 40°로서 조정되었다.

<표 1>

| LIL 각도(°) | 5    | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  |
|-----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 피치(nm)    | 1260 | 683 | 452 | 405 | 301 | 250 | 214 | 202 |
| 홀(nm)     | 774  | 397 | 234 | 228 | 177 | 163 | 155 | 100 |
| 도트(nm)    | 624  | 350 | 209 | 202 | 146 | 140 | 135 | 91  |

상기 표 1 및 도 4의 (a)에 요약된 바와 같이, 피치 및 개별적인 홀 크기의 값들이  $\theta$ 가 증가함에 따라 감소하였고, 이것은 PMNs의 구조 및 광학적인 특성들이 레이저 빔의 입사각을 변화시킴에 따라 순서로 간단하게 조정할 수 있다는 것을 나타내는 것이다. 5°, 10°, 20°, 및 40°의  $\theta$ 에서 제조된 PR의 리프트-오프 공정 전에 홀 어레이들의 대표적인 SEM 이미지들을 도 4의 (b) 내지 도 4의 (e)에 나타내었다. 은의 증착 및 리프트-오프 공정에 의하여, 다른 크기들을 가지는 주기적인 MNDs가 획득되었다. MNDs의 크기 스케일이 도 5의 (a)에 각도의 함수로서 플롯팅 되었고, 일련의 MNDs SEM 이미지들을 도 5의 (b) 내지 도 5의 (e)에 각각 나타내었다. 주기(periodicity)와 동일하게 상기 MNDs의 크기는 체계적이고 넓은 표면 지역에 균일한 방식으로 조절되었다. 상기 MNDs의 측정된 직경은 상기 MNDs의 홀들의 직경보다 다소 작았는데 이는 상기 홀들의 가장자리(edge)가 열 증착 공정 동안에 은(Ag)에 의하여 완벽하게 채워지지 않았기 때문이었다.

ITO-코팅 유리 기재 상에 있는 MND 어레이들의 흡광 스펙트럼들이 도 6의 (a)에 나타나 있는 UV-vis 분광법에 의하여 획득되었다. 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) 피크들이 91 nm, 202 nm, 350 nm, 및 624 nm 도트 크기에 대하여 각각 573 nm, 729 nm, 1001 nm, 및 1278 nm에서 관찰되었다. 도 6의 (b)에 나타나 있는 기간 대비 LSPR  $\lambda_{\max}$ 에 해당하는 플롯은 각각의 ND 어레이들이 특유의 LSPR 밴드들을 나타내고, 측정된  $\lambda_{\max}$ 가 기간이 늘어남에 따라 적색 변위(shift)를 나타내었다. 흡광  $\lambda_{\max}$ 는 높은 정확성(accuracy)을 갖는 선형 식(linear equation)에 적합하다( $R^2 = 0.968$ ).

비교예 디바이스가 AgNDs의 포함을 제외하고 같은 조건 하에서 제조되었다. 도 7a에, AgNDs의 4 가지 타입들(상기 표 1의 LIL 각도가 각각 5°, 10°, 20°, 및 40°일 경우) 및 AgNDs가 없는 OPV 디바이스(비교예 디바이스)의 광전류 밀도-전압(J-V) 특성들이 AM 1.5 G 광 조사(illumination)들 하에서 나타나 있다. 모든 상기 AgND에 기반한 디바이스들은 비교예 디바이스에 비하여 더 좋은 성능을 나타내었고, 최상의 OPV 디바이스 성능이 가장 작은 AgNDs(상기 표 1의 LIL 각도가 40°일 경우)를 포함하는 디바이스로부터 획득되었다. 직관적으로, 이러한 결과는 광활성층의 흡수 밴드와 최적으로 매치되는 흡광 밴드에 있는 향상된 광전류 밀도의 결과로 간주될 수 있다. 본 발명자들은 하기 섹션에서 향상 메커니즘을 추가로 조사하였다. 상기 표 1의 LIL 각도가 40°일 경우의 대표적인 광전지 파라미터들이 하기 표 2에 요약되어 있다.

<표 2>

|                    | $V_{oc}$ (V)    | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF              | PCE (%)                  |
|--------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------|
| ITO/PEDOT:PSS(비교예) | $0.74 \pm 0.01$ | $16.59 \pm 0.33$               | $0.60 \pm 0.01$ | $7.18 \pm 0.14$ (7.31)   |
| ITO/AgND/PEDOT:PSS | $0.73 \pm 0.01$ | $23.35 \pm 0.60$               | $0.61 \pm 0.01$ | $10.42 \pm 0.18$ (10.55) |

PMNs가 OPV 디바이스들의 HTL 내로 매립될 때, 곡선 인자(fill factor, FF) 및 개방 회로 전압(open circuit voltage,  $V_{oc}$ )의 값들이 비교예인 PEDOT:PSS HTL을 포함하는 디바이스와 비교하여 거의 변하지 않는 동안, 단락 회로 전류 밀도(short circuit current density,  $J_{sc}$ ) 값들의 현저한 증가가 관찰되었고, 이것은 PCE의 향상이 증가된  $J_{sc}$  값들과 직접적으로 관련이 있다는 것을 반영하는 것이다. 가장 높은 효율이  $\sim 0.73V$   $V_{oc}$ ,  $\sim 23.35$  mA/cm<sup>2</sup>  $J_{sc}$ ,  $\sim 0.61$  FF, 및  $\sim 10.42$  (최대 10.55 %) PCE 를 갖는 91 nm 크기의 PMNs를 포함하는 디바이스로부터 취득되었다. 상기  $J_{sc}$  및 PCE 값들은 PMNs가 없는 비교예 디바이스와 비교하여 각각 40.7% 및 45.1%로 증가되었다. 이러한 결과들은 가장 높은 PCE와 더불어 단일-접합(single-junction) 전지에 기초한 플라즈모닉 유기 광전지 디바이스들에서 플라즈모닉 효과 때문에 가장 큰 성능 향상 정도를 대표한다.

그러나 PMNs를 포함하는 ITO 기재의 투과도(transmittance)는 PMNs를 포함하지 않는 ITO 기재보다 더 낮았고, 상기 디바이스에서  $J_{sc}$  값, 빛 흡수도, 및 분산도는 더 높았다. 그런 점에서, 플라즈모닉 AgNDs 혼입 후의 현저한  $J_{sc}$  값의 향상은 플라즈모닉 나노구조체들의 전기적인 특성들의 영향을 받은 것이고, 이것은 광전류 향상이 전하 캐리어들의 증가된 수 또는 이동도로부터 또한 유래될 수 있었기 때문이었다. 각각의 ND 및 91 nm, 202 nm의 피치 크기를 가진 디바이스의 EQE 스펙트럼이 도 7b에 비교예 디바이스와 비교하여 나타나있다. 도 7c에 나타난 460 nm 내지 760 nm 범위에서 파장-독립적인 EQE 향상은 AgNDs가 디바이스에서 전기적인 특성을 한정하는 역할(modifier)로 활동할 것이라는 가능성을 반영한다. 또한, 40 ° 레이저 입사광의 조건에서 제작된 AgNDs의 흡광 스펙트럼이 EQE 스펙트럼의 증가와 매우 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 광대역(broadband) 향상된 EQE는 하기 식 2에 의하여 전류 밀도 증가에 영향을 미칠 수 있다:

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \Phi(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda$$

반면, 390 nm 내지 450 nm의 상대적으로 좁은 범위에서 감소된 EQE는 AgNDs의 자기-흡수(self-absorption)의 결과로 볼 수 있다.

근접 장 및 흡수 향상과 같은 AgNDs의 플라즈모닉 효과를 확인하기 위하여, FDTD 시뮬레이션이 수행되었다. 도 8의 (a)에, 전기장 밀도의 분배가 ITO 및 PEDOT:PSS 내에 매립된 AgNDs의 최적의 배열 하에서 PMNs를 포함하지 않는/또는 포함하는 디바이스에서 계산되었다(각각 왼쪽 및 오른쪽). 강력한 전기장이 발생되었고 AgNDs 주위에 분산되는 것이 관찰되었다. 도 8의 (b)는 550 nm 광 조사 파장을 가지는 여기 하에서 AgNDs를 포함하지 않는/또는 포함하는 OPV 디바이스들의 빛 흡수 프로파일들을 나타낸다(각각 왼쪽 및 오른쪽). PTB7:PCBM 층에서, 더 강한 흡수가 AgND가 없는 디바이스에 비하여 AgND 어레이들이 디바이스에 도입되었을 때 관찰되었고, 이는 도 7a 내지 도 7c에 나타난 바와 같이  $J_{sc}$  및 PCE 값들의 현저한 증가로 이어졌다. 특히, 흡수 밀도는 핫스팟(hot spot)들로서 기능하는 AgNDs의 근처에서 더 높았다. 상기 결과들에 기초하여, PTB7:PCBM 활성층에서 흡수 스펙트럼들은 또한 계산되었고, 도 8의 (c)에 플롯팅 되었다. 흡광도(absorbance) 프로파일은 EQE 결과와 일치하는데, 이는  $J_{sc}$  및 PCE 값들의 증가가 상기 디바이스 내의 AgND의 플라즈모닉 특성들 때문이라는 것을 명백하게 반영하는 것이다.

플라즈모닉 AgNDs의 역할을 추가 조사하기 위하여, 본 발명자들은 전도성 원자 힘 현미경(conductive atomic force microscope, c-AFM)을 사용하여 AgNDs의 전기적인 성능을 측정하였다. 도 9의 (a) 및 도 9의 (b)에,

ITO/유리 기재 상에 제조된 PMN 어레이들의 AFM 이미지 및 적색 라인을 따른 지형적인 높이 프로파일이 나타나 있다. 하나는 50 nm 근방으로 측정된 AgNDs의 평균 높이를 관찰할 수 있었다. 도 9의 (c)는 0.5 V 바이어스 조건 하에서 상기 AgNDs 및 ITO에서의 전류 플로우(flow) 프로파일을 나타내는데, 상기 프로파일에서 상기 AgNDs를 통한 오버플로우(overflow)된 전류들이 확인되었다. 전류 맵(map)에서 청색 라인을 따르는 상기 AgNDs 및 ITO 표면에서의 전류 레벨들이 도 9의 (d)에 나타나있고, 현저하게 증가된 전류 레벨이 상기 AgNDs에서 관찰되었다. 또한, 도 12에 나타난 바와 같이 ITO가 점차적으로 증가된 전류 플로우를 보이는데 반해 상기 AgNDs에서 전류들은 바이어스 전압이 0 V보다 다소 클 때 급격하게 증가되었다. c-AFM 연구들로부터 수득된 상기 결과들은 상기 플라즈모닉 MNDs가 전류 통로(current path)로서의 역할 및 전류 플로우를 가능하게 하는 역할을 수행한다는 것을 명백하게 증명한다.

[0084] 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.

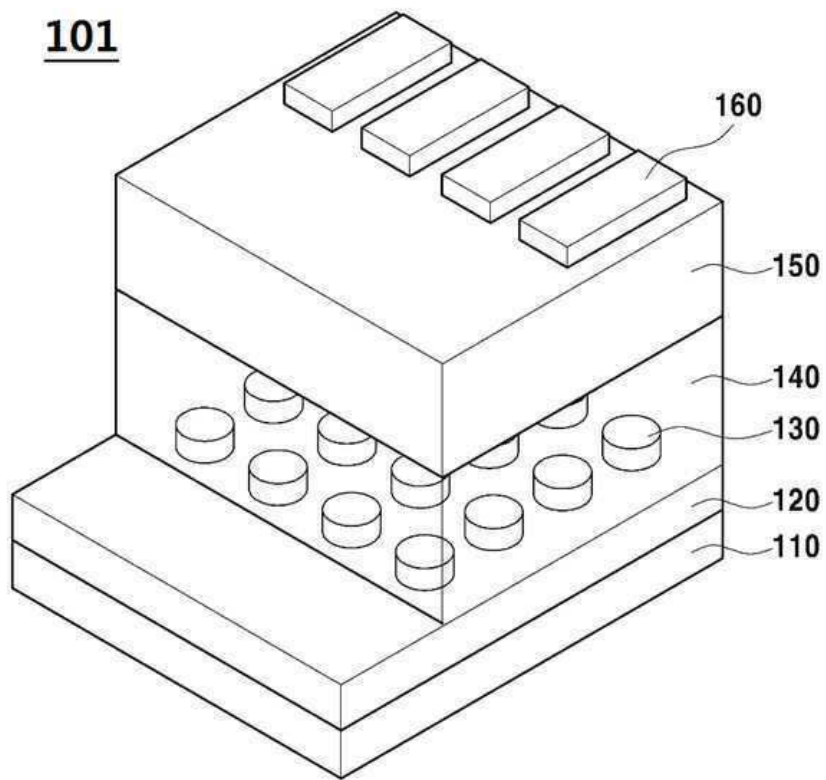
[0085] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 부호의 설명

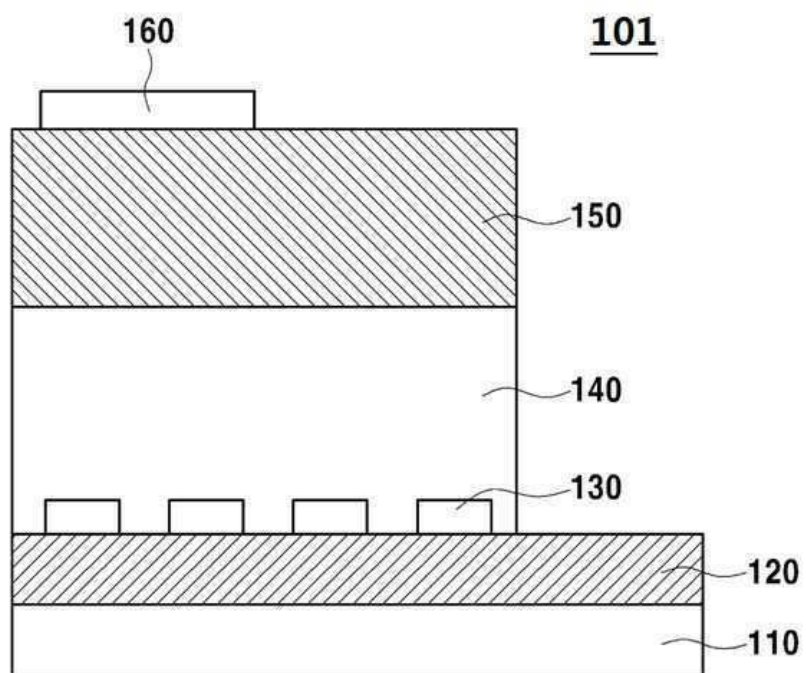
[0087] 101: 유기 태양전지  
110: 기재  
120: 투명전극층  
130: 금속 나노구조체  
140: 버퍼층  
150: 활성층  
160: 상부 전극

도면

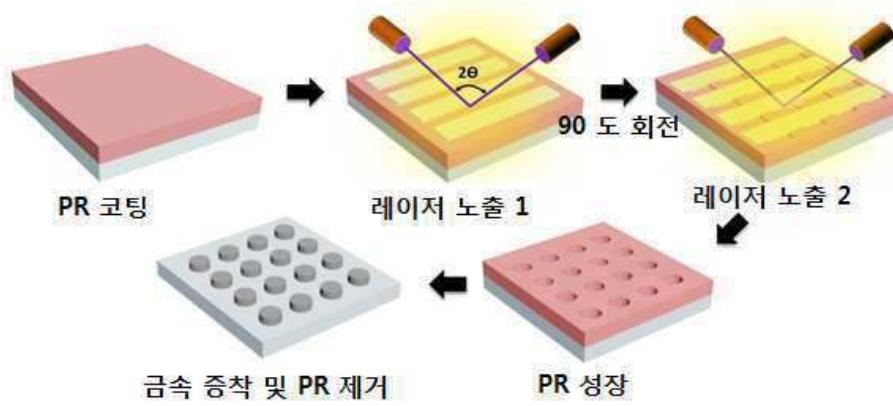
도면1



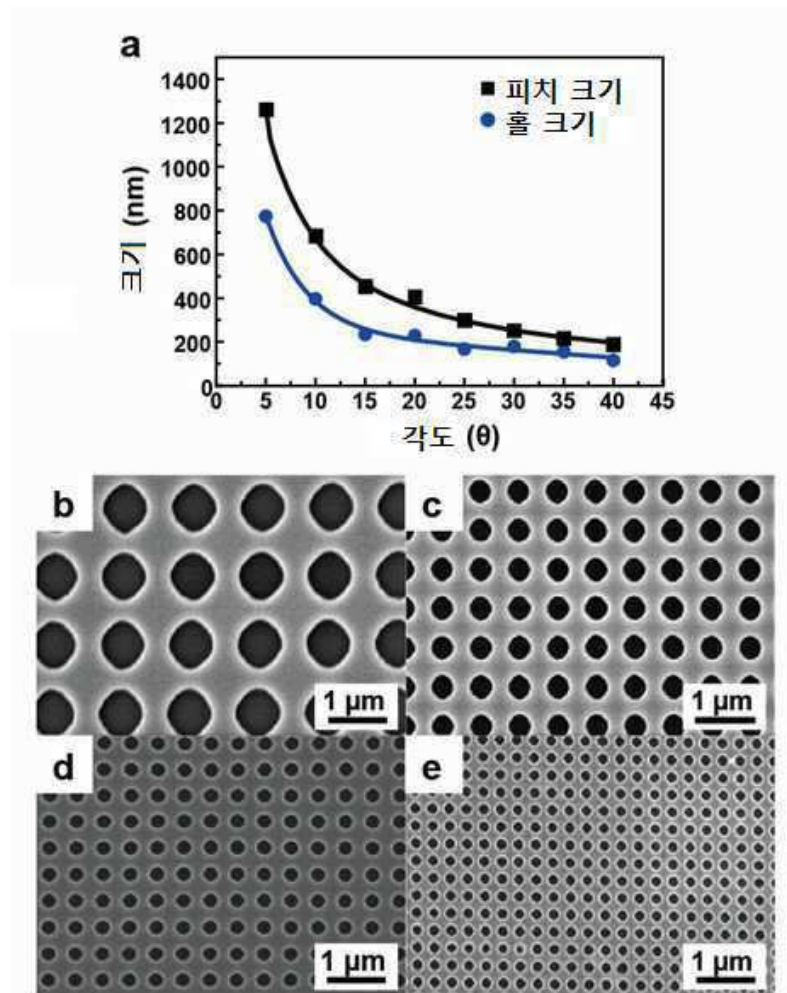
도면2



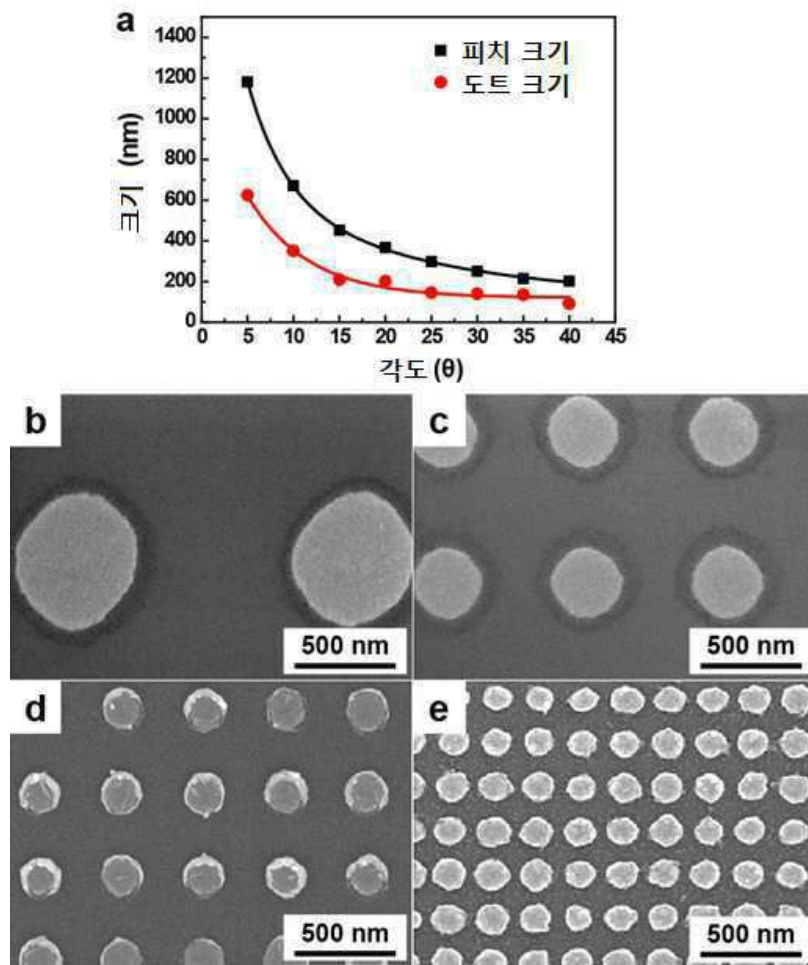
도면3



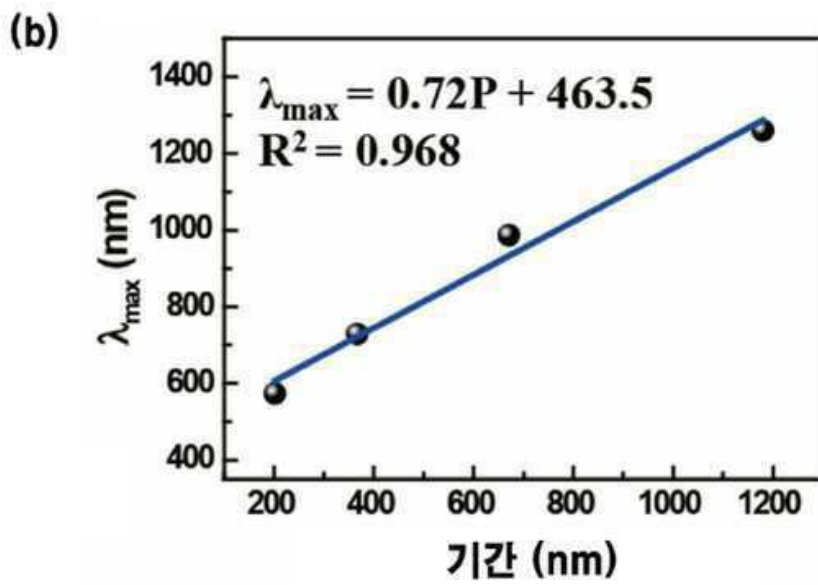
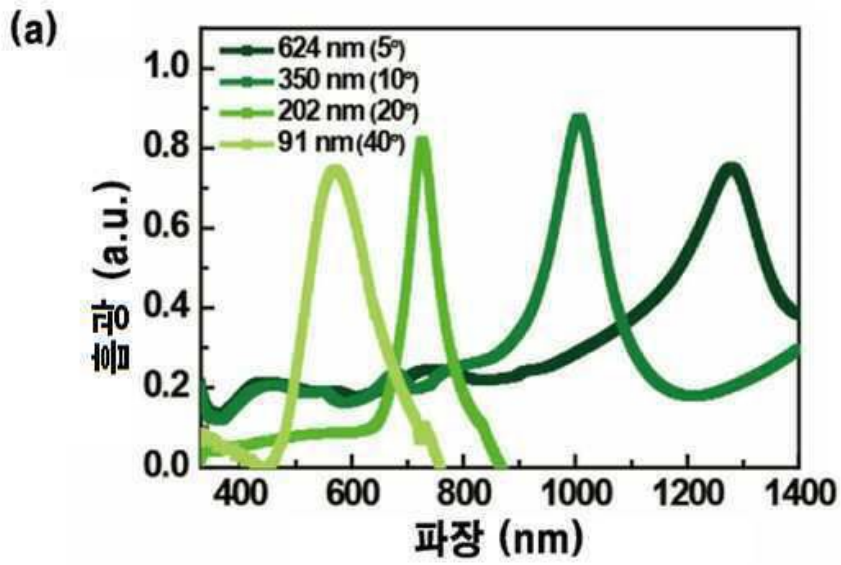
도면4



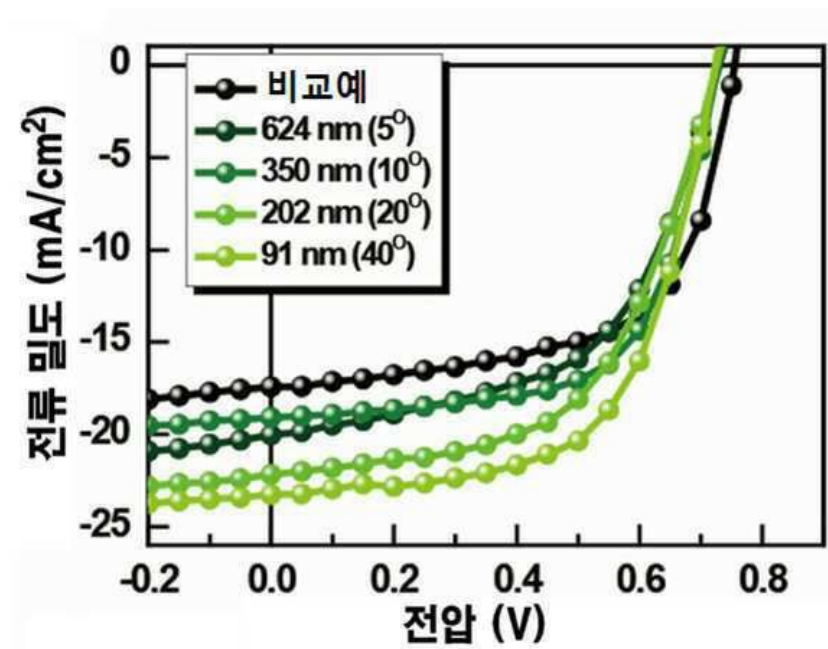
도면5



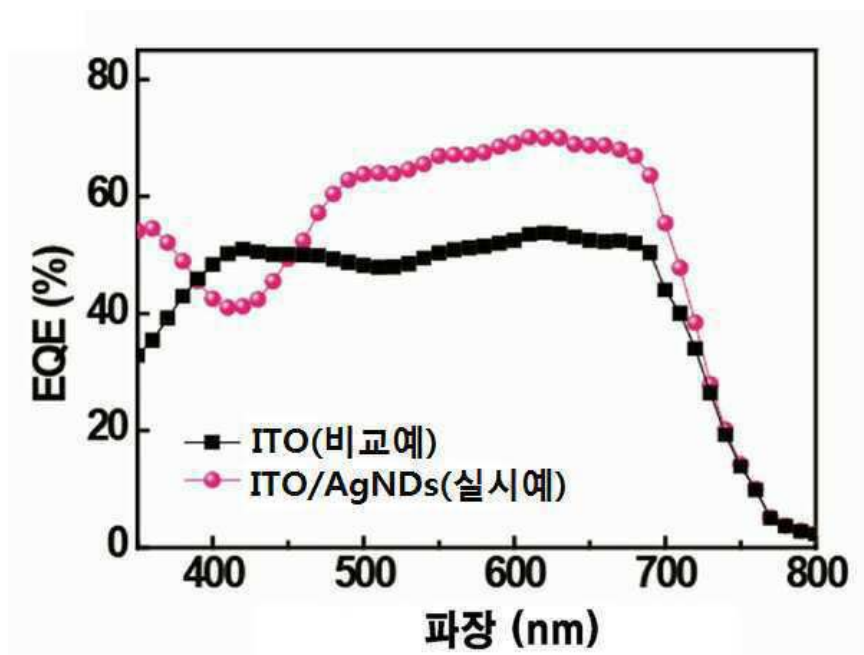
도면6



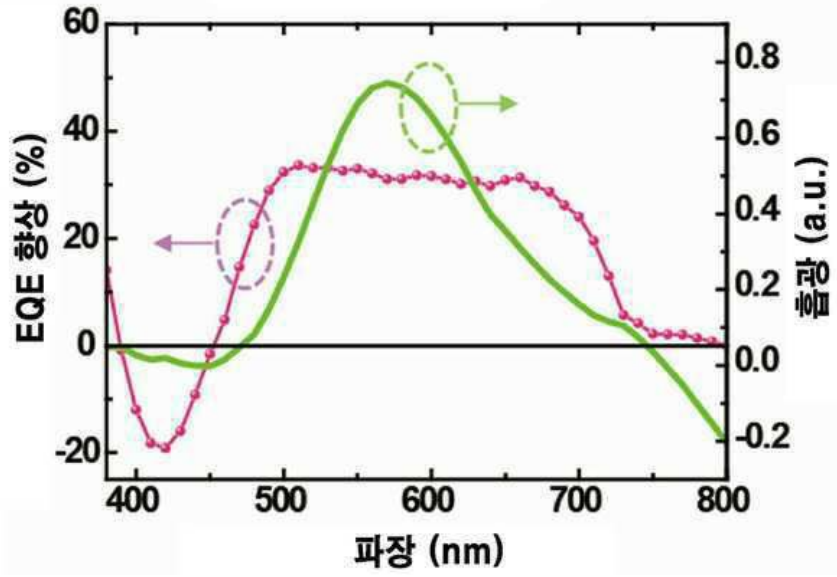
도면7a



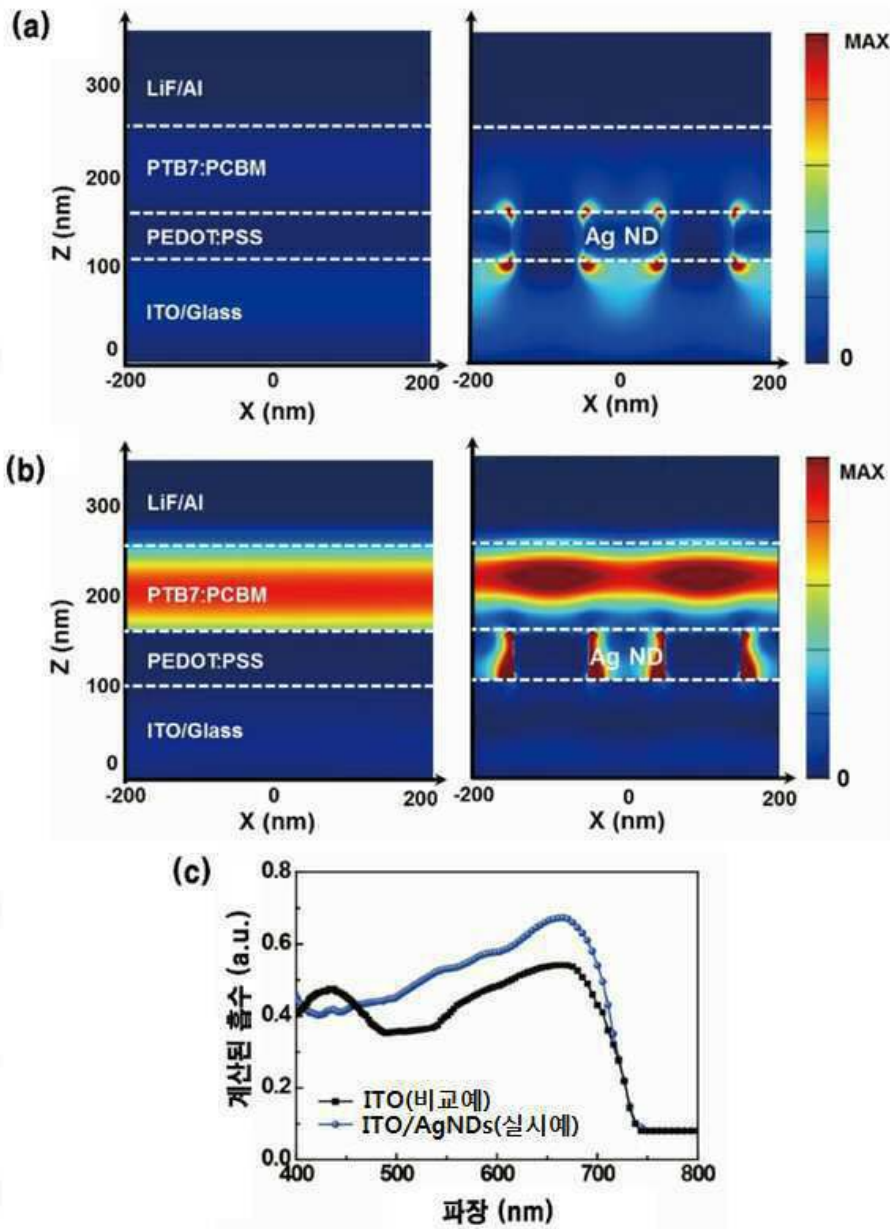
도면7b



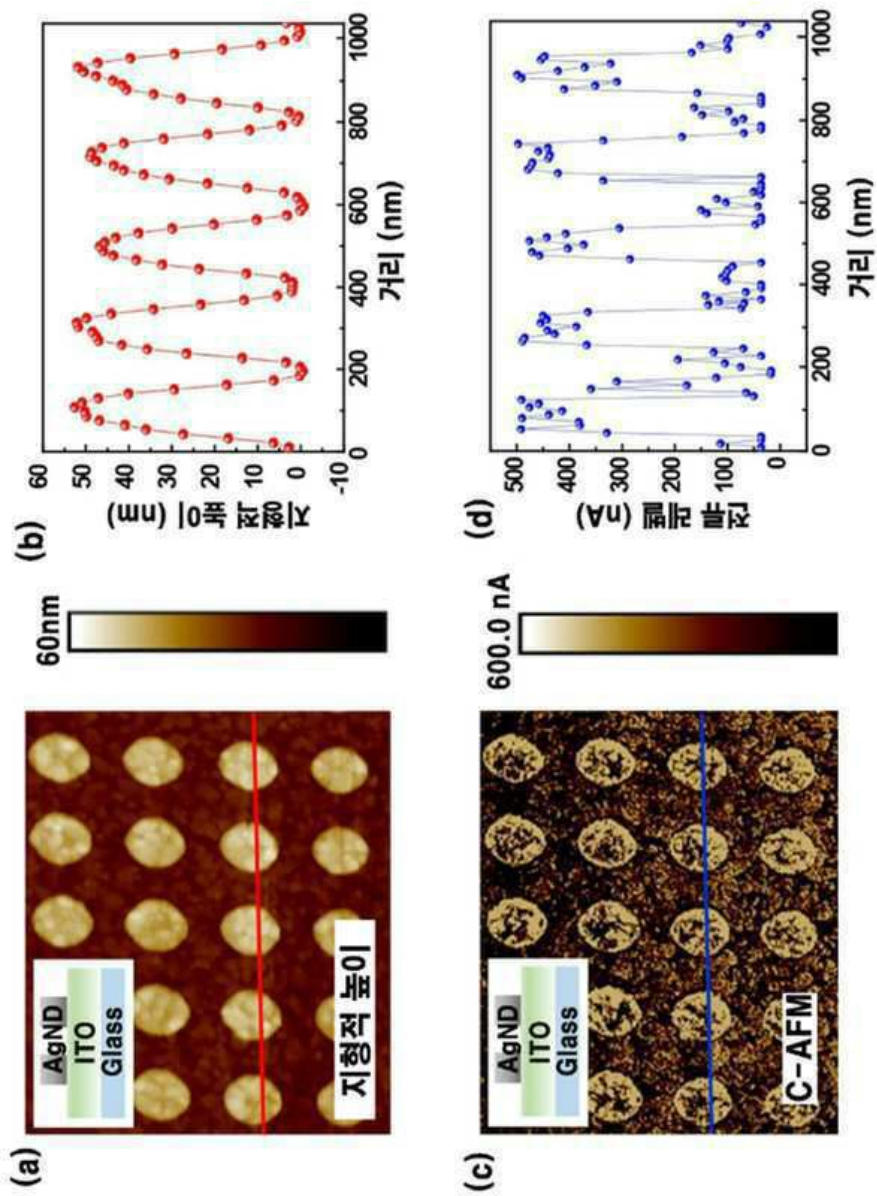
도면7c



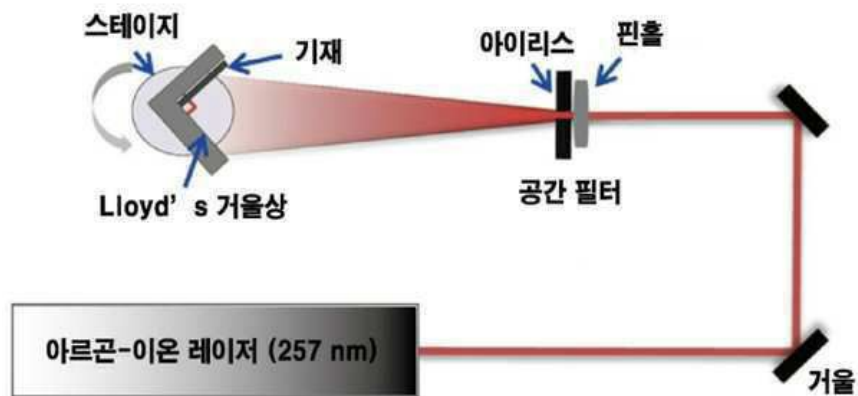
도면8



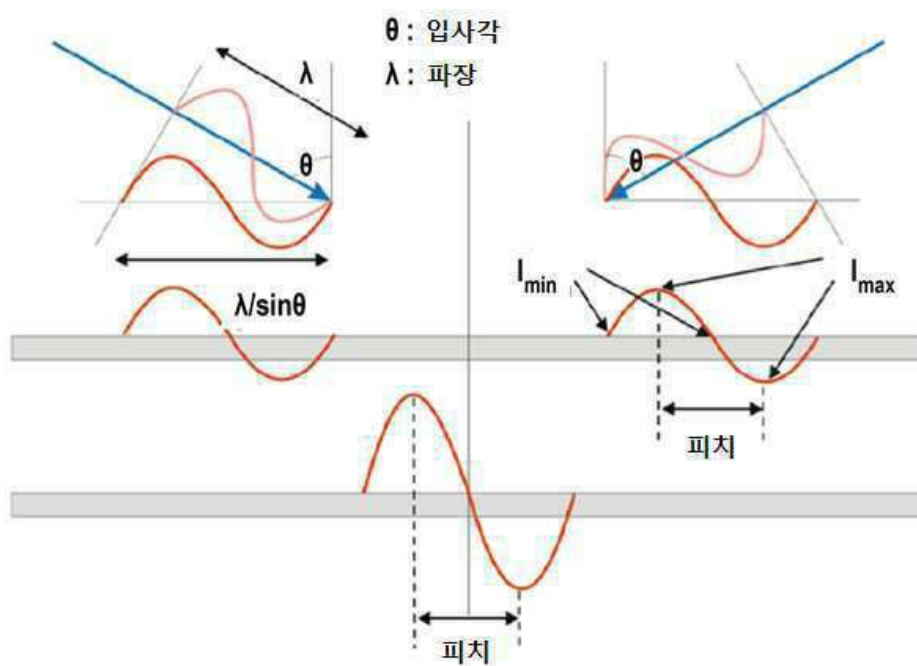
도면9



도면10



도면11



도면12

