



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월03일  
(11) 등록번호 10-1302786  
(24) 등록일자 2013년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
H01L 51/42 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0050845  
(22) 출원일자 2011년05월27일  
심사청구일자 2011년05월27일  
(65) 공개번호 10-2012-0132656  
(43) 공개일자 2012년12월07일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020070081623 A  
EP1647566 A2  
KR1020020074633 A  
US7247342 B2

(73) 특허권자  
포항공과대학교 산학협력단  
경상북도 포항시 남구 효자동 산31 포항공과대학교내  
(72) 발명자  
이태우  
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 6동 304호 (지곡동, 교수아파트)  
우성훈  
대구광역시 북구 칠곡중앙대로115길 24, 칠곡 우방타운 102동 708호 (읍내동)  
(74) 대리인  
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 18 항

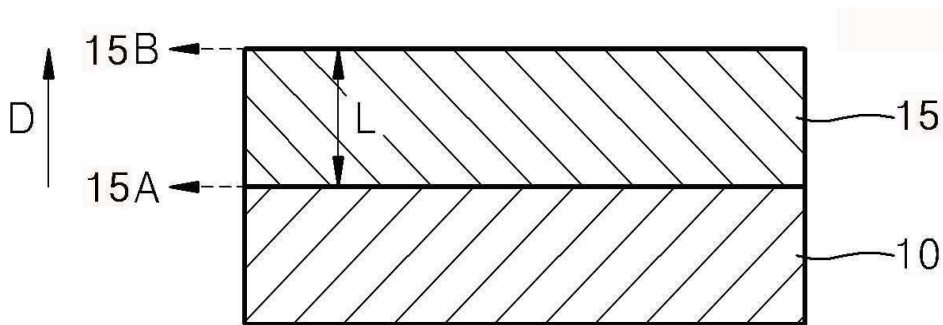
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 높은 일함수를 가지는 고분자 전극을 채용한 단순화된 유기 전자 소자

(57) 요약

높은 일함수를 갖는 고분자 전극을 구비한 구조가 단순화된 전자 소자가 제공된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100015245  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 일반\_신진연구  
 연구과제명 고효율 및 장수명을 위한 유기 태양 전지의 전하추출층 및 계면 조절 연구  
 주관기관 포항공과대학교산학협력단  
 연구기간 2010.05.01 ~ 2011.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100016002  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 일반\_기본\_개인  
 연구과제명 유기 반도체 나노 와이어 전자 소자 연구 개발  
 주관기관 포항공과대학교산학협력단  
 연구기간 2010.05.01 ~ 2011.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100028807  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 기후변화대응기초원천기술  
 연구과제명 용액공정을 통한 고효율탠덤유기태양전지구현을위한원천기술연구  
 주관기관 포항공과대학교 산학협력단  
 연구기간 2010.09.30 ~ 2011.09.29

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

0.1 S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하고; 제1면 및 상기 제1면에 대향되는 제2면을 갖고, 상기 제2면의 저-표면 에너지 물질의 농도가 상기 제1면의 저-표면 에너지 물질의 농도보다 크고; 상기 제2면의 일함수가 5.0eV 이상이고; 1 S/cm 이상의 전도도를 갖는, 고-일함수 및 고-전도도 전극(an electrode having a highwork function and conductivity)인 애노드; 상기 애노드 상에 위치하고 상기 제2면과 접촉하는 정공수송층; 상기 정공수송층 상에 위치하는 발광층 또는 광활성층; 및 상기 발광층 또는 상기 광활성층 상에 위치하는 캐소드를 포함하는 전자 소자.

**청구항 2**

0.1 S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하고; 제1면 및 상기 제1면에 대향되는 제2면을 갖고, 상기 제2면의 저-표면 에너지 물질의 농도가 상기 제1면의 저-표면 에너지 물질의 농도보다 크고; 상기 제2면의 일함수가 5.0eV 이상이고; 1 S/cm 이상의 전도도를 갖는, 고-일함수 및 고-전도도 전극(an electrode having a highwork function and conductivity)인 애노드; 상기 애노드 상에 위치하고 상기 제2면과 접촉하는 발광층 또는 광활성층; 및 상기 발광층 또는 상기 광활성층 상에 위치하는 캐소드를 포함하는 전자 소자.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 저-표면 에너지 물질의 농도가 상기 제1면에서 상기 제2면을 향하는 방향을 따라 점진적으로 증가하는, 전자 소자.

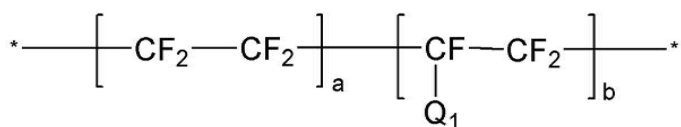
**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 저-표면 에너지 물질은, 적어도 하나의 F를 포함한 불화 물질인, 전자 소자.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 저-표면 에너지 물질은, 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 반복 단위를 갖는 불화 고분자인, 전자 소자.

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

a는 0 내지 10,000,000의 수이고;

b는 1 내지 10,000,000의 수이고;

Q<sub>1</sub>은 -[O-C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)-C(R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>)]<sub>c</sub>-[OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>d</sub>-R<sub>5</sub>, -COOH 또는 -O-R<sub>f</sub>-R<sub>6</sub>이고;

상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로, -F, -CF<sub>3</sub>, -CHF<sub>2</sub> 또는 -CH<sub>2</sub>F이고;

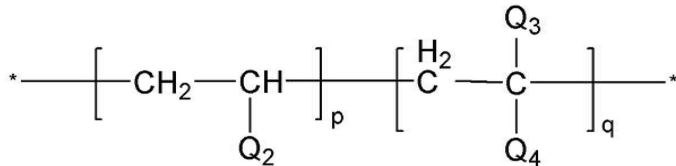
상기 c 및 d는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

상기 R<sub>f</sub>는 -(CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- (z는 1 내지 50의 정수임) 또는 -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- (z는 1 내지 50의 정수임)이고;

상기 R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>는 서로 독립적으로, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> 또는 -CO<sub>2</sub>M이고;

상기 M은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (w는 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CHO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>CHO<sup>+</sup> (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

Q<sub>2</sub>는 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기 또는 -COOH이고;

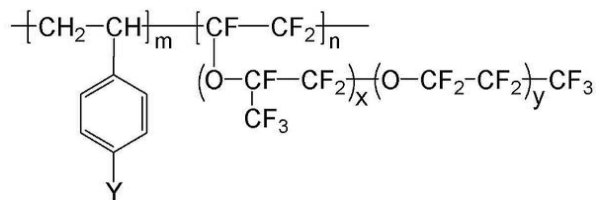
Q<sub>3</sub>는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬기이고;

Q<sub>4</sub>는 -O-(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-SO<sub>3</sub>M, -O-(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, -O-(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO<sub>2</sub>M, 또는 -CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-CF<sub>3</sub>이고,

상기 r, s 및 t는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

상기 M은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (w는 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CHO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>CHO<sup>+</sup> (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

<화학식 3>



상기 화학식 3 중,

m 및 n은 0 ≤ m < 10,000,000, 0 < n ≤ 10,000,000이고;

x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며;

Y는 -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> 또는 -CO<sub>2</sub>M이고;

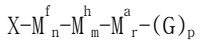
상기 M은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (w는 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CHO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>CHO<sup>+</sup> (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 저-표면 에너지 물질은, 하기 화학식 10으로 표시되는 불화 올리고머인, 전자 소자:

<화학식 10>



상기 화학식 10 중,

X는 말단기이고;

$M^f$ 는 퍼플루오로폴리에테르 알코올, 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응성-비불소화 모노머의 축합 반응으로부터 수득한 불화 모노머로부터 유래된 단위 또는 플루오르화  $C_{1-20}$ 알킬렌기를 나타내고;

$M^h$ 는 비불소화 모노머로부터 유래된 단위를 나타내고;

$M^a$ 는  $-Si(Y_4)(Y_5)(Y_6)$ 으로 표시되는 실릴기를 갖는 단위를 나타내고;

상기  $Y_4$ ,  $Y_5$  및  $Y_6$ 는 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6-C_{30}$ 아릴기 또는 가수분해성 치환기를 나타내고, 상기  $Y_4$ ,  $Y_5$  및  $Y_6$  중 적어도 하나는 상기 가수분해성 치환기이고;

G는 사슬전달제(chain transfer agent)의 잔기를 포함한 1가 유기 그룹이고;

n은 1 내지 100의 수이고;

m은 0 내지 100의 수이고;

r은 0 내지 100의 수이고;

n+m+r은 적어도 2이고;

p는 0 내지 10의 수이다.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전도성 물질은 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 셀프-도핑 전도성 고분자, 이들의 유도체 및 이들의 조합을 포함한, 전자 소자.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고-일함수 및 고-전도도 전극이 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 중에서 적어도 하나를 더 포함한, 전자 소자.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 및 금속 나노점 표면에  $-S(Z_{100})$  및  $-Si(Z_{101})(Z_{102})(Z_{103})$ 으로 표시되는 적어도 하나의 모이어티(여기서, 상기  $Z_{100}$ ,  $Z_{101}$ ,  $Z_{102}$ , 및  $Z_{103}$ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬기 또는 치환 또는 비치환된  $C_1-C_{20}$ 알콕시기임)가 결합되어 있는, 전자 소자.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고-일함수 및 고-전도도 전극이, 상기 전도성 물질, 상기 저-표면 에너지 물질 및 극성 유기 용매를 포함한 전극 형성용 조성물로부터 제조되고, 상기 극성 유기 용매는 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭사이드 중 선택된 1종 이상인, 전자 소자.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
 상기 제2면의 일함수가 5.0eV 내지 6.5eV의 범위에서 선택되는, 전자 소자.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
 유기 발광 소자 또는 유기 태양 전지인, 전자 소자.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
 상기 발광층 또는 상기 광활성층은 인듐주석산화물의 일함수보다 0.3eV 이상 큰 이온화 포텐셜을 갖는, 전자 소자.

**청구항 14**

기관 상에 위치하는 게이트 전극;  
 상기 게이트 전극 상에 위치하는 유기 반도체층; 및  
 상기 유기 반도체층의 양측 단부들에 각각 접속하는 소스 및 드레인 전극들을 포함하되,  
 상기 게이트 전극 또는 상기 소스 및 드레인 전극들은 0.1 S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하고; 제1면 및 상기 제1면에 대향되는 제2면을 갖고, 상기 제2면의 저-표면 에너지 물질의 농도가 상기 제1면의 저-표면 에너지 물질의 농도보다 크고; 상기 제2면의 일함수가 5.0eV 이상이고; 1 S/cm 이상의 전도도를 갖는, 고-일함수 및 고-전도도 전극(an electrode having a highwork function and conductivity)인 유기박막트랜지스터.

**청구항 15**

제14항에 있어서,  
 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극이 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 중에서 적어도 하나를 더 포함한, 유기박막트랜지스터.

**청구항 16**

제15항에 있어서,  
 상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 및 금속 나노점 표면에  $-S(Z_{100})$  및  $-Si(Z_{101})(Z_{102})(Z_{103})$ 으로 표시되는 적어도 하나의 모이어티(여기서, 상기  $Z_{100}$ ,  $Z_{101}$ ,  $Z_{102}$ , 및  $Z_{103}$ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬기 또는 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알콕시기임)가 결합되어 있는, 유기박막트랜지스터.

**청구항 17**

0.1 S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하고; 제1면 및 상기 제1면에 대향되는 제2면을 갖고, 상기 제2면의 저-표면 에너지 물질의 농도가 상기 제1면의 저-표면 에너지 물질의 농도보다 크고; 상기 제2면의 일함수가 5.0eV 이상이고; 1 S/cm 이상의 전도도를 갖는, 고-일함수 및 고-전도도 전극(an electrode having a highwork function and conductivity)을 구비하되,  
 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극이 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 중에서 적어도 하나를 더 포함하는, 전자 소자.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 및 금속 나노점 표면에  $-S(Z_{100})$  및  $-Si(Z_{101})(Z_{102})(Z_{103})$ 으로 표시되는 적어도 하나의 모이어티(여기서, 상기  $Z_{100}$ ,  $Z_{101}$ ,  $Z_{102}$ , 및  $Z_{103}$ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된  $C_1-C_{20}$ 알킬기 또는 치환 또는 비치환된  $C_1-C_{20}$ 알콕시기임)가 결합되어 있는, 전자 소자.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 높은 일함수를 갖는 고분자 전극을 구비하여 단순화된 구조를 가지는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 유기 발광 소자(organic light emitting device)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 일반적인 유기 발광 소자는 애노드 및 캐소드와 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 유기층을 포함할 수 있다. 상기 유기층은, 전자주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드 등을 포함할 수 있다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0004] 한편, 전 세계적으로 신?재생에너지에 대한 관심이 고조되고 있는 현 시점에서, 미래 에너지로써의 가능성과 다양한 장점을 지닌 유기 태양 전지가 주목 받고 있다. 상기 유기 태양 전지는, 실리콘을 이용한 무기 태양 전지에 비해, 박막화 및 저비용 제조가 가능하여, 향후 각종 플렉서블 소자에 다양하게 적용될 수 있다.

[0005] 유기 발광 다이오드 및 유기 태양 전지에 공통으로 이용되는 인듐주석산화물(ITO) 전극은 인듐의 자원 고갈 문제가 심각해 지고 있어 계속적으로 가격이 오르는 문제를 가지고 있고 또한 ITO는 충격을 주거나 구부리면 깨어지기 쉽기 때문에 플렉서블 소자에 적용하는 것이 사실상 불가능하다. 이를 대체하기 위한 전극 개발이 이루어지고 있으나, 현재까지 개발된 전극들의 일함수는 만족할 만한 수준에 이르지 못하였는 바, 이를 보완하고자, 원활한 전하 주입 및 이동을 위한 다층 구조층을 상기 전극 상부에 형성하였는데, 이는 전자 소자를 제조할 때 재료 및 공정비용이 더 많이 소요되는 단점을 가지고 있다. 따라서 일함수가 높은 플렉서블 전극을 사용하여 정공 수송/추출용 보조층을 사용하지 않고도 단순화된 구조에서 더 높은 성능을 가지는 유기 전자 소자를 개발하여 기존 평판 소자뿐 아니라 플렉서블 소자에도 적용하는 것이 필요하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 우수한 전도도 및 높은 일함수를 갖는 플렉서블 전극을 구비하여 구조가 단순화된 전자 소자를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 0.1 S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하고; 제1면 및 상기 제1면에 대향되는 제2면을 갖고, 상기 제2면의 저-표면 에너지 물질의 농도가 상기 제1면의 저-표면 에너지 물질의 농도보다 크고; 상기 제2면의 일함수가 5.0 eV 이상인; 전도도가 1 S/cm 이상인; 고-일함수 및 고-전도도 전극(an electrode having a high work function and conductivity)을 구비한 전자 소자가 제공된다.

[0008] 상기 고-일함수 전극 중 상기 저-표면 에너지 물질의 농도는 상기 제1면에서 상기 제2면을 향하는 방향을 따라 점진적으로 증가할 수 있다.

[0009] 상기 고-일함수 전극 중 저-표면 에너지 물질은, 적어도 하나의 F를 포함한 불화 물질일 수 있다.

[0010] 상기 고-일함수 전극 중 전도성 물질은 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 셀프-도핑 전도성 고분자, 이들의 유도체 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- [0011] 상기 고-일함수 전극은 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속나노점 중에서 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 금속 나노와이어는 Ag, Au, Cu, Pt, NiSi<sub>x</sub>(nickel silicide) 및 이들 중 2 이상의 복합체(composite, 예를 들면, 합금 또는 코어-셸(core-shell) 구조체일 수 있음) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0013] 상기 반도체 나노와이어는 Si, Ge, B 또는 N으로 도핑된 Si, B 또는 N으로 도핑된 Ge 및 이들의 복합체(예를 들면, 합금 또는 코어-셸 구조체일 수 있음) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0014] 상기 금속 나노점은 Ag, Au, Cu, Pt 및 이들 중 2 이상의 복합체(예를 들면, 합금 또는 코어-셸 구조체) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정 되는 것은 아니다.
- [0015] 상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 및 금속 나노점의 표면에는 -S(Z<sub>100</sub>) 및 -Si(Z<sub>101</sub>)(Z<sub>102</sub>)(Z<sub>103</sub>)으로 표시되는 적어도 하나의 모이어티(여기서, 상기 Z<sub>100</sub>, Z<sub>101</sub>, Z<sub>102</sub>, 및 Z<sub>103</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알콕시기임)가 결합될 수 있다.
- [0016] 상기 고-일함수 전극의 제2면의 일함수는 5.0eV 내지 6.5eV의 범위에서, 예를 들면, 5.3 eV 내지 6.2 eV의 범위에서 선택될 수 있다.
- [0017] 상기 전자 소자는, 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 메모리 소자 또는 유기 트랜지스터일 수 있으나, 이에 국한되지 않고 모든 유기 전자 소자 또는 무기 전자 소자 및 에너지 소자에 적용이 가능하다.
- [0018] 상기 전자 소자가, 종래의 인듐주석산화물(ITO) 전극의 일함수(약 4.7-4.9 eV) 보다 0.3 eV 이상 큰 이온화 포텐셜(ionization potential)(즉, 약 5.0 eV 이상)을 갖는 발광층을 포함한 유기 발광 소자일 경우, 종래의 ITO 애노드 대신, 본 발명의 고-일함수 및 고-전도도 전극을 사용할 수 있다. 이 때, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극의 제2면이 상기 발광층을 향할 수 있다. 여기서, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극의 제2면은 상기 발광층과 서로 접촉할 수 있다. 또는, 선택적으로 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극과 발광층 사이에는 정공 수송층이 더 개재될 수 있는데, 이 때, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극의 제2면과 상기 정공 수송층이 서로 접촉할 수 있다. 통상적으로 인듐주석산화물 애노드와 발광층 사이에 정공주입층, 정공수송층이 모두 포함되어 소자를 구성하게 되는데, 본 발명에서는 고-일함수 및 고-전도도 전극을 사용하기 때문에 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 생략할 수 있다. 따라서 본 발명의 고-일함수 및 고-전도도 전극을 사용함에 의해서 평판 유기 발광 디스플레이 소자뿐만 아니라 플렉서블 유기 발광 디스플레이 소자를 만들 수 있고, 소자 구조를 단순화 할 수 있다.
- [0019] 한편, 상기 전자 소자가 종래의 인듐주석산화물 전극의 일함수보다 0.3 eV 이상 큰 이온화 포텐셜(ionization potential)(즉, 5.0 eV 이상)을 갖는 광활성층을 포함한 유기 태양 전지일 경우, 종래의 ITO 애노드 대신, 본 발명의 고-일함수 및 고-전도도 전극을 사용할 수 있다. 이 때, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극의 제2면은 상기 광활성층을 향할 수 있다. 여기서, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극의 제2면과 상기 광활성층은 서로 접촉할 수 있다. 통상적으로 인듐주석산화물 애노드와 광활성층 사이에 정공추출층을 포함하여 소자를 구성하게 되는데, 본 발명에서는 고-일함수 및 고-전도도 전극을 사용하기 때문에 정공추출층을 생략할 수 있다. 따라서 본 발명의 고-일함수 및 고-전도도 전극을 사용함에 의해서 평판 유기 태양 전지 뿐 아니라 플렉서블 유기 태양 전지를 구현할 수 있을 수 있고, 소자 구조를 단순화 할 수 있게 된다.

**발명의 효과**

- [0020] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극은 각종 전자 소자, 특히 유기 발광 소자 및 유기 태양 전지의 애노드로 사용될 수 있다. 이 때, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극은 높은 일함수를 가지므로 발광층 또는 광활성층과의 일함수 조절을 위한 정공 주입층 및/또는 정공 수송층 또는 정공 추출층을 형성할 필요가 없으므로, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극을 이용하면 전자 소자를 단순화 할 수 있어, 소자 제조 비용도 절감할 수 있다. 또한 고분자 기반의 고-일함수 및 고-전도도 전극이므로, 평판 전자 소자뿐 아니라 플렉서블 전자 소자에도 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 상기 전극의 일 구현예의 단면을 개략적으로 설명한 도면이다.

- 도 2는 상기 유기 발광 소자의 일 구현예의 단면을 개략적으로 설명한 도면이다.
- 도 3은 상기 유기 발광 소자의 기관, 전극(애노드) 및 정공 수송층 사이의 일함수 관계를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 4는 유기 태양 전지의 일 구현예를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 5는 유기 트랜지스터의 일 구현예를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 6은 실시예 1에서 제작한 전극 4 중 스퍼터 시간별 분자 분포를 나타낸 XPS 스펙트럼이다.
- 도 7은 실시예 1 및 비교예 A에서 제작한 전극 1 내지 4 및 A의 광투과도를 나타낸 도면이다.
- 도 8은 실시예 1 및 비교예 A에서 제작한 전극 1 내지 4 및 A의 표면 거칠기 데이터다.
- 도 9는 실시예 1에서 제작한 전극 1 내지 4의 정공 이동도 그래프이다.
- 도 10은 실시예 1에서 제작한 전극 1 내지 4의 정공 주입 효율 그래프이다.
- 도 11은 실시예 2 및 비교예 1 내지 3에서 제작한 OLED 1 내지 4 및 A 내지 B의 휘도-효율 그래프이다.
- 도 12는 실시예 2 및 비교예 1 내지 3에서 제작한 OLED 1 내지 4 및 A 내지 B의 전압-휘도 그래프이다.
- 도 13은 실시예 2 및 비교예 1 내지 3에서 제작한 OLED 1 내지 4 및 A 내지 B의 시간-휘도 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0023] 도 1은 일 구현예에 따른 고-일함수 전극(15)의 단면을 기관(10)과 함께 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0024] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 0.1S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함한다. 상기 고-일함수 전극(15)은 제1면(15A) 및 상기 제1면(15A)에 대향되는 제2면(15B)을 갖되, 상기 제2면(15B)의 저-표면 에너지 물질의 농도는 상기 제1면(15A)의 저-표면 에너지 물질의 농도보다 크다. 상기 제2면(15B)의 일함수는 5.0eV 이상일 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 전도도는 두께 100nm의 전극(15) 기준으로 1 S/cm 이상이다.
- [0025] 본 명세서 중 "저-표면 에너지 물질"이란 낮은 표면 에너지(surface energy)를 갖는 막을 형성할 수 있는 물질로서, 구체적으로는 상기 전도성 물질보다 낮은 표면 에너지를 갖는 물질을 가리킨다. 상기 저-표면 에너지 물질과 상기 전도성 물질을 혼합한 조성물에서는 상기 저-표면 에너지 물질과 상기 전도성 물질의 표면 에너지 차이에 의하여 상분리가 일어나, 저-표면 에너지 물질이 상부 상(phase)을 이루고, 전도성 물질이 하부 상을 이루게 된다. 상기 저-표면 에너지 물질은 적어도 하나의 F를 포함한 물질로서, 상기 전도성 물질의 소수성보다 큰 소수성을 가질 수 있다. 또한, 상기 저-표면 에너지 물질은 상기 전도성 물질의 일함수보다 큰 일함수를 제공할 수 있는 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 저-표면 에너지 물질은, 상기 저-표면 에너지 물질로 이루어진 100nm 두께의 박막이 30mN/m 이하의 표면 에너지를 갖고,  $10^{-1}$  내지  $10^{-15}$  S/cm의 전도도를 갖도록 하는 물질일 수 있다. 또한 상기 저-표면 에너지 물질을 포함하는 전도성 고분자 조성물을 이용하여 제조된 100 nm 두께의 박막이 30 mN/m 이하의 표면 에너지를 갖고,  $10^{-1}$  내지  $10^{-7}$  S/cm의 전도도를 갖도록 하는 물질일 수 있다.
- [0026] 따라서, 상기 전도성 물질과 상기 저-표면 에너지 물질을 포함한 전극 형성용 조성물을 포함한 막을 기관(10) 상에 형성하면, 상기 저-표면 에너지 물질의 낮은 표면 에너지 때문에 전도성 물질과 상기 저-표면 에너지 물질은 균일하게(homogeneous) 혼합되지 못한다. 대신, 상기 저-표면 에너지 물질의 농도는 상기 제1면(15A)에서 상기 제2면(15B)을 향하는 방향을 따라 점진적으로 증가하는 경사를 가지고, 상대적으로 상기 전도성 물질의 농도는 상기 제2면(15B)에서 상기 제1면(15A)을 향하는 방향을 따라 점진적으로 증가하는 경사를 갖도록, 전도성 물질과 저-표면 에너지 물질이 분포할 수 있다. 이후, 기관(10) 상에 형성된 상기 전도성 물질과 상기 저-표면 에너지 물질을 포함한 전극 형성용 조성물을 포함한 막을 베이킹함으로써 성막 공정을 완성하면, 저-표면 에너지 물질의 농도가 제1면(15A)에서 제2면(15B)을 향하는 방향을 따라 점진적으로 증가하는 고-일함수 전극(15)을 형성할 수 있다.
- [0027] 이러한 고-일함수 전극(15)은 단 한번의 용액 성막 공정(solution film-forming process)을 통하여 전도성 물질과 저-표면 에너지 물질의 자가-배열(self-organization)에 의하여 형성되는 것이므로, 전도성 물질층과 저-

표면 에너지 물질층이 구분되지 않는 단일층(single layer)의 형태를 갖는다.

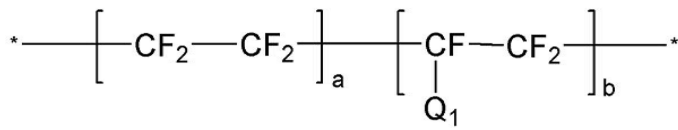
[0028] 상기 고-일함수 전극(15)의 제1면(15A)의 일함수는 상기 전도성 물질의 일함수와 동일하거나 클 수 있고, 상기 고-일함수 전극(15)의 제2면(15B)의 일함수는 상기 저-표면 에너지 물질의 일함수와 동일하거나 작을 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 상기 저-표면 에너지 물질은 극성 용매에 대하여, 90% 이상의 용해도, 예를 들면, 95% 이상의 용해도를 갖는 물질일 수 있다. 상기 극성 용매의 예로는, 물, 알코올(메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올 등), 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 상기 저-표면 에너지 물질은 적어도 하나의 F를 포함한 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 저-표면 에너지 물질은 적어도 하나의 F를 포함한 불화 고분자 또는 불화 올리고머일 수 있다.

[0031] 일 구현예에 따르면, 상기 저-표면 에너지 물질은 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 반복 단위를 갖는 불화 고분자일 수 있다:

[0032] <화학식 1>



[0033]

[0034] 상기 화학식 1 중,

[0035] a는 0 내지 10,000,000의 수이고;

[0036] b는 1 내지 10,000,000의 수이고;

[0037] Q<sub>1</sub>은  $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)_c - [\text{OCF}_2\text{CF}_2]_d - \text{R}_5$ ,  $-\text{COOH}$  또는  $-\text{O}-\text{R}_f - \text{R}_6$ 이고;

[0038] 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로,  $-\text{F}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CHF}_2$  또는  $-\text{CH}_2\text{F}$ 이고;

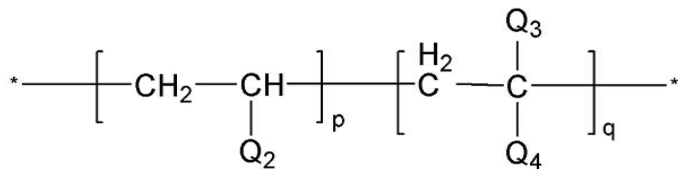
[0039] 상기 c 및 d는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

[0040] 상기 R<sub>f</sub>는  $-(\text{CF}_2)_z-$ (z는 1 내지 50의 정수임) 또는  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z - \text{CF}_2\text{CF}_2-$ (z는 1 내지 50의 정수임)이고;

[0041] 상기 R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>는 서로 독립적으로,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$  또는  $-\text{CO}_2\text{M}$ 이고;

[0042] 상기 M은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{NH}_3^+$  (w는 0 내지 50의 정수),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{CHO}^+$  (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[0043] <화학식 2>



[0044]

[0045] 상기 화학식 2 중,

[0046] Q<sub>2</sub>는 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기 또는  $-\text{COOH}$ 이고;

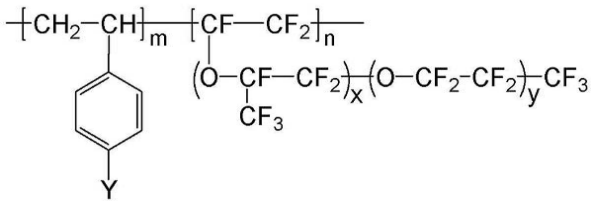
[0047] Q<sub>3</sub>는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬기이고;

[0048] Q<sub>4</sub>는  $-\text{O}-\text{CF}_2)_r - \text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{O}-\text{CF}_2)_r - \text{PO}_3\text{M}_2$ ,  $-\text{O}-\text{CF}_2)_r - \text{CO}_2\text{M}$ , 또는  $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_s - (\text{CF}_2)_t - \text{CF}_3$ 이고,

[0049] 상기 r, s 및 t는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

[0050] 상기 M은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{NH}_3^+$  (w는 0 내지 50의 정수),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{CHO}^+$  (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[0051] <화학식 3>



[0052]

[0053] 상기 화학식 3 중,

[0054] m 및 n은  $0 \leq m < 10,000,000$ ,  $0 < n \leq 10,000,000$ 이고;

[0055] x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며;

[0056] Y는  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$  또는  $-\text{CO}_2\text{M}$ 이고;

[0057] 상기 M은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{NH}_3^+$  (w는 0 내지 50의 정수),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{CHO}^+$  (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

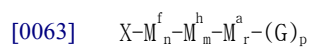
[0058] 예를 들어, 상기 저-표면 에너지 물질은 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함한 불화 고분자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 예를 들어, 상기 저-표면 에너지 물질은 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함한 불화 고분자로서, a는 100 내지 10000의 수이고, b는 50 내지 1000의 수이고,  $\text{Q}_1$ 은  $-\text{[O-C(R}_1\text{)(R}_2\text{)-C(R}_3\text{)(R}_4\text{)]}_c\text{-[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}_d\text{-R}_5$ 인 불화 고분자일 수 있다.

[0060] 예를 들어, 상기 저-표면 에너지 물질은 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함한 불화 고분자로서, a는 100 내지 10000의 수이고, b는 50 내지 1000의 수고,  $\text{Q}_1$ 은  $-\text{[O-C(R}_1\text{)(R}_2\text{)-C(R}_3\text{)(R}_4\text{)]}_c\text{-[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}_d\text{-R}_5$ 인 불화 고분자이되, 상기 c는 1 내지 3의 수이고,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 는 -F이고,  $\text{R}_4$ 는  $-\text{CF}_3$ 이고, d는 1 내지 3의 수이고,  $\text{R}_5$ 는  $-\text{SO}_3\text{M}$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 한편, 상기 저-표면 에너지 물질은 하기 화학식 10으로 표시되는 불화 실란계 물질일 수 있다:

[0062] <화학식 10>



[0064] 상기 화학식 10 중,

[0065] X는 말단기이고;

[0066]  $\text{M}_n^f$ 는 퍼플루오로폴리에테르 알코올, 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응성-비불소화 모노머의 축합 반응으로부터 수득한 불화 모노머로부터 유래된 단위 또는 플루오르화  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬렌기를 나타내고;

[0067]  $\text{M}_m^h$ 는 비불소화 모노머로부터 유래된 단위를 나타내고;

[0068]  $\text{M}_r^a$ 는  $-\text{Si(Y}_4\text{)(Y}_5\text{)(Y}_6\text{)}$ 으로 표시되는 실릴기를 갖는 단위를 나타내고;

[0069] 상기  $\text{Y}_4$ ,  $\text{Y}_5$  및  $\text{Y}_6$ 는 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 아릴기 또는 가수분해성 치환기를 나타내고, 상기  $\text{Y}_4$ ,  $\text{Y}_5$  및  $\text{Y}_6$  중 적어도 하나는 상기 가수분해성 치환기이고;

[0070] G는 사슬전달제(chain transfer agent)의 잔기를 포함한 1가 유기 그룹이고;

[0071] n은 1 내지 100의 수이고;

[0072] m은 0 내지 100의 수이고;

[0073] r은 0 내지 100의 수이고;

[0074] n+m+r은 적어도 2이고;

[0075] p는 0 내지 10의 수이다.

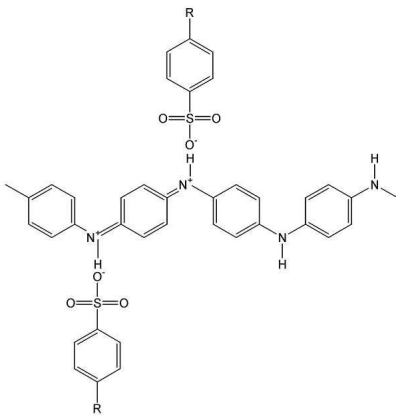
[0076] 예를 들어, 상기 X는 할로젠 원자일 수 있고, 상기 M<sup>f</sup>는 플루오르화 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬렌기일 수 있고, M<sup>h</sup>는 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알킬렌기일 수 있고, 상기 Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub> 및 Y<sub>6</sub>는 서로 독립적으로, 할로젠 원자(Br, Cl, F 등)일 수 있고, p는 0일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 10으로 표시되는 불화 실란계 물질은 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 상기 화학식 10으로 표시되는 불화 실란계 물질에 대한 상세한 설명은 미국특허 제7728098에 기술되어 있으며, 이는 참조되어 본 명세서에 통합된다.

[0078] 상기 전도성 물질은 0.1 S/cm 이상, 예를 들면, 1S/cm 이상의 고전도성을 갖는 전도성 고분자일 수 있다.

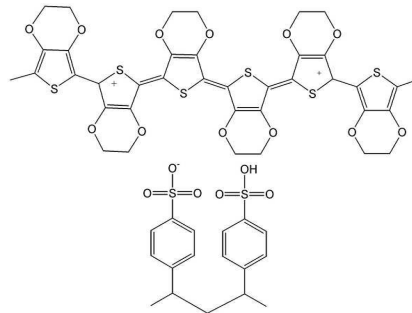
[0079] 예를 들어, 상기 전도성 물질은, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 셀프-도핑 전도성 고분자, 이들의 유도체 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 유도체는 각종 술폰산 등을 더 포함할 수 있음을 의미할 수 있다.

[0080] 예를 들어, 상기 전도성 물질은 Pani:DBSA(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술폰산, 하기 화학식 참조), PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술폰네이트), 하기 화학식 참조), Pani:CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캠퍼술폰산) 또는 PANI:PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술폰네이트)) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0081]

Pani:DBSA

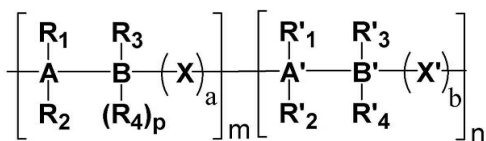


PEDOT:PSS

[0083] 상기 R은 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기일 수 있다.

[0084] 상기 셀프-도핑 전도성 고분자는 중합도 10 내지 10,000,000을 가질 수 있고, 하기 화학식 13으로 표시되는 반복단위를 가질 수 있다:

[0085] <화학식 13>



[0086]

- [0087] 상기 화학식 13에서,  $0 < m < 10,000,000$ ,  $0 < n < 10,000,000$ ,  $0 \leq a \leq 20$ ,  $0 \leq b \leq 20$ 이고;
- [0088]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  및  $R'_4$  중 적어도 하나는 이온기를 포함하고 있으며, A, B, A', B'는, 각각 독립적으로, C, Si, Ge, Sn, 또는 Pb에서 선택되고;
- [0089]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  및  $R'_4$ 는, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 니트로기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{30}$  알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{30}$  알콕시기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$  아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_2$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_2$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_2$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{30}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{30}$ 의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{30}$  알킬에스테르기, 및 치환 또는  $C_6$ - $C_{30}$ 의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 화학식 중의 탄소에, 선택적으로 수소 또는 할로젠 원소가 결합하고;
- [0090]  $R_4$ 는 공액계 전도성 고분자 사슬로 이루어지고;
- [0091] X 및 X'는, 각각 독립적으로 단순 결합, O, S, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{30}$  알킬렌기, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{30}$  헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$  아릴렌기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴알킬렌기, 치환 또는 비치환된  $C_2$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된  $C_2$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴알킬렌기, 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{20}$ 의 사이클로알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{30}$ 의 헤테로사이클로알킬렌기 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 화학식 중의 탄소에, 선택적으로 수소 또는 할로젠 원소가 결합할 수 있다.
- [0092] 예를 들어, 상기 이온기가  $PO_3^{2-}$ ,  $SO_3^-$ ,  $COO^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3COO^-$ 으로 이루어진 군에서 선택된 음이온기 및  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  중에서 선택된 금속 이온,  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3(-CH_2)_nO^+$  ( $n$ 은 1 내지 50의 자연수) 중에서 선택된 유기 이온으로 이루어진 군에서 선택되고 상기 음이온기와 짝을 이루는 양이온기를 포함할 수 있다.
- [0093] 예를 들어, 상기 화학식 13의 셀프-도핑 전도성 고분자에서  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  및  $R'_4$  중에서 각각 적어도 하나 이상은 불소이거나 불소로 치환된 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 본 명세서 중 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 직쇄형 또는 분지형으로서 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기 ( $-NH_2$ ,  $-NH(R)$ ,  $-N(R')(R'')$ ,  $R'$ 과  $R''$ 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 또는 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기,  $C_1$ - $C_{20}$ 의 알킬기,  $C_1$ - $C_{20}$ 의 할로젠화된 알킬기,  $C_1$ - $C_{20}$ 의 알케닐기,  $C_1$ - $C_{20}$ 의 알키닐기,  $C_1$ - $C_{20}$ 의 헤테로알킬기,  $C_6$ - $C_{20}$ 의 아릴기,  $C_6$ - $C_{20}$ 의 아릴알킬기,  $C_6$ - $C_{20}$ 의 헤테로아릴기, 또는  $C_6$ - $C_{20}$ 의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0095] 본 명세서 중 헤테로알킬기는, 상기 알킬기의 주쇄 중의 탄소원자 중 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소원자가 산소원자, 황원자, 질소원자, 인원자 등과 같은 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다.
- [0096] 본 명세서 중 아릴기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0097] 본 명세서 중 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0098] 본 명세서 중 알콕시기는 라디칼 -O-알킬을 말하고, 이때 알킬은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상

기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0099] 본 발명에서 사용되는 치환기인 헤테로알콕시기는 1개 이상의 헤테로 원자 예를 들어 산소, 황 또는 질소가 알킬 사슬 내에 존재할 수 있다는 것을 제외하면 본질적으로 상기 알콕시의 의미를 가지며, 예를 들면  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  및  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  등이다.

[0100] 본 명세서 중 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0101] 본 명세서 중 헤테로아릴알킬기는 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0102] 본 명세서 중 아릴옥시기는 라디칼 -O-아릴을 말하고, 이때 아릴은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로서 페녹시, 나프톡시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시, 플루오레닐옥시, 인데닐옥시 등이 있고, 아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0103] 본 명세서 중 헤테로아릴옥시기는 라디칼 -O-헤테로아릴을 말하며, 이때 헤테로아릴은 위에서 정의된 바와 같다.

[0104] 본 명세서 중 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0105] 본 명세서 중 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0106] 본 명세서 중 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0107] 본 명세서 중 알킬에스테르기는 알킬기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 이때 알킬기는 상기 정의한 바와 같다.

[0108] 본 명세서 중 헤테로알킬에스테르기는 헤테로알킬기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 상기 헤테로알킬기는 상기 정의한 바와 같다.

[0109] 본 명세서 중 아릴에스테르기는 아릴기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 이때 아릴기는 상기 정의한 바와 같다.

[0110] 본 명세서 중 헤테로아릴에스테르기는 헤테로아릴기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 이때 헤테로아릴기는 상기에서 정의한 바와 같다.

[0111] 본 발명에서 사용되는 아미노기는  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}(\text{R})$  또는  $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ 을 의미하며, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[0112] 본 명세서 중 할로젠은 불소, 염소, 브롬, 요오드, 또는 아스타틴이며, 이들 중에서 불소가 특히 바람직하다.

[0113] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 상술한 바와 같은 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질 외에, 금속 나노와이어를 더 포함할 수 있다. 상기 금속 나노와이어는 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 전도성 및 광학 성능을 보다 향상시키고, 기계적 강도를 강화시키는 역할을 할 수 있다. 상기 금속 나노와이어는 예를 들면, Ag, Au, Cu, Pt NiSi<sub>x</sub> (Nickel Silicide) 및 이들 중 2 이상의 복합체(composite, 예를 들면, 합금 또는 코어-셸(core-shell) 구조체 등) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0114] 상기 고-일함수 전극(15)은 상술한 바와 같은 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질 외에, 반도체 나노와이어를 선택적으로 더 포함할 수 있다. 반도체 나노와이어는 상기 금속 나노와이어는 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 전도성 및 광학 성능을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 반도체 나노와이어는 Si, Ge, B 또는 N으로 도핑된 Si, B 또는 N으로 도핑된 Ge 및 이들 중 2 이상의 복합체(예를 들면, 합금 또는 코어-셸 구조체 등) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0115] 상기 금속 나노와이어 및 반도체 나노와이어의 직경은 5 nm 내지 100 nm 이하일 수 있으며, 길이는 500 nm 내지 100  $\mu$ m일 수 있는데, 이는 상기 금속 나노와이어 및 반도체 나노와이어의 제조 방법에 따라, 다양하게 선택될 수 있다.
- [0116] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 상술한 바와 같은 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질 외에, 금속 나노점(nanodot)을 더 포함할 수 있다. 상기 금속 나노점은 Ag, Au, Cu, Pt 및 이들 중 2 이상의 복합체(예를 들면, 합금 또는 코어-셸 구조체 등) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 표면에는 -S( $Z_{100}$ ) 및 -Si( $Z_{101}$ )( $Z_{102}$ )( $Z_{103}$ )으로 표시되는 적어도 하나의 모이어티(여기서, 상기  $Z_{100}$ ,  $Z_{101}$ ,  $Z_{102}$ , 및  $Z_{103}$ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬기 또는 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알콕시기임)가 결합되어 있을 수 있다. 상기 -S( $Z_{100}$ ) 및 -Si( $Z_{101}$ )( $Z_{102}$ )( $Z_{103}$ )으로 표시되는 적어도 하나의 모이어티는 자기-조립(self-assembled) 모이어티로서, 상기 모이어티를 통하여 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점들끼리의 결합 또는 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점과 기관(10)과의 결합력 등이 강화될 수 있는 바, 이로써, 전기적 특성 및 기계적 강도가 보다 향상된 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)을 제조할 수 있다.
- [0118] 상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및/또는 금속 나노점은 고-일함수 및 고-전도도 전극(15) 전체에 균일하게 분포되어 있거나, 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 특정 영역에 불균일하게 분포될 수 있다.
- [0119] 예를 들어, 공지된 방법을 이용하여 금속 나노와이어를 먼저 기관(10) 상에 형성한 후, 금속 나노와이어가 형성된 기관(10) 상에 상술한 바와 같은 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질을 포함한 전극 형성용 조성물을 제공하고 베이킹하면, 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 제1면(15A)에만 금속 나노와이어를 형성할 수 있다.
- [0120] 상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점은 고-일함수 전극(15)에 포함된 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질 중 적어도 하나와 복합화, 즉, 물리적 및/또는 화학적으로 결합되어 복합체를 형성할 수 있다.
- [0121] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15) 중 저-표면 에너지 물질의 총 농도는 상기 전도성 물질 100중량부 당 10 중량부 내지 500중량부, 예를 들면, 20중량부 내지 400중량부일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 저-표면 에너지 물질의 함량이 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 높은 전도성을 가지면서 제2면(15B)의 높은 일함수를 동시에 가질 수 있다.
- [0122] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)을 투명 전극으로 활용할 경우, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 두께(L)는 20nm 내지 500nm, 예를 들면, 50nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 우수한 일함수 특성, 투과도 및 플렉서블 특성을 제공할 수 있다. 한편, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)을 반사 전극 및/또는 배선 등으로 활용할 경우, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 두께(L)는 20nm 내지 100 $\mu$ m, 예를 들면, 500nm 내지 5 $\mu$ m일 수 있다. 상기 고-일함수 전극(15)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 높은 일함수 및 전도도 특성을 제공할 수 있다.
- [0123] 상술한 바와 같은 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은, 기관(10) 상에 상기 전도성 물질, 저-표면 에너지 물질 및 용매를 포함한 전극 형성용 조성물을 제공한 후, 이를 열처리함으로써, 형성할 수 있다.
- [0124] 먼저, 기관(10)으로서, 통상적인 반도체 공정에서 사용되는 기관이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기관은 유리, 사파이어, 실리콘, 실리콘 산화물, 금속 호일(metal foil, 예를 들면, 구리 호일 및 알루미늄 호일), 및 steel 기관 (예를 들면, 스테인레스 스틸(stainless steel) 등), 금속 산화물, 고분자 기관(polymer substrate) 및 이들 중 2 이상의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속 산화물의 예로는, 알루미늄 산화물, 폴리브덴 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물 및 인듐주석 산화물 등을 들 수 있고, 상기 고분자 기관의 예로는, 캡톤 호일, 폴리에테르술폰(PES, polyethersulfone), 폴리아크릴레이트(PAR, polyacrylate), 폴리에테르 이미드(PEI, polyetherimide), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, polyethyleneterephthalate), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide: PPS), 폴리알릴레이트(polyallylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(PC), 셀룰로오스 트리 아세테이트(TAC), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate: CAP) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0125] 예를 들어, 상기 기관(10)은 상술한 바와 같은 고분자 기관일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0126] 이어서, 상기 기관(10) 상에 상술한 바와 같은 전도성 물질, 저-표면 에너지 물질 및 용매를 포함한 전극 형성용 조성물을 제공한다.
- [0127] 상기 전극 형성용 조성물 중 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질에 대한 설명은 상술한 바를 참조한다.
- [0128] 상기 전극 형성용 조성물 중 용매는 상기 전도성 물질 및 저-표면 에너지 물질과 혼화성이 있으면서, 가열 등에 의하여 제거가 용이한 용매일 수 있다. 상기 용매는 극성 용매일 수 있는데, 예를 들면, 물, 알코올(메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올 등), 극성 유기 용매(예를 들면, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO) 등) 또는 이들 중 2 이상의 조합일 수 있다.
- [0129] 상기 용매는 서로 다른 2 이상의 물질의 혼합물일 수 있다. 또는, 상기 용매는 상기 극성 유기 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 극성 유기 용매이거나, 물과 알코올의 혼합물이거나, 물과 극성 유기 용매의 혼합물이거나, 알코올과 극성 유기 용매의 혼합물이거나 또는 물, 알코올 및 극성 유기 용매의 혼합물일 수 있는 등, 다양한 변형이 가능하다.
- [0130] 상기 극성 유기 용매의 예로는, 상술한 바와 같이, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, DMF, DMSO 및 이들 중 2 이상의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 상기 극성 유기 용매는, 상기 전극 형성용 조성물에 포함된 전도성 고분자의 응집(aggregation) 및 결정화(crystallization)를 향상시킬 수 있어, 상기 전극 형성용 조성물 및 상기 조성물로부터 제조되는 전극의 전도도를 조절 또는 향상시킬 수 있다.
- [0132] 상기 용매가 극성 유기 용매를 포함할 경우, 상기 극성 유기 용매의 함량은 상기 전극 형성용 조성물 100중량% 당 1중량% 내지 30중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0133] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 예를 들면, 전도성 물질층 및 저-표면 에너지 물질층을 개별적으로 형성하는 것이 아니라, 상술한 바와 같은 전도성 물질, 저-표면 에너지 물질 및 용매를 포함한 전극 형성용 조성물을 상기 기관(10) 상에 제공한 후, 이를 열처리하는 1회의 성막 공정에 의하여 형성될 수 있는 바(전도성 물질과 저-표면 에너지 물질의 표면 에너지 차이로 인하여, 각 물질이 자가-배열되어 각각의 농도 구배를 형성하기 때문임), 제작 공정이 간단하다. 따라서, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 대면적 전자 소자 제작에 유용하게 응용될 수 있다.
- [0134] 상술한 바와 같은 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 각종 전자 소자에 포함될 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 종래의 ITO는 달리, 플렉서블 특성을 가지므로, 상기 전자 소자에 포함될 기관으로서 플렉서블 기관을 채용한다면, 용이하게 플렉서블 전자 소자를 구현할 수 있다. 따라서, 상기 전자 소자는 플렉서블 특성을 가질 수 있다. 상기 플렉서블 기관으로는 상술한 바와 같은 고분자 기관을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0135] 상기 전자 소자는 공지된 다양한 구조 및 기능을 수행할 수 있는 소자일 수 있는데, 예를 들면, 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 메모리 소자 또는 유기 트랜지스터일 수 있다.
- [0136] 상술한 바와 같은 전자 소자는, 디스플레이 장치, 조명 램프, 반도체 칩 등과 같은 다양한 전자 장치에 포함될 수 있다.
- [0137] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극을 구비한 유기 발광 소자의 일 구현예의 개략적인 구조는 도 2를 참조한다. 도 2의 유기 발광 소자(100)은 기관(110), 고-일함수 및 고-전도도 전극(120), 정공 수송층(130), 발광층(140), 전자 수송층(150), 전자 주입층(160) 및 제2전극(170)을 포함한다. 상기 유기 발광 소자(100)의 고-일함수 및 고-전도도 전극(120) 및 제2전극(170) 간에 전압을 인가하면, 제1전극(120)으로부터 주입된 정공은 정공 수송층(130)을 경유하여 발광층(140)으로 이동하고, 제2전극(170)으로부터 주입된 전자는 전자 수송층(150) 및 전자 주입층(160)을 경유하여 발광층(140)으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층(140)에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(120) 하부에 기관이 위치할 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)은 애노드의 역할을 하고, 상기 제2전극(170)은 캐소드의 역할을 할 수 있다.
- [0138] 상기 기관(110)은 전술한 바와 같은 기관일 수 있다. 예를 들어, 상기 기관(110)은 플렉서블 기관일 수

있는데, 이의 예로는 상술한 바와 같은 고분자 기관을 들 수 있다.

[0139] 상기 고-일함수 전극(120)에 대한 상세한 설명은 상기 고-일함수 전극(15)에 대한 설명을 참조한다.

[0140] 상기 유기 발광 소자(100)는 정공 주입층을 포함하지 않을 수 있다.

[0141] PEDOT:PSS 및 PANI:PSS와 같은 전도성 고분자 조성물로부터 형성된 종래의 정공 주입층의 박막 전도도는 약  $10^{-6}$  S/cm 내지  $10^{-2}$  S/cm이다. 예를 들어서, CLEVIOUS™ P VP AI4083 (Heraeus사, 구 H.C. Starck 사)의 PEDOT:PSS는  $10^{-3}$  S/cm의 전도도를 갖고, CLEVIOUS™ P VP CH8000 (Heraeus사, 구 H.C. Starck 사)의 PEDOT:PSS는  $10^{-6}$  S/cm의 전도도를 갖는다. 그러나, 전도성 고분자가 전극 재료로 사용되기 위해서는 최소한 0.1 S/cm 이상의 전도도를 가져야 하므로, 종래의 정공 주입층에 사용된 PEDOT:PSS 등을 전극 재료로 사용하는 것은 곤란하다. 또한, 본 발명의 0.1 S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 물질은 정공 주입층 재료로 사용되기 곤란한데, 상기 전도성 물질을 정공 주입층 재료로 사용할 경우, 유기 발광 소자의 픽셀 사이의 크로스토크(crosstalk)가 발생할 수 있기 때문이다. 따라서, 종래의 정공 주입층 형성용 전도성 고분자는 전도도가  $10^{-2}$  S/cm이하이고 기존의 ITO보다 높은 일함수를 가져서 정공 주입을 용이하게 하는 물질들 중에서 선택되어 왔다.

[0142] 도 3은 고-일함수 및 고-전도도 전극(120) 및 정공 수송층(130) 간의 일함수 관계를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0143] 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)의 일함수는 도 3으로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)의 제1면(120A)에서 제2면(120B)을 향하는 방향에 따라 점진적으로 증가하는 경사를 갖는 변수일 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(120) 중 제1면(120A)의 일함수는  $Y_1$  eV이고, 제2면(120B)의 일함수는  $Y_2$  eV인데,  $Y_1 < Y_2$ 이다. 이로써, 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)과 정공 수송층(130) 사이에 정공 주입층이 없어도, 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)으로부터 정공 수송층(130)으로의 정공 이동 효율이 증가할 수 있다. 즉, 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)은 기존의 애노드 및 정공 주입층의 역할을 겸한다고도 해석될 수 있다. 따라서, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)을 포함한 유기 발광 소자(100)는 정공 주입층을 형성하지 않아도, 우수한 효율, 휘도, 수명 특성을 가질 수 있다. 따라서, 상기 유기 발광 소자(100)의 제조 비용이 절감될 수 있다.

[0144] 정공 수송층(130)의 일함수는 Z eV일 수 있는데, 상기 Z는 5.4 내지 5.6의 실수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0145] 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)의 제1면(120A)의 일함수값인  $Y_1$ 은 상기 전도성 물질의 일함수와 동일하거나 클 수 있다. 예를 들면, 상기  $Y_1$ 은 4.6 내지 5.2, 예를 들면, 4.7 내지 4.9의 범위일 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)의 제2면(120B)의 일함수값인  $Y_2$ 는 상기 저-표면 에너지 물질의 일함수와 동일하거나 작을 수 있다. 예를 들면, 상기  $Y_2$ 는 5.0 내지 6.5, 예를 들면, 5.3 내지 6.2의 범위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0146] 유기 발광 소자(100)는 정공 주입층을 포함하지 않으므로, 고-일함수 및 고-전도도 전극(120)의 제2면(120B)은 정공 수송층(130)과 접촉할 수 있다.

[0147] 상기 정공 수송층(130)은, 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법에 따라 형성될 수 있다. 이 때, 진공 증착법을 선택할 경우, 증착 조건은 목적 화합물, 목적으로 하는 층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 예를 들면, 100 내지 500℃의 증착 온도 범위,  $10^{-10}$  내지  $10^{-3}$  torr의 진공도 범위, 0.01 내지 100Å/sec의 증착 속도 범위 내에서 선택될 수 있다. 한편, 스핀코팅법을 선택할 경우, 코팅 조건은 목적 화합물, 목적하는 하는 층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도 범위, 80℃ 내지 200℃의 열처리 온도(코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도) 범위 내에서 선택될 수 있다.

[0148] 정공 수송층(130) 재료는 정공 주입보다는 정공을 보다 잘 수송할 수 있는 재료들 중에서 선택될 수 있다. 상기 정공 수송층(130)은 공지된 정공 수송 재료를 이용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, NPB(N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine)), N-페닐카바졸,

N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 등의 방향족 축합환을 갖는 아민 유도체, TCTA(4,4',4"-트리스(N-카바졸일)트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine)) 등과 같은 트리페닐아민계 물질과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다. 이 중, 예를 들면, TCTA의 경우, 정공 수송 역할 외에도, 발광층(140)으로부터 엑시톤이 확산되는 것을 방지하는 역할도 수행할 수 있다.

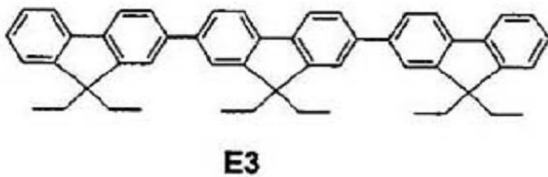
[0149] 상기 정공 수송층(130)의 두께는 5nm 내지 100nm, 예를 들면, 10nm 내지 60nm일 수 있다. 상기 정공 수송층(130)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동 전압의 상승없이 우수한 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0150] 상기 발광층(140)은, 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법에 따라 형성될 수 있다. 이 때, 증착 조건 및 코팅 조건은 목적 화합물, 목적으로 하는 층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 상술한 바와 같은 정공 수송층(130) 형성을 위한 조건과 유사한 범위 내에서 선택된다.

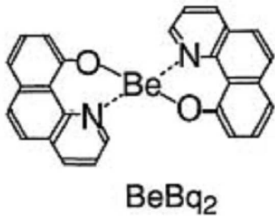
[0151] 상기 발광층(140)은 통상의(예를 들면, 추가적인 표면 처리 등이 수행되지 않은) 인듐주석산화물의 일함수보다 0.3eV 이상 큰 이온화 포텐셜을 갖는다. 여기서, 상기 인듐주석산화물의 일함수 및 상기 발광층(140)의 이온화 포텐셜은 동일한 기기를 이용하여 동일한 조건 하에서 측정된 것이다.

[0152] 상기 발광층(140)은, 단일 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 호스트 및 도펀트를 포함할 수도 있다.

[0153] 상기 호스트의 예로는 Alq<sub>3</sub>, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), TCTA, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일) 안트라센), E3(하기 화학식 참조), BeBq<sub>2</sub>(하기 화학식 참조) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 필요에 따라, 상기 정공 수송층(130) 재료의 일예인 NPB도 호스트로서 사용될 수 있다.

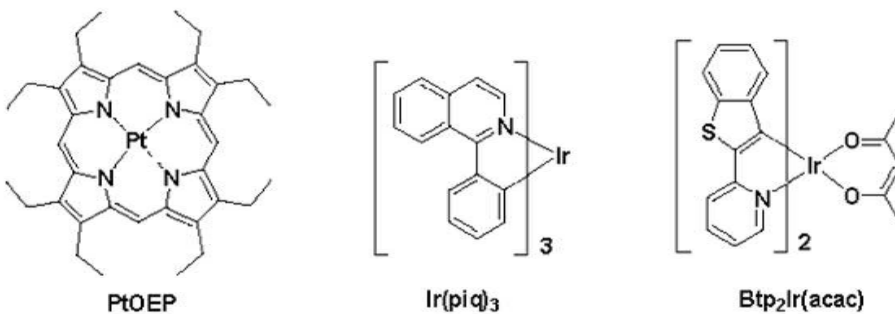


[0154]



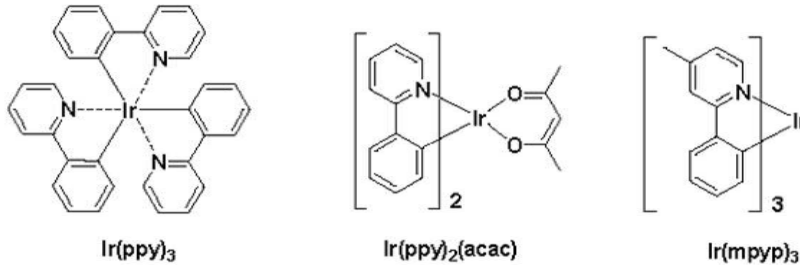
[0155]

[0156] 한편, 공지된 적색 도펀트로서 루브렌(5,6,11,12-테트라페닐나프타센), PtOEP, Ir(piq)<sub>3</sub>, Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

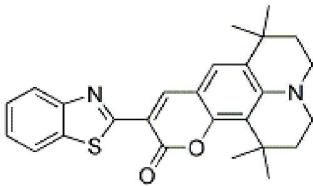


[0157]

[0158] 또한, 공지된 녹색 도펀트로서,  $\text{Ir(ppy)}_3$  (ppy = 페닐피리딘),  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$ ,  $\text{Ir(mpyp)}_3$ , C545T(10-(2-벤조티아졸일)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라히드로-1H,5H,11H-[1]벤조피라노[6,7,8-ij]퀴놀리진-11-온, 하기 화학식 참조) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



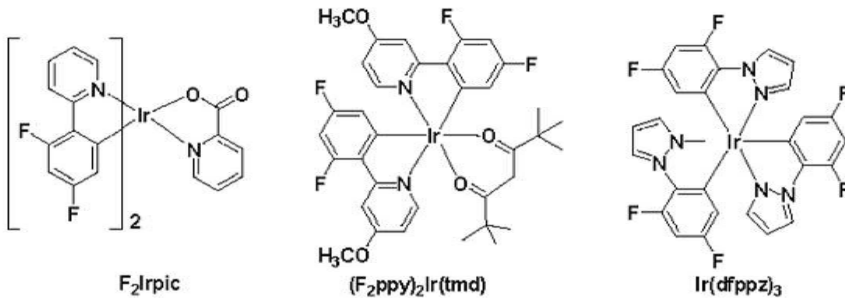
[0159]



[0160]

[0161] C545T

[0162] 한편, 공지된 청색 도펀트로서,  $\text{F}_2\text{Irpic}$ ,  $(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir(tmd)}$ ,  $\text{Ir(dfppz)}_3$ , ter-플루오렌(fluorene), 4,4'-비스[4-(디-p-톨일아미노)스티릴] 비페닐 (DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-tert-부틸 페릴렌 (TBP) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0163]

[0164] 상기 발광층의 두께는 10nm 내지 100nm, 예를 들면, 10nm 내지 60nm일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 구동 전압 상승없이 우수한 발광 특성을 얻을 수 있다.

[0165] 정공 저지층(도 2에는 미도시되어 있음)은 발광층(140)(예를 들면, 발광층(140)이 인광 화합물을 포함할 경우)의 삼중항 여기자 또는 정공이 캐소드 등으로 확산되는 현상을 방지하는 역할을 하는 것으로서, 발광층(140) 상부에 추가로 형성될 수 있으며, 진공증착법, 스프인코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법에 따라 형성될 수 있다. 이 때, 증착 조건 및 코팅 조건은 목적 화합물, 목적으로 하는 층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 상술한 바와 같은 정공 수송층(130) 형성을 위한 조건과 유사한 범위 내에서 선택된다.

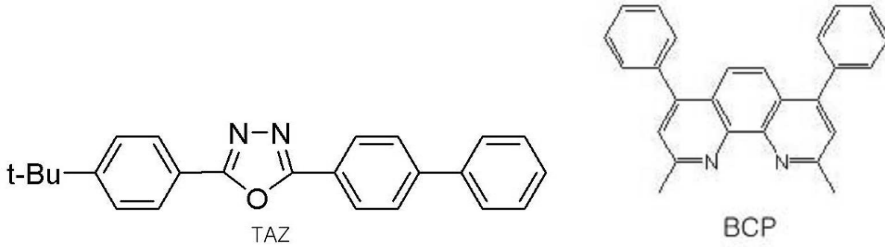
[0166] 상기 정공 저지 재료는 공지된 정공 저지 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0167] 상기 정공 저지층의 두께는 약 5nm 내지 100nm, 예를 들면, 10nm 내지 30nm일 수 있다. 상기 정공 저지층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 구동 전압 상승없이 우수한 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.

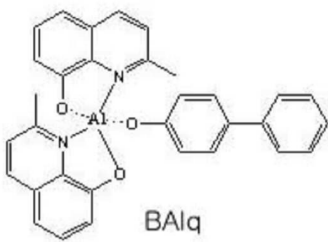
[0168] 상기 전자 수송층(150)은 진공증착법, 스프인코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법에 따라 발광층(140) 또는 정공 저지층 상부에 형성될 수 있다. 이 때, 증착 조건 및 코팅 조건은 목적 화합물, 목적으로 하는 층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 상술한 바와 같은 정공 수송층 형

성을 위한 조건과 유사한 범위 내에서 선택된다.

- [0169] 상기 전자 수송층(150) 물질로는 공지된 전자 수송 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄( $AlQ_3$ ), TAZ, Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)), BCP, BeBq<sub>2</sub>, BA1q 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다:



[0170]



[0171]

- [0172] 상기 전자 수송층(150)의 두께는 약 10nm 내지 100nm, 예를 들면, 20nm 내지 50nm일 수 있다. 상기 전자 수송층(150)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동 전압 상승없이 우수한 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

- [0173] 상기 전자 수송층(150) 상부에는, 전자 주입층(160)이 형성될 수 있다. 상기 전자 주입층 형성 재료로는 공지의 전자 주입 재료인 LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO, BaF<sub>2</sub>, Liq(리튬 퀴놀레이트)등이 사용될 수 있으며, 상기 전자 주입층(160)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층(120)의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

- [0174] 상기 전자 주입층(160)의 두께는 약 0.1nm 내지 10nm, 예를 들면, 0.5nm 내지 5nm일 수 있다. 상기 전자 주입층(160)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

- [0175] 상기 제2전극(170)은 캐소드(전자 주입 전극)일 수 있으며, 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 조합을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO 등을 사용할 수도 있다.

- [0176] 상기 유기 발광 소자(100)는 상술한 바와 같은 고-일함수 전극(120)을 애노드로서 포함하는 바, 정공 주입층을 형성하지 않고도, 매우 높은 정공 주입 효율을 가질 수 있고, 나아가, 정공 수송층(130)을 경유하여 전자가 고-일함수 전극(120)으로 유입되는 것을 차단할 수 있는 바, 상기 유기 발광 소자(100)은 우수한 전기적 특성을 가질 수 있으며, 기관(110)으로서 플렉서블 기관을 채용한다면, 상기 유기 발광 소자(100)은 플렉서블 특성도 가질 수 있다.

- [0177] 도 2의 유기 발광 소자(100)은 고-일함수 전극(120)과 발광층(140) 사이에 정공 수송층(130)이 개재된 구조를 가지나, 정공 수송층(130) 형성없이 고-일함수 전극(120)의 제2면(120B)과 발광층(140)이 서로 접촉할 수 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다.

- [0178] 도 4는 상술한 바와 같은 고-일함수 전극을 포함한 유기 태양 전지의 일 구현예를 개략적으로 도시한 것이다.

- [0179] 도 4의 유기 태양 전지(200)는 기관(210), 고-일함수 전극(220), 광활성층(230), 전자 수송층(240) 및 제2전극

(250)을 포함할 수 있다. 유기 태양 전지(200)에 조사된 광은 광활성층(230)에서 정공과 전자로 분리되어 전자는 전자 수용층(240)을 거쳐 제2전극(250)으로 이동하고 정공은 고-일함수 전극(220)으로 이동할 수 있다.

- [0180] 상기 기관(210)은 상기 기관(110)에 대한 설명을 참조한다. 한편, 상기 고-일함수 전극(220)에 대한 상세한 설명은 상술한 고-일함수 전극(15)에 대한 설명을 참조한다.
- [0181] 상기 광활성층(230)은 조사된 광으로부터 정공과 전자를 분리시킬 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광활성층(230)은 p-형 유기 반도체 재료와 n-형 유기 반도체 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광활성층(230)은 폴리(3-헥실티오펜) 및 페닐-C61-부티릭 액시드 메틸 에스테르(PCMB)를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0182] 상기 광활성층(230)은 통상의(예를 들면, 추가적인 표면 처리 등이 수행되지 않은) 인듐주석산화물의 일함수보다 0.3eV 이상 큰 이온화 포텐셜을 갖는다. 여기서, 상기 인듐주석산화물의 일함수 및 상기 광활성층(230)의 이온화 포텐셜은 동일한 기기를 이용하여 동일한 조건 하에서 측정된 것이다.
- [0183] 상기 전자 수용층(240)은 전자를 수용할 수 있는 재료로 이루어질 수 있는데, 예를 들면, 상술한 바와 같은 유기 발광 소자(100)의 전자 주입층(160) 재료를 이용할 수 있다.
- [0184] 상기 제2전극(250)은 캐소드(전자 주입 전극)일 수 있으며, 상대적으로 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 조합을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다.
- [0185] 상기 유기 태양 전지(200)은 상술한 바와 같은 고-일함수 전극(220)을 채용하므로, 고-일함수 전극(220)과 광활성층(230) 사이에 기존의 정공 추출층을 형성하지 않고도, 광활성층(230)에서 생성된 정공이 용이하게 고-일함수 전극(220)으로 이동할 수 있다. 따라서, 우수한 전기적 특성을 제공할 수 있다. 상기 정공 추출층은 통상적으로 유기 발광 소자의 전공주입층에서 사용되는 PEDOT:PSS 및 PANI:PSS와 같은 전도성 고분자를 포함할 수 있으며, 정공 추출층으로 사용되는 PEDOT:PSS 박막 및 PANI:PSS 박막의 전도도는  $10^{-2}$  S/cm 내지  $10^{-6}$  S/cm일 수 있다.
- [0186] 상기 유기 발광 소자 및 유기 태양 전지는 도 2 및 4를 참조하여 설명되었으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 유기 발광 소자 및/또는 유기 태양 전지의 캐소드로도 이용될 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)이 유기 발광 소자 및/또는 유기 태양 전지의 캐소드일 경우, 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 제2면이 유기 발광 소자의 발광층 및/또는 유기 태양 전지의 광활성층을 향하도록 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)이 배치될 수 있다. 예를 들어, 도 2의 유기 발광 소자(100) 중 캐소드(170)가 본 발명을 따르는 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)일 경우, 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)의 제2면(15B) (즉, 저-표면 에너지 물질의 농도가 상대적으로 높은 면)이 상기 캐소드(170) 하부의 전자 주입층(160)을 향하도록 배치될 수 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다. 이 때, 캐소드(170)로 사용될 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 베이스 필름 상에 먼저 형성된 후, 예를 들면, Laser Induced Thermal Imaging (LITI) 혹은 Transfer Printing 공정 등을 이용하여, 전자 주입층(160) 상부로 전사될 수 있다.
- [0187] 또한, 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)이 캐소드로 사용될 경우 제2면이 광활성층의 반대방향으로 향하여도 가능하다.
- [0188] 또한 고-일함수 및 고-전도도 전극(15)은 역구조 (Inverted) OLED 혹은 OPV에서 사용될 수 있다. 상기 역구조 OLED 또는 OPV에서 고-일함수 및 고-전도도 전극(15) 하부에는 정공 주입층(OLED의 경우) 또는 정공 추출층(OPV의 경우)이 배치되고, 기관 상의 애노드 상부에는 전자 주입층 또는 전자추출층이 배치될 수 있다.
- [0189] 도 5는 상기 고-일함수 전극을 포함한 유기 박막 트랜지스터의 일 구현예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0190] 도 5의 유기 박막 트랜지스터(300)는 기관(311), 게이트 전극(312), 절연층(313), 유기 반도체층(315) 및 소스 및 드레인 전극(314a, 314b)을 포함한다. 상기 게이트 전극(312) 및 소스 및 드레인 전극(314a, 314b) 중 하나 이상은 상술한 바와 같은 고-일함수 전극(15)일 수 있다.
- [0191] 상기 기관(311)에 대한 설명은 상기 기관(110)에 대한 설명을 참조한다.
- [0192] 상기 기관(311) 상에는 소정 패턴의 게이트 전극(312)이 형성되어 있다. 상기 게이트 전극(312)은 상술한 바와 같은 고-일함수 전극(15)일 수 있다. 또는, 예를 들면, Au, Ag, Cu, Ni, Pt, Pd, Al, Mo, 또는 Al:Nd, Mo:W 합금 등과 같은 금속 또는 금속의 합금으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또는, 상기 게이트

트 전극(312)은 전극으로 이루어질 수 있다.

[0193] 상기 게이트 전극(312)의 상부로는 상기 게이트 전극(312)을 덮도록 절연층(313)이 구비되어 있다. 상기 절연층(313)은 금속 산화물 또는 금속 질화물과 같은 무기물로 이루어 지거나, 플렉서블 유기 고분자와 같은 유기물로 이루어질 수 있는 등, 다양한 물질로 구비가능하다.

[0194] 절연층(313)의 상부에는 유기 반도체층(315)이 형성되어 있다. 상기 유기 반도체층(315)은, 펜타센(pentacene), 테트라센(tetracene), 안트라센(anthracene), 나프탈렌(naphthalene), 알파-6-티오펜, 알파-4-티오펜, 페릴렌(perylene) 및 그 유도체, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, 코로넨(coronene) 및 그 유도체, 페릴렌테트라카르복실릭디이미드(perylene tetracarboxylic diimide) 및 그 유도체, 페릴렌테트라카르복실릭디안하이드라이드(perylene tetracarboxylic dianhydride) 및 그 유도체, 폴리티오펜 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌비닐렌 및 그 유도체, 폴리파라페닐렌 및 그 유도체, 폴리플로렌 및 그 유도체, 폴리티오펜비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜-헥테로고리방향족 공중합체 및 그 유도체, 나프탈렌의 올리고아센 및 이들의 유도체, 알파-5-티오펜의 올리고티오펜 및 이들의 유도체, 금속을 함유하거나 함유하지 않은 프탈로시아닌 및 이들의 유도체, 파이로멜리틱 디안하이드라이드 및 그 유도체, 파이로멜리틱 디이미드 및 이들의 유도체 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0195] 상기 유기 반도체층(315) 상에는, 소스 및 드레인 전극(314a, 314b)이 각각 형성되어 있다. 상기 소스 및 드레인 전극(314a, 314b)은 도 5에서 볼 수 있듯이, 일정부분 게이트 전극(312)과 중첩되도록 구비될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소스 및 드레인 전극(314a, 314b)은, 상술한 바와 같은 고-일함수 전극(15)일 수 있다. 또는, 상기 소스 및 드레인 전극(314a, 314b)은 유기 반도체층을 이루는 물질과의 일함수를 고려하여 5.0eV 이상의 귀금속(noble metal), 예를 들면, Au, Pd, Pt, Ni, Rh, Ru, Ir, Os 및 이들 중 2 이상의 조합을 사용할 수 있다.

[0196] 이상, 상기 전자 소자를 도 2 내지 5를 참조하여 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

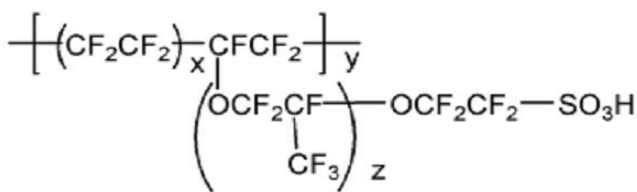
[0197] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

[0198] [실시예]

[0199] **실시예 1: 고-일함수 및 고-전도도 전극 제작 (I)**

[0200] 고전도성 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(PEDOT:PSS) 용액 (H.C. Starck 사의 PH500 / PEDOT 1중량부 당 PSS의 함량은 2.5중량부임 / 0.3 S/cm의 전도도를 가짐), 하기 고분자 100의 용액(물과 알코올의 혼합물(물:알코올=4.5:5.5(v/v))에 고분자 100이 5중량%로 분산되어 있음, Aldrich Co.사 제품) 및 5중량%의 디메틸설폭시드(DMSO)를 포함한 전극 형성용 조성물(100중량%)을 준비하였다. 여기서, 상기 PEDOT:PSS 용액과 상기 고분자 100의 용액의 혼합비는, PEDOT 1중량부당 고분자 100의 함량(고형분 기준)이 1.0중량부가 되도록 조절하였다. 상기 전극 형성용 조성물을 사용하여 100 nm 박막을 형성하였을 때 상기 박막의 전도도는 125 S/cm이었다.

[0201] <고분자 100>



[0202]

[0203] (상기 고분자 100 중, x = 1300, y = 200, z = 1임)

[0204] 상기 전극 형성용 조성물을 폴리에틸렌프탈레이트(PET) 기판 상에 스핀 코팅한 후, 30분간 150℃에서 열처리하여 100nm 두께의 전극 1을 형성하였다.

[0205] 이어서, 상기 PEDOT:PSS 용액과 고분자 100의 용액의 혼합비를, PEDOT 1중량부당 상기 고분자 100의 함량이 2.3중량부, 4.9중량부 및 11.2중량부가 되도록 조절한 후 전극을 형성하였다는 점을 제외하고는, 상기 전극 1의 제

조 방법과 동일한 방법을 이용하여 PET 기판 상에 전극 2, 3 및 4(상기 전극 1 내지 4 중 상기 PET 기판과 접촉하는 표면이 제1면이고, 상기 제1면에 대향되는 표면이 제2면임)를 각각 제작하였다.

[0206] 상기 전극 1, 2, 3 및 4의 전도도는 4-point probe로 측정된 결과, 각각 125, 75, 61 및 50 S/cm의 전도도를 가짐을 확인하였다.

[0207] **비교예 A**

[0208] 상기 고분자 100의 용액없이, 상기 PEDOT:PSS 용액 및 5중량%의 DMSO를 포함한 조성물로 전극을 형성하였다는 점을 제외하고는, 상기 전극 1의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 전극 A를 제조하였다.

[0209] **평가예 1: 전극 평가 (I)**

[0210] <전극 깊이별 분자 분포 평가>

[0211] 상기 전극 1 내지 4 및 A의 표면(즉, 제2면) 분자 분포를 알아보기 위하여, 전극 1 내지 4 및 A에 대하여 X선 광전자 스펙트로스코피(XPS, 제조사는 VG Scientific이고, 모델명은 ESCALAB 220iXL임)를 평가를 수행하여, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 특히, 전극 4의 스퍼터 시간별(즉, 전극 4 깊이별) XPS 스펙트럼은 도 6에 나타내었다. 각 전극에 대한 XPS 스펙트럼 중 PEDOT(164.5eV) 피크, PSS 및 PSSH(168.4 및 168.9eV) 피크(S2p) 및 고분자 100에 대한 피크(CF<sub>2</sub>, F1s)를 분석하여, 각 모이어티의 농도를 평가하였다.

[0212] 도 6에 따르면, 전극 4의 제2면(스퍼터 타임=0초)에서 전극 4의 제1면을 향하는 방향을 따라, 고분자 100의 농도를 나타내는 CF<sub>2</sub> 모이어티의 농도는 실질적으로 감소하고, PEDOT의 농도는 실질적으로 증가함을 알 수 있다. 따라서, 전극 4 중 PEDOT:PSS 및 고분자 100의 농도는 전극 4의 깊이에 따라 변화하는 구배를 가짐을 확인할 수 있다.

[0213] 표 1에는 전극 1 내지 4의 제2면 중 PSS 피크(S2p) 및 불소 피크(F1s) 면적으로부터 계산된 제2면의 불소/PSS 비가 정리되어 있는데, 하기 표 1에 따르면, 전극 형성시 고분자 100의 사용량이 증가할수록 전극 표면(즉, 제2면)의 고분자 100의 비율이 증가함을 확인할 수 있다:

**표 1**

	PEDOT/PSS/고분자 100 (중량비)	PSS 피크 면적	불소 피크 면적	불소/PSS 비
전극 4	1 / 2.5 / 11.2	220.0718	3571.604	8.764
전극 3	1 / 2.5 / 4.9	508.1833	7793.913	8.282
전극 2	1 / 2.5 / 2.3	412.4424	4589.502	6.001
전극 1	1 / 2.5 / 1.0	696.8955	7118.15	5.516
전극 A	1 / 2.5 / 0	311.484	0	-

[0215] <일함수 및 전도성 평가>

[0216] 상기 전극 1 내지 4 및 A에 대하여, 공기 중 측정 자외선 광전자 스펙트로스코피(ultraviolet photoelectron spectroscopy in air, 제조사는 Niken Keiki이고, 모델명은 AC2 임)를 이용하여 일함수를 평가하여, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

**표 2**

	PEDOT/PSS/고분자 100 (중량비)	일함수(eV)
전극 A	1 / 2.5 / 0	4.73
전극 1	1 / 2.5 / 1.0	5.07
전극 2	1 / 2.5 / 2.3	5.23
전극 3	1 / 2.5 / 4.9	5.64
전극 4	1 / 2.5 / 11.2	5.80

- [0218] 상기 일함수는 PET 기판 상에 형성된 전극 1 내지 4 및 A에 대하여 평가된 것이므로, 표 2의 일함수는 전극 1 내지 4의 제2면의 일함수로 해석될 수 있다.
- [0219] <광투과도 평가>
- [0220] 전극 1 내지 4 및 전극 A의 광투과도를 (UV-spectrometer, SCINCO (S-3100))를 이용하여 평가하여, 그 결과로도 7에 나타내었다. 비교를 위하여, 100 nm 두께의 ITO에 대한 광투과도도 함께 나타내었다. 도 7에 따르면, 전극 1 내지 4는 우수한 광 투과도, 예를 들면 우수한 가시광선 투과도, 특히, 청색 가시광에 대하여 우수한 투과도를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0221] <표면 특성 평가>
- [0222] 전극 1 내지 4 및 A의 표면(즉, 제2면)에 대한 표면 거칠기(surface roughness)를 Atomic Force Microscopy을 이용하여 평가하여, 그 결과로도 8에 나타내었다.
- [0223] 도 8에 따르면, 전극 1 내지 4는 전극 A의 표면 거칠기보다 낮은 표면 거칠기를 갖는 바, 고분자 100을 첨가함으로써, 전극 표면이 평탄화될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0224] <정공 이동도 및 정공 주입 효율 평가>
- [0225] 전극 1 내지 4의 정공 이동도 및 정공 주입 효율을 평가하여, 그 결과를 각각 도 9 및 10에 나타내었다. 정공 이동도 및 정공 주입 효율 평가시 DI SCLC(dark injection space-charge-limited-current) 전이 측정법을 이용하였는데, 전극(전극 1, 2, 3 및 4) / NPB층(약 2.6 $\mu$ m) / Al의 구조를 갖는 정공-only 소자를 제작한 후, DI SCLC 전이 평가를 수행하였다. 상기 DI SCLC(dark injection space-charge-limited-current) 전이 평가시, 펄스 생성기(HP 214B) 및 디지털 오실로스코프(Agilent Infiniium 54832B)를 이용하였다. 도 9 및 10으로부터 상기 전극 1 내지 4는 우수한 정공 이동도 및 정공 주입 효율을 가짐을 확인할 수 있다.

[0226] **실시예 2: OLED의 제작**

[0227] 상기 실시예 1에 따라, PET 기판 상에 애노드로서 전극 1을 형성한 후, 상기 전극 1의 제2면 상에 20nm 두께의 NPB 정공 수송층, 30nm 두께의 Beq<sub>2</sub>:C545T(C545T는 1.5중량%임) 발광층, 20nm 두께의 Beq<sub>2</sub> 전자 수송층, 1nm 두께의 Liq 전자 수송층 및 130nm 두께의 Al 캐소드를 차례로 형성(이상, 진공 증착법을 이용함)하여 OLED 1을 제작하였다. 이와 동일한 방법을 이용하여, 전극 1 대신, 전극 2 내지 4를 각각 채용한 OLED 2 내지 4를 제작하였다.

[0228] **비교예 1**

[0229] 전극 1 대신 상기 비교예 A의 전극 A를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 OLED A를 제작하였다.

[0230] **비교예 2**

[0231] 전극 1이 형성된 PET 기판 대신, 코닝사(Corning)의 15 $\Omega$ /cm<sup>2</sup> (1200Å) ITO 유리 기판을 마련(즉, 실시예 2와 비교하면, PET 기판 대신 유리 기판을 이용하고, 전극 1 대신 ITO 전극을 이용함)하였다. 상기 ITO 전극 상부에 PEDOT:PSS 수용액(CLEVIOS<sup>TM</sup> P VP AI4083 / PEDOT 1중량부 당 PSS는 6중량부임)을 스핀 코팅한 후, 30 $^{\circ}$ C에서 150분 동안 베이킹하여 50nm 두께의 PEDOT:PSS 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 상부에 20nm 두께의 NPB 정공 수송층, 30nm 두께의 Beq<sub>2</sub>:C545T(C545T는 1.5중량%임) 발광층, 20nm 두께의 Beq<sub>2</sub> 전자 수송층, 1nm 두께의 Liq 전자 수송층 및 130nm 두께의 Al 캐소드를 차례로 형성(이상, 진공 증착법을 이용함)하여 OLED B를 제작하였다.

[0232] **비교예 3**

[0233] PEDOT:PSS 정공 주입층 대신, ITO 상에 2TNATA를 증착하여 50nm 두께의 2TNATA 정공 주입층을 형성하였다는 점을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법을 이용하여 OLED C를 제작하였다.

[0234] OLED 1 내지 4 및 A 내지 C의 구성 및 유연성(flexibility)를 요약하면 하기 표 3과 같다:

**표 3**

	기판	애노드	정공 주입층	유연성
OLED 1	PET	전극 1 (100nm) (PEDOT/PSS/고분자 100 = 1/2.5/1.0)	-	0
OLED 2	PET	전극 2 (100nm) (PEDOT/PSS/고분자 100 = 1/2.5/2.3)	-	0
OLED 3	PET	전극 3 (100nm) (PEDOT/PSS/고분자 100 = 1/2.5/4.9)	-	0
OLED 4	PET	전극 4 (100nm) (PEDOT/PSS/고분자 100 = 1/2.5/11.2)	-	0
OLED A	PET	전극 A (100nm) (PEDOT:PSS)	-	0
OLED B	유리	ITO 전극(120nm)	PEDOT:PSS 50 nm	X
OLED C	유리	ITO 전극(120nm)	2TNATA 50 nm	X

[0236] 0: 매우 높음

[0237] △: 보통

[0238] X: 낮음(스트레스 인가시 깨짐(brittle))

[0239] **평가예 2: OLED 평가**

[0240] OLED 1 내지 4 및 A 내지 C에 대하여, Keithley 236 source 측정 기기 및 Minolta CS 2000 스펙트로라디오메트를 이용하여 효율, 휘도, 및 수명을 평가하여, 그 결과를 각각 도 11 내지 13에 나타내었다.

[0241] 도 11 내지 13으로부터, OLED 1 내지 4는 OLED A 내지 C에 비하여 우수한 효율, 휘도 및 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0242] **실시예 3: 고-일함수 및 고-전도도 전극 제작 (II)**

[0243] 고전도성 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(PEDOT:PSS) 용액 (H.C. Starck 사의 PH500 / PEDOT 1중량부 당 PSS의 함량은 2.5중량부임 / (0.3)S/cm의 전도도를 가짐), 2중량% 불화 저분자 (3,3,3,-trifluoropropyl)trichlorosilane(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>) (Aldrich Co.사 제품), 및 5중량%의 디메틸설폭시드(DMSO)를 포함한 전극 형성용 조성물(100중량%)을 준비하였다. 상기 조성물을 폴리에틸렌프탈레이트(PET) 기판 상에 스핀 코팅한 후, 30분간 150℃에서 열처리하여 100nm 두께의 전극 5를 형성하였다. 상기 전극 5의 전도도는 350 S/cm이었고, 일함수는 5.25 eV임을 확인하였다.

[0244] **실시예 4: 고-일함수 및 고-전도도 전극 제작 (III)**

[0245] 상기 실시예 1 중 전극 4 제조를 위한 조성물(즉, PEDOT:PSS 용액과 고분자 100의 용액의 혼합비율, PEDOT 1중량부당 상기 고분자 100의 함량이 11.2중량부가 되도록 조절된 혼합물)을 준비한 다음, 상기 혼합물(100중량%)에 은 나노와이어 (모델 ST164, Length: 7.2 μm, Diameter: 52nm, Seashell Technology, LLC) 5중량%를 첨가

한 혼합물을 준비하였다.

[0246] 상기 은 나노와이어를 포함한 조성물을 폴리에틸렌프탈레이트(PET) 기판 상에 스핀 코팅한 후, 30분간 150℃에서 열처리하여 100nm 두께의 전극 6을 형성하였다. 상기 전극 6의 일함수는 5.8 eV였으며 전도도는 85 S/cm였다.

**부호의 설명**

[0247] 15: 고-일함수 및 고-전도도 전극(an electrode having a high work function and high conductivity)

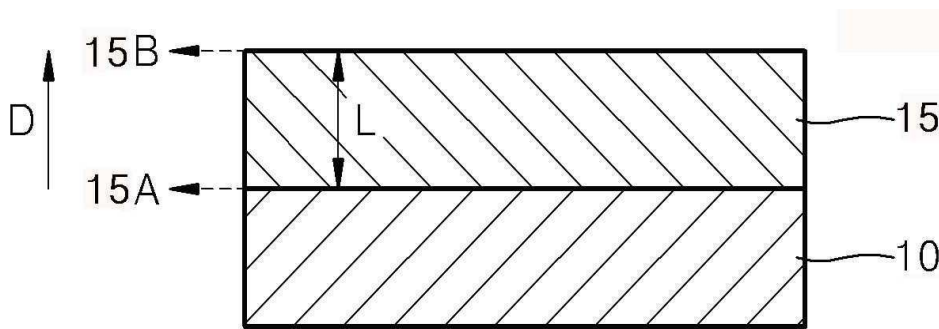
10: 기판

15A: 고일함수 전극(15)의 제1면

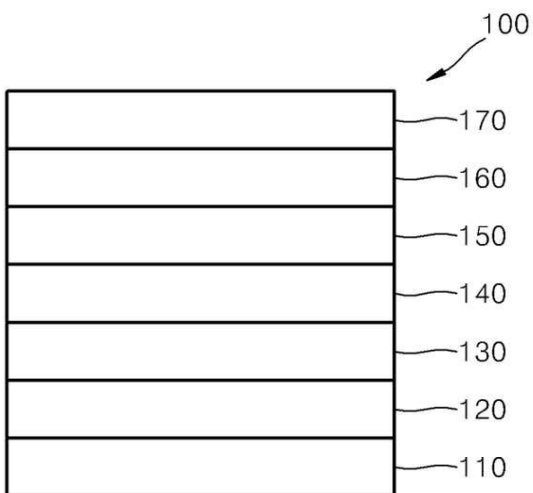
15B: 고일함수 전극(15)의 제2면

**도면**

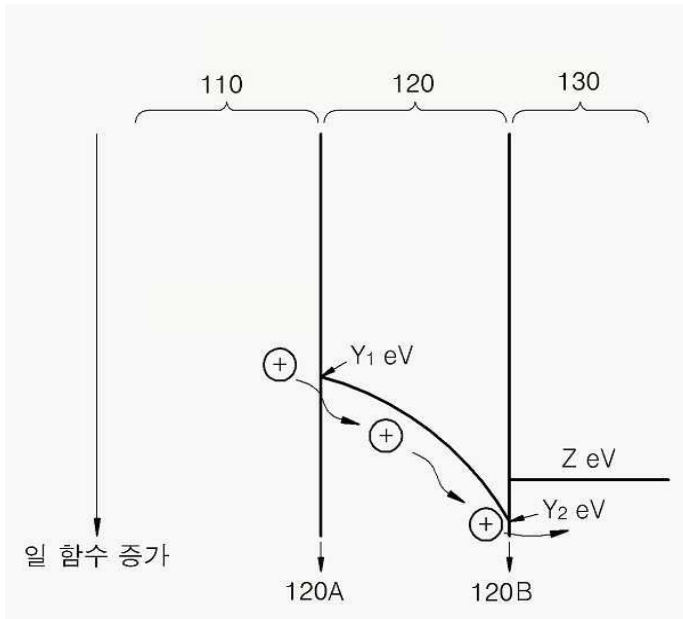
**도면1**



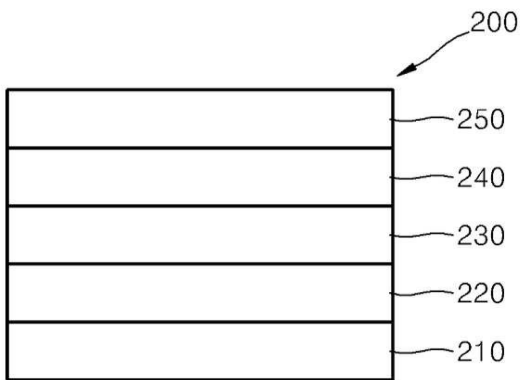
**도면2**



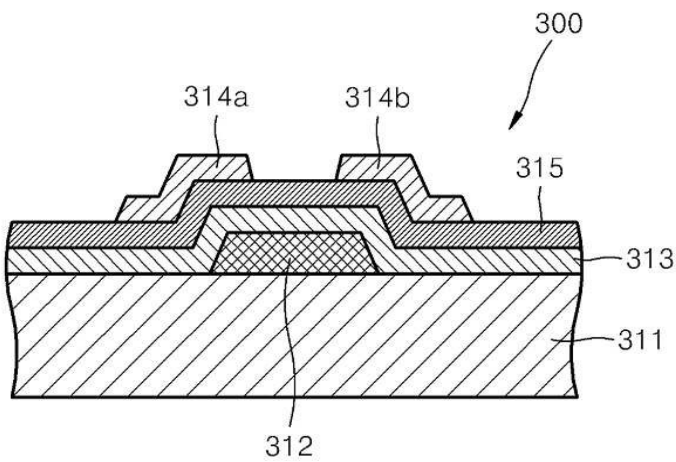
도면3



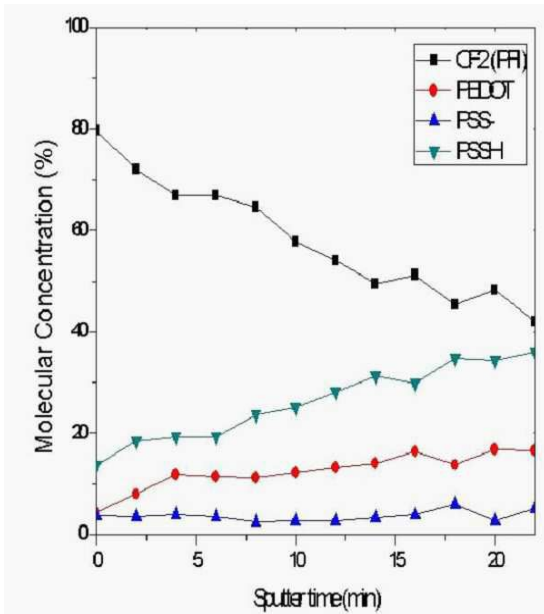
도면4



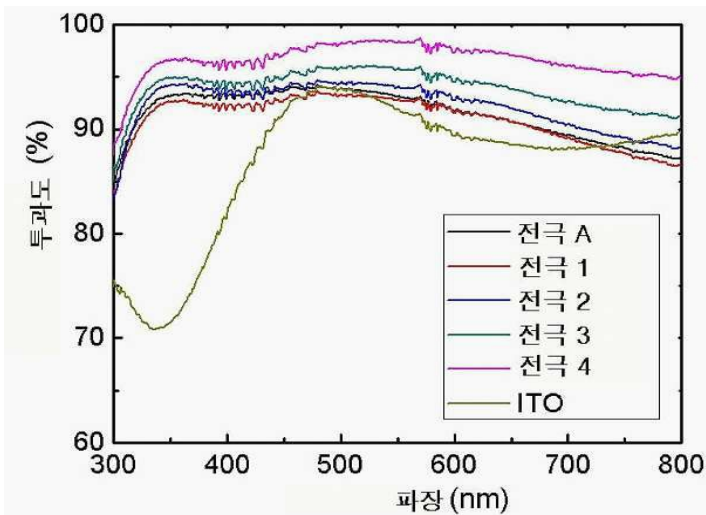
도면5



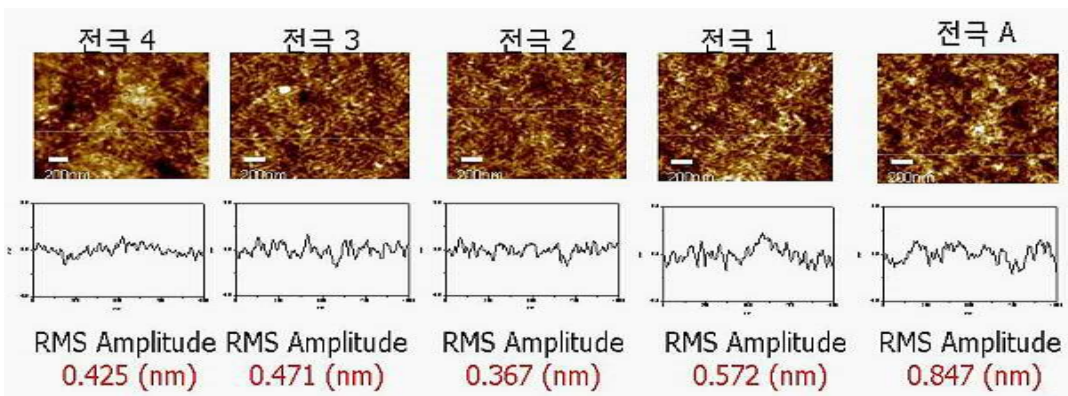
도면6



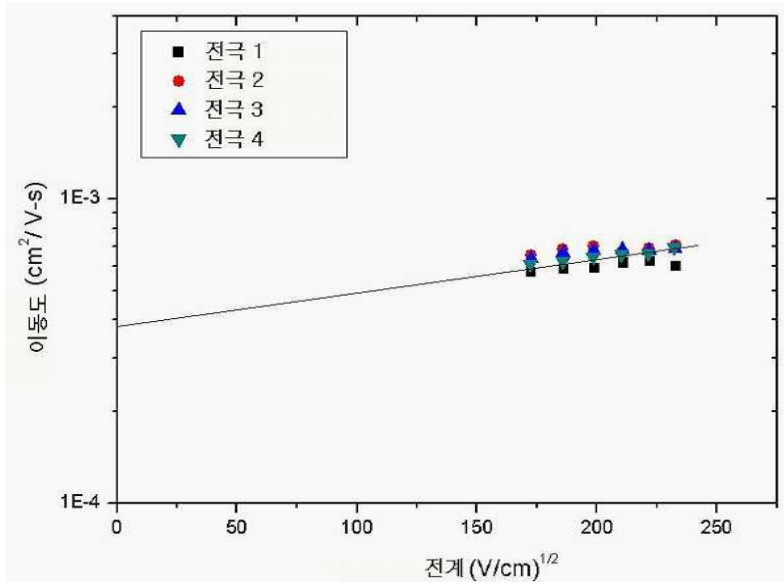
도면7



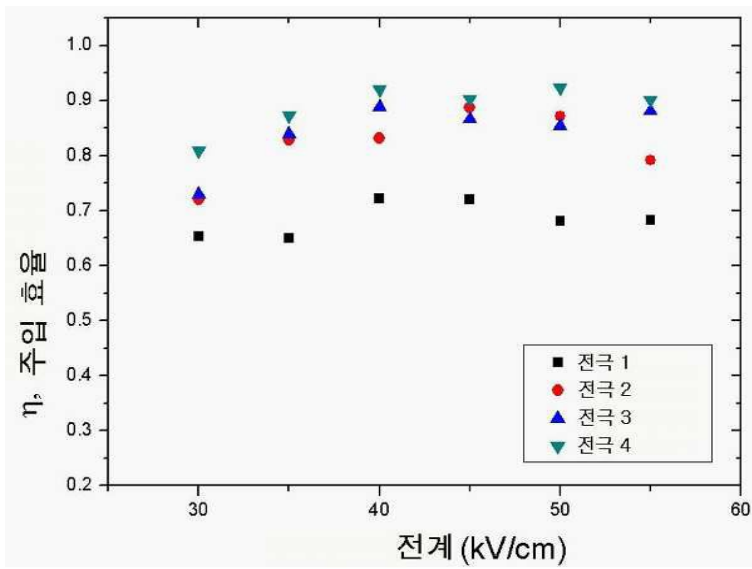
도면8



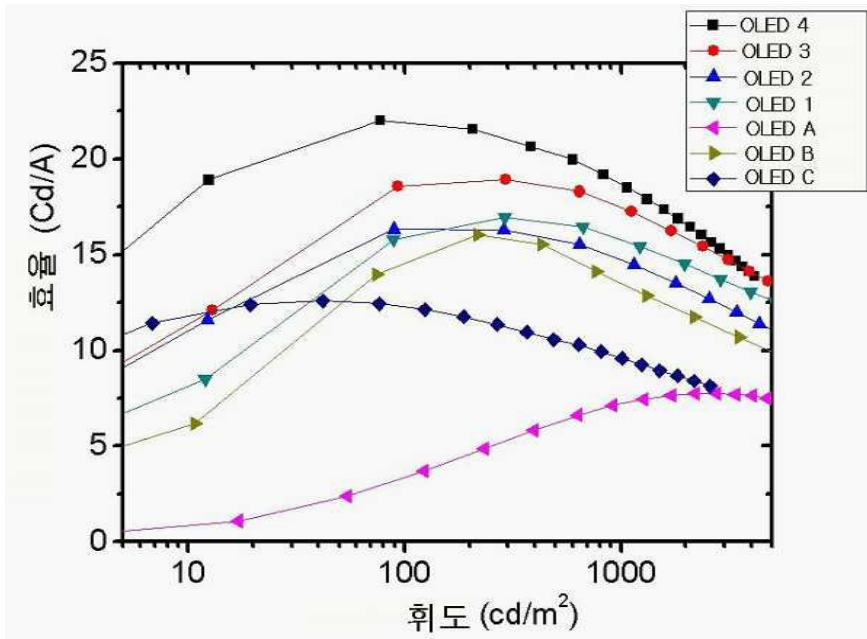
도면9



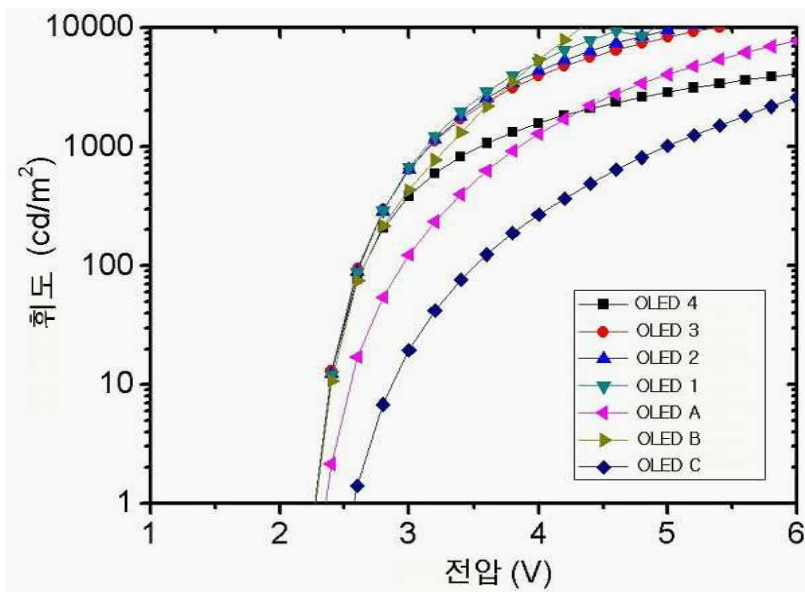
도면10



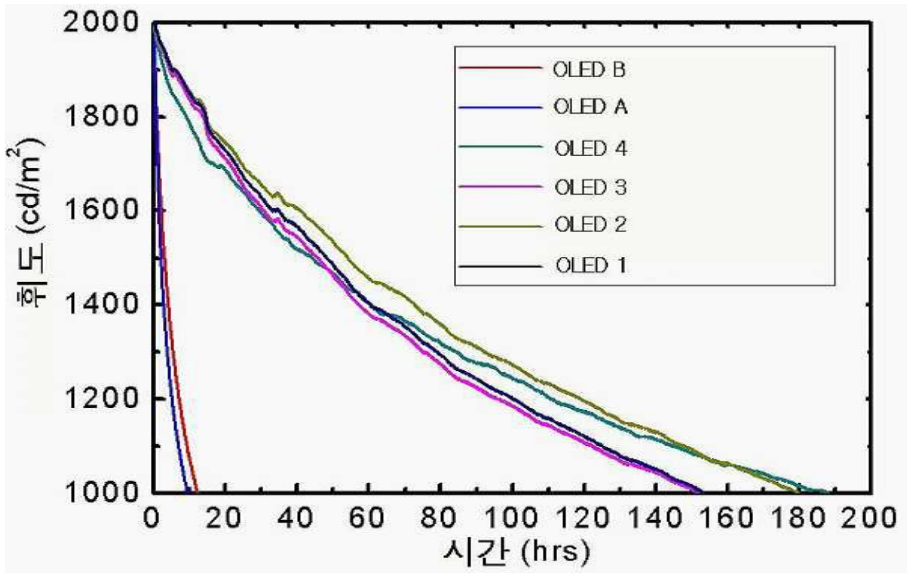
도면11



도면12



도면13



专利名称(译)	一种简化的有机电子器件，采用具有高功函数的聚合物电极		
公开(公告)号	<a href="#">KR101302786B1</a>	公开(公告)日	2013-09-03
申请号	KR1020110050845	申请日	2011-05-27
[标]申请(专利权)人(译)	浦项工科大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	科学浦项科技大学的学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	科学浦项科技大学的学术合作		
[标]发明人	LEE TAE WOO 이태우 WOO SEONG HOON 우성훈		
发明人	이태우 우성훈		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/42 H01L51/50		
CPC分类号	C08G65/007 C08L27/18 H01L51/105 H01L51/5206 H01L51/0545 H01L51/5218 H01L29/0669 H01L29/1606 H01L2251/5338 H01L2251/5346 Y02E10/549 H01L2251/5369 H01L2251/55 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020120132656A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供一种具有简化结构的电子器件，包括具有高功函数的聚合物电极。  
 支持本发明的国家研发项目 挑战的唯一编号20100015245  
 bucheomyeong教育部科学技术研究项目\_常识的萌芽研究的收费提取层  
 及界面对照研究组织者浦项大学产学合作基金会研究期间05.01.2010 -  
 是在有机太阳能电池的效率，寿命长30.04.2011国家研发项目支持发明  
 唯一编号20100016002 bucheomyeong教育部科学技术研究项目一  
 般的挑战\_默认私人研究人的有机半导体纳米线电子产品的研发领导机构  
 浦项大学产学合作基金会的研究期间01.05.2010 - 30.04.2011国家支持  
 目前的研究业务 2011年9月29日 - 基于核心技术攻关核心技术研发人  
 员科技期刊研究基金会经历一个过程实施期30.09.2010高效率串联有机  
 太阳能电池解决方案的主管部门浦项大学气候变化挑战的唯一编号  
 20100028807 bucheomyeong教育部科学技术研究项目

