



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0109974
(43) 공개일자 2017년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5215 (2013.01)
H01L 51/0003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0034268

(22) 출원일자 2016년03월22일

심사청구일자 2016년03월22일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

고현협

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

강세원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

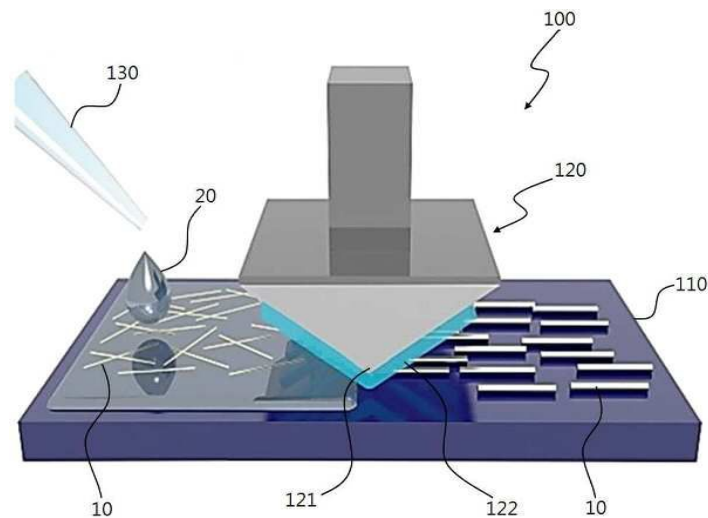
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 광전자 소자의 제조 방법

(57) 요약

광전자 소자의 제조 방법에 관한 것으로, 모세관 인쇄 방식을 이용하여 은 나노와이어의 배열이 최적화된 투명전극을 형성하고, 이러한 투명전극과 광 활성층, 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 형태의 광전자 소자를 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0018 (2013.01)

H01L 51/05 (2013.01)

H01L 51/42 (2013.01)

H01L 51/5206 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

(72) 발명자

김진영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김태호

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A10054152

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 지문패턴 WHISKER 어레이 기반 촉각인지 인터페이스 소자 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3A6A5065314

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 생체모사 마이크로/나노 구조 신축성 촉각감지 인공전자피부 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에, 은 나노와이어 및 용매를 포함하는 분산액을 도포하는 단계;
상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계; 및
상기 투명전극 상에, 광 활성층, 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 광전자 소자를 제조하는 단계;를 포함하며,
상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;에서, 상기 기관 상에 도포된 분산액 내 은 나노와이어가 상기 드래그 방향과 평행하게 정렬되는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;는,
V자 형상으로 절곡된 돌출부; 및 상기 돌출부에 형성된 복수의 선형 나노 패턴;을 포함하는 스탬프를 이용하여 수행되는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;는,
상기 기관 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기관을 상대 수평 이동시키는 단계;이고,
상기 스탬프 및 상기 기관의 상대 수평에 의해, 상기 스탬프가 상기 드래그 방향으로 이동하는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 기관 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기관을 상대 수평 이동시키는 단계;는,
상기 복수의 선형 나노 패턴이 상기 드래그 방향과 평행하게 배치된 상태에서 수행되는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기관 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기관을 상대 수평 이동시키는 단계;는,

상기 기관 상에 도포된 분산액이, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이에 침지되는 단계;

상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이를 통과하면서, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 1차 정렬되는 단계; 및

상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이를 통과한 분산액 내 은 나노와이어가 2차 정렬되는 단계;를 포함하는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 기관 상에 도포된 분산액이, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이에 침지되는 단계;에서,

상기 돌출부의 서로 인접하는 선형 나노 패턴 사이에, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 배열되는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이를 통과하면서, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 1차 정렬되는 단계;에서,

상기 1차 정렬된 은 나노와이어는, 상기 돌출부의 서로 인접하는 선형 나노 패턴과 평행한 위치에 정렬되는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이를 통과한 분산액 내 은 나노와이어가 2차 정렬되는 단계;는,

상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이를 통과한 분산액의 표면에, 메니스커스(meniscus) 접촉선이 형성되는 단계; 및

상기 스탬프 및 상기 기관의 상대 이동에 따라, 상기 메니스커스 접촉선이 형성된 분산액 내 용매가 증발하며, 상기 메니스커스 접촉선이 이동하는 단계;를 포함하고,

상기 메니스커스 접촉선이 이동하는 방향으로, 상기 은 나노와이어가 2차 정렬되는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기관 사이를 통과한 분산액 내 은 나노와이어가 2차 정렬되는 단계;에서,

상기 2차 정렬된 나노와이어의 선 밀도는,

6 내지 14 NW/ μm 인 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
기관 상에, 은 나노와이어 및 용매를 포함하는 분산액을 도포하는 단계; 이전에,
상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 11

제10항에서,
상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;는,
폴리엘라이신(PLL, Poly-L-Lysine), PDDA(Poly(diallyldimethylammonium chloride)), APTES((3-Aminopropyl)triethoxysilane) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 물질로 상기 기관의 표면을 코팅하는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 이전에,
상기 기관을 세척하는 단계; 및
상기 세척된 기관을 플라즈마 처리하는 단계;를 더 포함하는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 분산액의 총량 100 중량%에 대해, 상기 은 나노와이어는 0.1 내지 0.5 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되는 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 분산액 내 용매는,
휘발성 용매인 것인,
유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 휘발성 용매는,

에탄올, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 탈이온수(deionized water) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 16

제2항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스탬프는,

소수성 물질로 이루어진 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 소수성 물질은,

폴리디메틸실록산(PDMS, Polydimethylsiloxane), 에코플렉스 탄성중합체(ecoflex elastomer), 폴리우레탄 탄성중합체 (polyurethane elastomer), 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 물질인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 18

제2항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스탬프의 돌출부에서, V자 형상으로 절곡된 각도는,

5 내지 30도인 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 19

제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기관을 상대 수평 이동시키는 단계;는,

0.31 내지 3.14 kPa의 압력으로, 상기 기관 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부를 가압하는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 20

제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기관을 상대 수평 이동시키는 단계;는,

0.5 내지 2.5 mm/s의 상대 속도로, 상기 스탬프 및 상기 기관을 상대 수평 이동시키는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 21

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계; 이후에,

상기 형성된 투명전극을 마감 처리하는 단계;를 더 포함하는 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 22

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광전자 소자는,

유기 발광 소자, 유기 광전 소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체 드럼 또는 유기 메모리 소자인 것인,

유기 광전자 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 광전자 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 투명전극은 광전자(Optoelectronic) 소자의 기본적인 핵심 부품으로, 반도체 산업 분야에 널리 이용되고 있다.

[0004] 이러한 투명전극의 소재로 ITO(Indium Tin Oxide)가 가장 널리 사용되었으나, 최근 ITO의 가격 상승과 함께, 쉽게 깨지는 특성으로 인해 플렉시블 소자의 적용에 있어 한계를 보이고 있다.

[0005] 이러한 한계를 극복하고자, 최근 다양한 물질들이 ITO의 대체재로써 연구되고 있으며, 그 중에서도 은 나노와이어는 뛰어난 전기 전도성 및 투과율을 발현하는 물질로 주목 받고 있다.

[0006] 이러한 은 나노와이어 소재를 이용하여 투명전극을 제조하는 방법으로는, 용액 공정을 이용하는 것이 일반적이다. 다만, 은 나노와이어는 종횡비가 매우 길고, 서로간의 반데르발스(Val der Waals) 힘이 작용하기 때문에, 용액 내 은 나노와이어의 배열을 일정하게 제어하기 어렵다.

[0007] 이에, 일반적으로 알려진 용액 공정을 이용할 경우, 은 나노와이어가 불규칙하게(random) 배열되어, 나노와이어끼리 서로 얹혀 높은 접촉저항이 형성 될 뿐만 아니라 높은 표면 거칠기를 갖는 투명전극이 제조된다. 그 결과, 은 나노와이어 소재 자체의 뛰어난 전기 전도성에도 불구하고, 면 저항이 높은 투명전극이 제조되며, 이러한 투명전극이 발현할 수 있는 전기 전도성에는 한계가 있다.

[0008] 한편, 은 나노와이어가 불규칙하게(random) 배열된 상태에서 그 밀도를 높일 경우, 전기 전도성은 높일 수 있지만, 가시광 투과도가 낮아지는 문제가 있다. 즉, 전기적, 광학적 특성에 영향을 미치는 은 나노와이어의 전도성 네트워크를 용액 공정으로 제어하는 것은 매우 어렵다.

[0009] 이러한 은 나노와이어 투명전극의 한계점은 광전자 소자에 적용함에 있어서 문제가 될 뿐만 아니라 소자 효율에

서도 한계를 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 앞서 지적된 문제를 해결하기 위해, 모세관 인쇄 방식을 이용하여 은 나노와이어의 정렬 정도를 제어함으로써, 전도성 네트워크가 최적화된 투명전극을 형성하고, 이러한 투명전극과 광 활성층, 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 형태의 광전자 소자를 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 구현예에서는, 기판 상에, 은 나노와이어 및 용매를 포함하는 분산액을 도포하는 단계; 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계; 및 상기 투명전극 상에, 광 활성층, 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 광전자 소자를 제조하는 단계;를 포함하며,

[0014] 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;에서, 상기 기판 상에 도포된 분산액 내 은 나노와이어가 상기 드래그 방향과 평행하게 정렬되는 것인,

[0015] 유기 광전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 구체적으로, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;에서, 상기 기판 상에 도포된 분산액 내 용매가 증발되고, 은 나노와이어가 상기 드래그 방향과 평행하게 정렬될 수 있다.

[0018] 이때, 상기 드래그(drag)는, V자 형상으로 절곡된 돌출부; 및 상기 돌출부에 형성된 복수의 선형 나노 패턴;을 포함하는 스탬프를 이용하여 수행될 수 있다.

[0019] 상기 스탬프를 이용할 경우, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;는, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기판을 상대 수평 이동시키는 단계;이고, 상기 스탬프 및 상기 기판의 상대 수평에 의해, 상기 스탬프가 상기 드래그 방향으로 이동할 수 있다.

[0020] 이를 위해, 상기 드래그는, 상기 복수의 선형 나노 패턴이 상기 드래그 방향과 평행하게 배치된 상태에서 수행될 수 있다.

[0021] 보다 구체적으로, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기판을 상대 수평 이동시키는 단계;는, 상기 기판 상에 도포된 분산액이, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이에 침지되는 단계; 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과하면서, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 1차 정렬되는 단계; 및 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과한 분산액 내 은 나노와이어가 2차 정렬되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 기판 상에 도포된 분산액이, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이에 침지되는 단계;에서, 상기 돌출부의 서로 인접하는 선형 나노 패턴 사이에, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 배열되는 것일 수 있다.

[0023] 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과하면서, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 1차 정렬되는 단계;에서, 상기 1차 정렬된 은 나노와이어는, 상기 돌출부의 서로 인접하는 선형 나노 패턴과 평행한 위치에 정렬될 수 있다.

[0024] 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과한 분산액 내 은 나노와이어가 2차 정렬되는 단계;는, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과한 분산액의 표면에, 메니스커스(meniscus) 접촉선이 형성되는 단계; 및 상기 스탬프 및 상기 기판의 상대 이동에 따라, 상기 메니스커스 접촉선이 형성된 분산액 내 용매가 증발하며, 상기 메니스커스 접촉선이 이동하는 단계;를 포함하고, 상기 메니스커스 접촉선이 이동하는 방향으로, 상기 은 나노와이어가 2차 정렬되는 것일 수 있다.

[0025] 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과한 분산액 내 은 나노와이어가 2차 정렬되는 단계;에서, 상기 2

차 정렬된 나노와이어의 선 밀도는, 6 내지 14 $\text{NW}/\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [0027] 상기 2차 정렬된 나노와이어의 밀도에 영향을 미치는 요인은, 상기 기관의 표면 처리 여부(코팅층)와, 상기 분산액의 농도, 상기 분산액 내 용매 종류, 상기 스탬프를 이루는 물질, 상기 스탬프의 V자 돌출부 각도 등이 있고, 이들 각 요인은 다음과 같이 설명된다.
- [0028] 우선, 상기 기관의 표면 처리 여부(코팅층)와 관련하여, 기관 상에, 은 나노와이어 및 용매를 포함하는 분산액을 도포하는 단계; 이전에, 상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;는, 폴리엘라이신(PLL, Poly-L-Lysine), PDDA(Poly(diallyldimethylammonium chloride)), APTES((3-Aminopropyl)triethoxysilane), 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 물질로 상기 기관의 표면을 코팅하는 것일 수 있다.
- [0030] 이때, 상기 코팅 방식으로, 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 바 코팅(bar coating) 중에서 선택되는 코팅 방식을 이용할 수 있다.
- [0031] 다른 한편, 상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 이전에, 상기 기관을 세척하는 단계; 및 상기 세척된 기관을 플라즈마 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 분산액의 농도는, 상기 분산액의 총량에 대한 상기 은 나노와이어의 중량 비율로, 0.15 내지 0.5 중량%일 수 있다. 즉, 상기 분산액의 총량 100 중량%에 대해, 상기 은 나노와이어는 0.1 내지 0.5 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 분산액 내 용매는, 에탄올, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 탈이온수(deionized water), 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 휘발성 용매일 수 있다.
- [0034] 상기 스탬프는, 폴리디메틸실록산(PDMS, Polydimethylsiloxane), 에코플렉스 탄성중합체(ecoflex elastomer), 폴리우레탄 탄성중합체 (polyurethane elastomer), 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 소수성 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0035] 상기 스탬프의 돌출부에서, V자 형상으로 절곡된 각도는, 5 내지 30도일 수 있다.
- [0037] 한편, 상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;에서, 상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하는 과정이 2회 이상 수행될 수도 있다.
- [0038] 구체적으로, 상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)함으로써 단 방향으로 정렬된 은 나노와이어 어레이를 형성한 다음, 그 위에 분산액을 도포하고 드래그 할 수 있다.
- [0040] 이와 독립적으로, 상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계; 이후에, 상기 형성된 투명전극을 마감 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0042] 아울러, 상기 광전자 소자는, 유기 발광 소자, 유기 광전 소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체 드럼 또는 유기 메모리 소자일 수 있다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 모세관 인쇄 방식을 이용함으로써, 은 나노와이어가 단방향으로 정렬된 투명전극이 형성되고, 이러한 투명전극을 양극으로 적용한 광전자 소자가 제조된다.
- [0045] 상기 모세관 인쇄 방식에 따라 높은 밀도와 광 투과도를 가지는 투명전극이 형성되므로, 상기 광전자 소자의 효율 또한 향상될 수 있다.

[0046] 아울러, 상기 모세관 인쇄 방식은, 낮은 제조 비용으로, 상기와 같이 우수한 성능의 광전자 소자를 대량 생산하기에 유리하다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라 투명전극을 제조하는 장치 구성을 나타낸 개략도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라 스탬프를 제조하는 과정과, 제조된 스탬프를 이용하여 투명전극을 형성하는 과정을 나타낸 개략도이다.

도 3 및 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라 투명전극이 형성되는 원리를 구체적으로 나타낸 개략도이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 적층형 은 나노와이어 어레이의 형태로 투명전극을 형성하고, 각각의 투명전극을 확대 촬영한 사진들(스케일 바: 20 μm)이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 코팅 속도 및 분산액 농도를 달리하여 투명전극을 형성하고, 각각의 투명전극을 확대 촬영한 사진들(스케일 바: 40 μm)이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 스탬프의 절곡각을 달리하여 투명전극을 형성하고, 각각의 투명전극을 확대 촬영한 사진들이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 투명전극, ITO, 및 용액 공정으로 제조된 투명전극에 대한 전기적 특성 및 광학적 특성을 평가한 결과(구체적으로, 도 8a의 스케일 바: 2 μm)이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 투명전극, ITO, 및 용액 공정으로 제조된 투명전극을 각각 적용한 PLED 성능을 평가한 결과이다.

도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 투명전극, ITO, 및 용액 공정으로 제조된 투명전극을 각각 적용한 PSC 성능을 평가한 결과이다.

도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 투명전극, ITO, 및 용액 공정으로 제조된 투명전극을 각각 적용한 flexible PLED 및 PSC 성능을 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명의 일 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0051] 은 나노와이어는 종횡비가 매우 길고, 서로간의 반데르발스(Van der Waals) 힘이 작용하는 물질이다. 이로 인해, 일반적인 용액 공정(예를 들어, 스핀 코팅 등)을 이용할 경우, 은 나노와이어가 불규칙하게(random) 배열된 투명전극이 제조될 수 밖에 없다.

[0052] 이러한 배열 상태에서 전기 전도도를 높이는 방법은, 은 나노와이어의 밀도를 높이는 것이다. 그러나, 불규칙하게 배열된 은 나노와이어의 밀도를 높이면, 투과도가 낮아지는 문제가 있다.

[0053] 다시 말해, 일반적인 용액 공정에서는, 은 나노와이어가 불규칙하게 배열되는 한계로 인해, 투명전극의 전도성 및 투과도를 동시에 향상시키기 어렵다.

[0054] 그러나, 본 발명의 일 구현예에서는, 모세관 인쇄 방식을 이용함으로써, 투명전극의 전도성 및 투과도를 동시에 향상시킬 수 있다.

[0055] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 기판 상에, 은 나노와이어 및 용매를 포함하는 분산액을 도포하는 단계; 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계; 및 상기 투명전극 상에, 광활성층, 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 광전자 소자를 제조하는 단계;를 포함하는 유기 광전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0056] 보다 구체적으로, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;에서, 상기 기판 상에 도포된 분산액 내 은 나노와이어가 상기 드래그 방향과 평행하게 정렬된다.

- [0057] 다시 말해, 본 발명의 일 구현예에서는, 모세관 인쇄 방식을 이용함으로써, 투명전극의 전면에서 은 나노와이어의 배열 즉 정렬 정도를 제어하여, 전도성 네트워크가 최적화된 어레이의 형태를 형성한다.
- [0058] 여기서, 전도성 네트워크가 최적화된 어레이의 형태는, 투명전극의 전면에서 대부분의 은 나노와이어가 단방향으로 정렬되고, 일부 은 나노와이어가 불규칙하게(random) 배열된 형태를 의미한다.
- [0059] 만약 투명전극의 전면에서 모든 은 나노와이어가 단방향으로 정렬될 경우, 즉, 이들이 일정한 간격을 가지고 평행하게 정렬될 경우에는, 전도성이 발현될 수 없다.
- [0060] 그에 반면, 투명전극의 전면에서 대부분의 은 나노와이어가 단방향으로 정렬되고, 일부 은 나노와이어가 불규칙하게(random) 배열될 경우, 상대적으로 적은 양의 은 나노와이어로 효율적인 네트워크를 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 투과도를 나타낼 수 있다.
- [0061] 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 적은 제조 비용으로도 전도성 및 투과도가 모두 우수한 투명전극을 형성할 수 있어, 우수한 성능의 광전자 소자를 대량 생산하기에 유리하다.
- [0062] 이하, 도 1 내지 5를 참고하며, 상기 투명전극의 제조 단계를 중심으로, 상기 광전자 소자의 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0064] **투명전극의 제조 단계**
- [0065] 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;에서, 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 기판 상에 도포된 분산액 내 용매가 증발되고, 은 나노와이어가 상기 드래그 방향과 평행하게 단방향으로 정렬될 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 드래그(drag)는, V자 형상으로 절곡된 돌출부; 및 상기 돌출부에 형성된 복수의 선형 나노 패턴;을 포함하는 스탬프(121)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0067] 상기 V자 형상으로 절곡된 돌출부 형태는, 상기 기판과의 접촉 면적을 감소시켜 마찰을 최소화하는 데 유리하다. 또한, 상기 복수의 나노 패턴은, 후술할 바와 같이 은 나노와이어의 1차 정렬 및 2차 정렬을 유도하여, 단방향으로 은 나노와이어가 배향된 투명전극을 제조하는 데 유리하다.
- [0068] 상기 스탬프의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 복수의 나노패턴이 형성된 몰드판 상에 모재를 도포하고 경화시킴으로써, 일면에 복수의 나노패턴이 형성된 소재를 얻을 수 있다.
- [0069] 상기 복수의 나노패턴이 형성된 일면이 돌출되도록 상기 소재를 V자 형태로 절곡하면, 상기 스탬프(121)가 수득될 수 있다. 상기 스탬프는, 도 1과 같이, 상기 돌출부에 상응하는 모서리부를 가지는 인쇄 프레임(120)에 장착하여 사용할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 인쇄 프레임에 대한 장착 여부를 막론하고, 상기 스탬프(121)를 이용할 경우, 상기 기판(110) 상에 도포된 분산액(20)을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;는, 상기 기판(110) 상에 도포된 분산액(20)을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기판을 상대 수평 이동시키는 단계;이고, 상기 스탬프(121) 및 상기 기판(110)의 상대 수평에 의해, 상기 스탬프(121)가 상기 드래그 방향으로 이동할 수 있다.
- [0071] 여기서, 상기 기판(110)이 고정된 상태에서 상기 스탬프(121)를 상기 드래그 방향으로 수평 이동시키거나, 상기 스탬프(121)가 고정된 상태에서 상기 기판(110)을 상기 드래그 방향과 반대되는 방향으로 수평 이동시킴으로써, 상기 상대 수평 이동이 구현될 수 있다.
- [0072] 한편, 상기 드래그는, 상기 복수의 선형 나노 패턴이 상기 드래그 방향과 평행하게 배치된 상태에서 수행될 수 있다. 이 경우, 상기 기판 상에 도포된 분산액의 특정 지점을 중심으로, 상기 스탬프 및 상기 기판을 상대 수평 이동시키는 상세 단계를 살펴보면 다음과 같다. 이와 관련하여, 도 2 및 도 3의 도면을 참고할 수 있다.
- [0073] 상기 기판 상에 도포된 분산액이, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이에 침지되는 단계; 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과하면서, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 1차 정렬되는 단계; 및 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과한 분산액 내 은 나노와이어가 2차 정렬되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0074] 도 3 및 4에서 나타난 바와 같이, 상기 기판 상에 도포된 분산액이, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이에

침지되는 단계; 이전에는, 은 나노와이어가 불규칙하게(random)하게 배열되어 있다.

- [0075] 그러나, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이에 침지되면서, 상기 돌출부의 서로 인접하는 선형 나노 패턴 사이에, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 배열될 수 있다.
- [0076] 상기 스탬프 및 상기 기판이 상대 이동하면서, 상기 침지된 분산액 내 은 나노와이어가 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과할 수 있다. 이에 따라, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과한 직후의 은 나노와이어는, 상기 돌출부의 서로 인접하는 선형 나노 패턴과 평행한 위치에 정렬될 수 있다. 이때의 은 나노와이어의 정렬을 1차 정렬(사전 정렬, pre-alignment)이라 하며, 2차 정렬인 모세관 정렬(capillary alignment)의 원리와 구별된다.
- [0077] 계속하여 상기 스탬프 및 상기 기판이 상대 이동하면서, 상기 스탬프의 돌출부 및 상기 기판 사이를 통과한 분산액의 표면에 메니스커스(meniscus) 접촉선이 형성될 수 있다.
- [0078] 일반적으로, 모세관 안의 액체 표면이 계면 장력에 의해 관벽을 따라 중앙부에 비해 주변부가 올라가거나 내려가 일종의 곡면을 형성하는 상태를 메니스커스라 일컫는다.
- [0079] 본 발명의 일 구현예에서는, 상기 돌출부의 서로 인접하는 선형 나노 패턴이 지나간 부위에서 일종의 모세관 현상에 유도되어, 분산액의 표면에 메니스커스(meniscus) 접촉선이 형성될 수 있다.
- [0080] 또한, 계속하여 상기 스탬프 및 상기 기판이 상대 이동하면서, 상기 메니스커스 접촉선이 형성된 분산액 내 용매가 증발하며, 상기 메니스커스 접촉선이 이동하게 될 수 있다. 이때, 상기 메니스커스 접촉선이 이동하는 방향으로, 상기 은 나노와이어가 2차 정렬될 수 있다.
- [0081] 상기 2차 정렬된 은 나노와이어의 선 밀도는, 6 내지 14 NW/ μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 1차 정렬 및 상기 2차 정렬을 거친 은 나노와이어는, 적어도 6 NW/ μm 이상의 밀도를 가질 수 있다. 다만, 14 NW/ μm 을 초과하는 밀도는 오히려 광 투과도를 낮출 수 있어, 지양할 필요가 있다.
- [0082] 이는 기존에 알려진 용액 공정에 비해 현저히 높아진 선 밀도를 의미한다. 이에 따라, 낮은 면 저항과, 높은 전기 전도도를 가진 투명전극이 형성되므로, 광전자 소자의 성능 역시 향상될 수 있다.
- [0083] 종합적으로, 앞서 설명한 1차 정렬 및 2차 정렬을 거쳐, 상기 기판 상에는, 은 나노와이어가 모두 단방향으로 정렬된 어레이의 형태로 투명전극이 형성될 수 있다. 높은 은 나노와이어 밀도를 가지면서도 가시광 투과도는 저하되지 않아, 투명전극으로써 높은 전기 전도성 및 우수한 투과율을 동시에 취할 수 있다.
- [0084] 이에 따라, 앞서 지정한 용액 공정의 한계, 즉, 은 나노와이어가 불규칙하게(random) 배열되는 한계를 극복할 수 있는 것이다.
- [0086] 한편, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계;에서, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하는 과정이 2회 이상 수행될 수도 있다.
- [0087] 구체적으로, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)함으로써 한 방향으로 정렬된 은 나노와이어 어레이를 형성한 다음, 그 위에 분산액을 도포하고 드래그 할 수 있다.
- [0088] 보다 구체적으로, 상기 기판 상에 형성된 은 나노와이어 어레이를 제1 어레이라 하고, 그 위에 분산액을 도포하고 드래그함으로써 형성되는 은 나노와이어 어레이를 제2 어레이라고 할 때, 상기 기판 상에 상기 제1 어레이만 형성한 것을 투명전극으로 사용할 수도 있고, 상기 기판 상에 상기 제1 어레이 상 및 상기 제2 어레이를 순차적으로 적층한 것을 투명전극으로 사용할 수도 있는 것이다.
- [0089] 후자의 경우, 상기 제1 어레이 및 상기 제2 어레이 각각, 서로 독립적으로, 은 나노와이어가 단방향으로 정렬된 형태를 가질 수 있다. 이는 곧, 상기 제1 어레이를 손상시키지 않고(즉, 밀도나 정렬도에 영향을 미치지 않고) 상기 제2 어레이를 적층할 수 있음을 의미한다.
- [0090] 이를 이용하여, 상기 제1 어레이의 방향과 상기 제2 어레이의 방향이 서로 평행이 되도록 형성할 수도 있고, 직각이 되도록 형성할 수도 있고, 0° 초과 90° 미만의 각도를 이루도록 형성할 수도 있다. 구체적으로, 상기 제2 어레이를 형성할 때, 상기 제1 어레이의 방향을 기준으로, 상기 스탬프의 복수의 나노 패턴의 방향을 조절함으로써 상기 각도를 제어할 수 있다.
- [0091] 물론, 이와 같은 원리를 이용하여, 상기 제2 어레이 상에 추가적인 어레이를 형성하는 것도 가능하다. 이에 따

라, 투명전극 내 은 나노와이어의 네트워크 형태를 다양하게 형성할 수 있다.

[0093] **투명전극 내 은 나노와이어의 밀도에 영향을 미치는 요인들**

[0094] 한편, 상기 투명전극 내 은 나노와이어의 밀도에 영향을 미치는 요인은, 상기 기관의 표면 처리 여부(코팅층)와, 상기 분산액의 농도, 상기 분산액 내 용매 종류, 상기 스템프를 이루는 물질, 상기 스템프의 V자 돌출부 각도, 상기 상대 이동 시 상대 속도 및 압력 등이 있고, 이들 각 요인은 다음과 같이 설명된다.

[0096] 우선, 상기 기관의 표면 처리 여부(코팅층)는, 상기 기관의 표면과 은 나노와이어의 밀착성과 관련된다.

[0097] 구체적으로, 따라서, 선형 나노 패턴을 통과하여 1차 정렬된 은 나노와이어는, 바로 용매 증발과 함께 기관 상에 밀착되어야 한다. 그런데, 상기 기관의 표면에 아민기가 존재할 경우, 아민기는 은에 대해 정전기적 인력이 작용하여, 상기 기관의 표면에 상기 은 나노와이어가 밀착되게끔 한다.

[0098] 이를 위해, 상기 분산액을 상기 기관 상에 도포하기 이전에, 상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0099] 상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;는, 폴리엘라이신(PLL, Poly-L-Lysine), PDDA(Poly(diallyldimethylammonium chloride)), APTES((3-Aminopropyl)triethoxysilane), 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 물질로 상기 기관의 표면을 코팅하는 것일 수 있다. 여기서, 아민기를 가지는 물질 중 일부를 예시하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 이때, 상기 코팅 방식으로, 스핀 코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 및 바코팅(bar coating) 중에서 선택되는 코팅 방식을 이용할 수 있다. 구체적으로, 스핀 코팅을 이용할 경우 코팅의 균일도, 공정 제어의 용이성 등의 측면에서 이점이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0101] 다른 한편, 상기 기관의 표면에, 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 이전에, 상기 기관을 세척하는 단계; 및 상기 세척된 기관을 플라즈마 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0102] 구체적으로, 이소프로필 알코올(IPA, Isopropyl Alcohol) 및 탈이온수(DI, Deionized Water)를 이용하여 상기 기관을 소정 시간 동안 초음파 세척하여, 표면의 이물질을 제거할 수 있다. 이처럼 이물질이 제거된 기관을 건조시킨 후, O₂ 플라즈마로 처리하여, 기관 표면의 친수성을 향상시킬 수 있다. 여기서, 친수성을 향상시킨 기관은 은 나노와이어와의 밀착성이 우수해질 수 있다.

[0104] 상기 분산액의 농도에 비례하여 상기 투명전극 내 은 나노와이어의 밀도와 정렬도가 높아지므로, 목적하는 밀도와 정렬도를 고려하여 상기 분산액의 농도를 적절히 한정할 필요가 있다. 특히, 나노와이어의 정렬도는 은 나노와이어 전도성 네트워크를 변화시켜 상기 투명전극의 전기 전도성과 투명도에 큰 영향을 준다.

[0105] 구체적으로, 상기 분산액의 농도는, 상기 분산액의 총량에 대한 상기 은 나노와이어의 중량 비율로, 0.15 내지 0.5 중량%일 수 있다. 이를 만족할 경우, 앞서 언급한 선 밀도 범위의 투명전극이 형성될 수 있다.

[0107] 상기 분산액 내 용매가 증발하는 것은, 상기 매니스커스 형성 및 이동, 투명전극의 두께 등에 영향을 미칠 수 있다. 이에, 상기 분산액 내 용매가 쉽게 증발하면서, 상기 분산액이 얇게 펼쳐질 수 있도록, 에탄올, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 탈이온수(deionized water), 및 이들의 혼합물 등 휘발성 용매를 선택할 수 있다.

[0109] 상기 스템프는, 폴리디메틸실록산(PDMS, Polydimethylsiloxane), 에코플렉스 탄성중합체(ecoflex elastomer), 폴리우레탄 탄성중합체 (polyurethane elastomer), 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 소수성 물질로 이루어진 것일 수 있다.

- [0111] 상기 스탬프의 돌출부에서, V자 형상으로 절곡된 각도는, 5 내지 30도일 수 있다. 만약 5도 미만의 각도를 가지면, 상기 선형 나노 패턴을 통과한 은 나노와이어(10)와 상기 매니스커스 접촉선 사이의 거리가 길어지게 되며, 이에 따라 상기 1차 정렬을 통해 방향성을 갖게 되는 은 나노와이어의 정렬 상태가 흐트러질 수 있다.
- [0112] 또한, 30 도 초과와 각도를 가지게 되면, 상기 스탬프와 상기 분산액 내 은 나노와이어의 접촉 시간과 접촉 면적이 작아지게 되어, 원활한 1차 정렬이 이루어지기 어렵다.
- [0114] 상기 상대 수평 이동 속도는 0.5 내지 2.5 mm/s일 수 있는데, 2.5 mm/s를 초과할 경우, 상기 분산액 내 용매가 모두 증발되기 이전에 인쇄 공정이 끝나게 된다. 보다 구체적으로, 상기 상대 이동 속도가 지나치게 빨라지면, 상기 은 나노와이어가 상기 기관 내 아민과 결합할 시간적 여유가 없어지고, 투명 기관 내 불규칙하게(random) 정렬된 은 나노와이어의 밀도가 높아지게 된다.
- [0115] 그에 반면, 상기 상대 수평 이동 속도가 0.5 mm/s 미만으로 지나치게 느려질 경우, 상기 은 나노와이어의 정렬도와 무관하게 밀도가 지나치게 높아져서, 상호 간 반데르발스 힘이 강해지고, 앞서 언급한 모세관 현상을 방해하게 된다. 이에 따라, 투명 기관 내 불규칙하게(random) 정렬된 은 나노와이어의 밀도가 높아지게 된다.
- [0116] 이러한 상대 수평 이동 속도는 은 나노와이어의 밀도에 영향을 미치게 되고, 나아가 정렬 정도에 영향을 준다. 최종적으로는, 은 나노와이어 전도성 네트워크를 변화시키게 되어, 투명전극의 전기적, 광학적 특성과 밀접한 관계를 가진다.
- [0117] 이에, 상기 상대 수평 이동 속도를 상기 범위 내로 제어하여, 상기 용매의 증발 속도와 인쇄 속도를 부합하게 할 필요가 있다.
- [0119] 또한, 상기 상대 수평 이동 시 압력은 0.31 내지 3.14 kPa 범위에서 특정 압력을 가할 수 있는데, 상대 수평 이동 시 상기 스탬프로 상기 기관을 누르는 압력에 따라 상기 은 나노와이어의 정렬도가 변화될 수 있으므로, 적절한 압력을 일정하게 유지시켜야 한다.
- [0120] 구체적으로 3.14 kPa 초과일 경우 PDMS 스탬프의 선형 나노 패턴이 큰 하중을 받아 변형 될 문제가 있고, 0.31 kPa 미만일 경우 PDMS 스탬프와 상기 기관과의 접촉 및 균일한 매니스커스 접촉선 형성에 문제가 있다.
- [0122] 상기 기관 상에 상기 은 나노와이어 어레이를 형성하는 횟수와 무관하게, 상기 기관 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 투명전극을 형성하는 단계; 이후에, 상기 형성된 투명전극을 마감 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0124] 아울러, 상기 광전자 소자는, 유기 발광 소자, 유기 광전 소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체 드럼 또는 유기 메모리 소자일 수 있다.
- [0126] 구체적으로, 상기 광전자 소자는 유기 발광 소자일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기 발광 소자는 고분자 발광 소자일 수 있다.
- [0127] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는 양극, 음극 및 이 양극과 음극 사이에 개재된 적어도 1층의 유기 박막층을 포함하는 구조를 갖는다.
- [0128] 상기 양극은 양극 물질을 포함하며, 이 양극 물질로는 통상 유기박막층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일 함수가 큰 물질이 바람직하다. 이와 관련하여, 본 발명의 일 구현예에서는 앞서 설명한 은 나노와이어 어레이가 형성된 투명전극을 양극으로 사용한다.
- [0129] 상기 음극은 음극 물질을 포함하며, 이 음극 물질로는 통상 유기박막층으로 전자주입이 용이하도록 일 함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, LiF/Al, LiO₂/Al, LiF/Ca, LiF/Al 및 BaF₂/Ca과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은

아니다. 바람직하게는 상기 음극으로 알루미늄 등과 같은 금속전극을 사용할 수 있다.

[0130] 구체적으로, 상기 유기박막층은 발광층만으로 존재할 수 있지만, 이하에서 설명하는 바와 같이 2층형 이상의 다층형으로 존재할 수 있다.

[0131] 보다 구체적으로, 상기 유기박막층은 발광층 및 정공 수송층을 포함하는 2층형일 수 있다. 이 경우 발광층은 전자 수송층의 기능을 하며, 정공 수송층은 투명전극과의 접합성 및 정공수송성을 향상시키는 기능을 한다.

[0132] 상기 유기박막층은 전자 수송층, 발광층 및 정공 수송층이 존재하는 3층형일 수도 있다. 이 경우, 유기박막층에서 발광층은 독립된 형태로 되어 있고, 전자수송성이나 정공수송성이 우수한 막(전자 수송층 및 정공 수송층)을 별도의 층으로 쌓은 형태일 수 있다.

[0133] 상기 유기박막층은 전자주입층, 발광층, 정공 수송층 및 정공주입층이 존재하는 4층형일 수 있고, 상기 정공주입층은 양극과의 접합성을 향상시킬 수 있다.

[0134] 상기 유기박막층은 전자주입층, 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층 및 정공주입층과 같은 각기 다른 기능을 하는 5개의 층이 존재하는 5층형일 수 있다. 이 경우, 전자주입층을 별도로 형성함에 따라 저전압화에 효과적이다.

[0135] 상기에서 설명한 유기발광소자는, 기판에 양극을 형성한 후, 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금 및 이온도금과 같은 건식성막법; 또는 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등으로 유기박막층을 형성한 후, 그 위에 음극을 형성하여 제조할 수 있다.

[0137] 한편, 상기 광전자 소자는 유기 태양 전지일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기 발광 소자는 고분자 태양 전지일 수 있다.

[0138] 일반적으로 태양전지는 태양광 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 소자로, p형 반도체와 n형 반도체의 접합 형태를 가지며 기본 구조는 다이오드(diode)와 동일하다.

[0139] 구체적으로, 기판 및 그 위에 형성된 투명전극이 있고, 투명전극과 금속전극의 사이에는 광전변환층으로써의 광활성층이 있는, 벌크 이종접합 구조를 가지는 것이 일반적이다. 상기 광전변환층이 빛을 흡수하여 전자-정공쌍(exciton)이 생성되고 전자와 정공은 각각 금속전극과 투명전극에 수집된다.

[0140] 이와 관련하여, 본 발명의 일 구현예에서는 앞서 설명한 은 나노와이어 어레이가 형성된 투명전극을 사용할 수 있다, 여기서 투명전극은 애노드로 작용할 수 있다.

[0142] 이하 본 발명의 바람직한 실시예들 및 이들의 평가예들을 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예들일뿐 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0143]

[0144] 실시예 1: 본 발명의 일 구현예에 따른 투명전극의 제조

[0145] 후술되는 평가예 1에서는, 다음과 같은 공통적인 공정에 따라 투명전극을 제조하였다.

[0146] 1) 아민 작용기가 코팅된 타겟 기판의 준비

[0147] 먼저, 타겟 기판(Corning Glass 기판, 가로: 2.5 cm, 세로: 2.5 cm, 두께: 1 mm)을 초음파 세척하였다. 구체적으로, 이소 프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)을 세척 용액으로 사용하여 10 분간 초음파 세척한 뒤, 초순수(deionized water, D.I. water)을 세척 용액으로 사용하여 10분간 초음파 세척 하였다.

[0148] 상기 초음파 세척된 타겟 기판의 표면을 친수성으로 만들기 위해, 산소 플라즈마를 이용하여, 5분간 표면을 활성화 시켰다.

[0149] 상기 표면이 활성화된 타겟 기판의 표면에 아민 작용기를 포함하는 코팅층을 형성하기 위해, 용액 총량(100 중량%)에 대해 0.1 중량%의 폴리-L-라이신(poly-L-lysine)을 포함하는 용액을 이용하여, 4000 rpm 속도로 60초간 스핀 코팅 (spin-coating)을 실시하였다.

[0150] 2) 은 나노와이어 어레이 형성용 스텝 제조

- [0151] 원하는 속도로 정밀하게 이동이 가능한 마이크로 스테이지 (micro-stage)의 상판에, 인쇄 프레임을 부착한다. 이때 인쇄 프레임으로는, 각도가 30 도인 모서리부를 가지는 삼각 프리즘 형태의 알루미늄 틀을 사용하였다. 다만, 후술되는 평가에 1의 3)에서는 5 내지 30도 범위 내에서 달리 제어하였다.
- [0152] 그 다음, 복수의 선형 나노 패턴이 형성된 PDMS 스탬프를 상기 알루미늄 틀 위에 부착시켰다. 이때, 상기 복수의 선형 나노 패턴은, 끝 부분이 모두 개구되고, 인접하는 선형 나노 패턴 사이의 간격이 400 nm인, 나노 채널 (nanochannel)의 형태를 이용하였다.
- [0153] 또한, 상기 알루미늄 틀에 부착된 PDMS 스탬프는, 상기 알루미늄 틀의 모서리부에 상응하는 각도로 절곡되었다.
- [0154] 다시 말해, 최종 PDMS 스탬프의 형태는 V자 형상으로 절곡되고, 나노 채널 형태의 나노 패턴이 형성된 돌출부를 가지는 것이며, 마이크로 스테이지에 부착되어 원하는 속도로 정밀하게 이동이 가능한 것이다.
- [0155] **3) 은 나노와이어 어레이의 형성**
- [0156] 상기 마이크로 스테이지 하판에, 상기 아민 작용기가 코팅된 타겟 기판을 위치시킨다. 즉, 상기 PDMS 스탬프의 돌출부와 상기 아민 작용기가 코팅된 타겟 기판이 서로 대향하도록 배치한다. 이러한 배치 상태에서, 상기 PDMS 스탬프를 상기 아민 작용기가 코팅된 타겟 기판과 접촉 시켰다.
- [0157] 상기 아민 작용기가 코팅된 타겟 기판 위에 은 나노와이어 분산액을 도포한 후, 기판 상에 도포된 분산액을 드래그(drag)하여, 은 나노와이어 어레이를 형성하였다.
- [0158] 이는, 상기 기판 상에 도포된 분산액을 상기 스탬프의 돌출부로 가압하면서, 상기 스탬프 및 상기 기판을 상대 수평 이동시키는 과정인데, 0.31 ~ 3.14 kPa 범위 내 일정한 압력(구체적으로, 1.57 kPa)으로 가압하면서, 상기 상판은 고정된 상태에서 상기 하판을 0.5 내지 2.5 mm/sec의 속도로 이동시켰다. 구체적으로, 후술되는 평가에 1) 및 3)에서는 1.5mm/s 의 속도로 고정하였지만, 평가에 1의 2)에서는 달리 제어하였다.
- [0159] 이때, 상기 기판 상에 도포된 분산액의 양은, 후술되는 평가에 1의 1) 및 3)에서는 20 μ L (분산액 총량 100 중량%에 대해, 0.5 중량 %)값으로 고정하였지만, 평가에 1의 2)에서는 달리 제어하였다. 또한, 타겟 기판 크기에 따라 달라질 수 있다.
- [0160] 또한, 후술되는 평가에 1의 1)에서는, 상기 은 나노와이어 어레이의 형성 과정을 추가로 실시하여, 적층형 은 나노와이어 어레이를 형성하였다.
- [0162] **평가에 1: 실시예 1 투명전극의 평가**
- [0163] **1) 적층형 은 나노와이어 어레이 형성에 따른 평가**
- [0164] 실시예 1에 따라 기판 상에 제1 은 나노와이어 어레이를 형성한 뒤, 그 위에 제2 은 나노와이어 어레이를 형성하여, 이른바 적층형 은 나노와이어 어레이가 형성된 투명전극을 제조하였다.
- [0165] 구체적으로, 제2 은 나노와이어 어레이의 형성 시, PDMS 스탬프의 복수의 선형 나노 패턴과, 제1 은 나노와이어 어레이 사이의 각도를 제어하여, 제1 은 나노와이어 어레이와 제2 은 나노와이어 어레이 사이의 예각이 0도, 45도, 60도, 및 90도를 각각 이루도록 하였다. 구체적으로, 상판은 고정된 상태에서, 하판에서 하부 어레이가 형성된 기판을 상기 각도로 회전시킨 것이다.
- [0166] 관련 도면을 살펴보면(도 5), 제1 및 제2 은 나노와이어 어레이가 상호간 특정 각도를 이루며 정렬된 것을 확인할 수 있다.
- [0167] 다시 말해, 추가적인 은 나노와이어 어레이의 형성 과정은, 이미 형성된 은 나노와이어 어레이의 밀도와 정렬도에 영향을 주지 않는 것으로 평가할 수 있으며, 이를 통해 은 나노와이어 네트워크의 형태를 효과적으로 제어할 수 있는 것이다.
- [0169] **2) 코팅 속도 및 분산액 농도에 따른 평가**
- [0170] 은 나노와이어를 정렬하는 공정에서, 은 나노와이어 분산액의 농도와 이를 코팅하는 속도는 매우 중요한 변수이

다.

- [0171] 구체적으로, 분산액의 농도가 높아질수록, 분산액 내 은 나노와이어의 밀도가 증가하게 되고, 은 나노와이어끼리 서로 얹히거나, 서로 간 응집력이 강해지게 된다. 이 경우, 분산액 내 은 나노와이어가 PDMS 스탬프의 나노 채널을 통과하는 1차 정렬 과정이 방해받게 되어, 최종적으로 정렬도가 낮은 은 나노와이어 어레이가 형성될 우려가 있다.
- [0172] 이와 반대로, 분산액 농도가 낮아질수록, 분산액 내 은 나노와이어의 밀도가 감소하게 되고, 은 나노와이어간의 얹힘이나 응집력이 약해지게 된다. 이 경우, 분산액 내 은 나노와이어가 PDMS 스탬프의 나노 채널을 쉽게 통과할 수 있어, 최종적으로 높은 정렬도를 가지는 은 나노와이어 어레이가 형성되기에 유리하다.
- [0173] 또한, 코팅 속도(즉, 드래그 속도)가 증가할수록, 메니스커스 접촉선이 불안정하게 형성되며, 1차 정렬된 은 나노와이어가 메니스커스 접촉선 끝에서 정렬되는 2차 정렬 과정이 방해되어, 최종적으로 정렬도가 낮은 은 나노와이어 어레이가 형성될 우려가 있다.
- [0174] 구체적으로, 관련 도면을 살펴보면(도 6), 코팅 속도가 0.5 내지 2.5 mm/sec인 범위에서 감소할수록, 이와 독립적으로, 분산액 농도가 0.1 내지 0.5 중량%인 범위에서 감소할수록, XRD 스펙트럼에서의 FWHM 값이 감소하고, 은 나노와이어 어레이의 정렬도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 코팅 속도가 감소할수록 기판에 증착되는 나노와이어 밀도값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉, 코팅속도와 분산액 농도는 각각 독립적으로 나노와이어 밀도 변화에 영향을 미치며, 이러한 은 나노와이어 밀도가 감소할수록 정렬도가 증가하는 것으로 볼 수 있다.
- [0175] 이를 통해, 낮은 분산액 농도와, 낮은 코팅 속도로 제어할 때, 은 나노와이어 어레이의 정렬도가 향상되는 것으로 평가할 수 있다. 다만, 0.05중량%은 나노와이어의 밀도 등을 고려하면, 적어도 0.15 중량%의 분산액 농도와 0.5 mm/sec의 코팅 속도를 만족할 필요가 있다.

[0177] 3) 스탬프의 절곡각에 따른 평가

- [0178] 상기 스탬프의 돌출부에서, V자 형상으로 절곡된 각도는, 5 내지 30도일 수 있다. 만약 5도 미만의 각도를 가지면, 상기 선형 나노 패턴을 통과한 은 나노와이어(10)와 상기 메니스커스 접촉선 사이의 거리가 길어지게 되며, 이에 따라 상기 1차 정렬을 통해 방향성을 갖게 되는 은 나노와이어의 정렬 상태가 흐트러질 수 있다.
- [0179] 또한, 30 도 초과각도를 가지게 되면, 상기 스탬프와 상기 분산액 내 은 나노와이어의 접촉 시간과 접촉 면적이 작아지게 되어, 원활한 1차 정렬이 이루어지기 어렵다.
- [0180] 구체적으로, 관련 도면을 살펴보면(도 7), 스탬프의 절곡각이 5 내지 30도인 범위 내에서 증가할수록, 최종적으로 형성되는 은 나노와이어의 정렬도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0182] 4) 투명전극의 전기적 특성 및 광학적 특성 평가

- [0183] 실시예 1의 투명전극에 대해, 은 나노와이어의 정렬도를 관찰하고, 은 나노와이어의 밀도 대비 밀도, 가시광 파장에 따른 투명도, FWHM 대비 면 저항, 면 저항 대비 투명도, Figure of merit (FoM) 등의 특성을 평가하였다.
- [0184] 또한, 실시예 1에서 정렬된 은 나노와이어 어레이대신, 용액 공정(구체적으로, 스핀 코팅을 이용하여 2000 rpm에서 60초 동안 은 나노와이어를 증착한 것, 도면에서 Random AgNW로 표시)을 투명전극으로 하여, 이의 성능도 평가하였다.
- [0185] 관련 도면을 살펴보면(도 8), 실시예 1의 투명전극은 용액 공정으로 제조된 투명전극과 대비하여, 전기적 특성 및 광학적 특성이 모두 우수한 것으로 확인된다.
- [0186] 구체적으로, 실시예 1의 투명전극은, 용액 공정으로 제조된 투명전극과 대비하여, 같은 나노와이어 밀도일 때 면 저항이 3.4배까지 감소하는 경향을 보였고, 비슷한 면 저항에서 투과율이 약 3%, 헤이즈값은 2.4배 감소하는 결과를 보였다.
- [0187] 아울러, 기존에 다른 연구들에서 보고된 은 나노와이어 투명전극들과 대비하여도(스프레이 공정을 이용하여 증착한 은 나노와이어, 종횡비가 긴 은 나노와이어 네트워크, 그래핀이나 다른 고분자와 결합한 은 나노와이어 등), 투명전극 성능의 척도인 Figure of merit (FoM) 값에 비추어 보아, 실시예 1의 투명전극이 가장 높은 수치

를 나타내는 것을 볼 수 있다.

[0189] **실시예 2: 실시예 1 투명전극을 사용한 PLED의 제조**

[0190] 실시예 1 투명전극을 이용하여, PLED를 다음과 같이 제조하였다.

[0191] 구체적으로, 실시예 1에서 제1 은 나노와이어 어레이만 형성한 투명전극에 대해, 산소 플라즈마를 이용하여 1분 간 표면을 활성화 시켰다.

[0192] 이후, 상기 표면이 활성화된 투명전극의 표면에, PEDOT:PSS, Super Yellow, LiF, 및 Al을 순차적으로 증착하였다.

[0193] 구체적으로, 스핀 코팅 방법을 이용하여, PEDOT:PSS 용액을 2000 rpm의 속도로 은나노와이어 투명전극 위에 코팅하였었다.

[0194] 그 다음, PLED의 발광층에 사용될 물질로, 폴리 p-페닐렌 비닐렌 공중합체(poly p-phenylene vinylene copolymer, 상업명: Super Yellow)를 사용하여, 이를 클로로벤젠 (chlorobenzene) 용매에 녹인 뒤, 2000 rpm 속도로 스핀 코팅하였다.

[0195] 상기 Super Yellow 위에는, 열 증착법 (thermal evaporation)을 이용하여 1 nm 두께의 플루오린화 리튬(LiF)을 증착한 후, 100 nm 두께의 알루미늄 (Al)층을 형성하였다.

[0197] **평가예 2: 실시예 2 PLED의 평가 (도 9)**

[0198] 실시예 2의 PLED(도면에서 Aligned AgNW로 표시)에 대해, 전압 0V 에서 12 V 조건으로 성능을 평가하였다. 아울러, 실시예 2에서 정렬된 은 나노와이어 어레이 대신, ITO를 사용하거나(두께 100 nm, 면저항: ~20 ohm/sq, 도면에서 ITO로 표시), 용액 공정(구체적으로, 스핀 코팅을 이용하여 2000 rpm 에서 60초 동안 은 나노와이어를 증착한 것, 도면에서 Random AgNW로 표시)을 각각 투명전극으로 사용한 PLED도 제조하여, 이들의 성능도 평가하였다.

[0199] 실시예 2의 PLED는, ITO를 사용한 PLED에 대비하여, 최대 밝기 값이 약 30% 향상되는 것을 볼 수 있다. 또한, 실시예 2의 PLED는, 소자 효율이 14.25 cd/A로 측정되었고, 이는 현재까지 은 나노와이어 소재를 투명전극에 적용한 PLED 소자들 중에서 가장 높은 수치로 평가된다.

[0201] **실시예 3: PSC 제조**

[0202] 실시예 1 투명전극을 이용하여, PSC를 다음과 같이 제조하였다.

[0203] 실시예 1에서 제조된 투명전극(폴리엘라이신 (PLL, Poly-L-lysine)이 코팅된 유리 기판 위에 분산액 농도 0.5 중량%, 코팅 속도 1.5 mm/s 및 압력 1.57 kPa의 조건에서 적층없이 단일 방향으로 한번 인쇄한 은 나노와이어)에 대해, 산소 플라즈마를 이용하여 1분간 표면을 활성화 시켰다.

[0204] 이후, 상기 표면이 활성화된 투명전극의 표면에, PEDOT:PSS, PTB7-Th: PC71BM, 및 Al을 순차적으로 증착하였다.

[0205] 구체적으로, 상기 표면이 활성화된 투명전극의 표면에, 스핀 코팅 방법을 이용하여, PEDOT:PSS 용액을 코팅하였다.

[0206] 그 다음, PSC의 광도전층에 사용될 물질로 poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-co-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate] (PTB7-Th) : [6,6]-phenyl-C71 butyric acid methyl ester (PC71BM)을 12mg : 15mg 중량비로, 클로로벤젠 용매에 넣어 혼합된 용액을 준비하였다. 이를 상기 PEDOT:PSS층 위에 2000 rpm의 속도로 스핀 코팅하였다.

[0207] PTB7-Th: PC71BM 층 위에는, 열 증착법 (thermal evaporation)을 이용하여, 100 nm 두께의 알루미늄 (Al)층을 형성하였다.

[0209] **평가예 3: 실시예 3 PSC의 평가 (도 10)**

[0210] 실시예 3의 PSC(도면에서 Aligned AgNW로 표시)에 대해, 솔라시뮬레이터를 이용하여 기준 태양광 조건 ((AM) 1.5, 100 mW cm⁻²)에서, -0.5V - 1V 전압 조건으로 성능을 평가하였다. 아울러, 실시예 3에서 정렬된 은 나노와이어 어레이대신, ITO를 사용하거나(두께 100 nm, 면저항: ~20 ohm/sq, 도면에서 ITO로 표시), 용액 공정(구체적으로, 스핀 코팅을 이용하여 2000 rpm 에서 60초 동안 은 나노와이어를 증착한 것, 도면에서 Random AgNW로 표시)을 각각 투명전극으로 사용한 PLED도 제조하여, 이들의 성능도 평가하였다.

[0211] 실시예 3의 PSC의 경우 단락 전류(short-circuit current, Jsc) 값이 17.83 mA/cm²로, 다른 전극 (ITO, 불규칙한 은나노와이어)을 적용한 소자보다 높게 측정되었다.

[0212] 또한, 실시예 3의 PSC는 8.57%의 효율을 나타내어, ITO 전극을 이용한 태양전지의 효율 8.56%와 비슷한 수준의 결과를 보였고, 이는 현재까지 나노와이어 소재를 은 나노와이어를 이용한 태양전지 중에서 가장 높은 수치로 평가된다.

[0214] **실시예 4: flexible PLED 및 PSC의 제조**

[0215] 실시예 1의 기관 대신, 플렉서블 기관(PET) 위에 실시예 1과 동일한 과정으로 투명전극을 제조하였다. 이를 이용하여, 실시예 2 및 3과 각각 동일한 과정으로, 플렉서블 PLED 및 PSC를 각각 제조하였다.

[0217] **평가예 4: 실시예 4 flexible PLED 및 PSC의 평가 (도 11)**

[0218] 실시예 4의 플렉서블 PLED 및 PSC(각각, 도면에서 Aligned AgNW로 표시)에 대해, 각각 0V - 12V, -0.5V - 1V 전압 조건으로 성능을 평가하였다. 아울러, 실시예 4에서 정렬된 은 나노와이어 어레이 대신, ITO를 사용한(두께 100 nm, 면저항: ~20 ohm/sq, 도면에서 ITO로 표시), 플렉서블 PLED 및 PSC도 각각 제조하여, 이들의 성능도 평가하였다.

[0219] 관련 도면을 살펴보면, 실시예 4의 플렉서블 PLED 및 PSC 모두, 1000번의 기계적 굽힘 응력 하에서도, 소자 효율이 크게 저하되지 않는 결과를 확인할 수 있다. 그에 반면, ITO를 적용한 플렉서블 PLED 및 PSC의 경우, ITO 전극이 기계적 응력을 받아 부서져 소자 특성이 크게 저하되는 결과를 확인할 수 있다.

[0220] 이러한 실시예 4의 뛰어난 기계적 특성은, 플렉서블 광전자 소자로써의 응용 가능성을 의미한다.

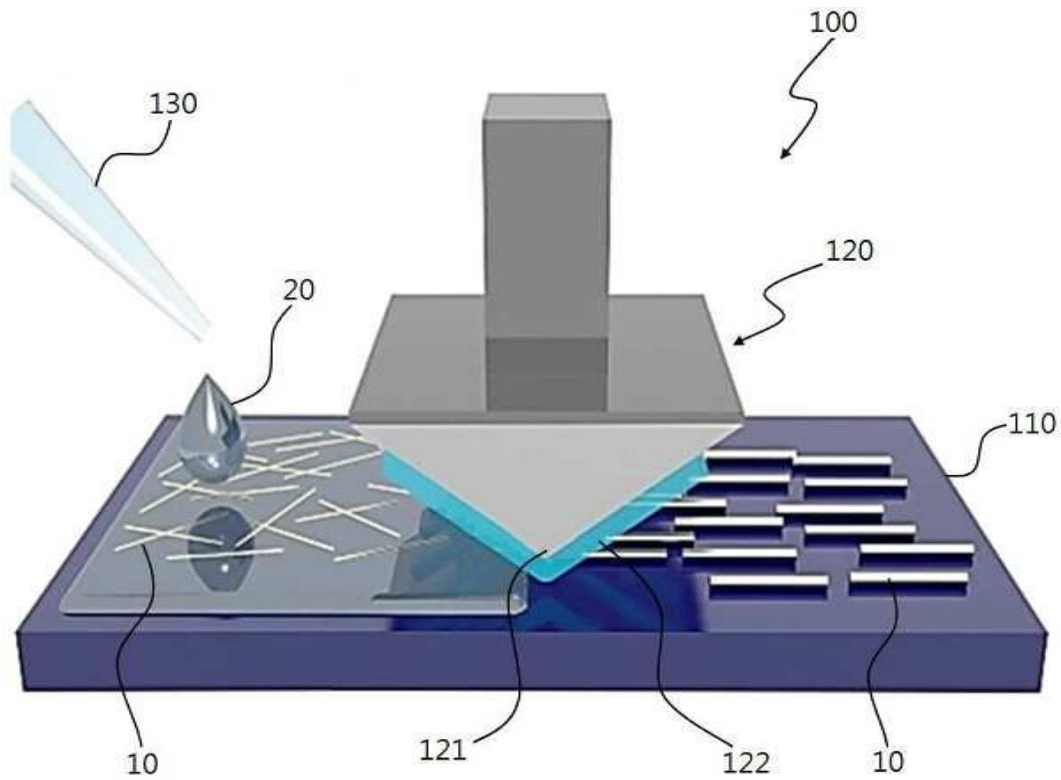
[0222] 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

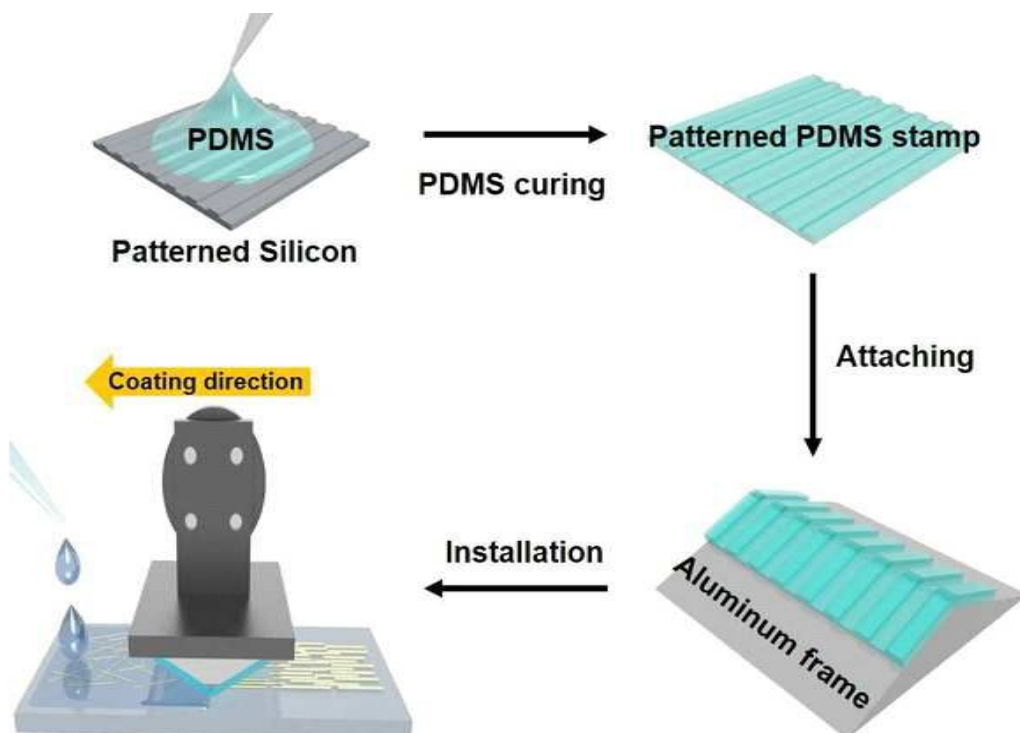
[0224] 10...은 나노와이어 20...은 나노분산액
100...투명전극 제조 장치 110...기관
120...인쇄 프레임 121...모서리부
122...스텝프 130...분산액 주입부

도면

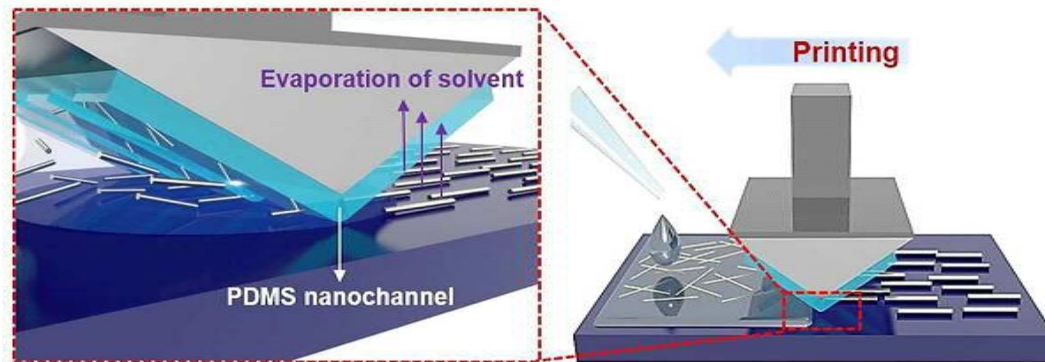
도면1



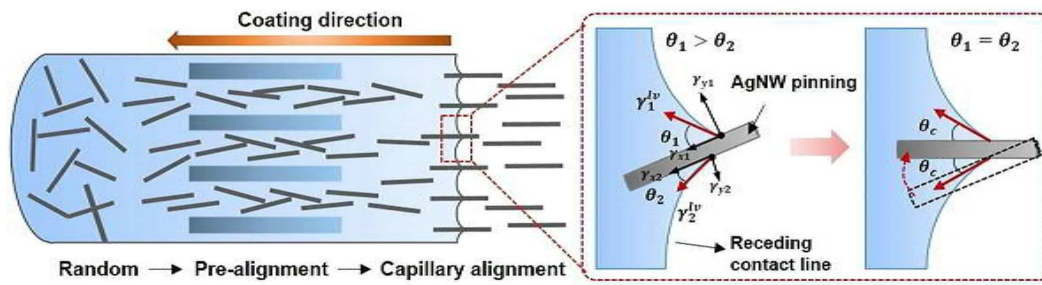
도면2



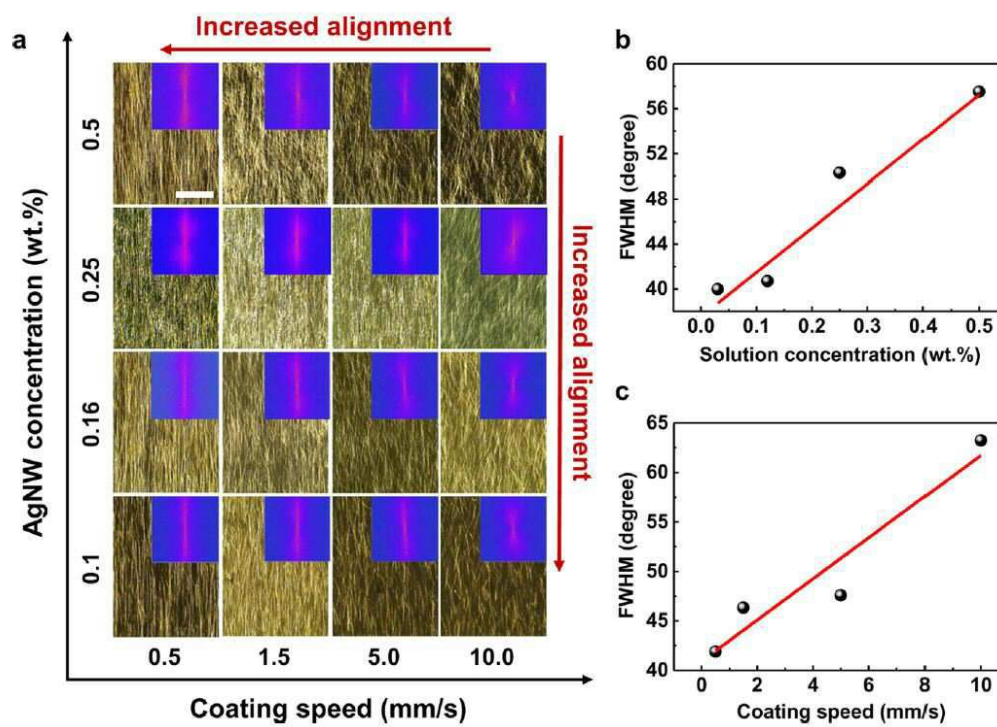
도면3



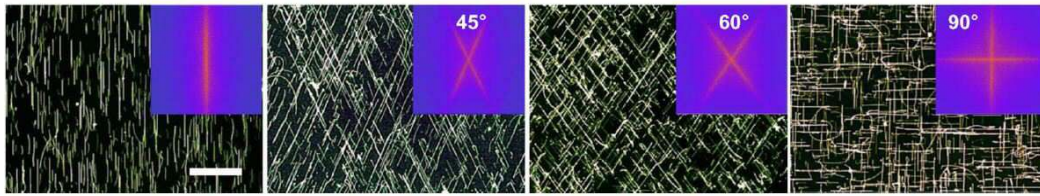
도면4



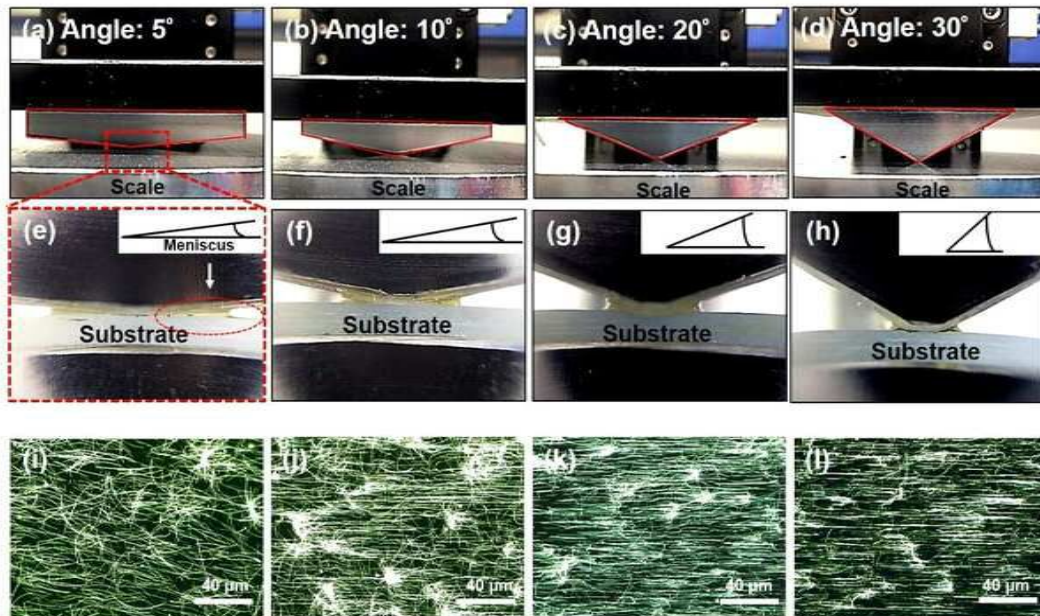
도면5



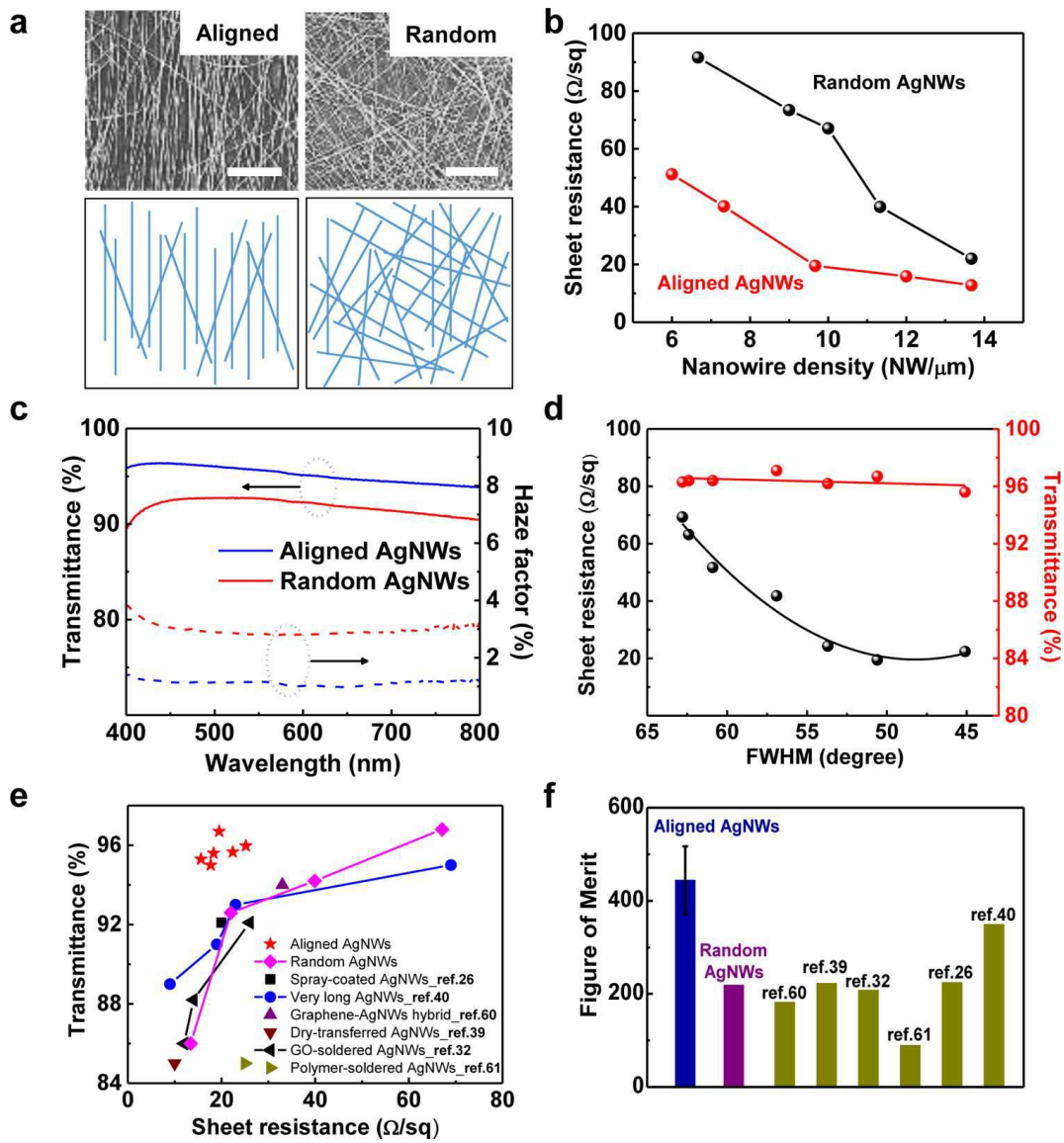
도면6



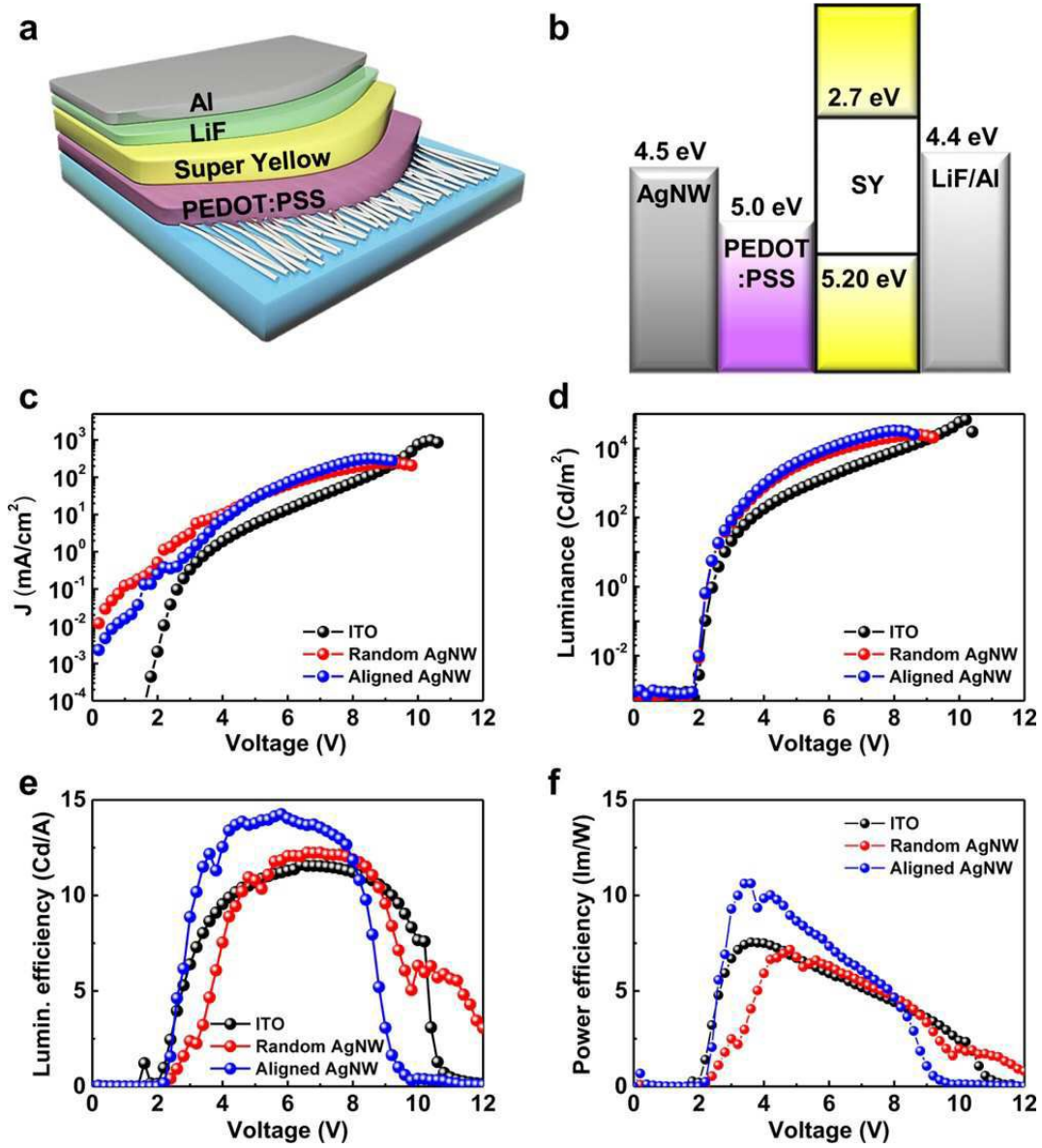
도면7



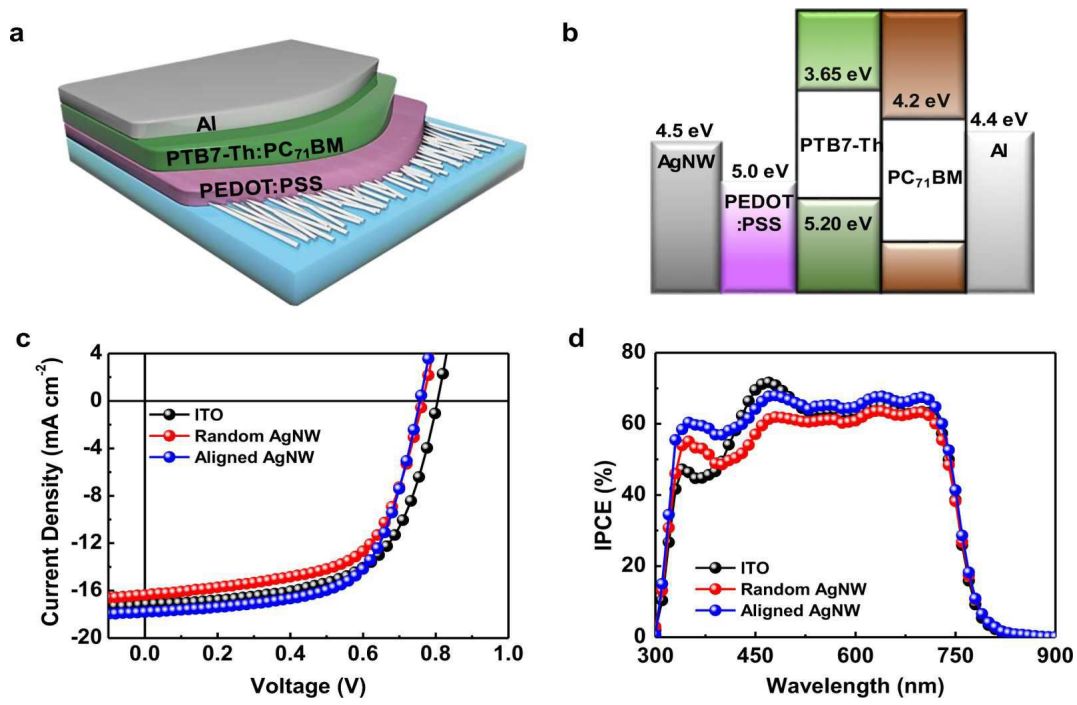
도면8



도면9



도면10



도면11

