

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 9월 4일 (04.09.2014)

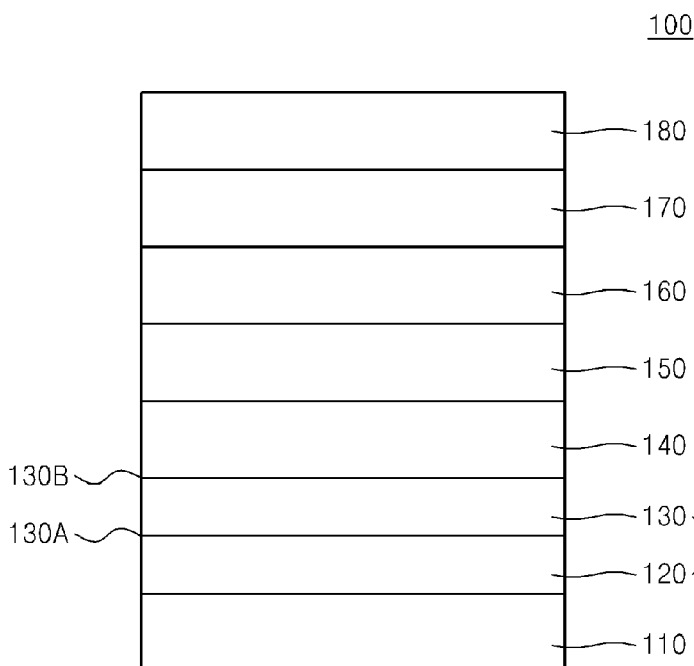


(10) 국제공개번호  
WO 2014/133373 A1

- (51) 국제특허분류: H01L 51/00 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/001711
  - (22) 국제출원일: 2014년 2월 28일 (28.02.2014)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2013-0022500 2013년 2월 28일 (28.02.2013) KR  
10-2013-0022501 2013년 2월 28일 (28.02.2013) KR
  - (71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) [KR/KR]; 790-784 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).
  - (72) 발명자: 이태우 (LEE, Tae Woo); 790-751 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 교수아파트 9동 1003호, Gyeongsangbuk-do (KR). 정수훈 (JEONG, Su Hun); 616-725 부산시 북구 화명신도시로 194, 화명한일유엔아이 112동 1503호, Busan (KR).
  - (74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 137-890 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ELECTRONIC ELEMENT EMPLOYING HYBRID ELECTRODE HAVING HIGH WORK FUNCTION AND CONDUCTIVITY

(54) 발명의 명칭: 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극을 채용한 전자 소자



(57) Abstract: An electronic element is provided. The electronic element may comprise a hybrid electrode having a high work function and conductivity which has a conductivity of at least 1 S/cm and comprises: a work function-tuning layer which comprises a material having low surface energy and does not comprise a conductive material and has a first surface and a second surface facing the first surface, the work function of the second surface being at least 5.0 eV; and a conductivity-tuning layer which comprises a conductive polymer, a metallic carbon nanotube, graphene, reduced graphene oxide, a metallic nanowire, a semiconductor nanowire, carbon nanodots, metallic nanodots, and/or a conductive oxide and does not comprise the material having low surface energy and comes in contact with the first surface of the work function-tuning layer. Accordingly, the electronic element which employs the hybrid electrode having a high work function and conductivity may have excellent light-emitting efficiency and/or photoelectric conversion efficiency even if a hole injection layer for work function adjustment is omitted.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/133373 A1



---

전자 소자를 제공한다. 이러한 전자 소자는 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하되, 전도성 물질을 비포함하고, 제 1 면 및 상기 제 1 면에 대향되는 제 2 면을 갖고, 상기 제 2 면의 일함수가 5.0eV 이상인 일함수-제어층(work function-tuning layer) 및 전도성 고분자, 금속성 탄소나노튜브, 그래핀, 환원된 산화그래핀, 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 탄소 나노점, 금속 나노점 및 전도성 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 저-표면 에너지 물질을 비포함하고, 상기 일함수-제어층의 제 1 면과 접촉한, 전도도-제어층(conductivity-tuning layer)을 포함한, 1 S/cm 이상의 전도도를 갖는, 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(hybrid electrode having a high work function and conductivity)을 포함할 수 있다. 따라서, 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극을 채용한 전자 소자는 일함수 조절을 위한 정공 주입층을 생략하더라도 우수한 발광 효율 및/또는 광전변환 효율을 가질 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극을 채용한 전자 소자

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극을 채용한 전자 소자에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 현재, 태양 전지, 표시 소자 등과 같은 다양한 소자에서 필수적인 구성요소로서, 인듐주석산화물 (ITO) 투명 전극이 널리 사용되고 있다.
- [3] ITO와 같은 산화물 전극은 높은 전기 전도도와 투명도를 가지지만 구부림(bending)에 대하여 취약하다는 단점을 가지고 있다. ITO 투명 전극을 구부릴 때 발생하는 크랙으로 인하여 저항이 증가하고, 크랙 발생 이후에는 재사용이 어렵다. 또한 ITO의 주재료인 인듐(indium)은 그 가격이 매우 높을 뿐만 아니라 가공이 용이하지 않아 그 수요량이 증가할수록 원료 가격 상승에 따른 비용 상승 문제가 수반된다.
- [4] 이에 따라 종래 ITO 투명 전극 소재를 대체할 다른 종류의 투명 전극 소재 개발이 진행되고 있으나 전도도 및 일함수가 만족할 만한 수준에 이르지 못하였다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [5] 고-일함수 및 고-전도도를 갖는 하이브리드 전극을 채용한 전자 소자를 제공하는 것이다.

##### 과제 해결 수단

- [6] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따르면, 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하되, 전도성 물질을 비포함하고, 제1면 및 상기 제1면에 대향되는 제2면을 갖고, 상기 제2면의 일함수가 5.0eV 이상인, 일함수-제어층(work function-tuning layer); 및
- [7] 전도성 고분자, 금속성 탄소나노튜브, 그래펜, 환원된 산화 그래펜, 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 금속 그리드, 금속 나노점 및 전도성 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 저-표면 에너지 물질을 비포함하고, 상기 일함수-제어층의 제1면과 접촉한, 전도도-제어층(conductivity-tuning layer);
- [8] 을 포함한, 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(hybrid electrode having a high work function and conductivity)을 포함한 전자 소자가 제공된다.
- [9] 상기 저-표면 에너지 물질은, 적어도 하나의 F를 포함한 불화 물질일 수 있다.
- [10] 상기 전자 소자는, 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 메모리 소자, 유기 광검출기(photodetector) 또는 유기 CMOS 센서일 수 있다.

- [11] 상기 전자 소자는, 유기 발광 소자이되,  
 [12] 상기 유기 발광 소자는, 기관; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 발광층;를 포함하고,  
 [13] 상기 제1전극은 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극이고;  
 [14] 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극 중 일함수-제어층은 상기 발광층과 상기 전도도-제어층 사이에 개재되어 있을 수 있다.  
 [15] 또는, 상기 전자 소자는 유기 태양 전지이되,  
 [16] 상기 유기 태양 전지는, 기관; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 광활성층;을 포함하고,  
 [17] 상기 제1전극은 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극이고;  
 [18] 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극 중 일함수-제어층은 상기 광활성층과 상기 전도도-제어층 사이에 개재되어 있을 수 있다.

### 발명의 효과

- [19] 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극은 일함수-제어층 및 전도도-제어층을 동시에 가지므로, 우수한 일함수 및 전도도를 가질 수 있다. 따라서, 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극을 채용한 전자 소자는 일함수 조절을 위한 정공 주입층을 생략하더라도 우수한 발광 효율 및/또는 광전변환 효율을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 상기 전자 소자의 일예인 유기 발광 소자의 일 구현예의 단면을 개략적으로 설명한 도면이다.  
 [21] 도 2는 도 1의 유기 발광 소자의 기관, 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(전도도-제어층 및 일함수-제어층을 포함함) 및 정공 수송층 사이의 일함수 관계를 개략적으로 도시한 것이다.  
 [22] 도 3은 상기 전자 소자의 일예인 유기 태양 전지의 일 구현예의 단면을 개략적으로 설명한 도면이다.  
 [23] 도 4는 상기 전자 소자의 일예인 유기 박막 트랜지스터의 일 구현예의 단면을 개략적으로 설명한 도면이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 첨부된 도면들을 참고하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.  
 [25] 도 1의 유기 발광 소자(100)은 기관(110), 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1), 정공 수송층(140), 발광층(150), 전자 수송층(160), 전자 주입층(170) 및 제2전극(180)을 포함한다.  
 [26] 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)은 전도도-제어층(120) 및 일함수-제어층(130)을 포함하고, 애노드의 역할을 한다. 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1) 중 전도도-제어층(120)은 기관(110)과 일함수-제어층(130)

사이에 개재되어 있다.

- [27] 상기 유기 발광 소자(100)의 애노드인 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1) 및 제2전극(180) 간에 전압을 인가하면, 애노드인 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)으로부터 주입된 정공은 정공 수송층(140)을 경유하여 발광층(150)으로 이동하고, 제2전극(180)으로부터 주입된 전자는 전자 수송층(160) 및 전자 주입층(170)을 경유하여 발광층(150)으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층(150)에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.
- [28] 기판(110)은 통상적인 반도체 공정에서 사용되는 기판이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 유리, 사파이어, 실리콘, 실리콘 산화물, 금속 호일(metal foil, 예를 들면, 구리 호일 및 알루미늄 호일), 및 steel 기판 (예를 들면, 스테인레스 스틸(stainless steel) 등), 금속 산화물, 고분자 기판(polymer substrate) 및 이들 중 2 이상의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속 산화물의 예로는, 알루미늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물 및 인듐주석 산화물 등을 들 수 있고, 상기 고분자 기판의 예로는, 케톤 호일, 폴리에테르술폰(PES, polyethersulfone), 폴리아크릴레이트(PAR, polyacrylate), 폴리에테르 이미드(PEI, polyetherimide), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, polyethyleneterephthalate), 폴리페닐렌 셀파이드(polyphenylene sulfide: PPS), 폴리아릴레이트(polyallylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(PC), 셀룰로오스 트리 아세테이트(TAC), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate: CAP) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [29] 예를 들어, 상기 기판(110)은 고분자 기판일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [30] 기판(110) 상에는 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)이 형성되어 있다.
- [31] 상기 일함수-제어층(130)은 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함한다. 상기 저-표면 에너지 물질을 포함함으로써, 상기 일함수-제어층(130) 중 정공 수송층(140)을 향한 제2면(130B)의 일함수는 5.0eV 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 하이브리드 전극에서 일함수-제어층(130) 중 제2면(130B)에서 측정된 일함수는 5.eV 내지 6.5eV일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [32] 본 명세서 중 저-표면 에너지 물질이란 낮은 표면 에너지(surface energy)를 갖는 막을 형성할 수 있는 물질로서, 구체적으로는 후술할 전도성 물질(전도도-제어층에 포함됨)보다 낮은 표면 에너지를 갖는 물질을 가리킨다.
- [33] 상기 저-표면 에너지 물질은 적어도 하나의 F를 포함한 물질로서, 상기 전도성 고분자의 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

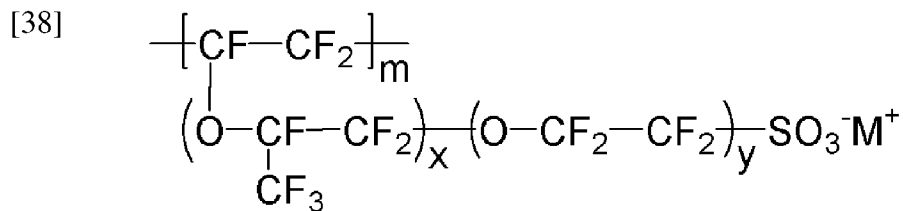
이루어진 100nm 두께의 박막이 30mN/m 이하의 표면 에너지를 갖고, 10<sup>-1</sup> 내지 10<sup>-15</sup>S/cm의 전도도를 갖도록 하는 물질일 수 있다.

[34] 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, 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[35] 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.

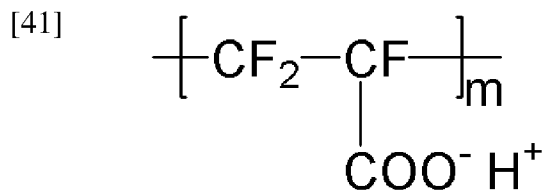
[36] 예를 들어, 상기 저-표면 에너지 물질은, 하기 화학식 2 내지 13의 반복 단위들 중 1종 이상을 포함한, 이오노머일 수 있다.

[37] <화학식 2>



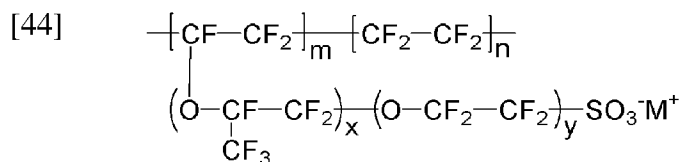
[39] 상기 화학식 2 중, m은 1 내지 10,000,000의 수이고, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 10의 수이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NHSO<sub>2</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>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[40] <화학식 3>



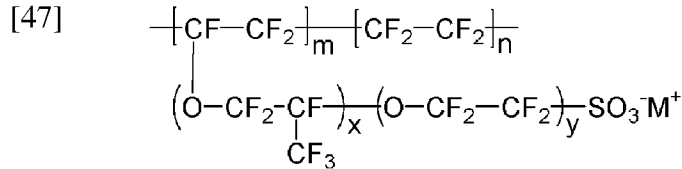
[42] 상기 화학식 3 중, m은 1 내지 10,000,000의 수이다;

[43] <화학식 4>



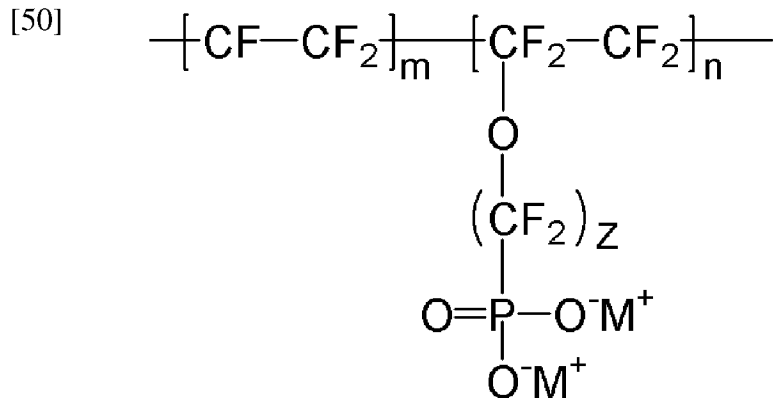
[45] 상기 화학식 4 중, m 및 n은 0 < m ≤ 10,000,000, 0 ≤ n < 10,000,000 이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><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>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[46] <화학식 5>



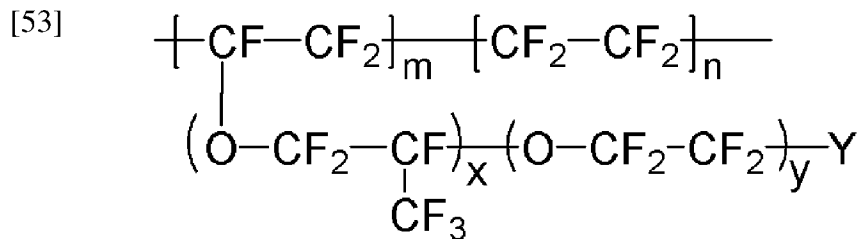
[48] 상기 화학식 5 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 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>, RCHO<sup>+</sup> (R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[49] <화학식 6>



[51] 상기 화학식 6 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, z는 0 내지 20의 수이고, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (n은 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>, RCHO<sup>+</sup> (R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

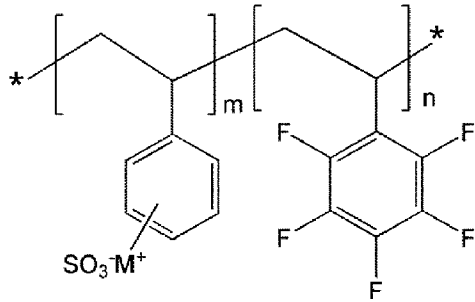
[52] <화학식 7>



[54] 상기 화학식 7 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이고, Y는 -COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, -PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(M<sup>+</sup>)<sub>2</sub> 중에서 선택된 하나이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (n은 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>, RCHO<sup>+</sup> (R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[55] <화학식 8>

[56]



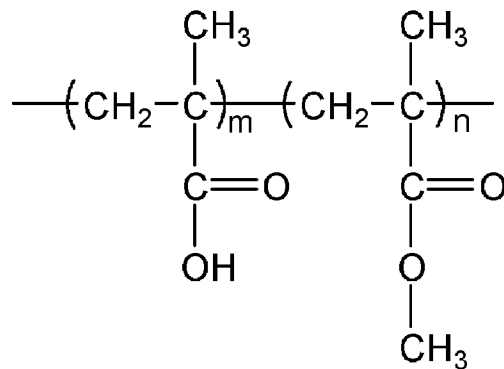
[57]

상기 화학식 8 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며,  $M^+$ 은  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $CH_3(CH_2)_nNH_3^+$ (n은 0 내지 50의 정수),  $NH_4^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NHSO_2CF_3^+$ ,  $CHO^+$ ,  $C_2H_5OH^+$ ,  $CH_3OH^+$ ,  $RCHO^+$ (R은  $CH_3(CH_2)_n$ ; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[58]

<화학식 9>

[59]



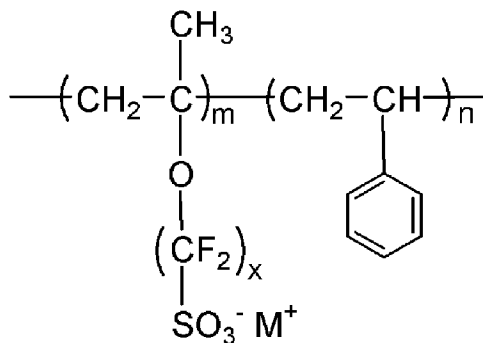
[60]

상기 화학식 9 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이다;

[61]

<화학식 10>

[62]



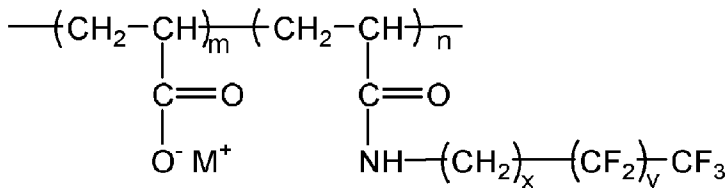
[63]

상기 화학식 10 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, x는 0 내지 20의 수이고,  $M^+$ 은  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $CH_3(CH_2)_nNH_3^+$ (n은 0 내지 50의 정수),  $NH_4^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NHSO_2CF_3^+$ ,  $CHO^+$ ,  $C_2H_5OH^+$ ,  $CH_3OH^+$ ,  $RCHO^+$ (R은  $CH_3(CH_2)_n$ ; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[64]

<화학식 11>

[65]

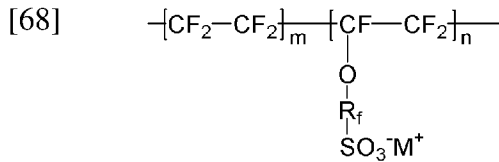


[66]

상기 화학식 11 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, x 및

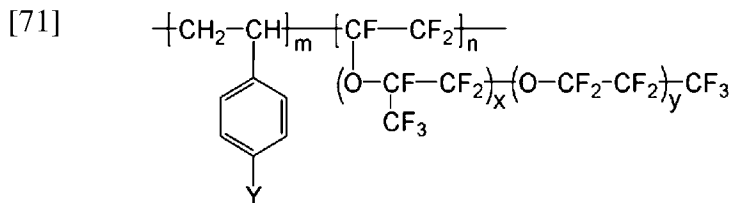
y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이고, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CHO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

[67] <화학식 12>



[69] 상기 화학식 12 중, m 및 n은 0 ≤ m < 10,000,000, 0 < n ≤ 10,000,000이고, R<sub>f</sub> = -(CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-(z는 1 내지 50의 정수, 단 2는 제외), -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(z는 1 내지 50의 정수), -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(z는 1 내지 50의 정수)이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 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>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

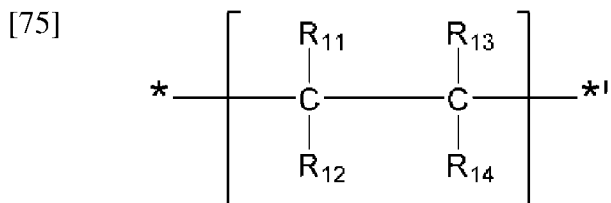
[70] <화학식 13>



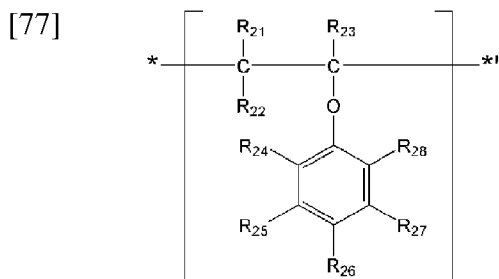
[72] 상기 화학식 13 중, m 및 n은 0 ≤ m < 10,000,000, 0 < n ≤ 10,000,000이고, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며, Y는 각각 독립적으로, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, -PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(M<sup>+</sup>)<sub>2</sub>중에서 선택된 하나이고, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 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>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

[73] 또는, 상기 저-표면 에너지 물질은, 하기 화학식 14 내지 19의 구조를 가지는 불화 이오노머일 수 있다.

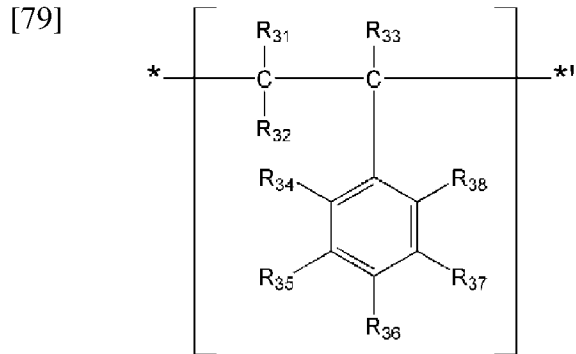
[74] <화학식 14>



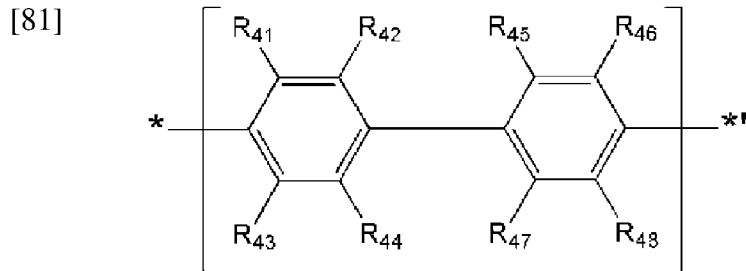
[76] <화학식 15>



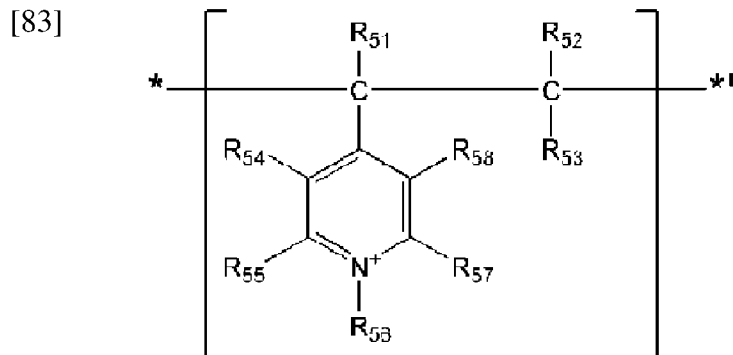
[78] &lt;화학식 16&gt;



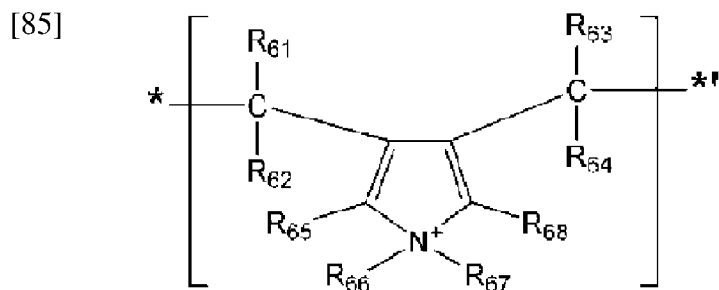
[80] &lt;화학식 17&gt;



[82] &lt;화학식 18&gt;



[84] &lt;화학식 19&gt;



[86] 상기 화학식 14 내지 19 중,

[87]  $R_{11}$  내지  $R_{14}$ ,  $R_{21}$  내지  $R_{28}$ ,  $R_{31}$  내지  $R_{38}$ ,  $R_{41}$  내지  $R_{48}$ ,  $R_{51}$  내지  $R_{58}$  및  $R_{61}$  내지  $R_{68}$ 은 서로 독립적으로, 수소, -F,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬기,  $C_1$ - $C_{20}$ 알콕시기, 적어도 하나의 -F로 치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬기, 적어도 하나의 -F로 치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알콕시기,  $Q_1$ ,  $-O-(CF_2CF(CF_3)-O)_n$ ,  $-(CF_2)_m-Q_2$ (여기서, n 및 m은 서로 독립적으로, 0 내지 20의 정수이되,  $n+m$ 은 1 이상임) 및  $-(OCF_2CF_2)_x-Q_3$ (여기서, x는 1 내지 20의 정수임) 중에서 선택되고,

- [88] 상기  $Q_1$  내지  $Q_3$ 는 이온기이고, 상기 이온기는 음이온기 및 양이온기를 포함하고, 상기 음이온기는  $PO_3^{2-}$ ,  $SO_3^-$ ,  $COO^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3COO^-$  및  $BO_2^{2-}$  중에서 선택되고, 상기 양이온기는 금속 이온 및 유기 이온 중 1종 이상을 포함하고, 상기 금속 이온은  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  및  $Al^{+3}$  중에서 선택되고, 상기 유기 이온은  $H^+$ ,  $CH_3(CH_2)_{n1}NH_3^+$  (여기서,  $n1$ 은 0 내지 50의 정수임),  $NH_4^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NHSO_2CF_3^+$ ,  $CHO^+$ ,  $C_2H_5OH^+$ ,  $CH_3OH^+$  및  $RCHO^+$  (여기서,  $R$ 은  $CH_3(CH_2)_{n2}-$ 이고,  $n2$ 는 0 내지 50의 정수임) 중에서 선택되되;
- [89]  $R_{11}$  내지  $R_{14}$  중 적어도 하나,  $R_{21}$  내지  $R_{28}$  중 적어도 하나,  $R_{31}$  내지  $R_{38}$  중 적어도 하나,  $R_{41}$  내지  $R_{48}$  중 적어도 하나,  $R_{51}$  내지  $R_{58}$  중 적어도 하나 및  $R_{61}$  내지  $R_{68}$  중 적어도 하나는,  $-F$ , 적어도 하나의  $-F$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$  알킬기, 적어도 하나의  $-F$ 로 치환된  $C_1-C_{20}$  알콕시기,  $-O-(CF_2CF(CF_3)-O)_n-(CF_2)_m-Q_2$  및  $-(OCF_2CF_2)_x-Q_3$  중에서 선택된다.
- [90] 한편, 상기 저-표면 에너지 물질은, 하기 화학식 20으로 표시되는 불화 올리고머일 수 있다:
- [91] <화학식 20>
- [92]  $X-M^f_n-M^h_m-M^a_r-G_p$
- [93] 상기 화학식 20 중,
- [94]  $X$ 는 말단기이고;
- [95]  $M^f$ 는 퍼플루오로폴리에테르 알코올, 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응성-비불소화 모노머의 축합 반응으로부터 수득한 불화 모노머로부터 유래된 단위를 나타내고;
- [96]  $M^h$ 는 비불소화 모노머로부터 유래된 단위를 나타내고;
- [97]  $M^a$ 는  $Si(Y_4)(Y_5)(Y_6)$ 으로 표시되는 실릴기를 갖는 단위를 나타내고;
- [98] 상기  $Y_4$ ,  $Y_5$  및  $Y_6$ 는 서로 독립적으로, 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;
- [99]  $G$ 는 사슬전달제(chain transfer agent)의 잔기를 포함한 1가 유기 그룹이고;
- [100]  $n$ 은 1 내지 100의 수이고;
- [101]  $m$ 은 0 내지 100의 수이고;
- [102]  $r$ 은 0 내지 100의 수이고;
- [103]  $n+m+r$ 은 적어도 2이다.
- [104] 예를 들어, 상기 화학식 20 중 상기  $X$ 는 할로젠 원자일 수 있고, 상기  $M^f$ 는 플루오르화  $C_1-C_{10}$  알킬렌기일 수 있고,  $M^h$ 는  $C_2-C_{10}$  알킬렌기일 수 있고, 상기  $Y_4$ ,  $Y_5$  및  $Y_6$ 는 서로 독립적으로, 할로젠 원자(Br, Cl, F 등)일 수 있고,  $p$ 는 0일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 20으로 표시되는 불화 실란계 물질은  $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [105] 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<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R''), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 또는 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 할로젠화된 알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 알케닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 알키닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 헤테로알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴기, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 헤테로아릴기, 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[106] 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.

[107] 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 치환 가능하다.

[108] 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 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.

[109] 본 명세서 중 알콕시기는 라디칼 -O-알킬을 말하고, 이때 알킬은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

[110] 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 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- 및 CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H 등이다.

[111] 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 아릴알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.

[112] 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 치환 가능하다.

[113] 본 명세서 중 아릴옥시기는 라디칼 -O-아릴을 말하고, 이때 아릴은 위에서

- 정의된 바와 같다. 구체적인 예로서 페녹시, 나프톡시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시, 플루오레닐옥시, 인데닐옥시 등이 있고, 아릴옥시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [114] 본 명세서 중 헤테로아릴옥시기는 라디칼 -O-헤테로아릴을 말하며, 이때 헤테로아릴은 위에서 정의된 바와 같다.
- [115] 본 명세서 중 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴옥시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [116] 본 명세서 중 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [117] 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 사이클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [118] 본 명세서 중 알킬에스테르기는 알킬기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 이때 알킬기는 상기 정의한 바와 같다.
- [119] 본 명세서 중 헤테로알킬에스테르기는 헤테로알킬기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 상기 헤테로알킬기는 상기 정의한 바와 같다.
- [120] 본 명세서 중 아릴에스테르기는 아릴기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 이때 아릴기는 상기 정의한 바와 같다.
- [121] 본 명세서 중 헤테로아릴에스테르기는 헤테로아릴기와 에스테르기가 결합되어 있는 작용기를 의미하며, 이때 헤테로아릴기는 상기에서 정의한 바와 같다.
- [122] 본 발명에서 사용되는 아미노기는 -NH<sub>2</sub>, -NH(R) 또는 -N(R')(R'')을 의미하며, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.
- [123] 본 명세서 중 할로젠은 불소, 염소, 브롬, 요오드, 또는 아스타틴이며, 이들 중에서 불소가 특히 바람직하다.
- [124] 상기 전도도-제어층(120)은, 전도성 고분자, 금속성 탄소나노튜브, 그래펜, 환원된 산화그래펜, 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 금속 그리드, 금속 나노점 및 전도성 산화물 중 적어도 하나를 포함하되, 상기 저-표면 에너지 물질은 비포함한다.
- [125] 상기 전도도-제어층(120)은 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 전도도를 향상시키는 역할을 주로 하며 부가적으로 산란, 반사, 흡수를 조절해서 광학적 추출(OLED의 경우) 혹은 광입사(태양전지의 경우)를 향상시키거나, 유연성을 부여해서 기계적 강도를 향상시키는 역할을 할 수 있다.
- [126] 상기 전도도-제어층(120)은 상기 일함수-제어층(130)의 제1면(130A)와 접촉되어 있다.

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

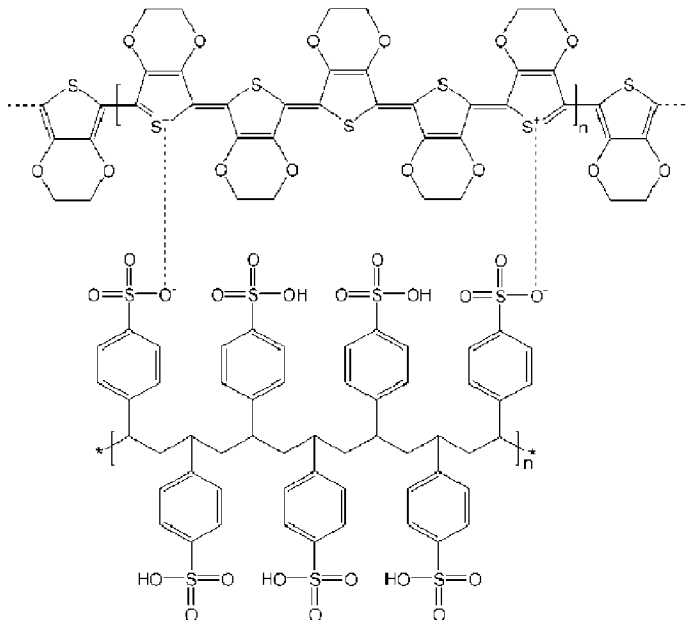
[128] 예를 들어, 상기 전도성 고분자는 Pani:DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid: 폴리아닐린/도데실벤젠술폰산, 하기 화학식 참조),

PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트), 하기 화학식 참조), Pani:CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페술폰산) 또는 PANI:PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[129] 예를 들어, 상기 전도성 고분자의 구체예는 하기와 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

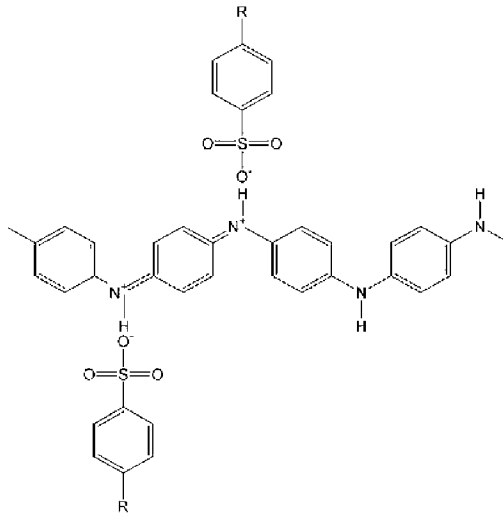
[130] <고분자 1 (PEDOT:PSS)>

[131]



[132] <고분자 2 (PANI:DBSA)>

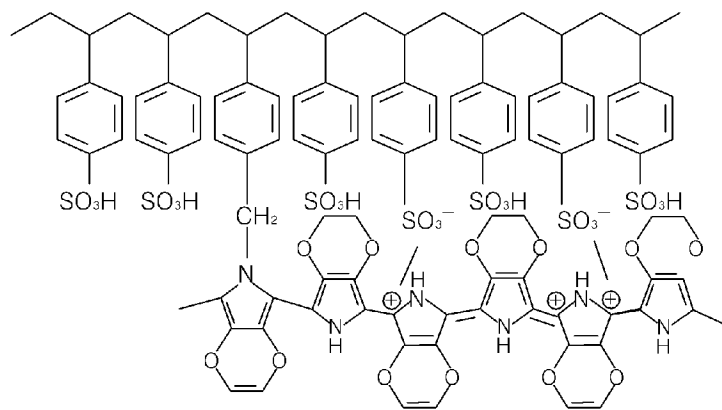
[133]



[134]

&lt;고분자 3&gt;

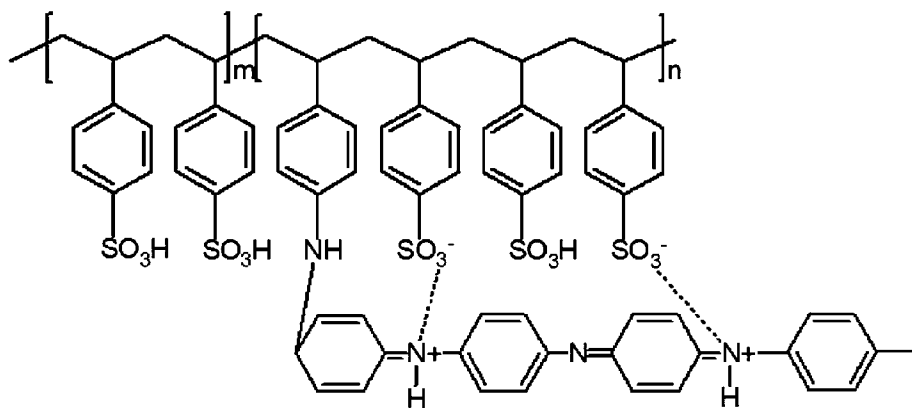
[135]



[136]

&lt;고분자 4(PSS-g-PANI)&gt;

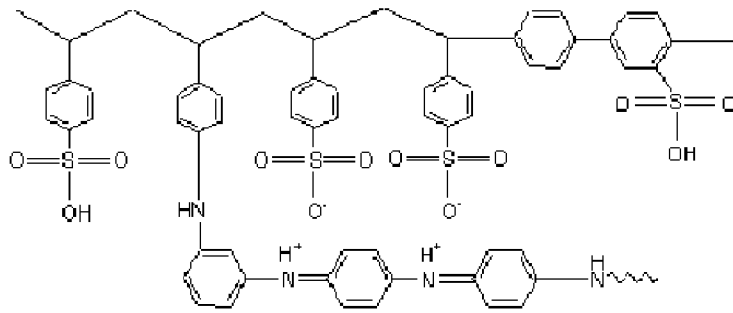
[137]



[138]

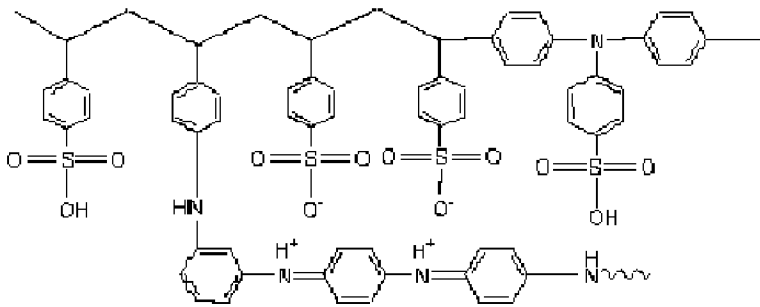
&lt;고분자 5&gt;

[139]



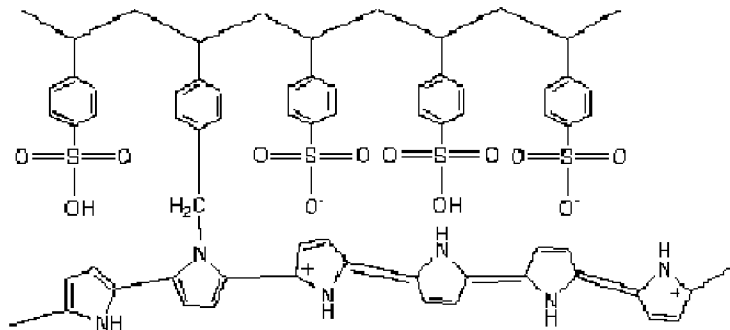
[140] &lt;고분자 6&gt;

[141]



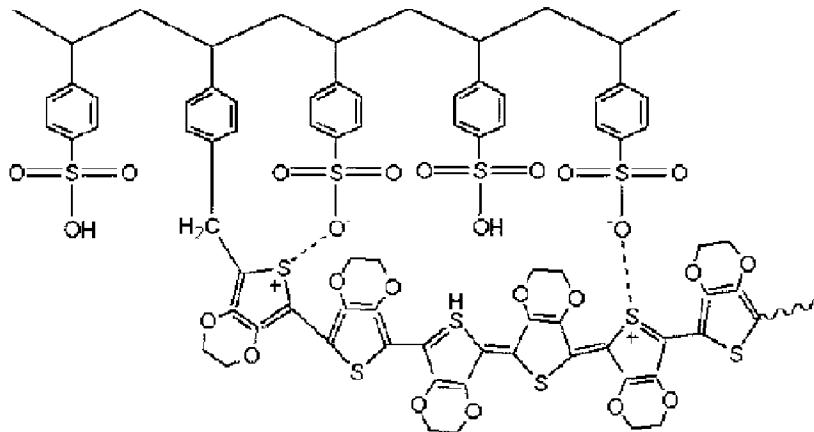
[142] &lt;고분자 7&gt;

[143]



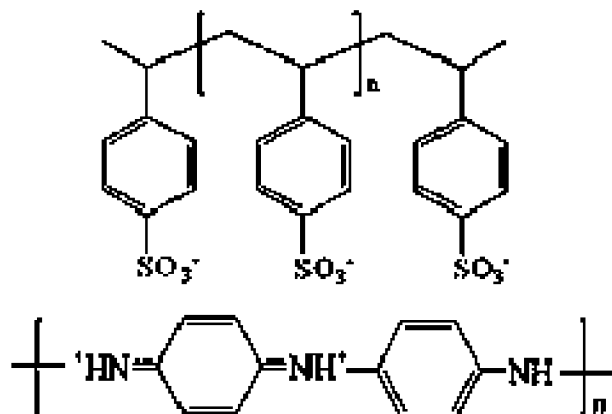
[144] &lt;고분자 8&gt;

[145]



[146] &lt;고분자 9(PANI:PSS)&gt;

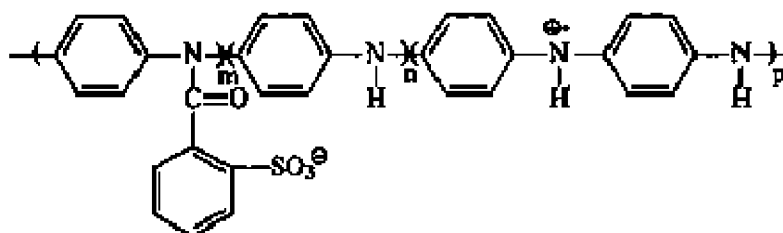
[147]



[148]

&lt;고분자 10&gt;

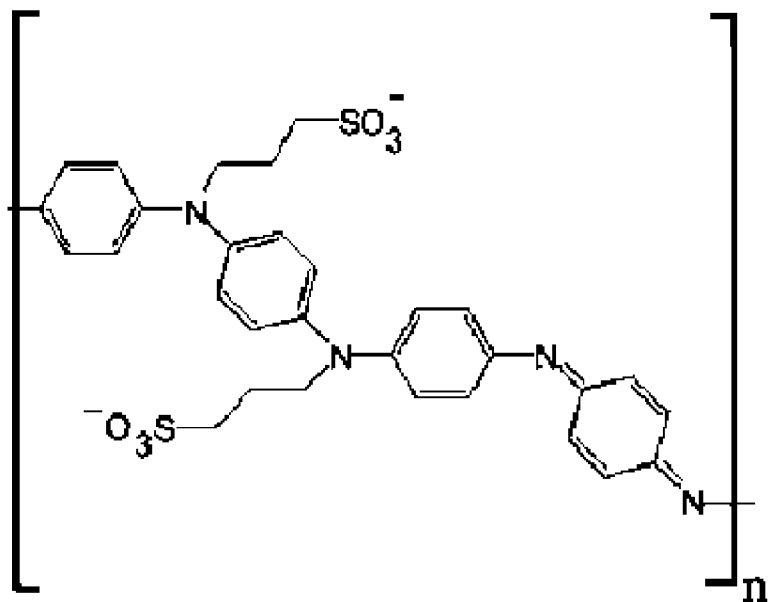
[149]



[150]

&lt;고분자 11&gt;

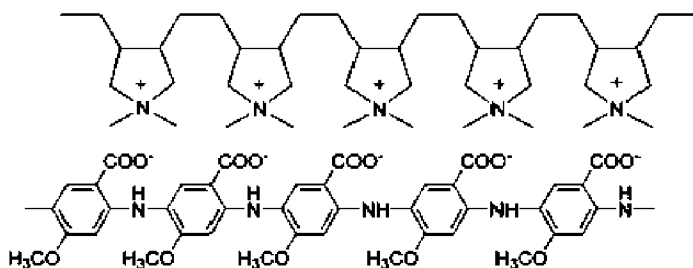
[151]



[152]

&lt;고분자 12&gt;

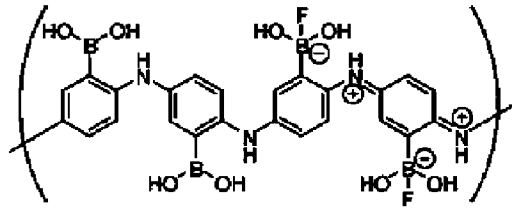
[153]



[154]

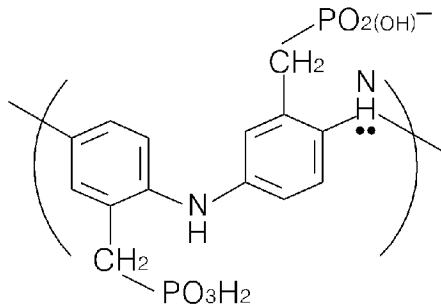
&lt;고분자 13&gt;

[155]



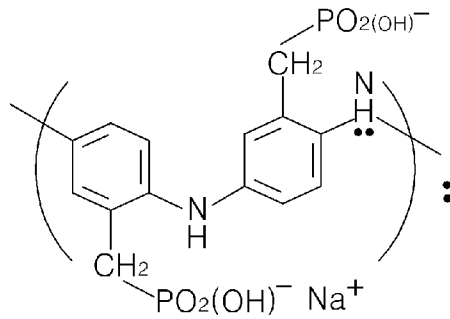
[156] &lt;고분자 14&gt;

[157]



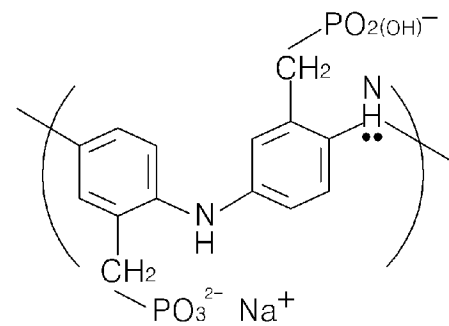
[158] &lt;고분자 15&gt;

[159]



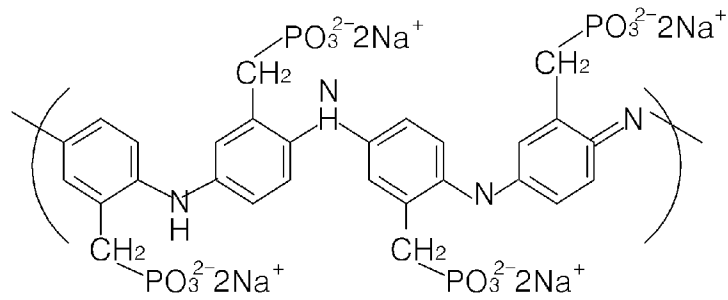
[160] &lt;고분자 16&gt;

[161]



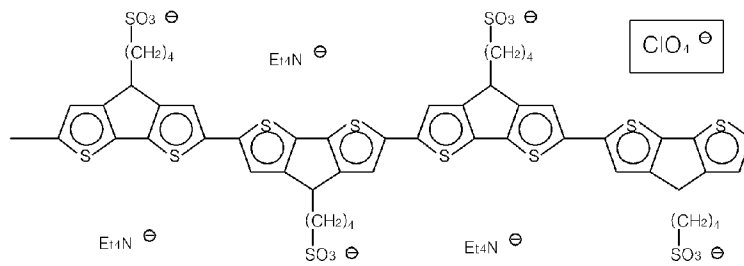
[162] &lt;고분자 17&gt;

[163]



[164] &lt;고분자 18&gt;

[165]



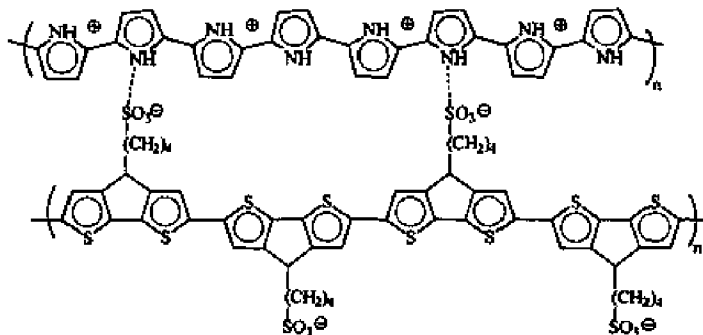
[166] &lt;고분자 19&gt;

[167]



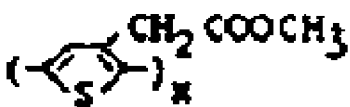
[168] &lt;고분자 20&gt;

[169]



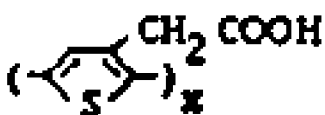
[170] &lt;고분자 21&gt;

[171]



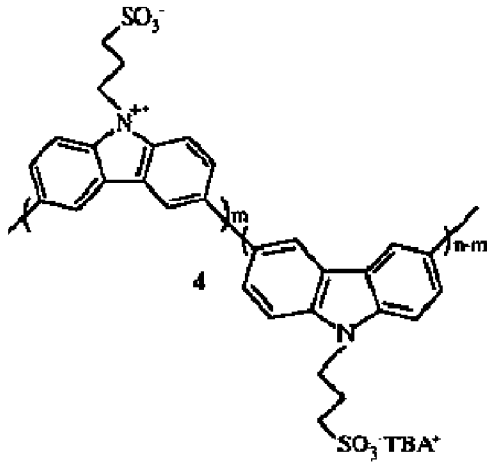
[172] &lt;고분자 22&gt;

[173]



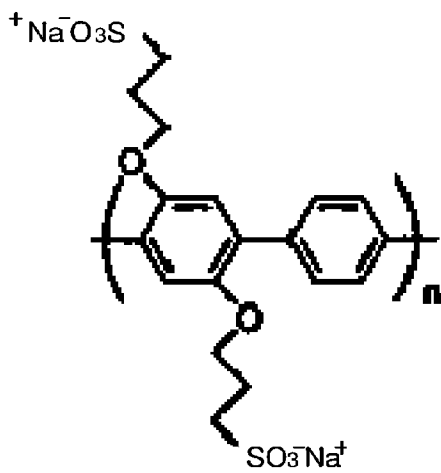
[174] &lt;고분자 23&gt;

[175]



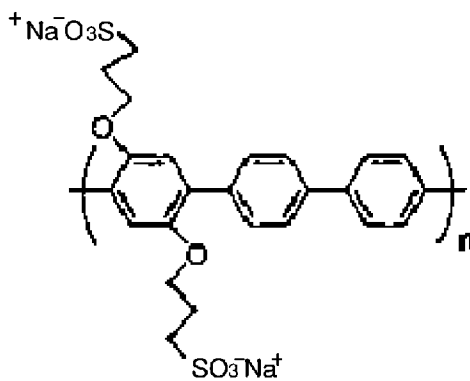
[176] &lt;고분자 24&gt;

[177]



[178] &lt;고분자 25&gt;

[179]



[180] 상기 금속성 탄소나노튜브는 정제된 금속성 탄소 나노 튜브 그 자체 물질이거나 탄소나노튜브의 내벽 및/또는 외벽에 금속 입자(예를 들면, Ag, Au, Cu, Pt 입자 등)이 부착되어 있는 탄소나노튜브일 수 있다.

[181] 상기 그래핀은 약 0.34 nm 두께를 갖는 그래핀 단일층, 2 내지 10개의 그래핀 단일층이 적층된 구조를 갖는 수층 그래핀(a few layer graphene) 또는 상기 수층 그래핀보다는 많은 수의 그래핀 단일층이 적층된 구조를 갖는 그래핀 다중층 구조를 가질 수 있다.

- [182] 상기 금속 나노와이어 및 반도체 나노와이어는 예를 들면, Ag, Au, Cu, Pt NiSi<sub>x</sub> (NickelSilicide)나노와이어 및 이들 중 2 이상의 복합체(composite, 예를 들면, 합금 또는 코어-셸(core-shell) 구조체 등) 나노와이어 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [183] 또는, 상기 반도체 나노와이어는 Si, Ge, B 또는 N으로 도핑된 Si 나노와이어, B 또는 N으로 도핑된 Ge 나노와이어 및 이들 중 2 이상의 복합체(예를 들면, 합금 또는 코어-셸 구조체 등) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [184] 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.
- [185] 상기 금속 그리드는 Ag, Au, Cu, Al, Pt 및 이들의 합금을 이용해 서로 교차하는 그물 모양의 금속 선을 형성한 것이며 선폭 100 nm 내지 100  $\mu$ m의 선폭을 가지도록 할 수 있으며 길이는 제한을 받지 않는다. 상기 금속 그리드는 기판위에 돌출되도록 형성할 수 있거나 기판안에 삽입하여 함몰형으로 형성할 수 있다.
- [186] 상기 금속 나노점은 Ag, Au, Cu, Pt 및 이들 중 2 이상의 복합체(예를 들면, 합금 또는 코어-셸 구조체 등) 나노점 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [187] 상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 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 결합되어 있을 수 있다. 상기 -S(Z<sub>100</sub>) 및 -Si(Z<sub>101</sub>)(Z<sub>102</sub>)(Z<sub>103</sub>)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 기판(210)과의 결합력 등이 강화될 수 있는 바, 이로써, 전기적 특성 및 기계적 강도가 보다 향상된 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)을 제조할 수 있다.
- [188] 상기 전도성 산화물은 ITO(인듐 주석 산화물), IZO(인듐 아연 산화물), SnO<sub>2</sub> 및 InO<sub>2</sub> 중 하나일 수 있다.
- [189] 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)을 투명 전극으로 활용할 경우, 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 일함수-제어층(130)의 두께는 20nm 내지 500nm, 예를 들면, 50nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 일함수-제어층(130)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 우수한 일함수 특성, 투과도 및 플렉서블 특성을 제공할 수 있다.
- [190] 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 전도도는, 1 S/cm 이상(상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 두께가 100nm일 경우)일 수 있다.

- [191] 상술한 바와 같은 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)은, 기관(110) 상에 전도도-제어층(120)을 형성한 후, 상기 전도도-제어층(120) 상에 상기 저-표면 에너지 물질 및 제1용매를 포함한 혼합물을 제공한 다음, 이를 열처리하여 일함수-제어층(130)을 형성함으로써, 형성할 수 있다.
- [192] 먼저, 상기 기관(110) 상에 전도도-제어층(120)을 형성한다.
- [193] 일 구현예에 따르면, 상기 기관(110) 상에 스핀코팅법, 캐스트법, 랑뮤어-블로젯(LB, Langmuir-Blodgett 법), 잉크젯 프린팅법 (ink-jet printing), 노즐 프린팅법(nozzle printing), 슬롯 다이 코팅법 (slot-die coating), 닥터 블레이드 코팅법(doctor blade coating), 스크린 프린팅법(screen printing), 딥 코팅법 (dip coating), 그라비아 프린팅법(gravure printing), 리버스 오프셋 프린팅법(reverse-offset printing), 물리적 전사법 (physical transfer method), 스프레이 코팅법 (spray coating), 화학기상증착법 (chemical vapor deposition), 열증착(thermal evaporation method) 등을 이용하여, 상기 전도성 고분자, 금속성 탄소나노튜브, 그래펜, 환원된 산화그래펜, 금속 나노와이어, 금속 그리드, 카본 나노점, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 중 적어도 하나를 직접 제공함으로써, 전도도-제어층을 형성할 수 있다.
- [194] 다른 구현예에 따르면, 상기 전도도-제어층(120)은 i) 전도성 고분자, 금속성 탄소나노튜브, 그래펜, 환원된 산화그래펜, 금속 나노와이어, 금속 그리드, 카본 나노점, 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 중 적어도 하나와 ii) 제2용매를 포함한 혼합물을 기관위에 도포한 후, 이를 열처리하여 제2용매를 제거함으로써, 형성할 수 있다. 상기 제2용매의 예로서 후술하는 제1용매의 예를 참조한다.
- [195] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전도도-제어층(120)이 그래펜을 포함할 수 경우, 그래펜 시트를 상기 기관(110) 상에 물리적으로 전사시킴으로써 형성할 수 있다.
- [196] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전도도-제어층(120)이 금속성 탄소나노튜브를 포함할 경우, 상기 기관(110) 상에 금속성 탄소나노튜브를 성장시키거나 용매에 분산된 탄소 나노튜브를 용액기반한 프린팅법 (예: 스프레이 코팅법, 스핀코팅법, 딥코팅법, 그라비아 코팅법, 리버스 오프셋 코팅법, 스크린 프린팅법, 슬롯-다이 코팅법)에 의해서 형성할 수 있다.
- [197] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전도도-제어층(120)이 금속성 그리드를 포함할 경우, 상기 기관(110) 상에 금속을 진공 증착하여 금속막을 형성한 후 포토리소그래피로 여러가지 그물망 모양으로 패터닝을 하거나 금속 전구체 혹은 금속입자를 용매에 분산시켜 프린팅법 (예: 스프레이 코팅법, 스핀코팅법, 딥코팅법, 그라비아 코팅법, 리버스 오프셋 코팅법, 스크린 프린팅법, 슬롯-다이 코팅법)에 의해서 형성할 수 있다.
- [198] 이어서, 전도도-제어층(120) 상에 상술한 바와 같은 저-표면 에너지 물질 및 제1용매를 포함한 혼합물을 제공한다. 상기 저-표면 에너지 물질에 대한 설명은 상술한 바를 참조한다. 상기 제1용매는 상기 저-표면 에너지 물질과 혼화성이

있으면서, 가열 등에 의하여 제거가 용이한 용매일 수 있다. 상기 제1용매는 극성 용매일 수 있는데, 예를 들면, 물, 알코올(메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올 등), 포름산(formic acid), 니트로메탄(nitromethane), 아세트산(acetic acid), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 노말 메틸 피롤리돈(NMP, n-Methyl-2-Pyrrolidone), N-디메틸 아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 디메틸포름아마이드(DMF, dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide), 테트라히드로퓨란(THF, tetrahydrofuran), 에틸아세테이트(EtOAc, ethyl acetate), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(MeCN, acetonitrile)등일 수 있다. 한편, 제1용매를 선택할 때 co-solvent를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1용매로서, 물과 알코올의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [199] 상기 유기 발광 소자(100)는 정공 주입층을 포함하지 않을 수 있다. 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(PEDOT:PSS) 및 폴리아닐린:폴리(스티렌술포네이트)(PANI:PSS)와 같은 전도성 고분자 조성물로부터 형성된 종래의 정공 주입층의 박막 전도도는 약  $10^{-6}$ S/cm 내지  $10^{-2}$  S/cm이다. 예를 들어서, CLEVIOUS™PVPAl4083(Heraeus사, 구 H.C. Starck 사)의 PEDOT:PSS는  $10^{-3}$ S/cm의 전도도를 갖고, CLEVIOUS™ PVPCH8000(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 및 PANI:PSS 등을 전극 재료로 사용하는 것은 곤란하다. 또한, 본 발명의 0.1 S/cm 이상의 전도도를 갖는 전도성 고분자는 정공 주입층 재료로 사용되기 곤란한데, 상기 전도성 고분자를 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/cm 이하이고 기존의 ITO보다 높은 일함수를 가져서 정공 주입을 용이하게 하는 물질들 중에서 선택되어 왔다.

[200]

- [201] 도 2는 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1) 중 전도도-제어층(120) 및 일함수-제어층(130)과 정공 수송층(140) 간의 일함수 관계를 계략적으로 도시한 도면이다.

- [202] 도 2에서 일함수는 진공준위 아래로 내려갈수록 증가한다. 도 2에서 일함수 제어층(130)은 그래펜 시트, 금속 그리드 같은 재료를 전도도 제어층(120)으로 사용할 경우 표면 일함수를 증가시켜 도 2에서 보는 바와 같이 계단(step) 형태의 에너지 준위의 변화가 층마다 관측된다.

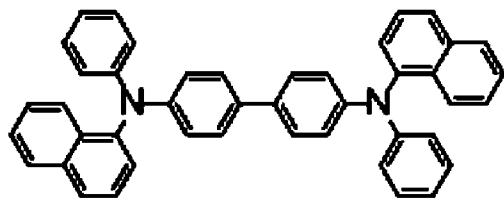
- [203] 따라서, 도 2에서 일함수-제어층(130)과 전도도-제어층(120)의 섞임이 없을 시는 일함수-제어층(130A)이든 윗면(130B)이든 같은 이온화 에너지를 갖게 된다. 용매에 분산된 일함수-제어층을 전도층-제어층위에 코팅할 때 아래층을

부분적으로 녹이거나 분산시키기 때문에 썩이는 현상이 발생하여 최종적으로 두층이 아니라 한층이 될 수 있다. 이로 인해서 경사(gradient)형태의 전자 에너지 준위의 변화를 나타낼 수 있다..

- [204] 상기 설명한 바와 같이 용매에 녹거나 분산되지 않는 그래펜 시트, 금속 그리드와 같은 재료를 전도도-제어층(120)으로 사용하였을 때 일함수-제어층(130)의 제1면(130A)의 일함수는  $Y_1\text{eV}$ 이고, 제2면(130)의 일함수는  $Y_2\text{eV}$ 인데,  $Y_1=Y_2$ 이다.
- [205] 상기에서 설명한 바와 같이 용매에 녹거나 분산이 가능한 전도성 고분자를 전도도-제어층으로 사용하였을 때 일함수-제어층(130)의 일함수는 일함수-제어층(130)의 제1면(130A)에서 제2면(130B)을 향하는 방향에 따라 점진적으로 증가하는 경사를 갖는 변수일 수 있다. 상기 일함수-제어층(130) 중 제1면(130A)의 일함수는  $Y_1\text{eV}$ 이고, 제2면(130B)의 일함수는  $Y_2\text{eV}$ 인데,  $Y_1 < Y_2$ 이다.
- [206] 이로써, 애노드 역할을 하는 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)과 정공 수송층(140) 사이에 정공 주입층이 없어도, 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)으로부터 정공 수송층(140)으로의 정공 이동 효율이 증가할 수 있다. 즉, 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)은 기존의 애노드 및 정공 주입층의 역할을 겸한다고도 해석될 수 있다. 따라서, 상기 애노드로서 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)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.
- [207] 정공 수송층(140)의 일함수는  $Z\text{eV}$ 일 수 있는데, 상기  $Z$ 는 5.2 내지 5.6의 실수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [208] 용매에 분산되지 않는 그래펜 시트, 금속 그리드, 전도성 산화물 박막과 같은 재료를 전도도-제어층으로 사용할 경우는 도2에서 보는 바와 같은 계단(step) 형태의 에너지 준위의 변화가 층마다 관측이 된다.
- [209] 따라서, 도 2에서 일함수-제어층(130)은 섞임이 없을 시는 층의 제1면(130A)이든 제2면(130B)이 같은 이온화에너지 혹은 일함수를 갖게 된다( $Y_1 = Y_2$ ).상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 전도도-제어층이 용매에 녹거나 분산이 가능한 전도성 고분자일 경우에 일함수-제어층(130)의 제1면(130A)의 일함수값인  $Y_1$ 은 4.6 내지 5.2, 예를 들면, 4.7 내지 4.9의 범위일 수 있다. 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 일함수-제어층(130)의 제2면(130B)의 일함수값인  $Y_2$ 는 상기 일함수-제어층(130)에 포함된 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.
- [210] 유기 발광 소자(100)는 정공 주입층을 포함하지 않으므로, 애노드 역할을 하는 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 일함수-제어층(130)의 제2면(130B)은 정공 수송층(140)과 접촉할 수 있다.

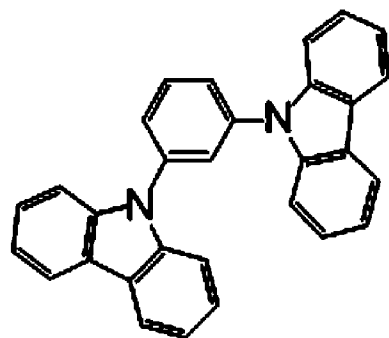
- [211] 상기 정공 수송층(140)은, 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법에 따라 형성될 수 있다. 이 때, 진공 증착법을 선택할 경우, 증착 조건은 목적 화합물, 목적으로 하는 층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 예를 들면, 100 °C 내지 500 °C의 증착 온도 범위,  $10^{-10}$  내지  $10^{-3}$  torr의 진공도 범위, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착 속도 범위 내에서 선택될 수 있다. 한편, 스펀코팅법을 선택할 경우, 코팅 조건은 목적 화합물, 목적하는 하는 층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도 범위, 80 °C 내지 200 °C의 열처리 온도(코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도) 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [212] 정공 수송층(140) 재료는 정공 주입보다는 정공을 보다 잘 수송할 수 있는 재료들 중에서 선택될 수 있다. 상기 정공 수송층(140)은 공지된 정공 수송 재료를 이용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, 방향족 축합환을 갖는 아민계 물질일 수 있고 트리페닐 아민계 물질일 수 있다.
- [213] 보다 구체적으로는, 상기 정공 수송성 물질은, 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠 (1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene: MCP), 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠 (1,3,5-tris(carbazol-9-yl)benzene : TCP), 4,4,4'트리스(카바졸-9-일)트리페닐아민 (4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine : TCTA), 4,4비스(카바졸-9-일)비페닐 (4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl: CBP), N,N비스(나프탈렌-1-일)-N,N비스(페닐)벤지딘 (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine : NPB), N,N비스(나프탈렌-2-일)-N,N비스(페닐)-벤지딘 (N,N'-bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine : - NPB), N,N비스(나프탈렌-1-일)-N,N비스(페닐)-2,2디메틸벤지딘 (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2'-dimethylbenzidine : -NPD),
- [214] 디-[4, -(N,N-디톨일-아미노)-페닐]시클로헥산 (Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane : TAPC), N,N,N,N테트라-나프탈렌-2-일-벤지딘 (N,N,N',N'-tetra-naphthalen-2-yl-benzidine : -TNB) 및 N4,N4,N4',N4'-tetra(biphenyl-4-yl)biphenyl-4,4'-diamine(TPD15), poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N(4-butylphenyl)-bis-N,N,4-phenylenediamine) (PFB), poly(9,9(4-butylphenyl)diphenylamine)(TFB), poly(9,9,N(4-butylphenyl)-bis-N,N)(BFB), poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N(4-methoxyphenyl)-bis-N,N,4-phenylenediamine)(PFMO) 등을 예로 들 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.

[215]



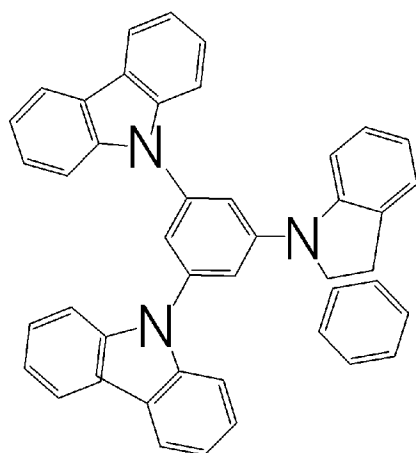
&lt;NPB&gt;

[216]



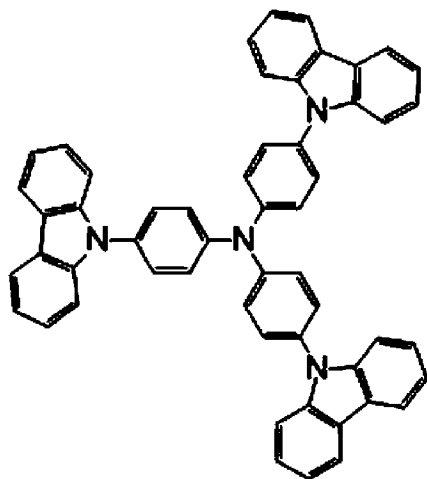
&lt;MCP&gt;

[217]



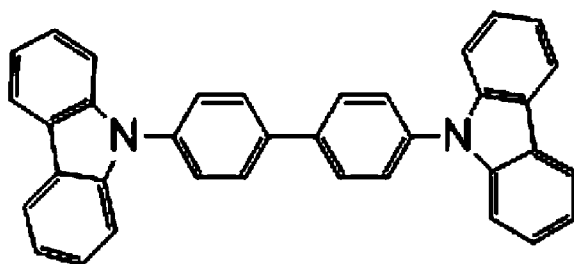
&lt;TCP&gt;

[218]



&lt;TCTA&gt;

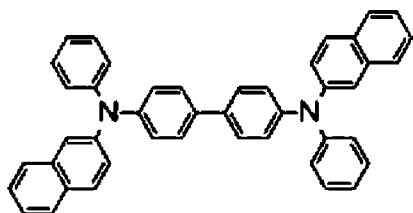
[219]



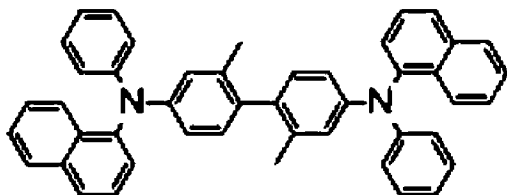
&lt;CBP&gt;

[220]

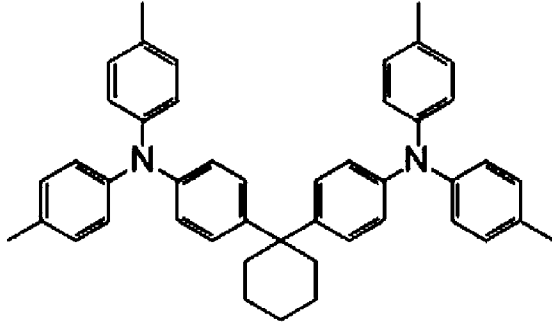
[221]

< $\beta$ -NPB >

[222]

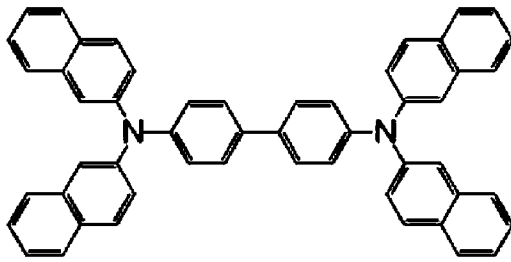
< $\alpha$ -NPD>

[223]

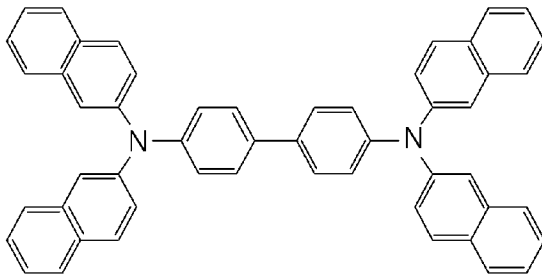


&lt;TAPC&gt;

[224]

< $\beta$ -TNB >

[225]



&lt;TPD15&gt;

[226] 상기 정공 수송층(140)의 두께는 5nm 내지 100nm, 예를 들면, 10nm 내지 60nm일 수 있다. 상기 정공 수송층(140)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동 전압의 상승없이 우수한 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

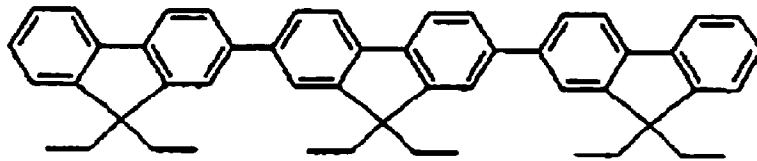
[227] 상기 발광층(150)은, 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, 랑뮤어-블로젯 (LB, Langmuir-Blodgett 법), 잉크젯 프린팅법 (ink-jet printing), 노즐 프린팅법(nozzle printing), 슬롯 다이 코팅법 (slot-die coating), 닥터 블레이드 코팅법(doctor blade coating), 스크린 프린팅법(screen printing), 딥 코팅법 (dip coating), 그래비아어 프린팅법(gravure printing), 리버스 오프셋 프린팅법(reverse-offset printing), 물리적 전사법 (physical transfer method), 스프레이 코팅법 (spray coating) 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(140) 형성을 위한 조건과 유사한 범위 내에서 선택된다.

[228] 상기 발광층(150)은, 단일 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 호스트 및 도펀트를 포함할 수도 있다.

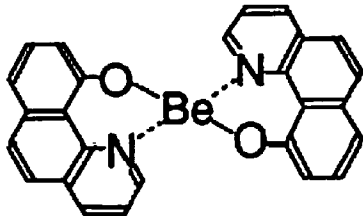
[229] 상기 호스트의 예로는 Alq<sub>3</sub>, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), TCTA, TAPC, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센), E3(하기 화학식 참조), BeBq<sub>2</sub>(하기 화학식 참조) 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.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

[230]



**E3**

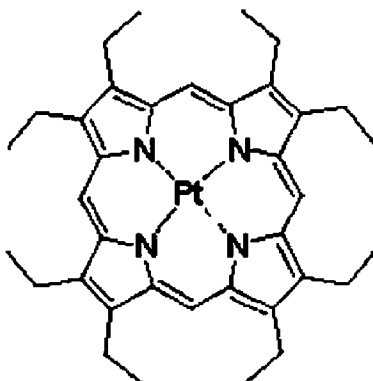
[231]



**BeBq<sub>2</sub>**

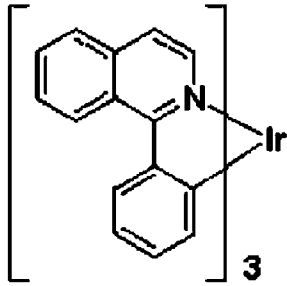
[232] 한편, 공지된 적색 도펀트로서 루브렌(5,6,11,12-테트라페닐나프타센), PtOEP, Ir(piq)<sub>3</sub>, Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[233]

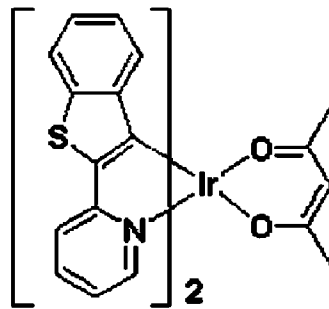


**PtOEP**

[234]

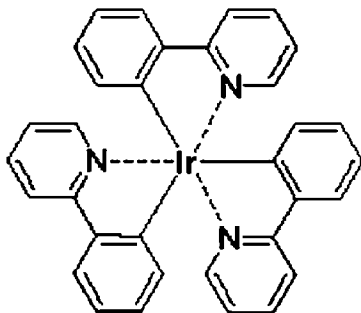
**Ir(PIQ)<sub>3</sub>**

[235]

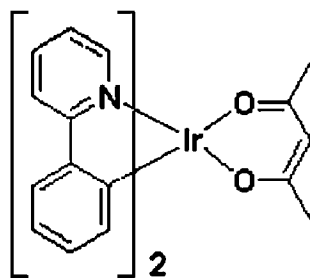
**Btp<sub>2</sub>Ir(acac)**

[236] 또한, 공지된 녹색 도펀트로서, Ir(ppy)<sub>3</sub>(ppy=페닐피리딘), Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), Ir(mpyp)<sub>3</sub>, 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.

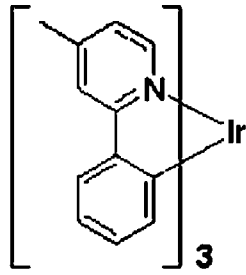
[237]

**Ir(ppy)<sub>3</sub>**

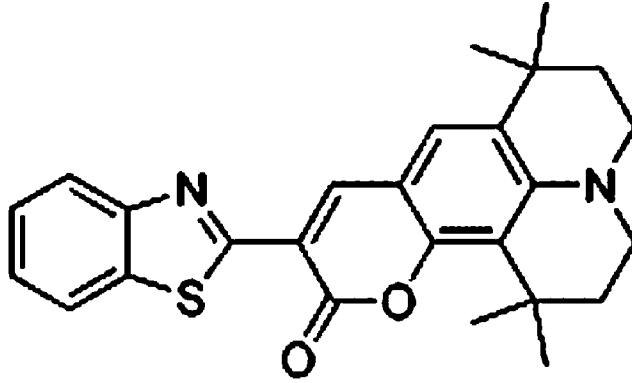
[238]

**Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)**

[239]

 $\text{Ir(mppy)}_3$ 

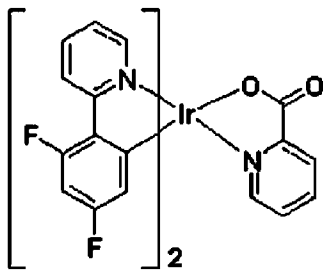
[240]



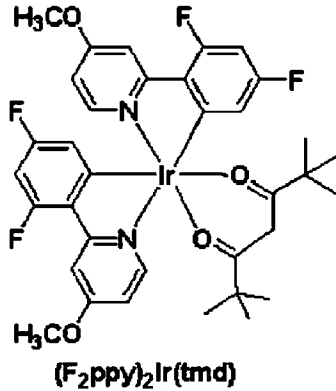
## C545T

[241] 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.

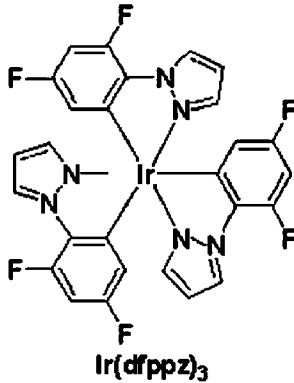
[242]

 $\text{F}_2\text{Irpic}$

[243]



[244]



[245] 상기 발광층(150)의 두께는 10nm 내지 100nm, 예를 들면, 10nm 내지 60nm일 수 있다. 상기 발광층(150)의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 구동 전압 상승없이 우수한 발광 특성을 얻을 수 있다.

[246] 정공 저지층(도 2에는 미도시되어 있음)은 발광층(150)(예를 들면, 발광층(150)이 인광 화합물을 포함할 경우)의 삼중항 여기자 또는 정공이 제2전극(180) 등으로 확산되는 현상을 방지하는 역할을 하는 것으로서, 발광층(150) 상부에 추가로 형성될 수 있으며, 진공증착법, 스펀코팅법, 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(140) 형성을 위한 조건과 유사한 범위 내에서 선택된다.

[247] 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.

[248] 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.

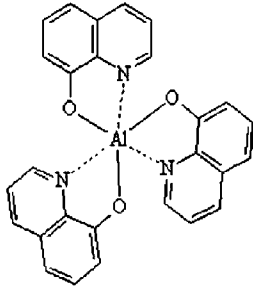
[249] 상기 전자 수송층(160)은 진공증착법, 스펀코팅법, 노즐프린팅법, 캐스트법, 그라비아 프린팅법, 슬롯다이코팅법, 스크린프린팅법, LB법 등과 같은 공지된

다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법에 따라 발광층(150) 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 형성을 위한 조건과 유사한 범위 내에서 선택된다.

- [250] 상기 전자 수송층(160) 물질로는 공지된 전자 수송 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들어, 상기 전자 수송층은 퀴놀린 유도체, 특히
- 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄 (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum : Alq<sub>3</sub>),
- 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄
- (Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium : Balq),,
- 비스(10-히드록시벤조 [h] 퀴놀리나토)베릴륨 (bis(10-hydroxybenzo [h] quinolinato)-beryllium : Bebq<sub>2</sub>), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린
- (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline : BCP), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린
- (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline : Bphen),
- 2,2,2(벤젠-1,3,5-트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)
- ((2,2,2-(benzene-1,3,5-triyl)- tris(1-phenyl-1H-benzimidazole : TPBI),,
- 3-(4-비페닐)-4-(페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸
- (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole : TAZ),
- 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸
- (4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole : NTAZ),
- 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린
- (2,9-bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline : NBphen),
- 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란
- (Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane : 3TPYMB),
- 페닐-디파이레닐포스핀 옥사이드 (Phenyl-dipyrenylphosphine oxide : POPy<sub>2</sub>),
- 3,3',5,5'-테트라[(m-피리딜)-펜-3-일]비페닐
- (3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl : BP4mPy),
- 1,3,5-트리[(3-피리딜)-펜-3-일]벤젠 (1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene : TmPyPB), 1,3-비스[3,5-디(피리딘-3-일)페닐]벤젠
- (1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene : BmPyPhB),
- 비스(10-히드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨
- (Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium : Bepq<sub>2</sub>), ,
- 디페닐비스(4-(피리딘-3-일)페닐)실란 (Diphenylbis(4-(pyridin-3-yl)phenyl)silane : DPPS) 및 1,3,5-트리(p-피리드-3-일-페닐)벤젠
- (1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene : TpPyPB),
- 1,3-비스[2-(2,2'비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠
- (1,3-bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene : Bpy-OXD),
- 6,6'비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'비피리딜
- (6,6'-bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2,2'-bipyridyl : BP-OXD-Bpy)등을

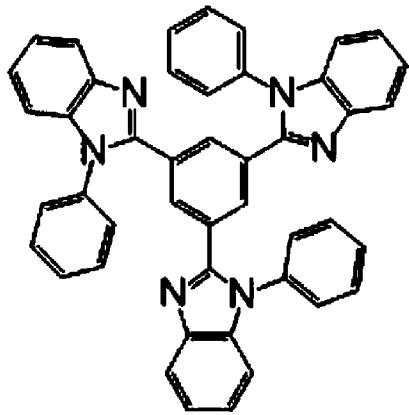
포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[251]



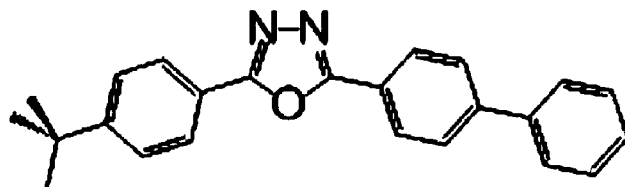
<Alq<sub>3</sub>>

[252]



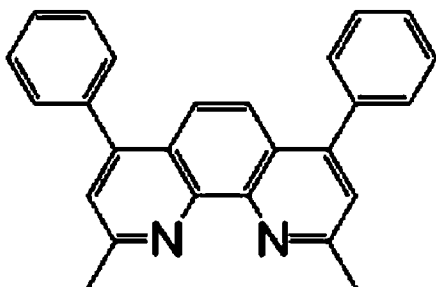
<TPBI>

[253]



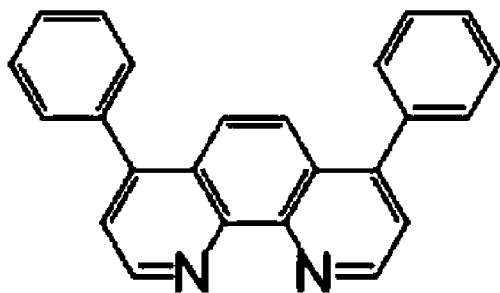
<PBD>

[254]



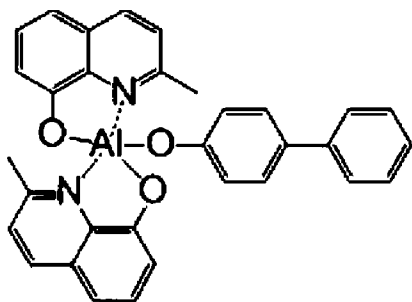
<BCP>

[255]



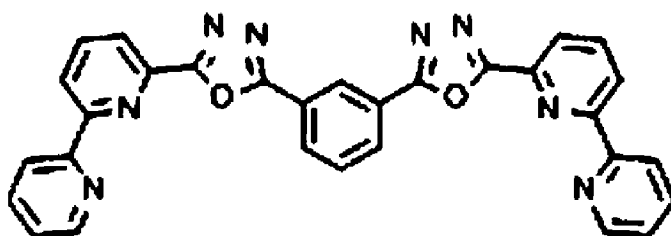
&lt;Bphen&gt;

[256]



&lt;Balq&gt;

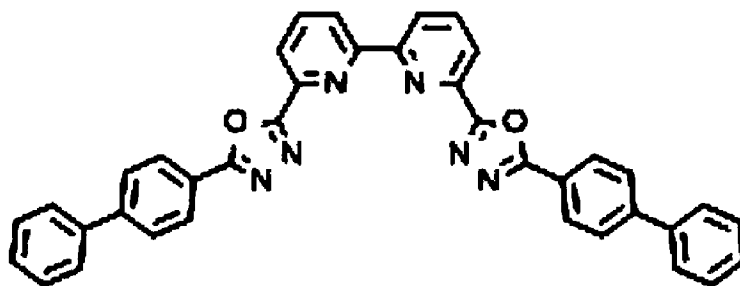
[257]



&lt;Bpy-OXD&gt;

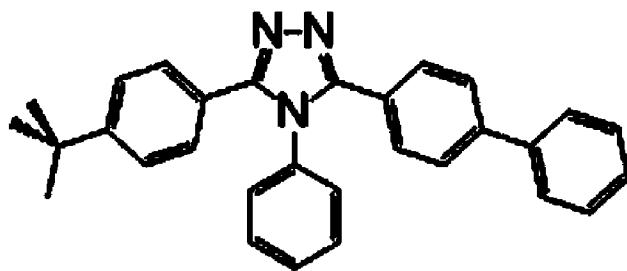
[258]

[259]



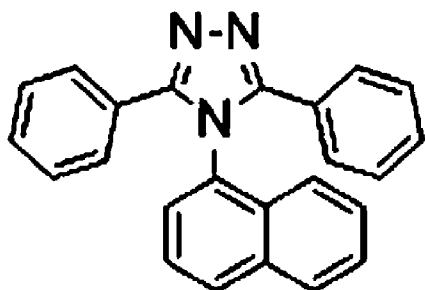
&lt;BP-OXD-Bpy&gt;

[260]



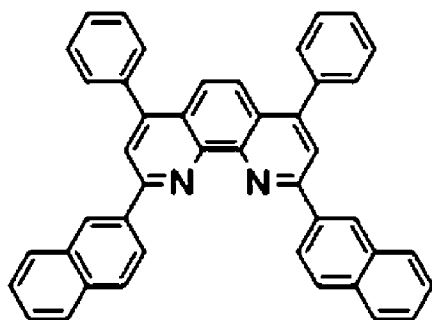
&lt;TAZ&gt;

[261]



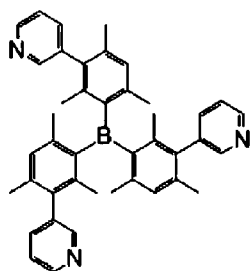
&lt;NTAZ&gt;

[262]



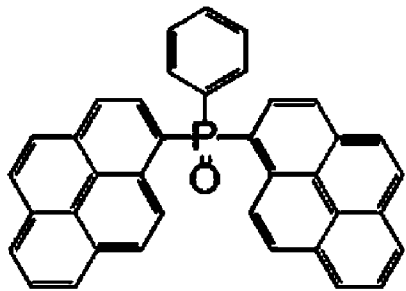
&lt;NBphen&gt;

[263]



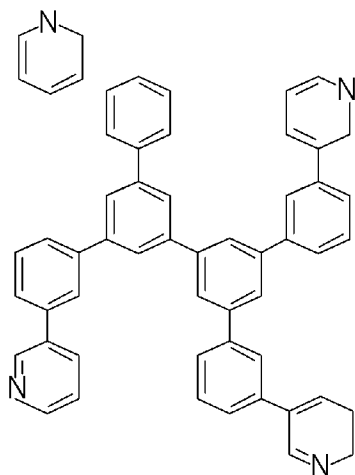
&lt;3TPYMB&gt;

[264]



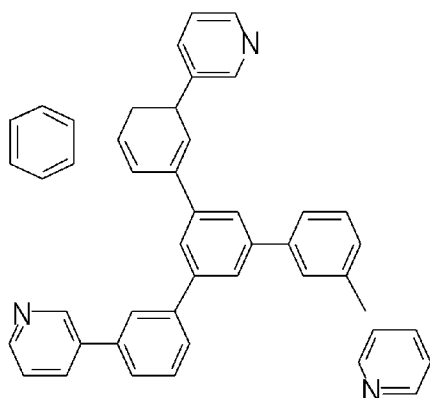
&lt;POPy2&gt;

[265]



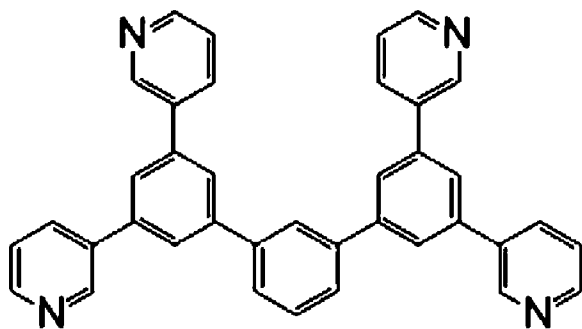
&lt;BP4mPy&gt;

[266]



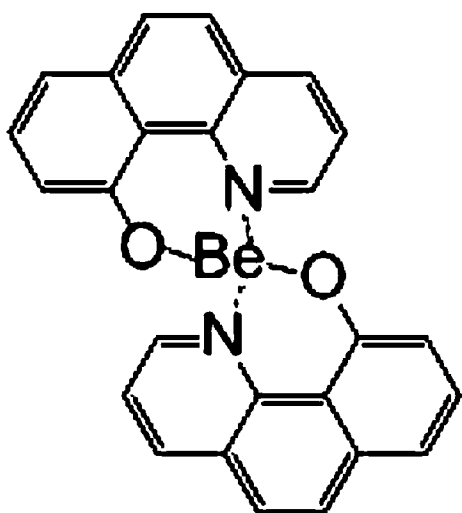
&lt;TmPyPB&gt;

[267]



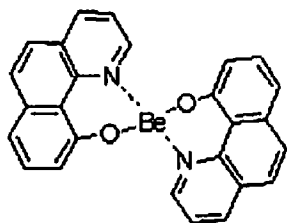
&lt;BmPyPhB&gt;

[268]



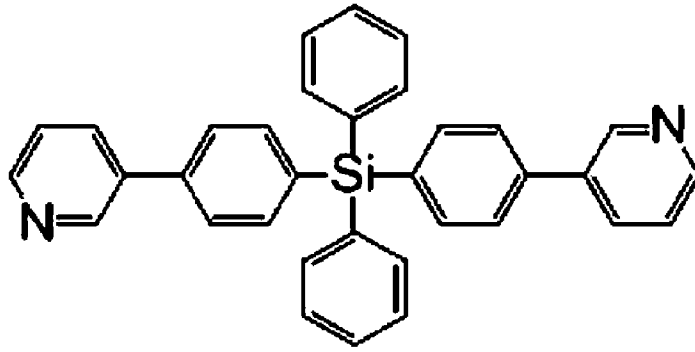
&lt;Bepq2&gt;

[269]



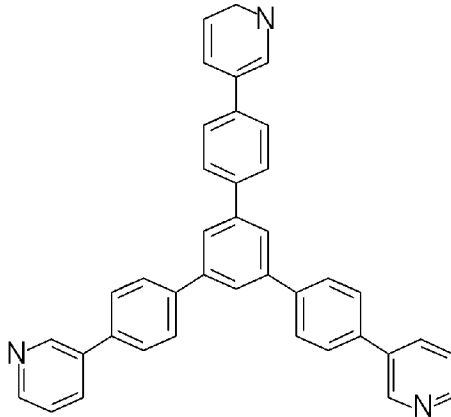
&lt;Bebq2&gt;

[270]



&lt;DPPS&gt;

[271]



&lt;TpPyPB&gt;

[272] 상기 전자 수송층(160)의 두께는 약 5nm 내지 100nm, 예를 들면, 15nm 내지 50nm일 수 있다. 상기 전자 수송층(160)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동 전압 상승없이 우수한 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[273] 상기 전자 수송층(160) 상부에는, 전자 주입층(170)이 형성될 수 있다. 상기 전자 주입층 형성 재료로는 공지의 전자 주입 재료인 iF, NaCl, NaF, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO, BaF<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Liq(리튬 퀴놀레이트)등이 사용될 수 있으며, 상기 전자 주입층(170)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층(130)의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[274] 상기 전자 주입층(170)의 두께는 약 0.1nm 내지 10nm, 예를 들면, 0.5nm 내지 5nm일 수 있다. 상기 전자 주입층(170)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

[275] 또한 상기 전자 주입층은 상기 Alq<sub>3</sub>, TAZ, Balq, Beq<sub>2</sub>, BCP, TBPI, TmPyPB, TpPyPB 등의 전자수송층 재료에 1% 내지 50%의 함량으로 상기 LiF, NaCl, CsF, NaF, Li<sub>2</sub>O, BaO, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 금속유도체를 포함하여 Li, Ca, Cs, Mg 등의 금속이 도핑된 1 nm 내지 100 nm 두께의 층으로 형성할 수도 있다

- [276] 상기 제2전극(180)은 캐소드 역할을 한다. 상기 제2전극(180)의 재료로는, 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 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.
- [277] 상기 유기 발광 소자(100)는 상술한 바와 같은 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)을 애노드로서 포함하는 바, 정공 주입층을 형성하지 않고도, 매우 높은 정공 주입 효율을 가질 수 있고, 나아가, 정공 수송층(140)을 경유하여 전자가 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(13)으로 유입되는 것을 차단할 수 있는 바, 상기 유기 발광 소자(100)은 우수한 전기적 특성을 가질 수 있으며, 기판(110)으로서 플렉서블 기판을 채용한다면, 상기 유기 발광 소자(100)은 플렉서블 특성도 가질 수 있다.
- [278] 도 2의 유기 발광 소자(100)은 애노드인 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 박막(1)과 발광층(150) 사이에 정공 수송층(140)이 개재된 구조를 가지나, 정공 수송층(140) 형성없이 애노드인 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)의 일함수-제어층(130)의 제2면(130B)과 발광층(150)이 서로 접촉할 수 있는 등, 다양한 변형 예가 가능하다.
- [279]
- [280] 도 3은 상술한 바와 같은 고-일함수 전극을 포함한 유기 태양 전지의 일 구현예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [281] 도 3의 유기 태양 전지(200)는 기판(210), 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(2), 광활성층(240), 전자 수송 영역(250) 및 제2전극(260)을 포함한다. 유기 태양 전지(200)에 조사된 광은 광활성층(240)에서 정공과 전자로 분리되어 전자는 전자 수송 영역(250)을 거쳐 제2전극(260)으로 이동하고 정공은 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(2)으로 이동할 수 있다.
- [282] 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(2)은 전도도-제어층(220) 및 일함수-제어층(230)을 포함하되, 광활성층(240)과 전도도-제어층(220) 사이에 상기 일함수-제어층(230)이 개재되어 있다.
- [283] 도 3 중 기판(210) 및 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(2)에 대한 설명은 상기 도 1 중 기판(110) 및 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1)에 대한 설명을 참조한다.
- [284] 상기 광활성층(240)은 조사된 광으로부터 정공과 전자를 분리시킬 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광활성층(240)은 전자 공여체 및 정공 수용체를 포함할 수 있다. 상기 광활성층(240)은 상기 전자 공여체 및 정공 수용체를 포함한 단일층이거나, 상기 전자 공여체를 포함한 층 및 상기 정공 수용체를 포함한 층을 포함한 복층(multiple layers)일 수 있는 등, 다양한 구조를 가질 수 있다.
- [285] 상기 전자 공여체는 -전자를 포함하는 p-형 전도성 고분자 물질을 포함할 수

있다. 상기 전자 공여체의 예로는, P3HT(폴리(3-헥실티오펜), 폴리실록산 카르바졸, 폴리아닐린, 폴리에틸렌 옥사이드, (폴리(1-메톡시-4-(0-디스퍼스레드1)-2,5-페닐렌-비닐렌), MEH-PPV(폴리-[2-메톡시-5-(2에톡시헥실옥시)-1,4-페닐렌 비닐렌]: poly-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]), MDMO-PPV(폴리[2-메톡시-5-3(3,7디메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌 비닐렌]: poly[2-methoxy-5-3(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene]), PFDTBT(폴리(2,7-(9,9-디옥틸)-플루오렌-alt-5,5-(4,7디-2-티에닐-2,1,3벤조티아디아졸): poly((2,7-(9,9-dioctyl)-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)), PCPDTBT(폴리[N헵타데카닐-2,7-카바졸-alt-5,5-(4,7디-2-티에닐-2,1,3벤조티아졸), 폴리인돌, 폴리카르바졸, 폴리피리디아진, 폴리이소티아나프탈렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리비닐피리딘, 폴리티오펜, 폴리플루오렌, 폴리피리딘, CuPc(Copper Phthalocyanine), SubPc (subphthalocyanine), ClAlPc(Chloro-aluminum phthalocyanine), TAPC 이들의 유도체 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자 공여체의 구체예 중 2 이상의 조합(블렌드, 공중합체 등을 모두 포함함)의 사용도 물론 가능하다.

- [286] 상기 정공 수용체로는, 전자 친화도가 큰 풀러렌(예를 들면, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720, C860 등); 풀러렌 유도체(예를 들면, PCBM([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester), C71-PCBM, C84-PCBM, bis-PCBM 등); 페릴렌(perylene); CdS, CdTe, CdSe, ZnO 등과 같은 나노 결정을 포함한 무기 반도체; 탄소나노튜브, 탄소나노로드 PBI(폴리벤지이미다졸), PTCBI(3,4,9,10 perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [287] 예를 들어, 상기 광활성층(240)은 전자 공여체로서 P3HT와 정공 수용체로서 풀러렌 유도체인 PCBM을 포함한 단일층일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [288] 상기 광활성층(240)에 광 조사되며, 광 여기에 의하여 전자와 정공의 쌍인 엑시톤이 형성되고 이 엑시톤은 전자 공여체와 정공 수용체의 계면에서 전자 공여체와 정공 수용체 간의 전자 친화도의 차이에 의하여 전자와 정공으로 분리된다.
- [289] 상기 전자 수송 영역(250)은 전자 수송층과 전자 추출층을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송층은 광활성층(240)에서 생성된 전자를 제2전극(260)으로 수송하는 것을 도와주는 역할을 한다.
- [290] 상기 전자 수송층 재료로는 상기 도 1의 전자 수송층(160) 재료를 참조한다.
- [291] 상기 전자 추출층은 광활성층(240)에서 생성된 전자가 제2전극(260)으로 수송되는 것을 보조하는 역할을 할 수 있다. 상기 전자 추출층 물질로서, 예를 들면, LiF, NaCl, CsF, NaF, Li<sub>2</sub>O, BaO, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등을 포함할 수 있으나, 이에

한정되는 것은 아니다. 상기 상기 전자 주입층의 두께는 약 1 내지 약 100, 약 3 내지 약 90일 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

- [292] 또한 상기 전자 추출층은 상기 Alq<sub>3</sub>, TAZ, Balq, Beq<sub>2</sub>, BCP, TBPI, TmPyPB, TpPyPB 등의 전자수송층 재료에 1% 내지 50%의 함량으로 상기 LiF, NaCl, CsF, NaF, Li<sub>2</sub>O, BaO, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 금속유도체를 포함하여 Li, Ca, Cs, Mg 등의 금속이 도핑된 1 nm 내지 100 nm 두께의 층으로 형성할 수도 있다
- [293] 상기 유기 태양 전지에서 광활성층(240) 및 전자 수송 영역(250)은 진공증착 및 용액 공정에 의해서 제조될 수 있다. 진공증착은 통상적으로 열증착법을 사용하며, 용액 공정은 스핀코팅(spin-coating), 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 노즐 프린팅(nozzle printing), 스프레이 코팅법(spray coating), 슬롯-다이 코팅법, 스크린 프린팅(screen printing), 닥터 블레이드 코팅법(doctor blade coating), 그라비아 프린팅(gravure printing) 및 오프셋 프린팅(offset printing) 법이 사용될 수 있다.
- [294] 상기 제2전극(260)은 상대적으로 낮은 일함수를 가지는 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.
- [295] 상기 유기 태양 전지(200)은 상술한 바와 같은 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(2)을 채용하므로, 광활성층(240)에서 생성된 정공이 용이하게 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(2)으로 이동할 수 있다. 따라서, 우수한 전기적 특성을 제공할 수 있다.
- [296] 도 3의 유기 태양 전지(200)는 정공 추출층을 포함하지 않으나, 도 2의 유기 태양 전지(200) 중 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(2)과 광활성층(240) 사이에는 정공 추출층이 추가로 개재될 수 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다. 상기 정공 추출층 재료로는 도 1 정공 수송층(140) 재료를 사용할 수 있다.
- [297]
- [298] 도 4는 상기 고-일함수 및 고-전도도를 가지는 적층구조의 하이브리드 전극을 포함한 유기 박막 트랜지스터의 일 구현예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [299] 도 4의 유기 박막 트랜지스터(300)는 기판(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 및 고-전도도 하이브리드 전극일 수 있다.
- [300] 상기 기판(311)에 대한 설명은 상기 기판(110)에 대한 설명을 참조한다. 상기 기판(311) 상에는 소정 패턴의 게이트 전극(312)이 형성되어 있다. 상기 게이트 전극(312)은 상술한 바와 같은 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극일 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.

[301] 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 구비가 가능하다.

[302] 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-헤테로고리방향족 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.

[303] 상기 유기 반도체층(315) 상에는, 소스 및 드레인 전극(314a, 314b)이 각각 형성되어 있다. 상기 소스 및 드레인 전극(314a, 314b)은 도 4에서 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 및 고-전도도 하이브리드 전극일 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.

[304] 한편, 또 다른 구현예에 따르면 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1, 2) 중 일함수-제어층(130, 230)에는, 상술한 바와 같은 저-표면 에너지 물질 외에, 탄소나노튜브, 그래핀, 환원된 산화그래핀, 금속 나노와이어, 금속 카본 나노점, 반도체 양자점(semiconductor quantum dot), 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 중에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제에 의하여, 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(1, 2)의 전도성이 보다 향상될 수 있다.

[305] 상기 전자 소자의 예로서, 유기 발광 소자, 유기 태양 전지 및 유기 박막 트랜지스터를 도 1 내지 4를 참조하여 설명하였으나, 상기 전자 소자의 예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[306] 예를 들어, 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극은 도 1의 유기 발광

소자 중 제2전극(190) 또는 도 3의 유기 태양 전지 중 제2전극(260)으로 사용되어, 캐소드로서의 역할을 할 수도 있다. 이 때, 일함수-제어층은 유기 발광 소자의 발광층 또는 유기 태양 전지의 광활성층을 향하는 방향 또는 반대되는 방향에 배치될 수 있으며, 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극은 베이스 필름 상에 먼저 형성된 후, 예를 들면, Laser Induced Thermal Imaging (LITI) 혹은 Transfer Printing 공정 등을 이용하여, 유기 발광 소자의 전자 주입층(170) 상부 또는 유기 태양 전지의 전자 수송 영역(250) 상으로 전사될 수 있다.

[307] 또한, 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극은 역구조 (Inverted) 유기 발광 소자 또는 유기 태양 전지 제조시에도 사용될 수 있다.

[308] 상기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지 및 유기 박막 트랜지스터에 한정되는 것은 유기 메모리 소자, 유기 광검출기(photodetector) 또는 유기 CMOS 센서 등도 포함될 수 있다.

[309] 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.

[310]

[311] 실시예 1: 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극 제작

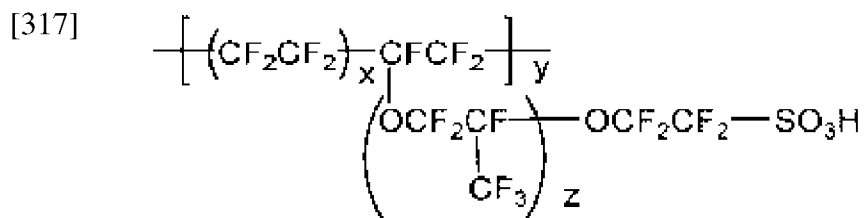
[312] <전도도 제어층 형성>

[313] 전도도-제어층으로서 PEDOT:PSS(Heraeus CLEVIOS™사의 PH500) 용액 및 5중량%의 DMSO를 포함한 혼합물을 준비하였다. 상기 혼합물을 PET 기판 상에 스핀 코팅한 후 10분간 200 °C에서 열처리하여 100nm 두께의 박막을 형성하였다. 상기 전도성 고분자층 1의 전도도는 300 S/cm(4-point probe로 측정함)이었다.

[314] <일함수 제어층 형성>

[315] 일함수-제어층으로서 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)을 아이소 프로필 알코올(J.T. Baker 사의 순도는 CMOS 급)에 5중량%로 희석시킨 혼합물을 준비하였다.

[316] <고분자 100>



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

[319] 상기 혼합물을 전도성 고분자층 1 상에 5000rpm으로 90초 동안 스핀 코팅한 후

10분간 150 °C에서 열처리하여 전극 1을 형성하였다.

[320]

[321] **비교예 A**

[322] 상기 전극 1과 같이 일함수 제어층의 코팅없이, 상기 PEDOT:PSS(Heraeus CLEVIOS™사의 PH500) 용액 및 5중량%의 DMSO를 포함한 혼합물로 박막을 형성하였다는 점을 제외하고는, 상기 전도성 고분자층 1의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 전극 A를 제조하였다.

[323]

[324] **비교예 B**

[325] 상기 전극 1과 같이 전도도-제어층으로 상기 PEDOT:PSS(Heraeus CLEVIOS™사의 PH500) 용액 및 5중량%의 DMSO를 포함한 혼합물로 박막을 형성하였다. 하지만 상기 전극 1과 달리 일함수-제어층으로서 상기 PEDOT:PSS(Heraeus CLEVIOS™사의 PH500), 상기 고분자 100의 용액 및 5중량%의 디메틸설폭사이드(DMSO)를 포함한 혼합물을 준비하였다. 여기서, 상기 PEDTO:PSS 용액(Heraeus CLEVIOS™사의 PH500)과 상기 고분자 100의 용액의 혼합비는, PEDOT 1중량부당 고분자 100의 함량(고형분 기준)이 1.0중량부가 되도록 조절하였다. 상기 혼합물을 전도도-제어층 상에 2000rpm으로 90초 동안 스핀 코팅한 후 10분간 150 °C에서 열처리하여 전극 B를 형성하였다.

[326]

[327] **비교예 C**

[328] 상기 PEDTO:PSS 용액(Heraeus CLEVIOS™사의 PH500)과 상기 고분자 100의 용액의 혼합비는, PEDOT 1중량부당 고분자 100의 함량(고형분 기준)이 1.0중량부가 되도록 조절하였다. 상기 혼합물을 2000rpm으로 90초 동안 스핀 코팅한 후 10분간 150 °C에서 열처리하여 전극 C를 형성하였다.

[329]

[330] **평가예 1: 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극 평가**

[331] <고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극의 일함수 및 전도성 평가>

[332] 상기 전극 1 및 전극 A에 대하여, 공기 중 측정 자외선 광전자 스펙트로스코피(ultraviolet photoelectron spectroscopy in air, 제조사는 Niken Keiki이고, 모델명은 AC2 임)을 이용하여 일함수를 평가하였고, 4-point probe로 전도성을 평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[333] 표 1

[Table 1]

	일함수 (eV)	전도도 (S/cm)
전극 1	5.80	150
전극 A	4.73	300
전극 B	5.02	150
전극 C	5.07	125

[334]

[335] 고분자 100이 높은 일함수를 제공해주는 반면에, 고분자 100이 절연체이기 때문에 전도도가 감소함을 확인할 수 있다. 또한 전도성 고분자와 고분자 100의 혼합물을 일함수-제어층으로 사용한 전극 B의 경우에 전극 1과 비교하여 일함수가 낮음을 확인할 수 있다. 또한, 저-표면 에너지 물질인 고분자 100과 전도성 고분자를 단순히 혼합하여 형성한 전극 C의 경우에 전극 1과 비교하여 일함수와 전도도가 모두 낮음을 확인할 수 있다.

[336]

[337] **실시예 2: OPV의 제작**

[338] 상기 실시예 1에 따라, 유기 기판 상에 애노드로써 전극 1을 형성한 후, 상기 전극 1 상에 80nm 두께의 PCDTBT:PC70BM 광활성층을 스핀 코팅 방법으로 형성, 1nm 두께의 Ca 전자 추출층 및 100nm 두께의 Al 캐소드를 차례로 형성 (이상, 진공 증착법을 이용)하여 OPV 1을 제작하였다.

[339]

[340] **비교예 1**

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

[342]

[343] **비교예 2**

[344] ITO 전극(코닝사(Corning)의 15Ω/cm<sup>2</sup> (1200Å) ITO 유리 기판) 상부에 PEDOT:PSS 수용액(CLEVIOS™PVPAl4083/PEDOT1중량부 당 PSS는 6중량부임)을 스핀 코팅한 후, 200 °C에서 10분 동안 베이킹하여 30nm 두께의 PEDOT:PSS 정공 추출층을 형성하였다. 상기 정공 주입층위에 80nm 두께의 PCDTBT: PC70BM 광활성층, 1nm 두께의 Ca 전자추출층 및 100nm 두께의 Al 캐소드를 차례로 형성(이상, 진공 증착법을 이용함)하여 OPV2을 제작하였다.

[345]

[346] **비교예 3**

[347] 전극 1 대신 상기 비교예 B의 전극 B를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 OPV B를 제작하였다.

[348]

[349] **비교예 4**

[350] 전극 1 대신 상기 비교예 C의 전극 C를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 OPV C를 제작하였다.

[351]

[352] **평가예 2: OPV 평가**

[353] OPV 1, 2 및 OPV A 내지 C에 대하여, Keithley2400 source 측정 기기, Newport 69907 power supply 및 Digital exposure controller operation을 이용하여 효율(PCE), 단락전류( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ), Fillfactor(FF)등을 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2로부터 OPV 1은 OPV 2 및 OPV A 내지 C에 비하여, 우수한 단락전류( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ) 및 효율(PCE)을 나타냄을 확인할 수 있다.

[354] 표 2

[Table 2]

	OPV A	OPV B	OPV C	OPV 2	OPV 1
Fitted $V_{oc}$ (V)	0.838	0.862	0.870	0.856	0.878
Fitted $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	10.4	10.9	11.0	10.9	11.2
FF (%)	47.0	55.2	45.2	57.4	56.5
PCE (%)	4.1	5.2	4.3	5.5	5.6

[355]

[356] **실시예 3: OLED의 제작**

[357] 유리 기판 상에, 상기 실시예 1에 기재된 방법에 따라 애노드로서 전극 1을 형성한 후, 그 위에 TAPC 정공수송층, 5nm 두께의 TCTA:Ir(ppy)<sub>3</sub> (Ir(ppy)<sub>3</sub>는 3중량%임)와 5 nm 두께의 CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub> (Ir(ppy)<sub>3</sub>는 4중량%임) 발광층, 65nm 두께의 TPBI 전자 수송층, 1nm 두께의 LiF 전자주입층 및 110nm 두께의 Al 캐소드를 차례로 형성(이상, 진공 증착법을 이용함)하여 OLED 1을 제작하였다.

[358]

[359] **비교예 5**

[360] 애노드로서 전극 1 대신 상기 비교예 A의 전극 A를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 OLED A를 제작하였다.

[361]

[362] **비교예 6**

[363] ITO 전극(코닝사(Corning)의 15Ω/cm<sup>2</sup> (1200Å) ITO 유리 기판) 상부에 PEDOT:PSS 수용액(CLEVIOS<sup>TM</sup> VP AI4083 / PEDOT 1중량부 당 PSS는 6중량부임)을 스핀 코팅한 후, 150 °C에서 30분 동안 베이킹하여 50nm 두께의 PEDOT:PSS 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층위에 15nm 두께의 TAPC 정공수송층, 5nm 두께의 TCTA:Ir(ppy)<sub>3</sub> (Ir(ppy)<sub>3</sub>는 3중량%임)와 5 nm 두께의 CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub> (Ir(ppy)<sub>3</sub>는 4중량%임) 발광층, 65nm 두께의 TPBI 전자

수송층, 1nm 두께의 LiF 전자주입층 및 110nm 두께의 Al 캐소드를 차례로 형성(이상, 진공 증착법을 이용함)하여 OLED 2을 제작하였다.

[364]

[365] **비교예 7**

[366] 애노드로서 전극 1 대신 상기 비교예 B의 전극 B를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 OLED B를 제작하였다.

[367]

[368] **비교예 8**

[369] 애노드로서 전극 1 대신 상기 비교예 C의 전극 C를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 OLED C를 제작하였다.

[370]

[371] **평가예 3: OLED 평가**

[372] OLED 1, 2 및 A 내지 C에 대하여, Keithley 236 source 측정 기기 및 Minolta CS 2000 스펙트로라디오메트를 이용하여 효율을 평가하여, 그 결과를 각각 표 3에 나타내었다. 실시예 3을 통하여 발광 효율이 83.1 lm/W의 고효율을 나타내었다. 비교예 5을 통하여 발광 효율이 25.2 lm/W의 효율을 나타내었다. 비교예 6을 통하여 발광 효율이 68.0 lm/W의 효율을 나타내었다. 비교예 7을 통하여 발광 효율이 69.2 lm/W의 효율을 나타내었다. 비교예 8을 통하여 발광 효율이 68.2 lm/W의 효율을 나타내었다. 이로부터 실시예 3의 유기 발광 소자보다 우수한 발광 효율을 가짐을 확인할 수 있다.

[373] 표 3

[Table 3]

	OLED A	OLED B	OLED C	OLED 2	OLED1
전력 발광 효율 (lm/W)	25.2	69.2	68.2	68.0	83.1

[374]

[375] [부호의 설명]

[376] 110, 210: 기판

[377] 1, 2: 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 박막

[378] 120, 220: 전도도-제어층

[379] 130, 230: 일함수-제어층

[380] 130A, 230A: 상기 일함수-제어층(130, 230)의 제1면

[381] 130B, 230B: 상기 일함수-제어층(130, 230)의 제2면

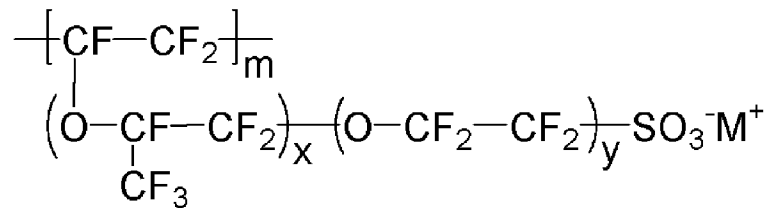
## 청구범위

[청구항 1] 저-표면 에너지 물질(material having low surface energy)을 포함하되, 전도성 물질을 비포함하고, 제1면 및 상기 제1면에 대향되는 제2면을 갖고, 상기 제2면의 일함수가 5.0eV 이상인 일함수-제어층(work function-tuning layer); 및 전도성 고분자, 금속성 탄소나노튜브, 그래핀, 환원된 산화그래핀, 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 탄소 나노점, 금속 나노점 및 전도성 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 저-표면 에너지 물질을 비포함하고, 상기 일함수-제어층의 제1면과 접촉한, 전도도-제어층(conductivity-tuning layer); 을 포함한, 1 S/cm 이상의 전도도를 갖는, 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극(hybrid electrode having a high work function and conductivity)을 포함한 전자 소자.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 저-표면 에너지 물질은, 적어도 하나의 F를 포함한 불화 물질인, 전자 소자.

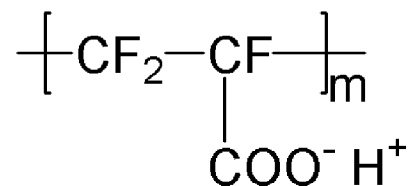
[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 저-표면 에너지 물질이, 하기 화학식 2 내지 13의 반복 단위들 중 1종 이상을 포함한, 이오노머인, 전자 소자:

<화학식 2>



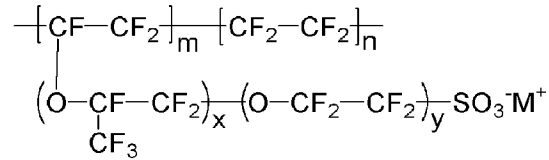
상기 화학식 2 중, m은 1 내지 10,000,000의 수이고, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 10의 수이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NHSO<sub>2</sub>CF<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>, RCHO<sup>+</sup> (R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

<화학식 3>



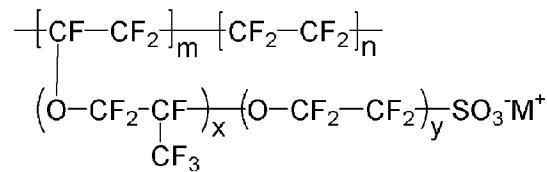
상기 화학식 3 중, m은 1 내지 10,000,000의 수이다;

<화학식 4>



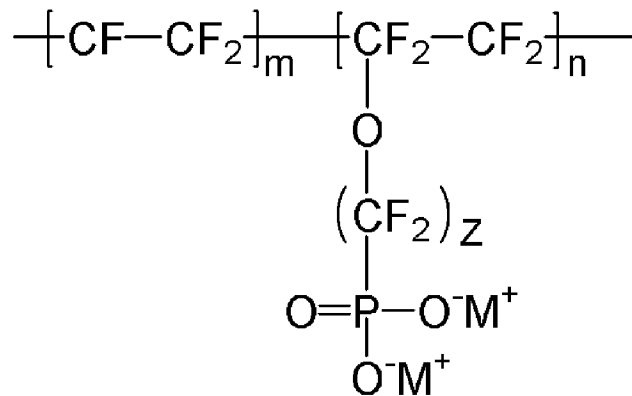
상기 화학식 4 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</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>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

<화학식 5>



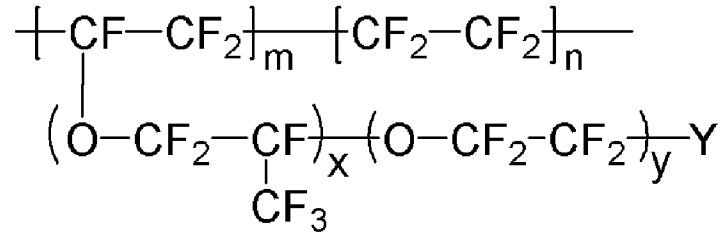
상기 화학식 5 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</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>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

<화학식 6>



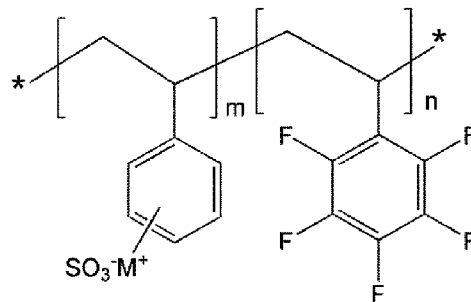
상기 화학식 6 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, z는 0 내지 20의 수이고, M<sup>+</sup>은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(n은 0 내지 50의 정수), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</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>, RCHO<sup>+</sup>(R은 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

<화학식 7>



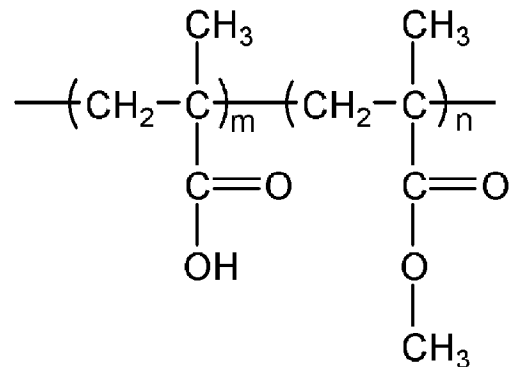
상기 화학식 7 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이고, Y는  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}(\text{M}^+)_2$  중에서 선택된 하나이며,  $\text{M}^+$ 은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$  ( $n$ 은 0 내지 50의 정수),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{RCHO}^+$  ( $\text{R}$ 은  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ;  $n$ 은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

<화학식 8>



상기 화학식 8 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이며,  $\text{M}^+$ 은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$  ( $n$ 은 0 내지 50의 정수),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{RCHO}^+$  ( $\text{R}$ 은  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ;  $n$ 은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다;

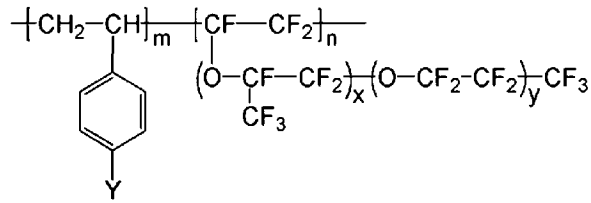
<화학식 9>



상기 화학식 9 중, m 및 n은  $0 < m \leq 10,000,000$ ,  $0 \leq n < 10,000,000$ 이다;

<화학식 10>





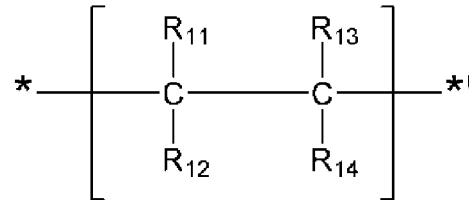
상기 화학식 13 중, m 및 n은  $0 \leq m < 10,000,000$ ,  $0 < n \leq 10,000,000$ 이고, x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며, Y는 각각 독립적으로,  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}(\text{M}^+)_2$  중에서 선택된 하나이고,  $\text{M}^+$ 은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$  (n은 0 내지 50의 정수),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{RCHO}^+$  (R은  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ; n은 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

[청구항 4]

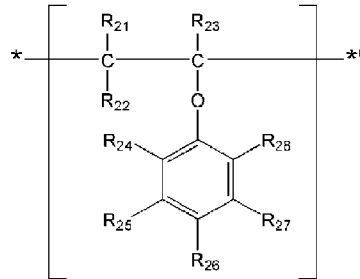
제1항에 있어서,

상기 저-표면 에너지 물질이, 하기 화학식 14 내지 19의 구조 중 어느 하나의 구조를 가지는 불화 이오노머인 혹은 하기 화학식 20의 불화 저분자인 전자 소자:

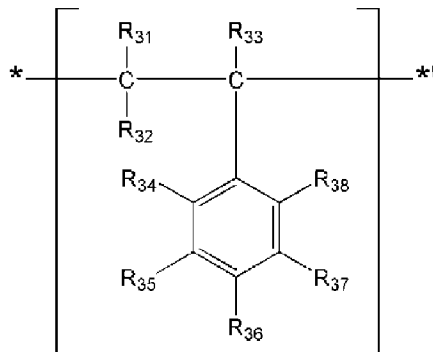
<화학식 14>



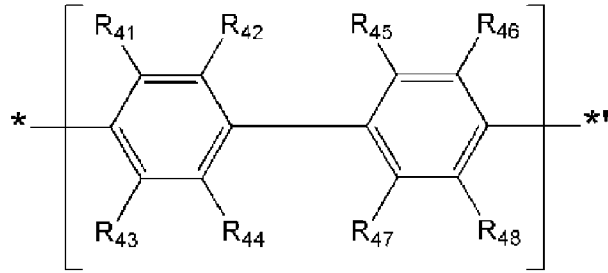
<화학식 15>



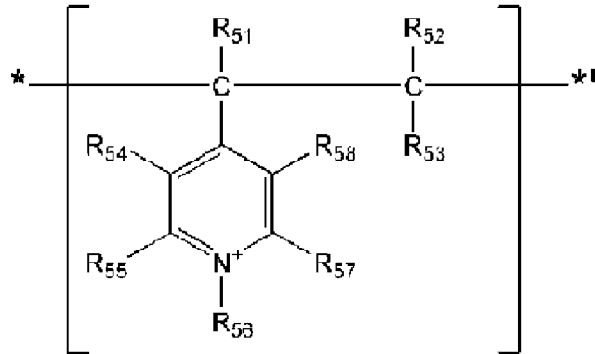
<화학식 16>



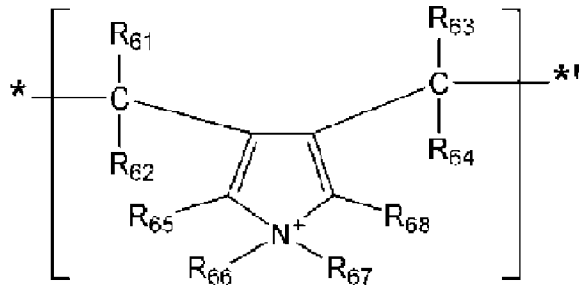
<화학식 17>



&lt;화학식 18&gt;



&lt;화학식 19&gt;



상기 화학식 14 내지 19 중,

$R_{11}$  내지  $R_{14}$ ,  $R_{21}$  내지  $R_{28}$ ,  $R_{31}$  내지  $R_{38}$ ,  $R_{41}$  내지  $R_{48}$ ,  $R_{51}$  내지  $R_{58}$  및  $R_{61}$  내지  $R_{68}$ 은 서로 독립적으로, 수소, -F,  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬기,  $C_1$ - $C_{20}$ 알콕시기, 적어도 하나의 -F로 치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알킬기, 적어도 하나의 -F로 치환된  $C_1$ - $C_{20}$ 알콕시기,  $Q_1$ ,  $-O-(CF_2CF(CF_3)-O)_n-(CF_2)_m-Q_2$  (여기서,  $n$  및  $m$ 은 서로 독립적으로, 0 내지 20의 정수이되,  $n+m$ 은 1 이상임) 및  $-(OCF_2CF_2)_x-Q_3$  (여기서,  $x$ 는 1 내지 20의 정수임) 중에서 선택되고,

상기  $Q_1$  내지  $Q_3$ 는 이온기이고, 상기 이온기는 음이온기 및 양이온기를 포함하고, 상기 음이온기는  $PO_3^{2-}$ ,  $SO_3^-$ ,  $COO^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3COO^-$  및  $BO_2^{2-}$  중에서 선택되고, 상기 양이온기는 금속 이온 및 유기 이온 중 1종 이상을 포함하고, 상기 금속 이온은  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  및  $Al^{+3}$  중에서 선택되고, 상기 유기 이온은  $H^+$ ,  $CH_3(CH_2)_{n1}NH_3^+$  (여기서,  $n1$ 은 0 내지 50의 정수임),  $NH_4^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NHSO_2CF_3^+$ ,  $CHO^+$ ,  $C_2H_5OH^+$ ,  $CH_3OH^+$  및  $RCHO^+$  (여기서,  $R$ 은  $CH_3(CH_2)_{n2}$ -이고,  $n2$ 는 0 내지 50의 정수임) 중에서 선택되되;

$R_{11}$  내지  $R_{14}$  중 적어도 하나,  $R_{21}$  내지  $R_{28}$  중 적어도 하나,  $R_{31}$  내지  $R_{38}$  중 적어도 하나,  $R_{41}$  내지  $R_{48}$  중 적어도 하나,  $R_{51}$  내지  $R_{58}$  중 적어도 하나 및  $R_{61}$  내지  $R_{68}$  중 적어도 하나는, -F, 적어도 하나의 -F로 치환된  $C_1$ - $C_{20}$  알킬기, 적어도 하나의 -F로 치환된  $C_1$ - $C_{20}$  알콕시기,  $-O-(CF_2CF(CF_3)-O)_n-(CF_2)_m-Q_2$  및  $-(OCF_2CF_2)_x-Q_3$  중에서 선택된다;  
<화학식 20>

$X-M_n^f-M_m^h-M_r^a-G_p$

상기 화학식 20 중,

X는 말단기이고;

$M^f$ 는 퍼플루오로폴리에테르 알코올, 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응성-비불소화 모노머의 축합 반응으로부터 수득한 불화 모노머로부터 유래된 단위를 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, 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;

$n+m+r$ 은 적어도 2이다.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

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

[청구항 6]

제1항에 있어서,

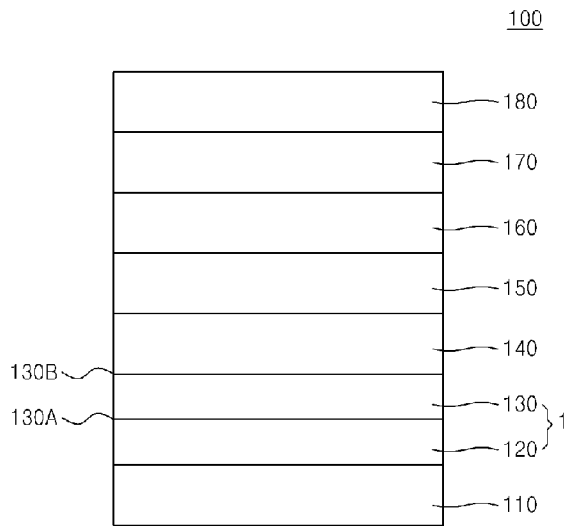
상기 금속 나노와이어, 반도체 나노와이어, 카본나노점 및 금속 나노점 표면에  $-S(Z_{100})$  및  $-Si(Z_{101})(Z_{102})(Z_{103})$ 으로 표시되는 적어도 하나의 모이어티(여기서, 상기  $Z_{100}, Z_{101}, Z_{102}$ , 및  $Z_{103}$ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{20}$  알킬기 또는 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_{20}$  알콕시기임)가 결합되어 있는, 전자 소자.

[청구항 7]

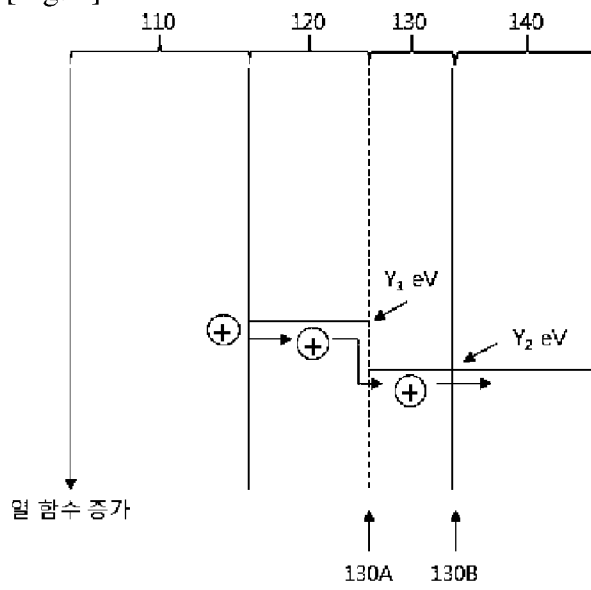
제1항에 있어서,

- 상기 전도성 산화물이 ITO(인듐 주석 산화물), IZO(인듐 아연 산화물), SnO<sub>2</sub> 및 InO<sub>2</sub> 중 하나인, 전자 소자.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 하이브리드 전극에서 일함수-제어층의 제2면에서 관측된 일함수가 5.0eV 내지 6.5eV의 범위에서 선택되는, 전자 소자.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 일함수-제어층이, 탄소나노튜브, 그래핀, 환원된 산화그래핀, 금속 나노와이어, 금속 카본 나노점, 반도체 양자점(semiconductor quantum dot), 반도체 나노와이어 및 금속 나노점 중에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 더 포함한, 전자 소자
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 메모리 소자, 유기 광검출기(photodetector) 또는 유기 CMOS 센서인, 전자 소자.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 전자 소자가 유기 발광 소자이고,  
상기 유기 발광 소자가, 기판; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 발광층;를 포함하고,  
상기 제1전극이 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극이고;  
상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극 중 일함수-제어층이 상기 발광층과 상기 전도도-제어층 사이에 개재되어 있는, 전자 소자.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 전자 소자가 유기 태양 전지이고,  
상기 유기 태양 전지가, 기판; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 광활성층;을 포함하고,  
상기 제1전극이 상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극이고;  
상기 고-일함수 및 고-전도도 하이브리드 전극 중 일함수-제어층이 상기 광활성층과 상기 전도도-제어층 사이에 개재되어 있는, 전자 소자.

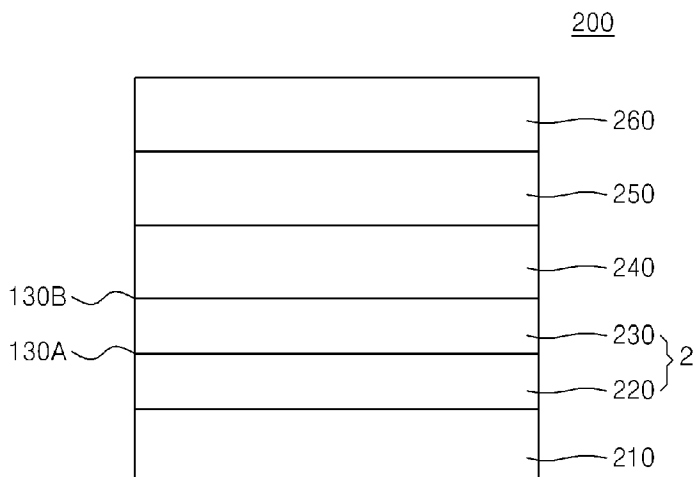
[Fig. 1]



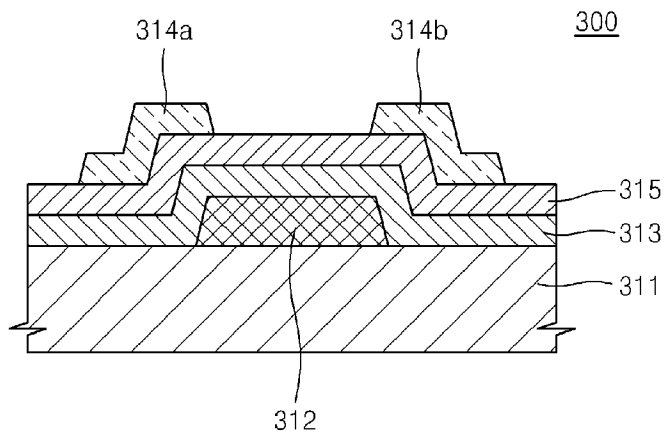
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/001711

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01L 51/00(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/00; B82B 3/00; H01L 51/42; H01L 51/52; H05B 33/26; H01L 51/50; C09K 11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: work function, surface energy, graphene, fluorine, organic light emitting device

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0132656 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 07 December 2012	1,2,4-6,8-12
Y	See abstract; claims 1, 3, 5, 8, 10, 11, 12, 15; paragraphs [0024], [0113]-[0119], [0137]	3,7
Y	KR 10-2007-0081623 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 17 August 2007 See abstract; claims 1, 17; figure 1a and its related description	3
A		1-2,4-12
Y	KR 10-2009-0034970 A (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY et al.) 08 April 2009 See abstract; paragraphs [0094]-[0096]; figure 9a and its related description	7
A		1-6,8-12
A	KR 10-2012-0132655 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 07 December 2012 See abstract; claims 1-18; paragraphs [0192]-[0241]	1-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

16 MAY 2014 (16.05.2014)

Date of mailing of the international search report

19 MAY 2014 (19.05.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,  
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2014/001711**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0132656 A	07/12/2012	CN 102800809 A	28/11/2012
		JP 2012-248843 A	13/12/2012
		US 2012-0298974 A1	29/11/2012
KR 10-2007-0081623 A	17/08/2007	CN 101020818 A	22/08/2007
		JP 05068558 B2	07/11/2012
		JP 2007-221132 A	30/08/2007
		US 2007-0187675 A1	16/08/2007
KR 10-2009-0034970 A	08/04/2009	AU 2007-322040 A1	29/05/2008
		AU 2007-346082 A1	14/08/2008
		AU 2008-276054 A1	22/01/2009
		CA 2658166 A1	14/08/2008
		CA 2670466 A1	29/05/2008
		CN 101548407 A	30/09/2009
		CN 101548407 B	19/01/2011
		CN 101652876 A	17/02/2010
		CN 101652876 B	03/08/2011
		CN 101803055 A	11/08/2010
		CN 101803055 B	10/07/2013
		EP 2070131 A2	17/06/2009
		EP 2070131 B1	15/12/2010
		EP 2089921 A2	19/08/2009
		EP 2171776 A1	07/04/2010
		EP 2416394 A1	08/02/2012
		JP 2009-544152 A	10/12/2009
		JP 2010-510657 A	02/04/2010
		JP 2010-533981 A	28/10/2010
		KR 10-2009-0091781 A	28/08/2009
		KR 10-2010-0057618 A	31/05/2010
		TW 200816535 A	01/04/2008
		TW 1400827 B	01/07/2013
		US 2008-0012005 A1	17/01/2008
		US 2008-0116536 A1	22/05/2008
		US 2010-0025663 A1	04/02/2010
		US 2010-0041177 A1	18/02/2010
		US 7638356 B2	29/12/2009
		US 7897429 B2	01/03/2011
		WO 2008-063519 A2	29/05/2008
		WO 2008-063519 A3	17/07/2008
		WO 2008-097258 A2	14/08/2008
		WO 2008-097258 A3	02/10/2008
WO 2009-012324 A1	22/01/2009		
KR 10-2012-0132655 A	07/12/2012	CN 102800810 A	28/11/2012
		JP 05395209 B2	22/01/2014
		JP 2012-248842 A	13/12/2012
		US 2012-0298971 A1	29/11/2012

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01L 51/00(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 51/00; B82B 3/00; H01L 51/42; H01L 51/52; H05B 33/26; H01L 51/50; C09K 11/06 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:일함수, 표면에너지, 그래핀, 불소, 유기발광소자		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0132656 A (포항공과대학교 산학협력단) 2012.12.07 요약; 청구항 제1,3,5,8,10,11,12,15항; 식별번호 [0024],[0113]-[0119],[0137] 참조	1,2,4-6,8-12
Y		3,7
Y	KR 10-2007-0081623 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.08.17 요약; 청구항 제1,17항; 도1a 및 관련설명 참조	3
A		1-2,4-12
Y	KR 10-2009-0034970 A (더 트러스티즈 오브 프린스턴 유니버시티 외 1명) 2009.04 .08 요약; 식별번호 [094]-[0096]; 도9a 및 관련 설명 참조	7
A		1-6,8-12
A	KR 10-2012-0132655 A (포항공과대학교 산학협력단) 2012.12.07 요약; 청구항 제1-18항; 식별번호 [0192]-[0241] 참조	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 05월 16일 (16.05.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 05월 19일 (19.05.2014)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 차건숙 전화번호 +82-42-481-8214	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0132656 A	2012/12/07	CN 102800809 A	2012/11/28
		JP 2012-248843 A	2012/12/13
		US 2012-0298974 A1	2012/11/29
KR 10-2007-0081623 A	2007/08/17	CN 101020818 A	2007/08/22
		JP 05068558 B2	2012/11/07
		JP 2007-221132 A	2007/08/30
		US 2007-0187675 A1	2007/08/16
KR 10-2009-0034970 A	2009/04/08	AU 2007-322040 A1	2008/05/29
		AU 2007-346082 A1	2008/08/14
		AU 2008-276054 A1	2009/01/22
		CA 2658166 A1	2008/08/14
		CA 2670466 A1	2008/05/29
		CN 101548407 A	2009/09/30
		CN 101548407 B	2011/01/19
		CN 101652876 A	2010/02/17
		CN 101652876 B	2011/08/03
		CN 101803055 A	2010/08/11
		CN 101803055 B	2013/07/10
		EP 2070131 A2	2009/06/17
		EP 2070131 B1	2010/12/15
		EP 2089921 A2	2009/08/19
		EP 2171776 A1	2010/04/07
		EP 2416394 A1	2012/02/08
		JP 2009-544152 A	2009/12/10
		JP 2010-510657 A	2010/04/02
		JP 2010-533981 A	2010/10/28
		KR 10-2009-0091781 A	2009/08/28
		KR 10-2010-0057618 A	2010/05/31
		TW 200816535 A	2008/04/01
		TW I400827 B	2013/07/01
		US 2008-0012005 A1	2008/01/17
		US 2008-0116536 A1	2008/05/22
		US 2010-0025663 A1	2010/02/04
		US 2010-0041177 A1	2010/02/18
		US 7638356 B2	2009/12/29
		US 7897429 B2	2011/03/01
		WO 2008-063519 A2	2008/05/29
		WO 2008-063519 A3	2008/07/17
		WO 2008-097258 A2	2008/08/14
WO 2008-097258 A3	2008/10/02		
WO 2009-012324 A1	2009/01/22		
KR 10-2012-0132655 A	2012/12/07	CN 102800810 A	2012/11/28
		JP 05395209 B2	2014/01/22
		JP 2012-248842 A	2012/12/13
		US 2012-0298971 A1	2012/11/29