



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0034988
 (43) 공개일자 2009년04월08일

(51) Int. Cl.
H01L 51/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7003337
 (22) 출원일자 2009년02월18일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2009년02월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/016334
 국제출원일자 2007년07월18일
 (87) 국제공개번호 WO 2008/105804
 국제공개일자 2008년09월04일
 (30) 우선권주장
 60/831,710 2006년07월18일 미국(US)

(71) 출원인
더 유니버시티 오브 쉐던 캘리포니아
 미국 캘리포니아주 90089 로스앤젤레스 맥클린톡
 에브뉴 3740 휴즈 센타 스위트 이이비 131 유에스
 씨 스티븐스
 (72) 발명자
장 다이후아
 미국 캘리포니아주 94306 팔로 알토 아파트 지 윌
 키 웨이 4292
류 경민
 미국 캘리포니아주 90007 로스 앤젤레스 웨스트
 29번 스트리트 #41138
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김태홍, 신정건

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 나노튜브를 갖는 유기 광전자 소자 전극

(57) 요약

유기 광전자 소자에 사용하기 위한 전극이 제공된다. 전극은 단일벽 탄소 나노튜브의 박막을 포함한다. 막은 탄소 스탬프를 사용하여 소자의 기판 상에 퇴적될 수 있다. 막은 전도성을 향상시키도록 막 상에 편향층을 스핀코팅함으로써 그리고/또는 막을 도핑함으로써 향상될 수 있다. 본 발명에 따른 전극은 광전자 소자의 전극에 통상적으로 사용되는 다른 재료에 필적하는 전도성, 투명도, 및 기타 특징을 가질 수 있다.

(72) 발명자

리우 시아올레이

미국 캘리포니아주 90007 로스 앤젤레스 #13 오차드 애비뉴 2801

폴리카르포브 에브구에니

미국 캘리포니아주 90006 로스 앤젤레스 아파트 #10 사우스 버몬트 애비뉴 1627

리 제임스

미국 캘리포니아주 90007 로스 앤젤레스 아파트 #213 웨스트 27번스트리트 1219

툼슨 마크

미국 캘리포니아주 92807 아나헤임 팸퍼 크릭 웨이 4447

조우 총우

미국 캘리포니아주 91748 롤랜드 헤이츠 스케어크 로우 플레이스 17948

셜렌커 코디

미국 캘리포니아주 90027 로스 앤젤레스 아파트 #4 노스 노만디 애비뉴 1725

특허청구의 범위

청구항 1

광전자 소자의 제조 방법으로서,
 나노튜브의 현탁액을 마련하는 단계;
 여과 멤브레인 상에 나노튜브 박막을 형성하도록 상기 현탁액을 여과하는 단계; 및
 기관 상에 상기 나노튜브 박막을 퇴적하는 단계를 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 기관 상에 상기 나노튜브 박막을 퇴적하는 단계는,
 탄성 스탬프를 사용하여, 상기 여과 멤브레인으로부터 상기 나노튜브 박막을 떼어내는 단계; 및
 상기 기관 상에 상기 탄성 스탬프를 가압하여 상기 탄성 스탬프로부터 상기 기관으로 상기 나노튜브 박막을 이동시키는 단계를 포함하는 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 나노튜브의 현탁액을 마련하는 단계는 상기 현탁액을 교반하는 단계를 포함하는 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,
 상기 현탁액은 초음파 교반되는 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
 상기 현탁액을 마련하는 단계는 상기 현탁액 내의 상기 나노튜브를 작용화(functionalize)하는 단계를 포함하는 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 상기 나노튜브는 아크 방전 나노튜브인 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
 상기 나노튜브 박막 상에 평탄층을 스펀코팅하는 단계를 더 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,
 상기 나노튜브 박막은 3.1 nm 이하의 rms 거칠기로 평탄화되는 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 나노튜브 박막을 도핑하는 단계를 더 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 나노튜브 박막은 $160 \Omega/\square$ 이하의 저항으로 전도성 향상 도펀트로 도핑되는 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

복수의 픽셀을 형성하도록 상기 나노튜브 박막을 패터닝하는 단계를 더 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 기판 상에 유기층을 퇴적하는 단계를 더 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 유기층 상에 전극을 퇴적하는 단계를 더 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 유기층은 방출층인 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 15

청구항 12에 있어서,

상기 유기층은 광활성층인 것인 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 16

소자로서,

아크 방전 나노튜브의 박막을 포함하는 제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되며 상기 제1 및 제2 전극과 전기 접촉하는 광활성 유기층을 포함하는 소자.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 제1 전극은 3.1 nm 이하의 rms 거칠기를 갖는 것인 소자.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 제1 전극은 $500 \Omega/\square$ 이하의 시트 저항을 갖는 것인 소자.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 제1 전극은 적어도 75 %의 투명도를 갖는 것인 소자.

청구항 20

청구항 16에 있어서,

상기 제1 전극은 160 Ω/□ 이하의 시트 저항 및 적어도 87 %의 투명도를 갖는 것인 소자.

청구항 21

청구항 16에 있어서,

상기 나노튜브는 단일벽 나노튜브인 것인 소자.

청구항 22

청구항 16에 있어서,

상기 유기층은 유기 방출 재료를 포함하는 것인 소자.

청구항 23

청구항 16에 있어서,

상기 유기층은 유기 감광 재료를 포함하는 것인 소자.

청구항 24

청구항 16에 있어서,

상기 제1 전극은 도핑되는 것인 소자.

청구항 25

청구항 24에 있어서,

상기 제1 전극은 SOCl₂로 도핑되는 것인 소자.

명세서

기술분야

<1> 관련 출원(RELATED APPLICATIONS)

<2> 본 출원은 2006년 7월 18일 제출된 미국 가출원 번호 제60/831,710호의 우선권을 주장하며, 이의 개시는 그 전체가 참조에 의해 여기에 포함된다.

<3> 정부 권한(GOVERNMENT RIGHTS)

<4> 본 발명은 미 국방성 고등 연구 계획국(DARPA; Defense Advance Research Projects Agency) MolApps Program에 의해 수여된 계약 번호 N66001-04-1-8902 하에 미국 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 있어서 특정 권한을 갖는다.

<5> 공동 연구 협정(JOINT RESEARCH AGREEMENT)

<6> 청구하는 발명은 공동 학교 법인 연구 협정에 대한 다음 관계자, 즉 프린세톤 유니버시티(Princeton University), 더 유니버시티 오브 사우스 캘리포니아(The University of Southern California), 더 유니버설 디스플레이 코포레이션(the Universal Display Corporation), 및 글로벌 포토닉 에너지 코포레이션(Global Photonic Energy Corporation) 중 하나 이상에 의해, 이를 대표하여, 그리고/또는 이와 함께 이루어졌다. 본 협정은 청구하는 발명이 이루어진 날짜 이전에 유효하며, 청구하는 발명은 협정 범위 내에서 착수된 활동 결과로서 이루어졌다.

<7> 본 발명은 유기 광전자 소자(organic optoelectronic device)에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 나노

튜브를 포함한 유기 광전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- <8> 광전자 소자는 재료의 광학 및 전자 특성에 따라 전자적으로 전자기 방사를 생성하거나 검출하고 또는 주변 전자기 방사로부터 전기를 발생시킨다. 유기 광전자 소자의 예는 유기 발광 소자(OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 광기전력(PV; photovoltaic) 전지, 및 유기 광검출기를 포함한다.
- <9> 여기에서 사용될 때, 용어 "유기"는 유기 광전자 소자를 제조하는데 사용될 수 있는 중합체성 재료는 물론 저분자 유기 재료를 포함한다. "저분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 재료를 칭하며, "저분자"가 실제로는 꽤 클 수 있다. 저분자는 어떤 상황에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 일반적으로, 저분자는 단일 분자량을 갖는 뚜렷한 화학식을 갖는 반면, 중합체는 분자마다 다양할 수 있는 분자량 및 화학식을 갖는다.
- <10> OLED는 소자 양단에 전압이 인가되면 발광하는 유기 박막을 사용한다. OLED는 평판 패널 디스플레이, 조명, 및 백라이트와 같은 응용제품에 사용하기 위해 점점 관심을 끌고 있는 기술이 되고 있다. 여러 OLED 재료 및 구성은 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호, 및 제5,707,745호에 기재되어 있으며, 이들은 그 전체가 참조에 의해 여기에 포함된다.
- <11> OLED 소자는 일반적으로 적어도 하나의 전극을 통하여 발광하고자 하는 것이며, 유기 광전자 소자에 있어서 하나 이상의 투명 전극이 유용할 수 있다. 예를 들어, 전극은 ITO(indium tin oxide)와 같은 투명 전극 재료를 포함할 수 있다. 투명 상부 전극은 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에 더 기재되어 있으며, 이들은 그 전체가 참조에 의해 포함된다. 하부 전극을 통해서만 발광하고자 하는 소자의 경우, 상부 전극은 투명할 필요가 없으며 높은 전기 전도성을 갖는 두꺼운 반사 금속층을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 상부 전극을 통해서만 발광하고자 하는 소자의 경우, 하부 전극은 불투명 및/또는 반사성일 수 있다. 전극이 투명할 필요가 없는 경우에, 보다 두꺼운 층을 사용하면 보다 양호한 전도성을 제공할 수 있고, 반사 전극을 사용하면 광을 다시 투명 전극을 향하도록 반사시킴으로써 다른 전극을 통해 방출되는 광량을 증가시킬 수 있다. 둘 다의 전극이 투명한 완전(fully) 투명 소자도 또한 제조될 수 있다. 측면 발광 OLED도 또한 제조될 수 있으며, 이러한 소자에서 하나 또는 둘 다의 전극은 불투명 또는 반사성일 수 있다.
- <12> 감광성 광전자 소자는 전자기 방사를 전기 신호 또는 전기로 변환한다. 유기 감광성 소자는 통상적으로 적어도 하나의 광활성(photoactive) 영역을 포함하고, 광활성 영역에서 광이 흡수되어 여기자(exciton)를 형성하며, 이어서 이는 전자와 정공으로 분리될 수 있다. "광활성 영역"은 전기 전류를 발생시키기 위하여 분리될 수 있는 여기자를 발생시키도록 전자기 방사를 흡수하는 감광성 소자의 일부분이다. 광기전력("PV") 소자라고도 불리는 태양 전지(solar cell)는 구체적으로 전기 전력을 발생시키는데 사용되는 감광성 광전자 소자의 한 유형이다. 광전도체 전지는 흡수된 광으로 인한 변화를 검출하도록 소자의 저항을 모니터링하는 신호 검출 회로와 함께 사용되는 감광성 광전자 소자의 한 유형이다. 인가된 바이어스 전압을 수신할 수 있는 광검출기는 광검출기가 전자기 방사에 노출될 때 발생하는 전류를 측정하는 전류 검출 회로와 함께 사용되는 감광성 광전자 소자의 한 유형이다. 이들의 전반적인 구성, 특성, 재료 및 특징을 포함한 유기 광전자 소자는 포레스트(Forrest) 등의 미국 특허 제6,657,378호, 포레스트 등의 미국 특허 제6,580,027호, 및 불로빅(Bulovic) 등의 미국 특허 제6,352,777호에 더 기재되어 있으며, 이들 각각은 그 전체가 참조에 의해 여기에 포함된다.
- <13> 여기에서 사용될 때, "상부"는 기판에서 가장 멀리 떨어져 있는 층을 의미하고, "하부"는 기판에 가장 가까운 층을 의미한다. 예를 들어, 2개 전극을 갖는 소자의 경우, 하부 전극은 기판에 가장 가까운 전극이고, 일반적으로 첫 번째로 제조된 전극이다. 하부 전극은 2개 표면을 갖는데, 하부 표면은 기판에 가장 가까운 것이고 상부 표면은 기판에서 더 멀리 떨어져 있는 것이다. 제1 층이 제2 층 "상에 배치"되는 것으로 기재되는 경우에, 제1 층은 기판으로부터 더 멀리 떨어지도록 배치되는 것이다. 제1 층이 제2 층 "과 물리적 접촉" 한다고 지정되어 있지 않는 한, 제1 층과 제2 층 사이에 다른 층들이 있을 수 있다. 예를 들어, 그 사이에 여러 유기 층들이 있다 해도, 캐소드는 애노드 "상에 배치" 되는 것으로 기재될 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <14> 유기 광전자 소자에 사용하기 위한 층이 제공된다. 층은 단일벽 탄소 나노튜브 박막을 포함한다. 막은 탄성 스탬프(elastomeric stamp)를 사용하여 소자의 기판 상에 퇴적(deposit)될 수 있다. 막은 전도성을 향상시키도록 막 상에 평탄층을 스핀코팅함으로써 그리고/또는 막을 도핑함으로써 향상될 수 있다. 층이 전극으로서 사용되면, 광전자 소자에 통상적으로 사용되는 종래의 전극에 필적하는 전도성, 투명도, 및 기타 특징을 가질

수 있다.

실시예

- <47> 도 1은 예시적인 유기 발광 소자(100)를 도시한다. 도면은 반드시 축척대로 도시되는 것은 아니다. 소자(100)는 기관(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 방출층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155) 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도층(162) 및 제2 전도층(164)을 갖는 복합 캐소드일 수 있다. 소자(100)는 기재된 층들을 순서대로 퇴적함으로써 제조될 수 있다.
- <48> 도 2는 예시적인 유기 감광 소자(200)를 도시한다. 광활성 영역(250)은 도너-어셉터 이중접합을 포함한다. 소자(200)는 기관(210) 상에, 애노드(220), 애노드 평탄층(222), 도너(252), 어셉터(254), 여기자 차단층("EBL")(256), 및 캐소드(270)를 포함한다. 도시된 바와 같은 소자는 구성요소(element)(290)에 연결될 수 있다. 소자가 광기전력 소자인 경우, 구성요소(290)는 전력을 소모하거나 저장하는 저장성 부하이다. 소자가 광검출기인 경우, 구성요소(290)는 광검출기가 광에 노출될 때 발생하는 전류를 측정하고 소자에 바이어스를 인가할 수 있는 전류 검출 회로이다(예를 들어, 포레스트 등의 2005년 5월 26일 공개된 미국 특허 공보 제2005-0110007 A1호에 기재되어 있는 바와 같음). 달리 언급되지 않는 한, 이들 구성 및 변형예의 각각은 여기에 개시된 도면 및 실시예 각각에서의 소자에 사용될 수 있다. 광활성 영역이 혼합층이나 벌크층, 그리고 도너층과 어셉터층 중 하나나 둘 다를 포함하는 경우, 광활성 영역은 "하이브리드" 이중접합을 포함한다고 한다. 하이브리드 이중접합의 추가 설명에 대해, 2005년 10월 13일 공개된 지안젠 쉘(Jiangeng Xue) 등의 발명의 명칭이 "혼성화된 혼합면 이중 접합을 채용한 고효율 유기 광기전력 전지(High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions)"인 미국 특허 공보 제2005/0224113 A1호가 참조에 의해 여기에 포함된다.
- <49> 광전자 소자가 그 위에 제조되는 기관(110, 210)은 원하는 구조적 특성을 제공하는 임의의 적합한 기관 재료를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되는 기관은 유연하거나 견고할 수 있고, 투명, 반투명 또는 불투명일 수 있다. 예시적인 기관 재료는 플라스틱, 유리, 금속 호일 및 반도체 재료를 포함한다. 예를 들어, 기관은 나중에 기관 상에 퇴적되는 소자들을 제어할 수 있는 회로가 그 위에 제조되는 실리콘 웨이퍼를 포함할 수 있다. 다른 기관이 사용될 수도 있다. 기관의 재료 및 두께는 원하는 구조적 및 광학 특성을 얻도록 선택될 수 있다.
- <50> 용어 "전극"은 광발생(photo-generated) 전류를 외부 회로에 전달하거나 소자에 전류 또는 전압을 제공하기 위한 매체를 제공하는 층을 칭하는데 여기에 사용된다. 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 애노드(115, 220) 및 캐소드(160, 270)가 예시적인 전극이다. 전극은 금속 또는 "금속 대용품(substitute)"으로 구성될 수 있다. 여기에서 용어 "금속"은 순수한 금속 원소로 구성된 재료와, 둘 이상의 순수한 금속 원소로 구성된 재료인 금속 합금도 둘 다 포함하도록 사용된다. 용어 "금속 대용품"은, 도핑된 넓은 밴드갭을 갖는 반도체, 축퇴(degenerate) 반도체, 전도성 산화물 및 전도성 중합체와 같이, 표준 정의 내의 금속은 아니지만 전도성과 같은 금속형 특성을 갖는 재료를 칭한다. 전극은 투명, 반투명, 또는 불투명할 수 있는 단일층 또는 다수층("복합" 전극)을 포함할 수 있다. 전극 및 전극 재료의 예로는 불로빅 등의 미국 특허 제6,352,777호 및 파사사라시(Parthasarathy) 등의 미국 특허 제6,420,031호에 개시된 것들을 포함하며, 이들 각각은 이들 각각의 특징의 개시에 대하여 참조에 의해 여기에 포함된다. 여기에 사용될 때, 전극 또는 기타 층은 관련 파장의 주변 전자기 방사의 적어도 50 %를 투과시키는 경우 "투명하다"고 한다.
- <51> 일부 구성에 있어서, 본 발명에 따른 소자는, 여기에 기재된 전극 및 기타 층에 더하여, 하나 이상의 종래의 애노드를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되는 애노드는 정공을 수송하는데 충분히 전도성인 임의의 적합한 애노드 재료를 포함할 수 있다. 예시적인 애노드 재료는 ITO 및 IZO(indium zinc oxide)와 같은 전도성 금속 산화물, AlZnO(aluminum zinc oxide) 및 금속을 포함한다. 애노드는 하면 발광 소자를 생성하기 위해 충분히 투명할 수 있다. 예시적인 투명 기관 및 애노드 조합은 상업적으로 입수가 가능한 ITO(애노드)가 유리 또는 플라스틱(기관) 상에 퇴적된 것이다. 유연성 및 투명 기관-애노드 조합은 미국 특허 제5,844,363호 및 제6,602,540 B2호에 개시되어 있으며, 이들은 그 전체가 참조에 의해 포함된다. 애노드는 불투명 및/또는 반사성일 수 있다. 반사성 애노드는, 일부 상면 발광 소자의 경우, 소자의 상면으로부터 방출되는 광량을 증가시키기 위해 바람직할 수 있다. 애노드의 재료 및 두께는 원하는 전도성 및 광학 특성을 얻도록 선택될 수 있다. 투명 애노드의 경우, 원하는 전도성을 제공할 만큼 충분히 두껍지만 원하는 정도의 투명도를 제공할 만큼 충분히 얇도록 특정 금속에 대한 두께 범위가 존재할 수 있다. 다른 애노드 재료 및 구조가 사용될 수 있다.
- <52> 일부 구성에 있어서, 본 발명에 따른 소자는, 여기에 기재된 전극 및 다른 층에 더하여, 하나 이상의 종래 캐소

드를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되는 캐소드는 캐소드가 전자를 전도할 수 있도록 당해 기술 분야에 공지된 임의의 적합한 재료 또는 재료들 조합을 포함할 수 있다. 캐소드는 투명하거나 불투명할 수 있고, 반사성일 수 있다. 금속 및 금속 산화물은 적합한 캐소드 재료의 예이다. 캐소드는 단일층일 수 있거나, 또는 복합 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 도 1은 얇은 금속층(162)과 더 두꺼운 전도성 금속 산화물층(164)을 갖는 복합 캐소드(160)를 도시한다. 복합 캐소드에서, 더 두꺼운 층(164)에 대한 바람직한 재료는 ITO, IZO, 및 당해 기술 분야에 공지된 기타 재료를 포함한다. 그 전체가 참조에 의해 포함되는 미국 특허 제5,703,436호, 제5,707,745호, 제6,548,956 B2호, 및 제6,576,134 B2호는 다른 예시적인 캐소드를 개시한다. 다른 캐소드 재료 및 구조가 사용될 수도 있다.

<53> 본 발명에 따른 광전자 소자에 있어서 다양한 다른 층들이 존재할 수 있다. 수송층은 한 층에서 다른 층으로, 예를 들어 전극이나 주입층에서 방출층으로, 전하 캐리어를 수송하는데 사용될 수 있다. 정공 및 전자 수송층의 예는 포레스트 등의 미국 특허 출원 공보 제2003-0230980호에 개시되어 있으며, 이는 그 전체가 참조에 의해 포함된다. 다른 정공 및/또는 전자 수송층이 사용될 수도 있다. 주입층 재료는, 이러한 재료가 종래의 수송 재료의 전도성보다 실질적으로 작은 전하 캐리어 전도성을 가질 수 있다는 점에서, 종래의 수송 재료와 구분될 수 있다. 주입층은 또한 전하 수송 기능을 수행할 수도 있다. 주입층 및 수송층의 상세한 설명 및 예가 루(Lu) 등의 미국 특허 제7,053,547호에 주어지며, 이는 그 전체가 참조에 의해 여기에 포함된다. 주입층의 더 많은 예들이 루 등의 미국 특허 출원 제09/931,948호에 제공되어 있으며, 이는 그 전체가 참조에 의해 포함된다. 차단층은, 반드시 전하 캐리어 및/또는 여기자를 완전히 차단할 필요 없이, 소자를 통하는 전하 캐리어 및/또는 여기자의 수송을 상당히 억제하는 장벽을 제공할 수 있다. 차단층의 이론과 사용, 및 특정 차단층의 부가의 예는 미국 특허 제6,097,147호, 포레스트 등의 미국 특허 공보 제2003-0230980호, 및 포레스트 등의 미국 특허 제 6,451,415호에 보다 상세하게 기재되어 있으며, 이들은 그 전체가 참조에 의해 포함된다. EBL의 추가적인 배경 설명은 또한 *Applied Physics Letters* 76, 2650-52(2000)에서 페우만즈(Peumans) 등의 "초박형 유기 이중-헤테로구조 광기전력 다이오드에서 높은 광학 강도에서의 효율적인 광자 획득(Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes)"에서 찾아볼 수 있다.

<54> OLED와 같은 방출 소자에 있어서, 방출층은 층을 통하여 전류가 통과되면 발광할 수 있는 유기 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게, 방출층은 인광 방출 재료를 포함하지만, 형광 방출 재료도 또한 사용될 수 있다. 방출층은 조합하여 원하는 광 스펙트럼을 방출할 수 있는 복수의 방출 재료를 포함할 수 있다. 인광 방출 재료의 예는 Ir(ppy)₃을 포함한다. 형광 방출 재료의 예는 DCM 및 DMQA를 포함한다. 호스트 재료의 예는 Alq₃, CBP 및 mCP를 포함한다. 방출 및 호스트 재료의 부가의 예는 톰슨(Thompson) 등의 미국 특허 제6,303,238호에 개시되어 있으며, 이는 그 전체가 참조에 의해 포함된다. 다른 방출층 재료 및 구조가 사용될 수도 있다.

<55> 유기 감광성 광전자 소자는 전하 전달층, 전극 및/또는 전하 재결합 구역을 포함할 수 있다. 전하 전달층은 유기 또는 무기일 수 있고, 광전도가 활성이거나 아닐 수 있다. 전하 전달층은 전극과 유사하지만, 소자 외부에 대한 전기 접촉을 갖지는 않고 광전자 소자의 하나의 일부분에서 인접한 일부분으로 전하 캐리어를 전달하기만 하는 것이다. 전하 재결합 구역은 전하 전달층과 유사하지만, 광전자 소자의 인접한 일부분들 사이에 전자와 정공의 재결합이 가능하다. 전하 재결합 구역은 나노클러스터, 나노입자, 및/또는 나노로드를 포함하는 반투명 금속 또는 금속 대용품 재결합 센터를 포함할 수 있고, 예를 들어 포레스트 등의 미국 특허 제6,657,378호, 2006년 2월 16일 공개된 랜드(Rand) 등의 발명의 명칭이 "유기 감광성 소자(Organic Photosensitive Devices)"인 미국 특허 출원 공보 제2006-0032529 A1호, 및 2006년 2월 9일 공개된 포레스트 등의 발명의 명칭이 "적층형 유기 감광성 소자(Stacked Organic Photosensitive Devices)"인 미국 특허 출원 공보 제2006-0027802 A1호에 기재된 바와 같으며, 이들은 각각 재결합 구역 재료 및 구조의 개시에 대하여 참조에 의해 여기에 포함된다. 전극 또는 전하 전달층은 쇼트키(Schottky) 콘택으로서의 역할을 할 수 있다.

<56> 보호 및/또는 평탄층이 유기 광전자 소자에 사용될 수 있다. 보호층의 보다 상세한 설명은 루 등의 미국 특허 출원 제09/931,948호에서 찾아볼 수 있으며, 이는 그 전체가 참조에 의해 포함된다. 평탄층은 포레스트 등의 미국 특허 제6,657,378호에 기재되어 있으며, 이는 그 전체가 참조에 의해 포함된다.

<57> 광전자 소자의 성능은 도펀트 재료로서 중합체 매트릭스에 탄소 나노튜브(CNT)를 통합함으로써 향상될 수 있다. 일반적으로, CNT는 탄소 원자의 끊임없는 원통 배열이다. 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)는 원통 구성으로 한 원자 두께의 그래파이트 시트(그래핀(graphene))이다. SWNT는 통상적으로 나노미터 정도의 직경을 가지며, 10,000 이상의 길이 대 직경 비율을 가질 수 있다. 다중벽 나노튜브는 통상적으로 2가지 유형으로 이루어진다. 첫 번째

유형으로, 그래핀 시트는 시트의 길이가 결과적인 나노튜브의 원주보다 긴 경우에 롤형 원통 구성으로 배열된다. 즉, 시트는 자체적으로 중첩하며, 나노튜브 상에 그리고 그 내에 다수의 층을 형성할 수 있다. 두 번째 유형으로는, 상이한 반경의 다수의 SWNT 구조가 공통 장축을 중심으로 하여 동심원 배열된다.

- <58> CNT의 중합체와의 조합은 중합체 막을 강화할 수 있고 그리고/또는 형태학적 변형 또는 2개 성분 사이의 전자 상호작용에 기초하여 새로운 전자 특성을 도입할 수도 있다는 것이 발견되었다. CNT 도핑의 효과는 OLED의 방출 층, 전자 수송층 및 정공 수송층에 CNT 파우더를 포함시키는 것에 의해 연구되어 왔다. 호스트 중합체에 캐리어 트랩을 형성하거나 추가적인 에너지 레벨을 도입함으로써, CNT 도펀트는 선택적으로 전하 캐리어의 수송을 용이하게 하거나 차단할 수 있고, 최적화된 도펀트 농도에서 OLED 성능을 향상시킬 수 있다.
- <59> 연속 CNT 막은 유기 발광 다이오드 및 유기 광기전력(OPV) 소자를 포함한 특정 응용제품에 대하여 ITO를 보완할 수 있다. 예를 들어, CNT 막은 균열(fracture) 없이 예각으로 구부러질 수 있고, 대조적으로 ITO 막은 통상적으로 유연적이지 못하다. 또한, 탄소는 현실적으로 가장 풍부한 원소인 반면, 인류의 세계적 생산은 제한되어 있으며, 이는 곧 대면적 투명 전도성 전극에 대해 증가하기만 하는 수요를 충족시키는데 어려움을 야기할 수 있다. CNT 막은 또한, 화학적 처리를 통하여 조정가능한 전자 특성과, 나노튜브 끝과 표면에서의 전계 강화 효과 및 넓은 표면적으로 인한 향상된 캐리어 주입과 같은 추가적인 이점을 제공할 수 있다.
- <60> 탄소 나노튜브는 단일벽 또는 다중벽일 수 있다. 다중벽 나노튜브는 튜브에 동심원 배열된 다수의 그래파이트 층을 포함한다. 일반적으로, 단일벽 나노튜브(SWNT)는 다중벽 나노튜브보다 양호한 전기적 특성을 나타낸다. 벌크 양으로 상업적으로 입수가 가능한 SWNT는 일반적으로 고압 일산화탄소(HiPCO) 공정(예컨대, 카본 나노테크놀로지 인크(Carbon Nanotechnology Inc.)에서 입수가 가능한 HiPCO 나노튜브)이나 아크 방전 공정(예컨대, 카본 솔루션 인크(Carbon Solutions Inc.)로부터의 P3 나노튜브로서, 2개의 개방 말단이 친수성 카르복실기로 연결된 정제된 아크 방전 나노튜브임)을 사용하여 제조된다. HiPCO SWNT를 형성하기 위해, 일산화탄소 가스의 흐름이 철과 같은 촉매 클러스터를 함유하는 챔버를 통하여 펌핑된다. 촉매는 일산화탄소를 탄소와 산소로 분리한다. 탄소 중의 일부는 산소와 재결합하여 이산화탄소를 형성하고, 나머지 탄소는 나노튜브 구조로 결합한다. 아크 방전 공정에서는, 불활성 가스를 함유하는 챔버에 탄소 로드(끝에서 끝으로 약 1 mm 만큼 이격되도록 배치된다. 2개 전극 사이에 고온 방전(아크)을 생성하도록 직류가 인가된다. 한 전극의 탄소 표면이 기화되며, 다른 전극 상에 작은 로드형 증착물을 형성한다. 통상적으로 아크 방전 공정은 다른 성분을 생성하기 때문에, 일반적으로 순수한 SWNT를 생성하기 위해 추가적인 정제를 필요로 한다. 또한, 레이저 절제(ablation)를 통하여 합성된 나노튜브를 사용하여 고품질 SWNT 막이 생성될 수 있다.
- <61> 본 발명에 따르면, 광전자 소자의 적어도 하나의 전극 또는 다른 층은 SWNT 박막을 포함할 수 있다. 막은 탄성 스탬프를 사용하여 소자의 기판 상에 퇴적될 수 있다. 막은 전도성을 향상시키도록 막 상에 평탄층을 스펀코팅함으로써 그리고/또는 막을 도핑함으로써 향상될 수 있다. 본 발명에 따른 전극은 광전자 소자에서의 전극으로서 통상적으로 사용되는 다른 재료에 필적하는 전도성, 투명도, 및 기타 특징을 가질 수 있다. 전극은 적어도 75%, 적어도 80%, 적어도 87%, 및 적어도 90%의 투명도에서 500 Ω/□ 이하, 200 Ω/□ 이하, 180 Ω/□ 이하, 및 160 Ω/□ 이하의 시트 저항을 가질 수 있다.
- <62> 상업적으로 입수가 가능한 SWNT로부터 SWNT 막을 마련하는데 진공 여과 방법을 사용하였다. HiPCO 및 P3 SWNT를 1 wt% SDS(sodium dodecyl sulfate) 수용액과 혼합하여 1 mg/mL의 통상의 농도를 갖는 고밀도 SWNT 현탁액(suspension)을 제조하였다. 여기에서 사용될 때, SWNT "현탁액"은 나노튜브가 액체 내에 전반적으로 균일하게 또는 대략 균일하게 분포되어 있는 현탁액, 분산액, 콜로이드 분산액, 또는 기타 혼합물을 포함한다. 통상적으로 나노튜브는 용해되지 않지만, 측벽 작용화(functionalization)에 의해 SWNT의 용해성을 향상시키기 위해 SWNT 현탁액에 SDS 계면활성제가 첨가될 수 있다.
- <63> 현탁액을 마련한 후에, 농축된 SWNT 현탁액을 약 10분 동안 프로브 초음파기를 사용하여 초음파 교반하였고, 이어서 용해되지 않은 SWNT 번들 및 불순물을 가려내도록 원심분리하였다. 균일한 SWNT 막을 형성하기 위하여, 생성된 현탁액을 순수로 30배 더 희석하고, 도 3a에 도시된 바와 같은 다공성 알루미늄 여과 멤브레인(와트만(Whatman), 200 nm 기공 사이즈)을 통하여 여과하였다. 용매가 기공을 통과할 때, SWNT는 멤브레인 표면에 잡히며, 도 3b에 도시된 바와 같이 균질한 회색 층을 형성한다. 이러한 막형성 접근법은, 대량의 고통축 SWNT 현탁액을 생산할 수 있기 때문에, 종래의 방법에 비교하여 보다 양호한 생산 효율성을 이끌어 낼 수 있다. 이의 간단함은 적어도 부분적으로 프로브 초음파기의 사용 덕분일 수 있으며, 이는 SDS 수용액 용매 내의 SWNT의 분산을 상당히 용이하게 하였다.
- <64> Science, 2004, v.305, p.1273에서의 지 우(Z. Wu) 등의 "투명 전도성 탄소 나노튜브 막(Transparent,

Conductive Carbon Nanotube Films)"의 개시는 그 전체가 참조에 의해 포함되며 여기에 기재된 바와 같은 이전의 접근법은 SWNT 막을 박리하기 위해 습식 화학적으로 여과 멤브레인을 용해할 것을 요구한다. 본 발명은 여과 멤브레인으로부터 목표 기관으로 SWNT를 이동시키도록 건식 방법을 사용할 수 있다. 건식 이동 접근법은, 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이, 접착성의 연성 및 평평한 폴리(디메틸실록산)(PDMS) 탄성 스탬프를 사용하여 여과 멤브레인으로부터 SWNT 막을 떼어낸 다음, 그것을 원하는 기관 상에 놓아주는 것이다. SWNT 막(430)은 탄성 스탬프(420)를 사용하여 여과 멤브레인(410)에서 떨어질 수 있다. 기관(440)에 탄성 스탬프(420)를 가함으로써 막(430)을 다른 기관(440)에 이동시킬 수 있다. 유사한 공정이 *Applied Physics Letters*, v. 88, p.123109(2006)에서 와이 초우(Y. Zhou) 등의 "탄소 나노튜브 박막의 프린팅 방법(A method of printing carbon nanotube thin films)"에 더 상세하게 기재되어 있으며, 이의 개시는 그 전체가 참조에 의해 포함된다. 가압 프린팅은 목표 기관의 접착을 개선하도록 접촉 동안 완만한(mild) 가열(1분 동안 100 °C)을 사용할 수 있다. 이 기술을 사용하여, 유리(도 4c)와 유연성 폴리에스테르(PE) 기관(도 4d)으로의 완전한 SWNT 막 이동이 증명되었으며, OLED, 유기 광기전력 소자, 또는 기타 광전자 소자에 대한 투명 전도성 전극으로서 사용할 수 있게 한다. 도 4c는 2" 직경 유리 기관 상의 투명한 40 nm 두께의 SWNT 막을 도시한다. 도 4d는 PE 시트 상의 구부러진 SWNT 막을 도시한다. 도 4c 및 도 4d에서, 막의 투명도를 나타내기 위해 표면에 "USC"가 인쇄된 페이더 시트가 나노튜브 막 아래에 배치된다.

<65> 도 5a 내지 도 5g는 마련된 HiPCO 및 P3 SWNT 막의 표면 모폴로지 및 전기 전도성을 비교한 것이다. 도 5a 및 도 5b는 각각 HiPCO 및 P3 나노튜브로 제조된 SWNT 막의 사시 방향에서 본(수직 방향에서 60°) SEM 이미지이다. P3 SWNT는 다소 조밀하고 균질한 네트워크를 형성하는 반면, HiPCO 나노튜브 막은 막 표면에 분포된 다수의 "범프(bump)"를 나타내며, 이는 아마도 HiPCO 산물 내의 번들 나노튜브 또는 불순물로부터 야기된 것이다. 표면 품질의 차이가 도 5c 및 도 5d에 의해 나타나며, 이는 각각 HiPCO 및 P3 나노튜브의 상부 방향에서 본 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 5e 및 도 5f는 각각 도 5c 및 도 5d에 나타낸 이미지의 확대도를 나타낸다. HiPCO SWNT 막은 표면으로부터 돌출한 불순물과 나노튜브로 인해 더 높은 거칠기 정도를 나타내는 반면에, P3 나노튜브는 지지 기관에 정합되게(conformally) 결합하려고 하며 평탄한 네트워크를 형성한다. 또한, P3 SWNT 막이 비슷한 광학 투명도에서 HiPCO 나노튜브보다 한 자릿수보다 많은 크기만큼 훨씬 높은 시트 전도성을 일관적으로 나타낸다는 것을 관찰하였다. 이는 HiPCO(□) 및 P3(△) 나노튜브 막에 대하여 다양한 투명도에서의 저항을 도시하는 도 5g에 나타낸 데이터에 의해 설명된다. 이러한 차이의 원인은, 나노튜브 치수의 차이, 결합 밀도, 저항 불순물의 존재, 번들 나노튜브 분리의 용이성, 및 금속과 반도체 나노튜브 사이의 상대 존재도(abundance)도 포함하여, 여러 요인과 관련될 수 있다. 2개 유형의 상업적 SWNT 사이의 포괄적인 비교가 표 1에 나타나 있다. 아래에 설명되는 바와 같이, 전반적으로 표면 평탄도, 시트 전도성, 및 광전자 소자의 안정성을 포함하는 모든 결정적 양상에서 P3 SWNT 막이 HiPCO 나노튜브를 능가한다는 것이 발견되었다. P3 막을 통합한 OLED의 수명은 측정 시간에 의해 기초하여 결정된 하한을 나타낸다.

표 1

	거칠기 (nm)	R _s at 87% 투명도 (Ω)	OLED의 수명
HiPCO	11	7200	< 30 s
P3	7	380	> 4-5 hrs.

<66> AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 SWNT 막의 표면 거칠기의 부가 실험이 수행되었다. 도 6a는 유리 상의 P3 SWNT 막의 AFM 이미지를 도시하며, 상호연결된 SWNT의 조밀하고 균질한 네트워크의 형성을 확인하였다. 유사한 두께(~ 40nm, 스텝 에지(step edge)에서 AFM에 의해 결정됨)를 갖는 5개의 상이한 샘플들에 대하여 측정된 바와 같이, 통상의 본래(pristine) P3 SWNT 막의 평균 표면 거칠기는 7 nm 정도이다. 이 정도의 거칠기는, 표 1에 열거된 바와 같이 11 nm의 통상의 거칠기를 갖는 HiPCO 나노튜브 기반의 나노튜브 막의 거칠기에 비해 양호하다.

<67> P3 SWNT 막의 거칠기를 더 감소시키고 OLED 표면에 걸친 균일한 광 방출을 보장하기 위해, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)를 막 상에 스핀 코팅하여 샘플 표면을 평탄화하였다. 도 6b의 AFM 이미지에서 볼 수 있듯이, SWNT 막은 PEDOT 스핀코팅(100 Å) 후에 3.1 nm의 실질적으로 감소된 (rms) 거칠기를 가지며 표면 평평도의 현저한 개선을 보여준다. 이 정도의 표면 거칠기는, 도 6c의 AFM 이미지로부터 유도된 바와 같은 2.4 nm인 표준 ITO 막의 표면 거칠기에 필적하는 것이다.

<68> 4개의 상이한 P3 SWNT 막에 대하여 4프로브 dc 측정이 수행되었다. 도 7a는 막 두께(t)의 함수로서 막의 시트

저항(R_s)을 나타낸다. 시트 저항을 $\sigma = 1/R_s t$ 으로 정의되는 전기 전도도로 더 변환하였다. 도 7b에 나타난 σ 대 t 곡선은 더 큰 두께에서 포화하려는 경향을 갖는 단조 증가를 보여준다. 가장 높은 전도도는 120 nm 막의 경우 733 S/cm이며, 스프레이에 의해 마련된 종래의 P3 SWNT 막의 포화 전도도(400 S/cm)보다 약 2배 더 높은 것이다. 이 둘 다의 값은, 무작위 SWNT 네트워크에서의 고저항성 튜브간 접합의 존재 및 배열 부족으로 인해, SWNT 로프(rope)에 대하여 통상적으로 관찰되는 10000-30000 S/cm의 축상(axial) 전도도보다 훨씬 아래이다. SWNT 막의 전도도는, 금속성 SWNT에 의해 형성된 저저항성 튜브간 접합의 농도로서 스케일링되는 것으로 예상되는, 랜덤 네트워크에서의 전도 채널의 밀도에 의해 결정될 수 있다고 본다. 반도체성-반도체성 및 금속성-반도체성 튜브간 접합은 비교해보면 계면에 형성된 높은 쇼트키 장벽으로 인해 전체 전도도에 덜 기여한다. 초기의 성긴(sparse) 네트워크에 SWNT를 추가하면, 금속성-금속성 접합의 농도를 상당히 증가시킬 수 있으며, 그 결과 작은 두께에서의 전도도를 증가시키게 된다. SWNT 네트워크가 점차 콤팩트해짐에 따라, 이러한 전도성 접합의 농도는 후막에서 포화하려는 경향이 있으며, 이는 결국 전기 전도도의 포화를 초래한다.

<70> 종래의 스프레이식 P3 SWNT 막의 포화 전도도(400 S/cm)와 비교해보면, 본 발명에 따른 막에서 관찰된 더 높은 전도도(733 S/cm)는 스프레이 접근법에 비교하여 더 콤팩트한 SWNT 네트워크를 생성할 수 있는 가압 프린팅 방법의 결과이다. 도 8a는 4개의 SWNT 막의 투과 스펙트럼을 나타낸다. 300 내지 1100 nm의 스펙트럼 범위 내에서, 투과율이 가시 영역에서는 단조 증가를 보이며 적외선 근방에서는 비교적 평평하게 된다. 20 nm 막 및 40 nm 막은 가시광에 대하여 충분히 높은 투과율(520 nm의 경우 93 % 및 87 %)을 나타내며, 이는 통상의 ITO 막의 투과율(~ 90 %)에 필적하는 것이다. SWNT 막 전도도의 미시적 관점은 또한 도 8b에 나타난 온도 의존성에 의해 지지되고, 도 8b에서 40 nm 막의 시트 저항은 온도가 290 K에서 77 K까지 감소함에 따라 아주 근소한 증가(10 %)를 보인다. 비금속성 거동 및 약한 온도 의존성은 접합에서의 작은 터널 장벽에 의해 차단되는 금속성 SWNT를 통한 직렬 전도로 인한 것으로 본다.

<71> 중합체 표면에 걸쳐 균일한 전기 전위를 분포시키도록 광전자 소자의 전극은 높은 전도도를 갖는 것이 종종 바람직하다. SWNT 막의 높은 투명도를 유지하면서 그들 전도도를 향상시키기 위해, 티오닐 클로라이드(SOCl₂), 그 래파이트 표면에 대하여 현저한 반응성을 갖는 액체 유기 용매 및 SWNT를 사용하여 막을 화학적으로 도핑하였다. 12시간 동안 SOCl₂(Aldrich)에 P3 SWNT 막을 담근 다음 N₂ 흐름에서 건조시킴으로써 SOCl₂ 처리를 수행하였다. 도 9a는 SOCl₂ 인큐베이션 전후에 취한 4프로브 I-V 곡선을 나타내며, 도 9a에서, 처리된 막은 2.4 배 만큼 전도성의 상당한 증가를 보인다. 이 효과는 SWNT의 표면 상에 흡착될 때 현저한 전자 흡인(electron-withdrawing) 능력을 나타내는 SOCl₂의 강력한 산화 속성으로 인한 것이다. 이러한 전도도 향상 효과는 p형 반도체성 SWNT에 한정되는 것은 아니다. SOCl₂에 의해 유도되는 상당한 전하 전달(흡착물당 ~ 0.1개 전자)은 또한 페르미 준위가 금속성 SWNT의 반 호브(van Hove) 특이(singularity) 영역으로 이동하도록 할 수 있으며, 그 결과 페르미 준위에서 상태 밀도를 상당히 증가시킨다고 본다. 또한, 여기에서 설명된 결과는, 그들 전기적 특성의 상당한 변형에도 불구하고, SOCl₂를 이용한 처리가 가시 스펙트럼에서의 SWNT의 광학 흡수에는 무시할 정도의 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 이는 도 9b에 제시된 데이터에 의해 설명되며, 도 9b는 SOCl₂ 처리된 샘플 및 본래 P3 SWNT 막의 투과 스펙트럼을 나타낸다. 이 도핑 기술을 이용하여, 최적화된 막은 87% 투명도에서 약 160 Ω/□의 통상의 시트 저항을 보인다. 여기에서 설명된 방법 및 시스템을 사용하여 75 %, 80 %, 87 % 및 90 %의 투명도에서 약 200 Ω/□, 180 Ω/□, 160 Ω/□, 100 Ω/□, 및 20 Ω/□의 저항을 얻을 수 있다고 본다. 구체적으로, 본 발명은 80 % 투명도에서 160 Ω/□ 미만, 80 % 투명도에서 100 Ω/□ 미만, 90 % 투명도에서 200 Ω/□ 미만, 80 % 투명도에서 160 Ω/□ 미만, 90 % 투명도에서 160 Ω/□ 미만의 층 저항을 제공할 수 있다고 본다. 다른 값들도 또한 본 발명에 따른 소자에서 달성할 수 있다.

<72> 본 발명에 따르면, 최적화된 SWNT 막은 견고한 유리 및 유연성 플라스틱 기관 둘 다 상의 광전자 소자의 정공 주입 전극에 사용될 수 있다. 예시적인 OLED가 도 10a에 도시되어 있다. 단일 소자 상에 다수의 픽셀을 제조하기 위해, 먼저 연속 SWNT 막을 선택적 O₂ 플라즈마 에칭에 의해 1.5 mm 너비의 스트라이프로 패터닝하였다. 선택적 단계로서, 외부 접촉을 용이하게 하도록 Ti/Au 전극을 각각의 SWNT 스트라이프의 단부에 퇴적하였다. 그 다음, SWNT 막 상에 PEDOT를 스펀코팅하여 200 Å 두께의 정공 주입 버퍼층을 형성하였다. 20분 동안 진공에서의 어닐링 후에, 500 Å의 N,N'-Di-[(1-나프탈레닐)-N,N'-디페닐]-1,1'-바이페닐)4,4'-다이아민(NPD) 및 500 Å의 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토) 알루미늄(Alq₃)을 열 증발을 통하여 연속적으로 증착하며 OLED의 정공 수송층 및 방출층을 형성하였다. 마지막 단계에서, 새도우 마스크를 통하여 10 Å의 LiF 및 1200 Å의 Al의 연속

증착에 의해 상부 캐소드를 추가하였다. 예시적인 소자에 대한 에너지 레벨도가 도 10b에 도시되어 있다. (유리 기판 상의) 완성된 소자의 사진이 도 10c에 나타나 있다.

<73> 도 11a는 520 nm에 단일 피크가 중심 위치되어 있는 Alq₃의 광루미네센스 스펙트럼을 나타낸다. 앞서 기재한 바와 같이, 이 과정에서 SWNT 전극(40 nm 두께)의 투명도는 약 87 %이다. OLED의 전류-전압 곡선을 키슬리(Keithley) 2400 소스 미터를 이용하여 기록하였고, 이는 도 11b에 나타나 있다. 2 mm²의 소자 면적을 사용하여 유도된 전류 밀도는 전압 바이어스에 따라 단조 증가이지만 비선형인 증가를 보이며, 20 V에서 0.7 mA/cm²에 도달한다. 뉴포트(Newport) 광학 미터(모델 1835C)를 사용하여 측정된 바에 따라, 증가하는 전류 밀도에 수반하여 휘도의 증가가 일어난다. 도 11c는 전압 바이어스의 함수로서 휘도를 나타낸 것이며, 상세한 광도 특성은 5 V의 임계 전압 및 20 V에서의 17 cd/m²의 휘도를 보인다. 도 11d는 전압 바이어스의 함수로서 양자 효율을 나타내며, 0.6 내지 20 V의 넓은 바이어스 범위 내에서 0.21 %와 0.34 % 사이에서 변화한다.

<74> P3 나노튜브 막에 기초한 예시적인 OLED 소자는 4 내지 5 시간 내에 광 방출의 어떠한 열화도 관찰되지 않았으므로 높은 안정성 및 긴 수명을 나타낸다. 이는 실험 동안 사용된 측정 시간에 의해 부여된 하한을 나타내는 것이며, 실제로는 소자 수명이 4-5 시간보다 훨씬 더 길 수 있다. 대조적으로, HiPCO 나노튜브 막으로 제조된 유사 소자는 통상적으로 회로가 개방되거나 단락되기 전에 30 초보다 짧은 수명을 나타낸다. 이러한 현저한 차이는 표면 거칠기 및 시트 전도성의 차이가 조합된 효과이다. 앞서 기재하고 설명한 바와 같이, HiPCO 막은 통상적으로 P3 막보다 훨씬 거칠고, HiPCO 막에서의 "범프"가 국부 가열 및 필라멘트 형성을 초래할 수 있으며, 결국 열 손상을 야기하고 회로를 단락/개방시키게 된다. HiPCO 막의 상대적으로 높은 시트 저항은 OLED 소자의 신뢰성을 더 저해할 수 있는데, P3 기반의 OLED 소자보다 HiPCO 기반의 OLED 소자를 동작시키는데 더 높은 전압이 필요하기 때문이다.

<75> 또한, P3 나노튜브 막에 기초한 소자의 경우에도, 관찰된 전류 밀도 및 휘도가 동일한 구조의 ITO 기반의 OLED(ITO/500 Å NPD/500 Å Alq₃/LiF/Al)의 전류 밀도 및 휘도보다 1-2 자릿수 크기만큼 더 낮은 것을 발견하였다. 이는, 나노튜브 막의 더 높은 시트 저항은 물론, 나노튜브의 더 낮은 일 함수(ITO의 경우의 약 4.8 eV에 비교하여, 나노튜브의 경우는 약 4.5 eV) 둘 다에 관련된 것일 수 있으며, 나노튜브의 더 낮은 일 함수는 더 높은 정공 주입 장벽을 초래하고 또한 실험 동안 관찰된 억제된 전류 밀도 및 휘도의 원인이 되기도 한다.

<76> 여기에 기재된 실험은 아크 방전 나노튜브가 HiPCO 나노튜브보다 훨씬 더 균질하고 전도성있는 네트워크를 형성하며 더 긴 수명을 갖는 광전자 소자가 될 수 있다는 것을 증명한다. SWNT 막의 표면 거칠기 및 시트 전도성을 더 감소시키기 위한 중합체 패시베이션 및 SOCl₂ 도핑은 막을 더욱 최적화하며, ~ 160 Ω/□의 통상의 시트 저항, 87% 투명도, 및 ITO 기판의 표면 거칠기에 필적하는 표면 거칠기를 제공할 수 있다는 것을 발견하였다. 아크 방전 나노튜브에 기초한 막이 표면 거칠기, 시트 저항 및 투명도를 포함한 다양한 측면에서 HiPCO 나노튜브에 기초한 막보다 명백하게 우수하므로, 결과적인 막의 표면 거칠기 및 재료의 선택이 응용제품의 성공에 눈에 띄는 영향을 미친다는 것을 발견하였다.

<77> 또한, 유기 광기전력 소자의 전극으로서 SWNT 막의 효율도 실험하였다. CuPc/C₆₀/바쓰쿠프로인(bathocuproine) 광활성 영역을 사용한 기상 증착된 이중 헤테로접합 유기 광기전력 소자를 제조하였다. 63 %(550 nm) 광학 투과성 매트(mat) 상에 제조된 소자는 2.2 mA/cm²의 단락 회로 전류 밀도(J_{sc}) 및 100 mW/cm² AM1.5G 조명에서의 0.32 % 전력 변환 효율을 산출하였다. 이는 71 % 투과성 플라스틱/In₂O₃:Sn 전극에 기초한 동일한 소자로부터 얻은 2.0 mA/cm² J_{sc} 및 0.37 % 효율에 필적하는 것이며, 기능적 광기전력 소자가 SWNT 전극을 사용하여 제조될 수 있다는 것을 보여준다. 탠덤형(tandem) 소자와 같이 전하 재결합층을 사용한 소자에 대하여, 본 발명은 소자에서의 전하 결합층 및/또는 다른 층을 제공하는데 사용될 수 있다고 본다. 일부 구성에 있어서, 당해 기술 분야에서의 숙련자라면 이해할 수 있듯이 광전자 소자의 다양한 층들은 여기에 기재되지 않은 추가적인 공정 단계들을 사용할 수 있다.

<78> 도 12의 투과율 곡선은 플라스틱 상에 제조된 투명 전극의 광학 투과율을 나타낸다. 플라스틱 상의 고투과성 SWNT(1210), 플라스틱 상의 저투과성 SWNT(1220), 및 플라스틱 상의 ITO(1230)에 대한 투과율 곡선이 도시되어 있다.

<79> 도 12에 제시된 광학 투과율을 나타내는 전극 상에 CuPc/C₆₀/바쓰쿠프로인 광활성 영역을 갖는 소자를 제조하고

특성화하였다. 도 13은 다음 소자에 대한 전류-전압 곡선을 나타낸다.

고투과성 SWNT (Dark)	1310
고투과성 SWNT (Light)	1320
저투과성 SWNT (Dark)	1330
저투과성 SWNT (Light)	1340
ITO (Dark)	1350
ITO (Light)	1360

<80>

<81> 이들 소자의 전기적 특성화로부터 결정되는 계산된 파라미터가 표 2에 제시되어 있다. SWNT 기반의 소자는 ITO 코팅된 플라스틱 기판과 비교하여 상대적으로 낮은 투과율을 고려하면 놀랍게도 양호한 광전류 밀도를 나타낸다. 특히, 더 높은 투과율 SWNT 막으로부터 생성된 광전류는 ITO 코팅된 플라스틱에 기초한 소자의 광전류에 필적할 만하다. 모든 소자들의 V_{oc} 는 대략 동일하다. 이는 전극 표면을 패시베이션하고 단락 거동을 감소시키는 데 사용된 PEDOT:PSS 층의 완화 효과와 연결되는 것으로 본다. SWNT 기반 소자의 충전율(FF; fill factor)은 ITO 기반 소자에 비교하여 다소 감소되며, 이는 이들 소자가 ITO에 비교하여 SWNT 막의 더 높은 시트 저항으로 인한 손실의 단점이 있다는 것을 나타낸다. 그러나, SWNT 막에서의 인접한 나노튜브들 사이에 아마도 존재하는 전류 흐름에 대한 높은 접촉 저항을 고려하면 FF가 놀랍게도 높은 것이다.

표 2

소자 구조	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF
Plastic/ITO/Organic*/Al	2.0	0.410	0.51
Plastic/SWNT _{High Trans} /Organic*/Al	2.2	0.397	0.44
Plastic/SWNT _{Low Trans} /Organic*/Al	1.4	0.365	0.43

*PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BCP

<82>

<83> 충전율, 즉 FF는 다음과 같이 정의된다:

<84>

$$FF = I_{max} V_{max} / I_{sc} V_{oc}$$

<85>

여기서, FF는 항상 1보다 작은데, 단락 회로 전류 I_{sc} 및 개방 회로 전압 V_{oc} 는 실제 사용시 절대 동시에 얻어지지 않기 때문이다. 하지만, FF가 1에 접근할수록, 소자는 더 작은 직렬 또는 내부 저항을 가지며, 따라서 최적 조건 하에 I_{sc} 와 V_{oc} 곱의 더 높은 비율을 부하에 전달한다. P_{inc} 가 소자에서 일어나는 전력인 경우에, 소자의 전력 효율 η_p 은 다음에 의해 계산될 수 있다:

<86>

$$\eta_p = FF * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{inc}$$

<87>

재료 정의:

<88>

CBP 4,4'-N,N-디카르바졸-비페닐

<89>

m-MTDATA 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민

<90>

Alq₃ 8-트리스-하이드록시퀴놀린 알루미늄

<91>

Bphen 4,7-디페닐-1,10-페난스롤린

<92>

n-Bphen n 도핑된 BPhen(리튬으로 도핑됨)

<93>

F₄-TCNQ 테트라플루오로-테트라시아노-퀴노디메탄

<94>

p-MTDATA p 도핑된 m-MTDATA(F₄-TCNQ로 도핑됨)

<95>

Ir(ppy)₃ 트리스(2-페닐피리딘)-이리듐

- <96> Ir(ppz)₃ 트리스(1-페닐피라졸로토,N,C(2'))이리듐(III)
- <97> BCP 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난스롤린
- <98> TAZ 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸
- <99> CuPc 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine)
- <100> ITO 인듐 주석 산화물
- <101> NPD N,N'-디페닐-N-N'-디(1-나프틸)-벤지딘
- <102> TPD N,N'-디페닐-N-N'-디(3-톨리)-벤지딘
- <103> BAIq 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트
- <104> mCP 1,3-N,N-디카르바졸-벤젠
- <105> DCM 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란
- <106> DMOA N,N'-디메틸퀴나크리돈
- <107> PEDOT:PSS 폴리스티렌설포네이트(PSS)와 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 수성 분산액
- <108> hfac 헥사플루오로아세틸아세토네이트
- <109> 1,5-COD 1,5-시클로옥타디엔
- <110> VTES 비닐트리에틸실란
- <111> BTMSA 비스(트리메틸실릴)아세틸렌
- <112> Ru(acac)₃ 트리스(아세틸아세토나토)루테튬(III)

<113> 여기에 기재되고 설명된 단순 적층 구조는 비한정 예로써 제공되는 것이며, 본 발명의 실시예는 광범위하게 다양한 다른 구조와 함께 사용될 수 있음을 이해하여야 한다. 기재한 특정 재료 및 구조는 사실상 예시적인 것이며, 다른 재료 및 구조가 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 기능적 광전자 소자는 또한 기재한 다양한 층들을 다양한 방식으로 조합함으로써 달성될 수 있고, 또는 층들이 설계, 성능 및 비용 요인에 기초하여 완전히 생략될 수 있다. 구체적으로 기재되지 않은 다른 층들이 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 기재된 것들이 아닌 다른 재료가 사용될 수도 있다. 여기에 제공된 많은 예들은 단일 재료를 포함하는 것으로서 다양한 층들을 기재하지만, 호스트와 도펀트의 혼합과 같은 재료 조합, 또는 보다 일반적으로 혼합물이 사용될 수 있음을 이해하여야 한다. 또한, 층들은 다양한 서브층들을 가질 수 있다. 여기에서 다양한 층들에 주어진 이름은 엄밀히 한정적으로 의도되어서는 안된다. 예를 들어, 정공 수송층은 방출층에 정공을 수송하고 정공을 주입할 수 있고, 정공 수송층 또는 정공 주입층으로서 기재될 수 있다. 본 발명에 따른 광전자 소자는 또한 캐소드와 애노드 사이에 배치되는 "유기 층"을 갖는 것으로 기재될 수도 있다. 이 유기층은 단일층을 포함할 수 있거나, 또는 예를 들어 도 1 및 도 2와 관련하여 기재한 바와 같이 상이한 유기 재료들의 다수층을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 참조에 의해 여기에 포함되는 포레스트 등의 미국 특허 제6,333,458호 및 페우맨즈 등의 미국 특허 제6,440,769호에 개시된 바와 같이, 효율을 증가시키도록 집중기(concentrator) 또는 트랩핑(trapping) 구성이 채용될 수 있다. 예를 들어, 참조에 의해 여기에 포함되며 2005년 12월 1일 공개된 페우맨즈 등의 발명의 명칭이 "비주기적 유전 다층 적층체(Aperiodic dielectric multilayer stack)"인 미국 특허 공보 제2005-0266218 A1호에 개시된 바와 같이, 소자의 원하는 영역으로 광학 에너지를 포커싱하는데 코팅이 사용될 수 있다.

<114> 달리 지정되지 않는 한, 다양한 실시예의 임의의 층이 임의의 적합한 방법에 의해 퇴적될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법은 그 전체가 참조에 의해 포함되는 미국 특허 제6,087,196호 및 제6,013,982호에 기재된 바와 같은 잉크젯, 열 증발, 그 전체가 참조에 의해 포함되는 포레스트 등의 미국 특허 제6,337,102호에 기재된 바와 같은 유기 기상 증착(OVPD), 및 그 전체가 참조에 의해 포함되는 미국 특허 출원 제10/233,470호에 기재된 바와 같은 유기 기상 젯 프린팅(OVJP)에 의한 증착을 포함한다. 다른 적합한 퇴적 방법은 스핀 코팅 및 기타 용액 기반의 공정을 포함한다. 용액 기반의 공정은 바람직하게 질소 또는 비활성 분위기에서 수행된다. 다른 층들의 경우, 바람직한 방법은 열 증발을 포함한다. 바람직한 패터닝 방법은 마스크를 통한 증착, 그 전체가 참조에 의해 포함되는 미국 특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호에 기재된 바와 같은 냉간 용접, 및 잉크젯과 OVJP와

같은 증착 방법 중 일부와 연관된 패터닝을 포함한다. 다른 방법도 또한 사용될 수 있다.

- <115> 본 발명에 따라 제조된 소자는 평판 패널 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 광고판, 내부 또는 외부 조명 및/또는 신호용 광원, 헤드 업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 플렉서블 디스플레이, 레이저 프린터, 전화, 휴대 전화, PDA, 랩톱 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로디스플레이, 태양 전지, 광검출기, 광검출기 어레이, 광센서, 자동차, 대면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린, 사인, 및 태양 전력 시스템, 태양 전력 계산기, 로드 사인, 카메라 및 휴대 전화와 같은 하나 이상의 광기전력 소자를 포함하는 제품을 비롯한 광 트랜지스터를 포함하는 광범위하게 다양한 소비자 상품으로 통합될 수 있다. 수동 매트릭스 및 능동 매트릭스를 비롯하여 다양한 제어 메커니즘이 본 발명에 따라 제조된 소자를 제어하는데 사용될 수 있다. 수많은 소자들은 18 °C 내지 30 °C, 보다 바람직하게는 상온(20 - 25 °C)과 같은 인간에게 편안한 온도 범위에서 사용하도록 의도된다. 수많은 광기전력 소자는 통상적으로 최대 100 내지 150 °C의 온도에서 동작한다. 다른 온도 범위가 사용될 수 있다.
- <116> 본 발명은 특정 예와 바람직한 실시예에 관련하여 기재되지만, 본 발명이 이들 예와 실시예에 한정되는 것은 아님을 이해하여야 한다. 따라서, 당해 기술 분야에서의 숙련자에게 명백하듯이, 청구되는 본 발명은 여기에 기재된 특정 예와 바람직한 실시예로부터의 변형을 포함한다.
- <117> 여기에 기재된 다양한 실시예는 단지 예에 의한 것이며 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 예를 들어, 여기에 기재된 수많은 재료 및 구조는 본 발명의 사상에서 벗어나지 않고서 다른 재료 및 구조로 대체될 수 있다. 본 발명이 작용하는 이유에 대한 다양한 이론은 한정적인 것으로 의도되어서는 안됨을 이해하여야 한다. 예를 들어, 전하 전달에 관한 이론은 한정하고자 함이 아니다.

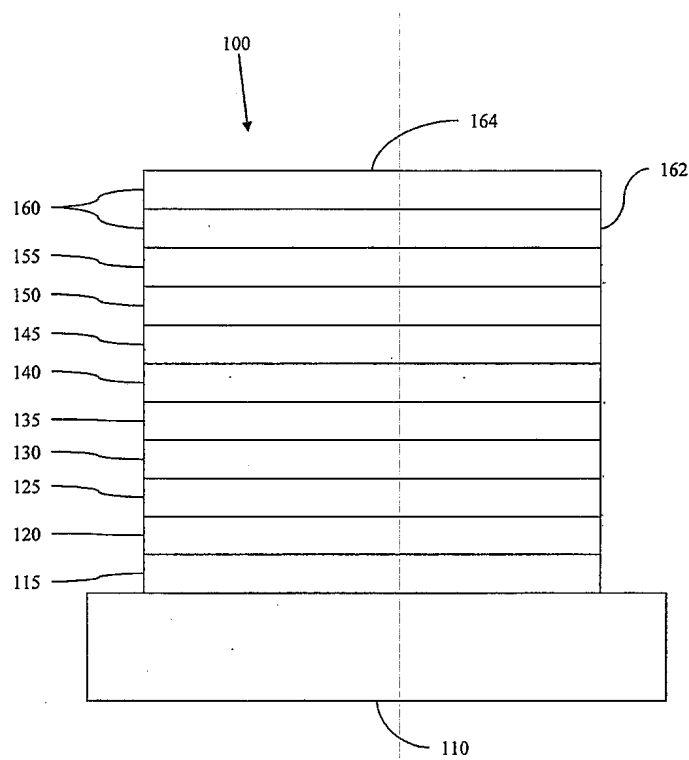
도면의 간단한 설명

- <15> 도 1은 예시적인 유기 발광 소자를 도시한다.
- <16> 도 2는 예시적인 유기 감광성 소자를 도시한다.
- <17> 도 3a는 나노튜브 박막을 제조하는데 사용되는 다공성 알루미늄 옥사이드 막을 나타낸다.
- <18> 도 3b는 나노튜브 박막을 나타낸다.
- <19> 도 4a 및 도 4b는 탄성 스탬프를 사용하여 기판에 이동되는 나노튜브 박막을 나타낸다.
- <20> 도 4c는 2" 직경 유리 기판 상의 투명한 40 nm 두께의 단일벽 나노튜브 막을 나타낸다.
- <21> 도 4d는 폴리에스테르 시트 상의 구부러진 단일벽 나노튜브 막을 나타낸다.
- <22> 도 5a는 HiPCO 단일벽 나노튜브 박막의 사시 방향에서 본 SEM 이미지이다.
- <23> 도 5b의 P3 단일벽 나노튜브 박막의 사시 방향에서 본 SEM 이미지이다.
- <24> 도 5c는 도 5a에 나타난 나노튜브 막의 상부 방향에서 본 SEM 이미지를 나타낸다.
- <25> 도 5d는 도 5b에 나타난 나노튜브 막의 상부 방향에서 본 SEM 이미지를 나타낸다.
- <26> 도 5e는 도 5c에 나타난 이미지의 확대도를 나타낸다.
- <27> 도 5f는 도 5d에 나타난 이미지의 확대도를 나타낸다.
- <28> 도 5g는 HiPCO 및 P3 나노튜브 막에 대하여 다양한 투명도에서의 저항을 나타낸다.
- <29> 도 6a는 유리 상의 P3 SWNT 막의 AFM 이미지를 나타낸다.
- <30> 도 6b는 스핀 코팅 후의 P3 SWNT 막의 AFM 이미지를 나타낸다.
- <31> 도 6c는 표준 ITO 막층의 AFM 이미지를 나타낸다.
- <32> 도 7a는 막 두께의 함수로서 P3 SWNT 막의 시트 저항을 나타낸다.
- <33> 도 7b는 막 두께의 함수로서 P3 SWNT 막의 전기 전도성을 나타낸다.
- <34> 도 8a는 P3 SWNT 막의 투과 스펙트럼을 나타낸다.
- <35> 도 8b는 온도의 함수로서 P3 SWNT 막의 시트 저항을 나타낸다.

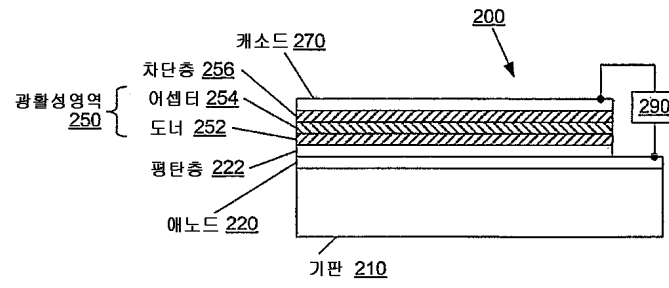
- <36> 도 9a는 SOCl_2 인큐베이션(incubation) 전후의 P3 SWNT 막의 4프로브 I-V 곡선을 나타낸다.
- <37> 도 9b는 SOCl_2 처리 전후의 P3 SWNT 막의 투과 스펙트럼을 나타낸다.
- <38> 도 10a는 SWNT 막층을 갖는 광전자 소자의 개략도를 나타낸다.
- <39> 도 10b는 도 10a에 도시된 소자의 에너지 레벨도를 나타낸다.
- <40> 도 10c는 SWNT 막층을 갖는 광전자 소자의 사진을 나타낸다.
- <41> 도 11a는 Alq_3 의 광루미네센스 스펙트럼을 나타낸다.
- <42> 도 11b는 SWNT 막층을 갖는 OLED의 전류-전압 곡선을 나타낸다.
- <43> 도 11c는 전압 바이어스의 함수로서 SWNT 막층을 갖는 OLED의 휘도를 나타낸다.
- <44> 도 11d는 전압 바이어스의 함수로서 SWNT 막층을 갖는 OLED의 양자 효율을 나타낸다.
- <45> 도 12는 플라스틱 상에 제조된 SWNT 및 ITO 투명 전극의 광학 투과 스펙트럼을 나타낸다.
- <46> 도 13은 SWNT 및 ITO 전극 상의 CuPc/C_{60} /바소쿠프로인 광활성 영역을 갖는 소자에 대한 전류-전압 곡선을 나타낸다.

도면

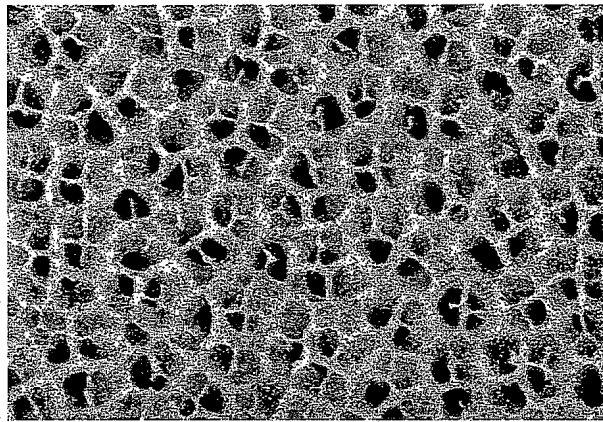
도면1



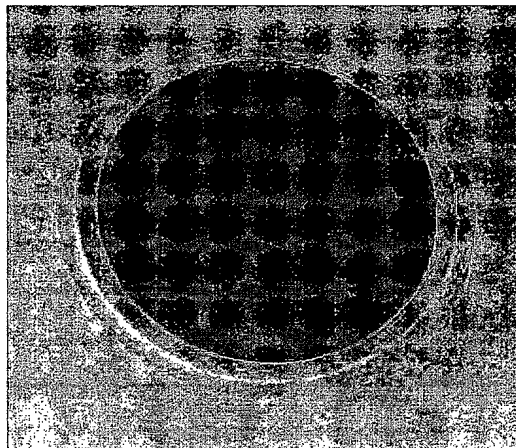
도면2



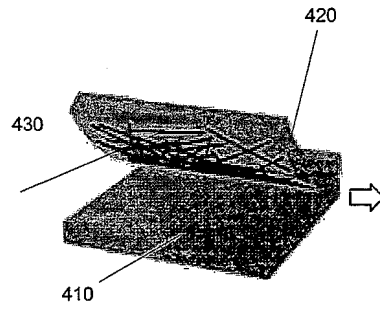
도면3a



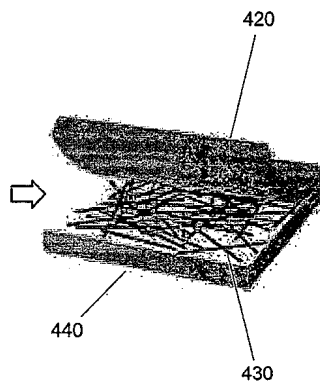
도면3b



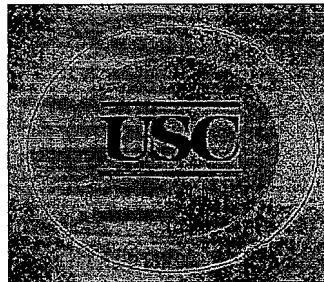
도면4a



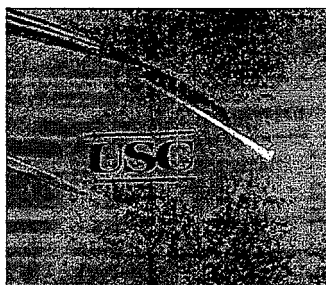
도면4b



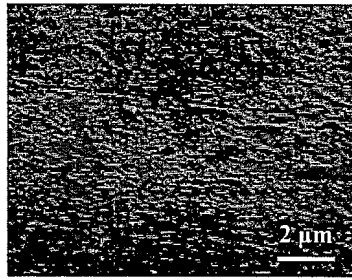
도면4c



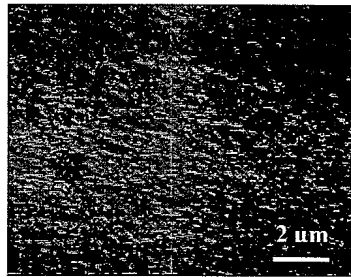
도면4d



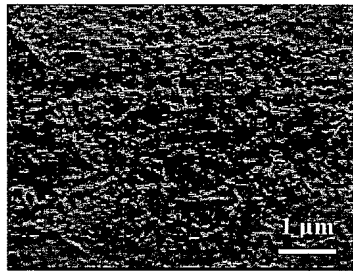
도면5a



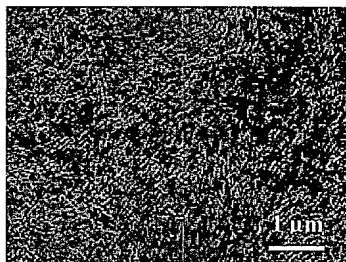
도면5b



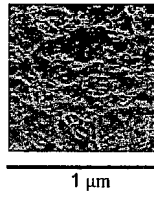
도면5c



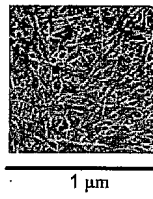
도면5d



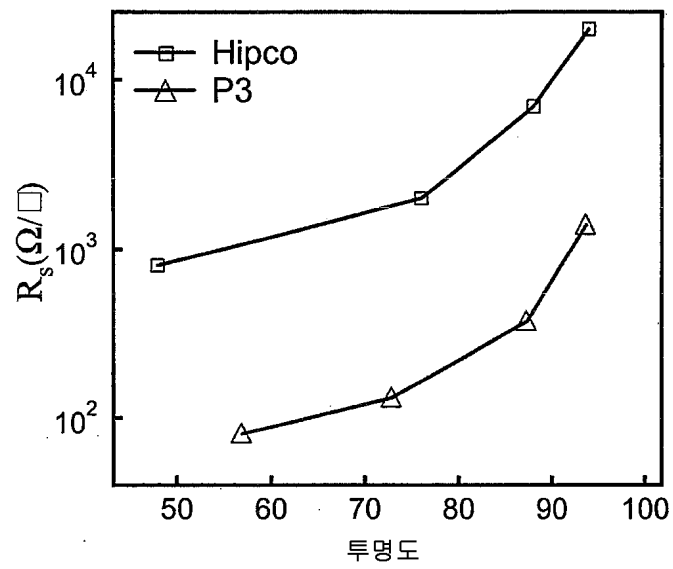
도면5e



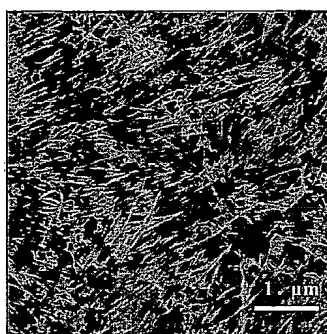
도면5f



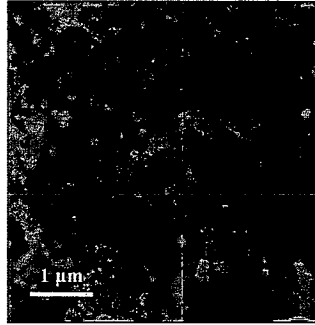
도면5g



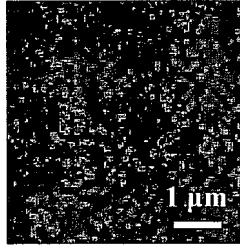
도면6a



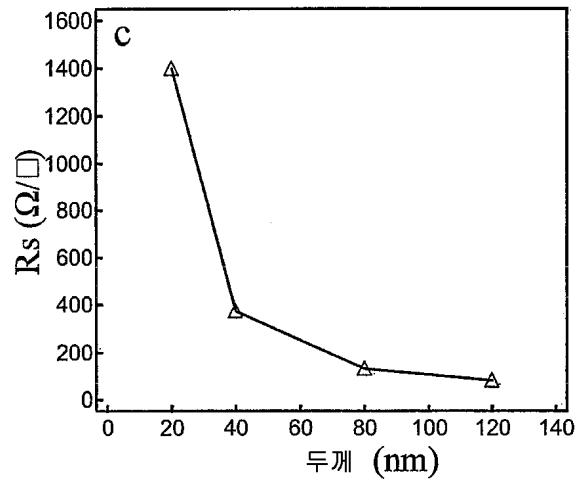
도면6b



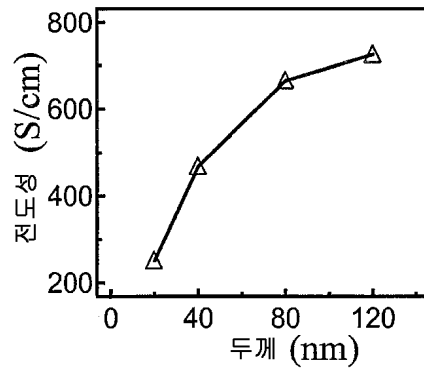
도면6c



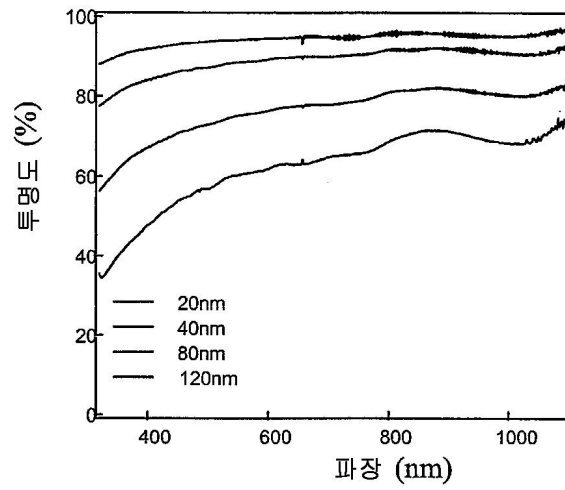
도면7a



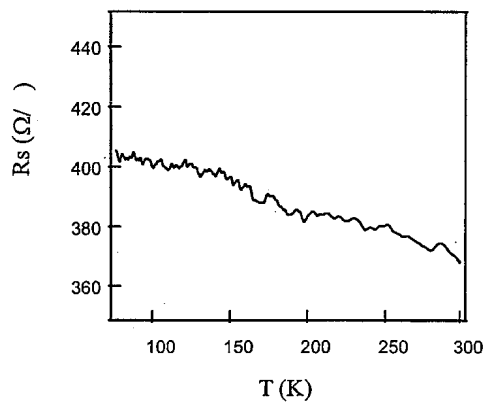
도면7b



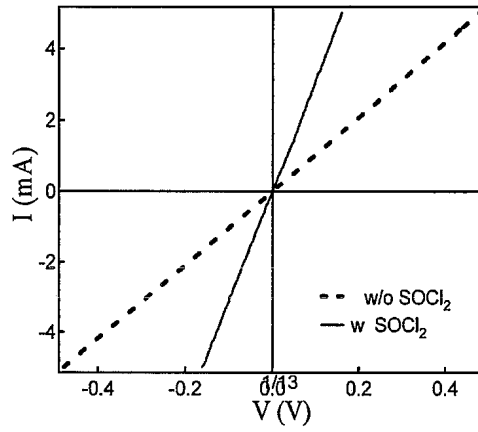
도면8a



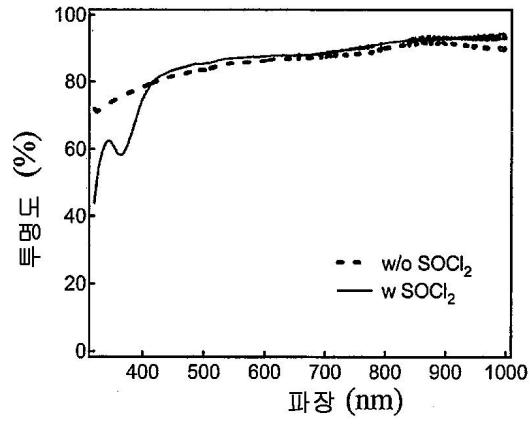
도면8b



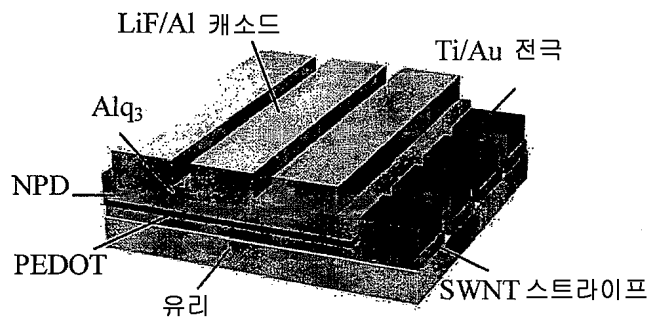
도면9a



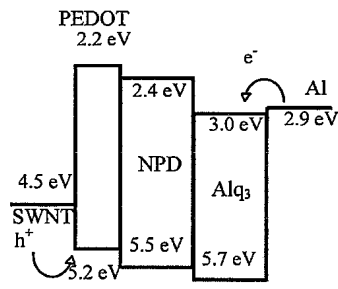
도면9b



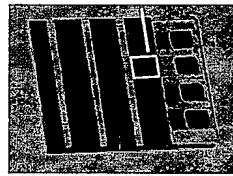
도면10a



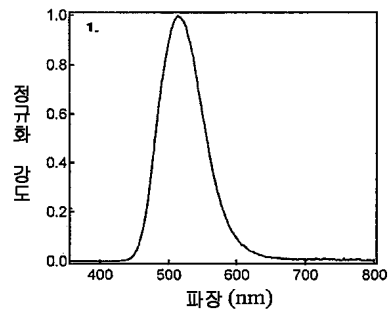
도면10b



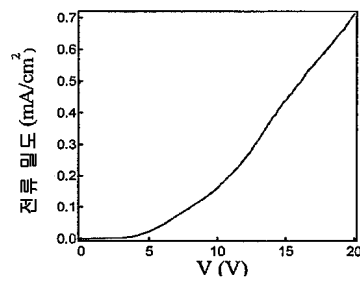
도면10c



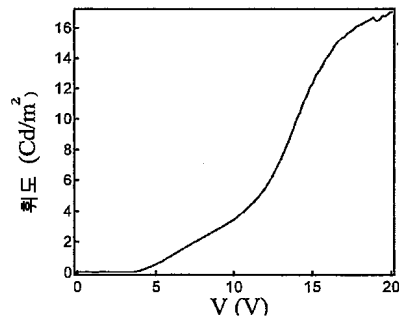
도면11a



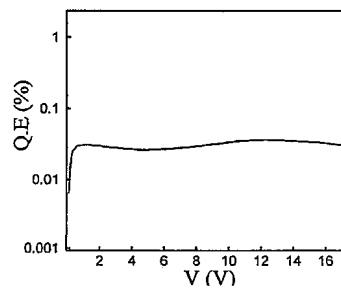
도면11b



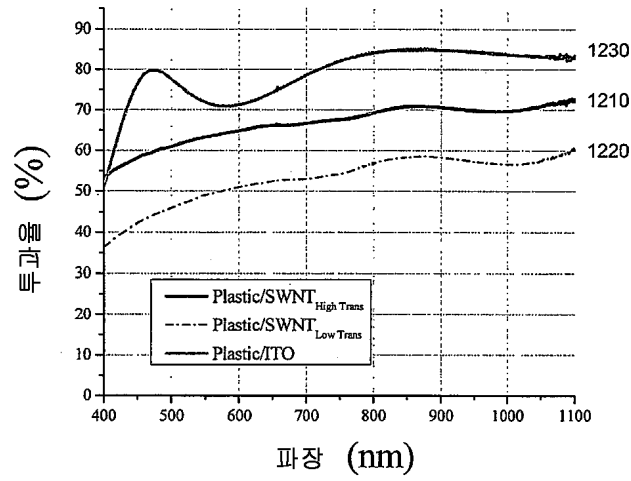
도면11c



도면11d



도면12



도면13

