	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0020957 (43) 공개일자 2014년02월19일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01L 51/52</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01) <i>H01L 51/10</i> (2006.01) <i>H01B 1/00</i> (2006.01) <i>C09D 5/24</i> (2006.01) <i>C09D 7/12</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7026283</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년03월02일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2013년10월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2012/027541</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/122034 국제공개일자 2012년09월13일</p> <p>(30) 우선권주장 61/449,519 2011년03월04일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인 캄브리오스 테크놀로지스 코포레이션 미국 캘리포니아 94085 쉐니베일 이스트 아르크 애비뉴 930</p> <p>(72) 발명자 체니츠키, 플로리안 미국 94110 캘리포니아 샌프란시스코 알라바마 스트리트 1855</p> <p>(74) 대리인 특허법인에이아이피</p>

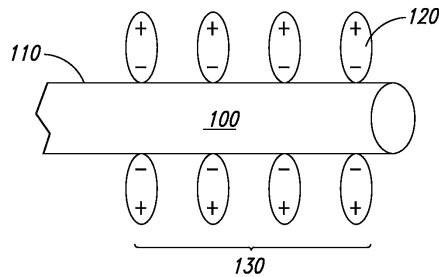
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 금속 나노구조체-기반 투명 전도체의 일함수를 조절하는 방법

(57) 요약

본 발명은 개별적인 금속 나노구조체들 상에 쌍극자 표면 층을 형성함으로써 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법들에 관한 것이다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법으로서,

외부 표면을 각각 갖는 복수의 금속 나노구조체들을 제공하는 단계; 및

상기 금속 나노구조체의 상기 외부 표면 상에 쌍극자 표면 층을 형성하는 단계로서, 상기 쌍극자 표면 층은 복수의 쌍극자 리간드들을 포함하는, 상기 쌍극자 표면 층을 형성하는 단계를 포함하는, 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 나노구조체의 상기 외부 표면 상에 쌍극자 표면 층을 형성하는 단계는,

상기 복수의 금속 나노구조체들 및 상기 복수의 쌍극자 리간드들을 포함하는 잉크 조성물을 형성하는 단계; 및

상기 전도성 필름을 제공하기 위하여 기판 상에 상기 잉크 조성물을 코팅하는 단계를 포함하는, 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 일함수를 조절하는 것은 쌍극자 표면 층을 갖지 않는 금속 나노구조체들로 형성된 전도성 필름에 비해 약 0.8 - 1.2 eV만큼 상기 일함수를 증가시키는 것을 포함하는, 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 쌍극자 리간드는 극성 분자(polar molecule)인, 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 극성 분자는 계면활성제(surfactant)인, 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 계면활성제는 음이온 불소 계면활성제(anionic fluorosurfactant)인, 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 쌍극자 리간드는 리튬 카르복시레이트 음이온 불소 계면활성제인, 금속 나노구조체-기반 전도성 필름의 일함수를 조절하기 위한 방법.

청구항 8

복수의 금속 나노와이어들, 및

쌍극자 리간드를 포함하고,

상기 쌍극자 리간드는 상기 금속 나노구조체들의 m^2 표면적 당 약 10^{-6} 내지 10^{-4} 몰(mol)로 존재하는, 잉크 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 쌍극자 리간드는 상기 금속 나노구조체들의 m^2 표면적 당 약 10^{-5} 내지 10^{-4} 몰(mol)로 존재하는, 잉크 조성물.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 금속 나노구조체들은 은 나노와이어들인, 잉크 조성물.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 쌍극자 리간드는 음이온 불소 계면활성제인, 잉크 조성물.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 음이온 불소 계면활성제는 리튬 카르복시레이트 음이온 불소 계면활성제인, 잉크 조성물.

청구항 13

청구항 8 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

계면활성제를 더 포함하고, 상기 복수의 금속 나노와이어들 및 상기 계면활성제의 중량비는 560:1 내지 5:1의 범위에 있는, 잉크 조성물.

청구항 14

청구항 8 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

점도 조절제(viscosity modifier)를 더 포함하는, 잉크 조성물.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 점도 조절제는 HPMC인, 잉크 조성물.

청구항 16

캐소드(cathode),

애노드(anode), 및

상기 캐소드 및 상기 애노드 사이에 배치된 유기 발광형 적층체(organic emissive stack)를 포함하고,

상기 애노드는 복수의 금속 나노구조체들의 전도성 필름을 포함하고, 각각의 금속 나노구조체는 외부 표면과, 상기 외부 표면 상에 배치된 쌍극자 표면 층을 가지고, 상기 쌍극자 표면 층은 복수의 쌍극자 리간드들을 포함하는, 유기 발광 다이오드(OLED : organic light emitting diode) 장치.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 쌍극자 리간드들은 상기 금속 나노구조체들의 m^2 표면적 당 10^{-6} 내지 10^{-4} 몰(mol)로 존재하는, 유기 발광 다이오드(OLED) 장치.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 쌍극자 리간드들은 상기 금속 나노구조체들의 m^2 표면적 당 10^{-5} 내지 10^{-4} 몰(mol)로 존재하는, 유기 발광 다이오드(OLED) 장치.

청구항 19

청구항 16 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 있어서,

상기 쌍극자 리간드들은 음이온 계면활성제들인, 유기 발광 다이오드(OLED) 장치.

청구항 20

청구항 17 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드는 5.2 - 5.7 eV의 일함수를 가지는, 유기 발광 다이오드(OLED) 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2011년 3월 4일자로 출원된 미국 특허 가출원 제61/449,519호의 35 U.S.C. § 119(e)의 이익을 주장한 것이며, 이 가출원은 그 전체가 참조를 위해 본 명세서에 통합된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 일반적으로 전계발광(EL : electroluminescence) 장치들, 특히, 유기 발광 다이오드(OLED : organic light-emitting diode)들에서 투명 전극의 일함수(working function)를 조절하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] OLED는 전류에 응답하여 광을 방출한다. 도 1은 투명 기판(20) 상에 형성된 전형적인 OLED(10)를 도시한다. 애노드(30)는 투명 기판(20) 상에 배치되고, 또한 투명하여 내부에서 발생된 광이 방출하도록 한다. 발광층은 애노드(anode)(30) 및 캐소드(cathode)(50) 사이에 배치되는 유기 발광형 적층체(organic emissive stack)(40)의 형태를 가진다. 유기 발광형 적층체(40)는 2개의 전하 주입층(charge injection layer)들(70 및 80, 전자 주입을 위한 하나와 정공 주입을 위한 하나)에 의해 둘러싸인 전계발광 화학적 화합물들(60)의 얇은 필름(thin film)을 포함한다.

[0006] 인듐 주석 산화물(ITO : indium tin oxide)은 통상적으로 OLED에서 투명 전극으로서 이용되지만, 금속 나노구조체-기판 투명 전도체(transparent conductor)들은 새로 등장하는 종류의 투명 전극들을 나타낸다. 기판 상에 진공 증착되는 ITO와 달리, 금속 나노구조체-기판 투명 전도체들은 기판 상에 금속 나노와이어(metal nanowire)들의 잉크 제제(ink formulation)를 코팅(coating)함으로써 형성된다. 프로세스는 ITO가 만나는 어떤 생산 제약들을 해결하고, 대면적 및/또는 플렉시블 기판들 상에서의 인쇄(printing) 또는 코팅을 위해 특히 적당하다.

[0007] OLED의 광 발생 메커니즘은 전기적으로 여기된 유기 화합물(들)의 여기자(exciton)들의 방사 재결합(radiative recombination)에 기초하고 있다. 전자들의 전류가 OLED를 통해 캐소드로부터 애노드로 흐를 때, 전자들은 캐소드에서 유기 화합물의 최저준위 비점유 분자 궤도(LUMO : lowest unoccupied molecular orbital)로 주입(inject)되고, 애노드에서는 최고준위 점유 분자 궤도(HOMO : highest occupied molecular orbital)로부터 회수(withdraw)된다. HOMO로부터 전자들을 회수하는 프로세스는 정공(hole)들을 HOMO로 주입하는 것으로 설명될 수도 있다. 정전기력(electrostatic force)들은 전자들 및 정공들을 서로를 향하도록 하고 여기자, 즉, 정공에 구속된 전자의 여기된 상태를 형성한다. 여기된 상태는 전자의 접지 상태로 이완되고 복사선의 방출이

동반되며, 이 복사선의 주파수는 가시 영역(380-800 nm)이다. 복사선의 주파수는 HOMO 및 LUMO 사이의 에너지에 있어서의 차이에 의존한다.

[0008] 방출된 광의 주파수들을 결정하는 것에 부가하여, 전극들의 에너지 레벨들뿐만 아니라 에너지 레벨들(HOMO 및 LUMO)은 OLED의 효율 및 성능에 대해 상당한 영향을 가진다. 도 2는 OLED의 에너지 도면을 개략적으로 도시한다. 애노드 및 HOMO 사이의 에너지 차이는 정공 주입을 위한 에너지 장벽(E_h)을 나타낸다. 유사하게, 캐소드 및 LUMO 사이의 에너지 차이는 전자 주입을 위한 에너지 장벽(E_e)을 나타낸다.

[0009] 애노드(또는 캐소드)의 일함수(work function)는 애노드(또는 캐소드)의 표면으로부터 전자를 제거하기 위해 필요한 에너지의 최소량에 대응한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 애노드의 일함수를 (예를 들어, 점선으로) 증가시키는 것은 에너지 장벽(E_h)을 감소시키고, 이에 따라, 애노드로부터의 정공 주입의 효율을 증가시킨다.

[0010] 표면의 일함수는 표면의 조건에 의해 강하게 영향을 받는다. 예를 들어, IT0의 일함수는 산소 플라즈마(oxygen plasma)에 의해 4.2 eV로부터 4.8 eV로 증가될 수 있다. 예를 들어, Wu, C.C. 등의 *Appl. Phys. Lett.* 70(11):1348 (1997)을 참조한다. 정전기적 쌍극자(electrostatic dipole)를 갖는 물질의 얇은 층의 흡수에 의해 재료의 일함수를 변경하는 것이 또한 보고되었다. 예를 들어, Gu, D. 등의 *J. Appl. Phys.* 97:123710 (2005)를 참조한다.

[0011] OLED 장치에서는 금속 나노구조체-기반 투명 전도체의 일함수를 조절할 필요가 남아 있다.

발명의 내용

[0012] 본 명세서에서는 금속 나노구조체-기반(nanostructure-based) 전도성 필름의 일함수(work function)를 조절하기 위한 방법이 제공되고, 상기 방법은, 외부 표면을 각각 갖는 복수의 금속 나노구조체들을 제공하는 단계; 및 상기 금속 나노구조체의 상기 외부 표면 상에 쌍극자 표면 층(dipole surface layer)을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 쌍극자 표면 층은 복수의 쌍극자 리간드(dipole ligand)들을 포함한다.

[0013] 다양한 실시예들에서, 상기 금속 나노구조체의 상기 외부 표면 상에 쌍극자 표면 층을 형성하는 단계는, 상기 복수의 금속 나노구조체들 및 상기 복수의 쌍극자 리간드를 포함하는 잉크 조성물을 형성하는 단계; 및 상기 전도성 필름을 제공하기 위하여 기판 상에 상기 잉크 조성물을 코팅하는 단계를 포함한다.

[0014] 어떤 실시예들에서, 상기 일함수를 조절하는 것은 쌍극자 표면 층을 갖지 않는 금속 나노구조체들로 형성된 전도성 필름에 비해 약 0.8 - 1.2 eV만큼 상기 일함수를 증가시키는 것을 포함한다.

[0015] 다양한 실시예들에서, 상기 쌍극자 리간드는 계면활성제와 같은 극성 분자(polar molecule)이다. 더욱 특정한 실시예들에서는, 음이온 불소 계면활성제(anionic fluorosurfactant)가 상기 쌍극자 리간드로서 이용된다. 훨씬 더 특정한 실시예에서, 상기 쌍극자 리간드는 리튬 카르복시레이트(lithium carboxylate) 음이온 불소 계면활성제이다.

[0016] 또한, 본 명세서에서는 잉크 조성물(ink composition)이 제공되고, 상기 잉크 조성물은 복수의 금속 나노와이어들 및 쌍극자 리간드를 포함하고, 상기 쌍극자 리간드는 상기 금속 나노구조체들의 m^2 표면적 당 약 10^{-6} 내지 10^{-4} 몰(mol)로 존재한다.

[0017] 또 다른 실시예에서, 상기 쌍극자 리간드는 상기 금속 나노구조체들의 m^2 표면적 당 약 10^{-5} 내지 10^{-4} 몰(mol)로 존재한다.

[0018] 다양한 실시예들에서, 상기 금속 나노구조체들은 은 나노와이어들이다.

[0019] 어떤 실시예들에서, 상기 쌍극자 리간드는 음이온 불소 계면활성제이다. 더욱 특정한 실시예들에서, 음이온 불소 계면활성제는 리튬 카르복시레이트 음이온 불소 계면활성제이다.

[0020] 또 다른 실시예들에서, 상기 잉크 조성물은 계면활성제를 더 포함할 수 있고, 상기 복수의 금속 나노와이어들 및 상기 계면활성제의 중량비는 560:1 내지 5:1의 범위에 있다.

[0021] 다른 실시예들에서, 상기 잉크 조성물은 하이드록시프로필 메틸셀룰로스(HPMC : hydroxypropyl methylcellulose)와 같은 점도 조절제를 더 포함할 수 다.

[0022] 또 다른 실시예는 캐소드(cathode), 애노드(anode), 및 상기 캐소드 및 상기 애노드 사이에 배치된 유기 발광형

적층체(organic emissive stack)를 포함하는 OLED(organic light emitting diode) 장치를 제공하고, 상기 애노드는 복수의 금속 나노구조체들의 전도성 필름을 포함하고, 각각의 금속 나노구조체는 외부 표면과, 상기 외부 표면 상에 배치된 쌍극자 표면 층을 가지고, 상기 쌍극자 표면 층은 복수의 쌍극자 리간드들을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도면들에서는, 동일한 참조 번호들이 유사한 요소들 또는 동작들을 식별한다. 도면들에서의 요소들의 크기들 및 상대적인 위치들은 반드시 비율에 맞게 그려진 것은 아니다. 예를 들어, 다양한 요소들 및 각도들의 형상들은 비율에 맞게 그려진 것은 아니고, 이 요소들 중의 일부는 도면 시인성을 향상시키기 위하여 임의로 확대되고 위치된다. 또한, 도시된 바와 같은 요소들의 특정한 형상들은 특정한 요소들의 실제적인 형상에 관한 임의의 정보를 전달하도록 의도된 것이 아니고, 전적으로 도면들에서의 인식의 용이함을 위하여 선택되었다.

도 1은 OLED의 도면을 도시한다.

도 2는 OLED의 에너지 도면을 도시한다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 나노구조체-기반 투명 전도체의 일함수를 조절하기 위한 방법들이 본 명세서에 설명되어 있다. 특히, 방법들은 금속 나노구조체들의 표면을 수정함으로써 OLED에서 금속 나노구조체-기반 투명 전도체(애노드)의 일함수를 증가시키는 것에 관한 것이다. 애노드의 일함수를 증가시킴으로써, 유기 발광형 적층체 및 애노드의 에너지 레벨들은 더욱 양호하게 정렬되고, 이에 따라, OLED의 양자 효율을 증대시키고 및/또는 턴온(turn-on) 전압을 낮춘다. 그 결과, 장치의 전체 전력 효율이 증가된다.

[0025] 따라서, 하나의 실시예는 외부 표면을 각각 갖는 복수의 금속 나노구조체들을 제공하는 단계; 금속 나노구조체의 외부 표면 상에, 복수의 쌍극자 리간드(dipole ligand)들을 포함하는 쌍극자 표면 층을 형성하는 단계를 포함하는, 금속 나노구조체-기반 투명 전도체의 일함수를 조절하는 방법을 제공한다.

[0026] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "쌍극자 리간드"는 포지티브(positive) 및 네거티브(negative) 전하들의 불균일한 분포를 가지는 분자 또는 입자를 지칭한다. 쌍극자 리간드는 영구 쌍극자(permanent dipole)를 가질 수 있다. 예를 들어, 이온 계면활성제(ionic surfactant)와 같은 극성 분자(polar molecule)는 영구 쌍극자를 가지며, 이 영구 쌍극자는 분자의 하나의 부분(예를 들어, 계면활성제의 극성 헤드(polar head))에서의 전기음성도(electronegativity)로서, 분자의 또 다른 부분(예를 들어, 계면활성제의 친유성 테일(lipophilic tail))에서의 전기음성도와는 실질적으로 상이한 전기음성도로부터 발생한다. 쌍극자 리간드는 유발 쌍극자(induced dipole)(예를 들어, 분극가능한 분자(polarizable molecule))를 가질 수도 있고, 이 경우, 포지티브 및 네거티브 전하들의 불균일한 분포는 영구 쌍극자를 가지는 인접한 분자 또는 입자에 의해 야기된다.

[0027] 도 3은 쌍극자 리간드들(120)이 그 위에 흡착(adsorb)하는 외부 표면(110)을 갖는 나노와이어(nanowire)(100)를 개략적으로 도시한다. 표면 영역에서의 쌍극자 리간드들(120)은 이방성 힘 필드(anisotropic force field)의 결과로 힘들을 배향하게 된다. 이에 따라, 극성 분자들(예를 들어, 영구 쌍극자들)은 표면 영역에서 우선적으로 배향될 수 있는 반면, 분극가능한 분자들은 분극되고(유발 쌍극자들) 배향될 수 있다. 도 3에 개략적으로 도시된 바와 같이, 쌍극자 리간드들(100)은, 쌍극자 리간드의 네거티브 단부(negative end)가 표면(110)에 흡착하는 반면, 쌍극자 리간드의 포지티브 단부(positive end)가 표면(110)으로부터 벗어나도록 배향된다. 우선적인 배향은 쌍극자 리간드들이 어레이, 전형적으로, 실질적으로 동일한 방향으로 배향되는 쌍극자 리간드들의 단일 층의 어레이를 형성하도록 한다. 이러한 어레이는 표면 쌍극자 층(130)이라고 지칭되고, 전위차는 이 표면 쌍극자 층과 연관된다. 전위차는 금속 나노와이어(metal nanowire)들에 의해 형성되는 애노드의 일함수 증가를 야기시킨다고 믿어지고 있다.

[0028] 대안적인 구성에서, 쌍극자 리간드는, 쌍극자 리간드의 포지티브 단부가 표면에 흡착하는 반면, 네거티브 단부가 표면으로부터 벗어나도록 배향할 수 있다. 이와 같이 형성된 표면 쌍극자 층은 전위 증가와 연관되고, 이것은 일함수를 감소시킨다. 이러한 구성은 캐소드에 유익하고, 이 캐소드에서는, 일함수의 감소가 전자 주입 장벽을 낮춘다.

[0029] 어떤 실시예들에서는, 금속 나노구조체의 외부 표면 상에 쌍극자 표면 층을 형성하는 것은 금속 나노구조체들 및 쌍극자 리간드를 포함하는 잉크 조성물(ink composition)을 먼저 형성하고, 그 다음으로, 상호연결하거나 네

트위크화하는 나노구조체들의 전도성 필름을 제공하기 위하여 기판 상에 잉크 조성물을 코팅하는 것을 포함한다.

[0030] 그러므로, 여기에서 설명된 방법은 나노구조체-기판 전도성 필름을 형성하기 위한 용액-기판 접근법과 양립가능하다. 유익하게도, 쌍극자 리간드들은 액체상(liquid phase)에서 개별적인 금속 나노구조체들의 외부 표면에 흡착하고, 잉크 조성물이 기판 상에서 건조되거나 경화함에 따라, 쌍극자 표면 층이 각각의 개별적인 금속 나노구조체 상에 형성된다.

[0031] 다양한 실시예들에서, 쌍극자 표면 층의 존재 시에, 금속 나노구조체들은 쌍극자 표면 층을 갖지 않지만 동일한 금속 나노구조체들로 만들어진 전도성 필름에 비해 일함수가 약 0.8 eV - 1.2 eV만큼 증가할 수 있는 전도성 필름들을 형성할 수 있다.

[0032] 어떤 실시예들에서, 쌍극자 리간드는 이온 계면활성제 분자(ionic surfactant molecule)이고, 이것은 음이온(음극으로 하전됨) 또는 양이온(양극으로 하전됨) 분자 중 어느 하나일 수 있다. 더욱 특정한 실시예들에서, 계면활성제 분자는 음이온 불소 계면활성제(anionic fluorosurfactant)이다. 비-제한적인 예들은 ZONYL[®] FSA(리튬 카르복시레이트(carboxylate) 음이온 불소 계면활성제)를 포함한다. 예를 들어, ZONYL[®] FSN, ZONYL[®] FSO, ZONYL[®] FSH(DuPont Chemicals, Wilmington, DE), 및 NOVEC[™] (3M, St. Paul, MN)을 포함하는, ZONYL[®] FSA와 유사한 특성들을 갖는 다른 쌍극자 리간드들이 이용될 수 있다. 일함수에 있어서의 변화는 쌍극자 모멘트의 강도에 따라 재료에 고유하다.

[0033] 쌍극자 리간드는 금속 나노구조체들을 포함하는 잉크 조성물에 직접 추가될 수 있다. 각각의 금속 나노구조체 상에 쌍극자 표면 층을 형성하기 위하여 쌍극자 리간드는 금속 나노구조체들에 대해 충분한 양이라는 것이 중요하다. 다양한 실시예들에서, 쌍극자 리간드는 금속 나노구조체들의 m² 표면적 당 약 10⁻⁶ 내지 10⁻⁴ 몰(mol)로 존재한다. 또 다른 실시예들에서, 쌍극자 리간드는 금속 나노구조체들의 m² 표면적 당 약 10⁻⁵ 내지 10⁻⁴ 몰로 존재한다.

[0034] 그러나, 계면활성제는 정의된 바와 같이 반드시 쌍극자 리간드인 것은 아니라는 것을 이해해야 한다. 비-이온(non-ionic) 계면활성제들은 (이온 상호작용과 반대로) 정적 상호작용에 의해 나노구조체들 상에 흡착함으로써 통상적인 계면활성제들로서 작용할 수 있지만, 이들은 어레이(array) 또는 단일 분자층(monolayer)을 형성하지 못할 수도 있다. 심지어 이온 계면활성제들은 잉크 조성물에서 임계 농도 임계치(critical concentration threshold)에 도달하지 않으면, 어레이 또는 단일 분자층을 형성하지 못할 수도 있다. 따라서, 하나의 실시예는 복수의 은 나노와이어들, 계면활성제, 점도 조절제(viscosity modifier), 및 쌍극자 리간드를 포함하되, 상기 쌍극자 리간드는 금속 나노구조체들의 m² 표면적 당 약 10⁻⁶ 내지 10⁻⁴ 몰(mol)로 존재하는 잉크 조성물을 제공한다. 또 다른 실시예들에서, 쌍극자 리간드는 금속 나노구조체들의 m² 표면적 당 약 10⁻⁵ 내지 10⁻⁴ 몰(mol)로 존재한다.

[0035] 하나의 특정한 실시예에서는, ZONYL[®] FSA 및 은 나노와이어들을 잉크 조성물로 제제(formulate)하고, 그 다음으로, 잉크 조성물을 기판 상에 코팅하여 전도성 필름을 형성함으로써, 전도성 필름의 일함수는 약 4.5 eV - 4.7 eV(FSA 없음)의 범위로부터 약 5.2 eV - 5.4 eV의 범위로 증가한다.

[0036] 여기에서 설명된 전도성 필름은 OLED 장치의 애노드(anode)로서 적당하다. 필름의 일함수에 있어서의 증가는 OLED 장치의 효율을 증가시킬 것이라고 예상될 수 있다. 따라서, 하나의 실시예는 캐소드, 애노드, 및 캐소드 및 애노드 사이에 배치된 유기 발광 적층체(organic emissive stack)를 포함하는 OLED 장치를 제공하고, 애노드는 복수의 금속 나노구조체들의 전도성 필름을 포함하고, 각각의 금속 나노구조체는 외부 표면 및 외부 표면 상에 배치된 쌍극자 표면 층을 가지고, 쌍극자 표면 층은 복수의 쌍극자 리간드들을 포함한다.

[0037] 다양한 실시예들에서, 쌍극자 리간드들은 금속 나노구조체들의 m² 표면적 당 10⁻⁶ 내지 10⁻⁴ 몰(mol)로 존재한다. 또 다른 실시예들에서, 쌍극자 리간드는 금속 나노구조체들의 m² 표면적 당 약 10⁻⁵ 내지 10⁻⁴ 몰(mol)로 존재한다. 또 다른 실시예들에서, 쌍극자 리간드들은 음이온 계면활성제들이다. 또 다른 실시예들에서, 애노드는 5.2 - 5.7 eV의 일함수를 가진다.

[0038] 전도성 필름의 다양한 구성요소들은 아래에서 더욱 상세하게 더 설명된다.

[0039] **금속 나노구조체들**

[0040] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "금속 나노구조체들" 또는 "나노구조체들"은 500 nm 미만, 더욱 바람직하게는, 250 nm, 100 nm, 50 nm, 또는 25 nm 미만의 적어도 하나의 치수인 전기 전도성인 나노크기(nano-sized) 구조체들을 일반적으로 지칭한다.

[0041] 나노구조체들은 임의의 형상 또는 기하구조일 수 있다. 어떤 실시예들에서, 나노구조체들은 등방성(isotropic) 형상이다(즉, 종횡비(aspect ratio) = 1). 전형적인 등방성 나노구조체들은 나노입자(nanoparticle)들을 포함한다. 바람직한 실시예들에서는, 나노구조체들이 비등방성(anisotropic) 형상이다(즉, 종횡비 \neq 1). 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "종횡비"는 나노구조체의 길이 및 폭(또는 직경) 사이의 비율을 지칭한다. 비등방성 나노구조체는 그 길이를 따라 전형적으로 세로축(longitudinal axis)을 가진다. 예시적인 비등방성 나노구조체들은 여기에서 정의된 바와 같이, 나노와이어(nanowire)들 및 나노튜브(nanotube)들을 포함한다.

[0042] 나노구조체들은 속이 차 있거나 속이 비어 있을 수 있다. 속이 찬 나노구조체들은 예를 들어, 나노입자들 및 나노와이어들을 포함한다. 이에 따라, "나노와이어들"은 속이 찬 비등방성 나노구조체들을 지칭한다. 전형적으로, 각각의 나노와이어는 10보다 큰, 바람직하게는 50보다 큰, 더욱 바람직하게는 100보다 큰 종횡비(길이 : 직경)를 가진다. 전형적으로, 나노와이어들은 500 nm 초과, 1 μ m 초과, 또는 10 μ m 초과하는 길이이다.

[0043] 속이 빈 나노구조체들은 예를 들어, 나노튜브들을 포함한다. 전형적으로, 나노튜브는 10보다 큰, 바람직하게는 50보다 큰, 더욱 바람직하게는 100보다 큰 종횡비(길이 : 직경)를 가진다. 전형적으로, 나노튜브들은 그 길이에 있어서 500 nm 초과, 1 μ m 초과, 또는 10 μ m를 초과한다.

[0044] 금속 나노구조체들은 임의의 전기 전도성 금속 재료로 형성될 수 있다. 금속 재료는 기본 금속(예를 들어, 전이 금속(transition metal)) 또는 금속 화합물(예를 들어, 금속 산화물)일 수 있다. 또한, 금속 재료는 바이메탈 재료(bimetallic material) 또는 금속 합금일 수 있고, 이 금속 합금은 2개 이상의 유형의 금속을 포함한다. 적당한 금속들은 은(silver), 금(gold), 구리(copper), 니켈(nickel), 금-도금된 은(gold-plated silver), 백금(platinum) 및 팔라듐(palladium)을 포함하지만, 이것으로 제한되지 않는다.

[0045] **전도성 필름**

[0046] 일반적으로, 전도성 필름은 전형적으로 멀티-필름 구성이고, 기판 상에 코팅된 나노구조체 층을 적어도 포함한다. 나노구조체 층은 액체 캐리어(liquid carrier) 및 복수의 금속 나노구조체들을 포함하는 잉크 조성물("코팅 조성물(coating composition)" 이라고도 지칭됨)을 기판 상에 증착함으로써 형성된다.

[0047] 나노구조체 층 또는 필름은 서로 무작위로 분포되고 상호연결된 나노구조체들을 포함한다. 나노구조체들의 수가 퍼컬레이션 임계치(percolation threshold)에 도달할 때, 얇은 필름은 전기적으로 전도성이다. 예를 들어, 하나 이상의 바인더(binder)들, 계면활성제들 및 추가적인 점도 조절제들을 포함하는 잉크 조성물의 다른 비휘발성(non-volatile) 구성요소들은 전도성 필름의 일부를 형성할 수 있다.

[0048] 분산(dispersion)을 위한 액체 캐리어는 물(water), 알콜(alcohol), 케톤(ketone), 또는 그 조합일 수 있다. 예시적인 알콜들은 이소프로판올(IPA : isopropanol), 에탄올(ethanol), 디아세톤 알콜(DAA : diacetone alcohol) 또는 IPA 및 DAA의 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 케톤들은 메틸 에틸 케논(MEK : methyl ethyl ketone) 및 메틸 프로필 케톤(MPK : methyl propyl ketone)을 포함할 수 있다.

[0049] 계면활성제들은 나노구조체들의 응집(aggregation)을 감소시키도록 작용한다. 적당한 계면활성제들의 대표적인 예들은 ZONYL® FSN, ZONYL® FSO, ZONYL® FSA, ZONYL® FSH(DuPont Chemicals, Wilmington, DE), 및 NOVECTM(3M, St. Paul, MN)을 포함하는 ZONYL® 계면활성제들과 같은 불소 계면활성제들을 포함한다. 다른 예시적인 계면활성제들은 알킬페놀 에톡시레이트(alkylphenol ethoxylate)들에 기반한 비-이온 계면활성제들을 포함한다. 바람직한 계면활성제들은 예를 들어, TRITON™(x100, x114, x45)과 같은 옥틸페놀 에톡시레이트(octylphenol ethoxylate)들, 및 TERGITOL™(Dow Chemical Company, Midland MI)과 같은 노닐페놀 에톡시레이트(nonylphenol ethoxylate)들을 포함한다. 또 다른 예시적인 비-이온 계면활성제들은 DYNOL®(604, 607)(Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA) 및 n-도데실 β -D-말토사이드(n-dodecyl β -D-maltoside)와 같은 아세틸렌계 계면활성제들을 포함한다.

[0050] 특정 실시예들에서, 계면활성제는 쌍극자 리간드와 동일할 수 있다. 다른 실시예들에서는, 계면활성제가 쌍극자 리간드와 상이할 수 있고 잉크 조성물에서 쌍극자 리간드와 공존할 수 있다.

[0051] 바인더(binder)는 잉크 조성물에서 점도 조절제로서 작동하고 코팅 프로세스 중에 동일한 리올로지(rheology)에

영향을 줄 수 있다. 또한, 바인더는 기판 상에나노구조체들을 고정시키는 것을 돕는다. 적당한 바인더들의 예들은 하이드록시프로필 메틸셀룰로스(HPMC : hydroxypropyl methylcellulose), 메틸 셀룰로스(methyl cellulose), 잔탄검(xanthan gum), 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol), 카르복시 메틸 셀룰로스(carboxy methyl cellulose), 및 하이드록시 셀룰로스(hydroxy ethyl cellulose)를 포함한다.

[0052] 구체적 실시예들에서, 코팅 용액에서의 계면활성제 대 바인더의 중량비(weight ratio)는 바람직하게는 약 80:1 내지 약 0.01:1의 범위에 있고, 바인더 대 전도성 나노구조체들의 중량비는 바람직하게는 약 5:1 내지 약 0.000625:1의 범위에 있고, 전도성 나노구조체들 대 계면활성제의 중량비는 바람직하게는 약 560:1 내지 약 5:1의 범위에 있다. 코팅 용액의 구성요소들의 비율들은 기판 및 이용되는 도포 방법에 따라 조절될 수 있다. 코팅 용액에 대한 바람직한 점도 범위는 약 1 및 100 cP 사이이다.

[0053] 전도성 필름의 전기 전도성은 종종 "면 저항(sheet resistance)"에 의해 측정되고, 면 저항은 Ohms/square(또는 "ohms/sq")에 의해 표현된다. 면 저항은 적어도 표면 적재 밀도(surface loading density), 나노구조체들의 크기/형상들, 및 나노구조체 구성성분들의 고유한 전기적 특성의 함수이다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 얇은 필름이 10^8 ohms/sq보다 높지 않은 면 저항을 가지는 경우, 이 얇은 필름은 전도성인 것으로 간주된다. 바람직하게는, 면 저항은 10^4 ohms/sq, 3,000 ohms/sq, 1,000 ohms/sq, 350 ohms/sq, 또는 100 ohms/sq보다 높지 않다. 전형적으로, 금속 나노구조체들에 의해 형성되는 전도성 망(conductive network)의 면 저항은 10 ohms/sq로부터 1000 ohms/sq까지, 100 ohms/sq로부터 750 ohms/sq까지, 50 ohms/sq 내지 200 ohms/sq, 100 ohms/sq로부터 500 ohms/sq까지, 100 ohms/sq로부터 250 ohms/sq까지, 10 ohms/sq 내지 200 ohms/sq, 10 ohms/sq로부터 50 ohms/sq까지, 또는 1 ohms/sq로부터 10 ohms/sq까지의 범위에 있다. 여기에서 설명된 광-전기(opto-electrical) 장치들에 대하여, 면 저항은 전형적으로 1000 ohms/sq 미만, 500 ohms/sq 미만, 100 ohms/sq 미만, 50 ohms/sq 미만, 20 ohms/sq 미만, 또는 10 ohms/sq 미만이다.

[0054] 광학적으로, 나노구조체-기판 투명 전도체들은 가시 영역(400 nm - 700 nm)에서 높은 광 투과율(light transmission)을 가진다. 전형적으로, 광 투과율이 가시 영역에서 70%를 초과하거나, 또는 더욱 전형적으로 85%를 초과할 때, 투명 전도체는 광학적으로 투명한 것으로 간주된다. 더욱 바람직하게는, 광 투과율은 90% 초과, 93% 초과, 또는 95% 초과이다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 달리 특정되지 않으면, 전도성 필름은 광학적으로 투명하다(예를 들어, 투과율이 70% 초과). 따라서, 투명 전도체; 투명 전도성 필름, 층 또는 코팅; 전도성 필름, 층 또는 코팅; 및 투명 전극이 교환가능하게 이용된다.

[0055] **기판**

[0056] 기판은 나노구조체 층을 지지한다. 어떤 실시예들에서, 기판은 지지체이고, 이 지지체 상에는 잉크 조성물이 직접 코팅되어, 여기에서 정의된 바와 같은 나노구조체 필름을 형성한다. 다른 실시예들에서는, 잉크 조성물이 코팅되기 전에, 중간 층(즉, 언더코트(undercoat))이 기판 상에 코팅된다.

[0057] 기판은 강성(rigid) 또는 플렉시블(flexible)일 수 있다. 강성 기판들의 예들은 유리(glass), 폴리카보네이트(polycarbonate)들, 아크릴(acrylic)들 등을 포함한다. 플렉시블 기판들의 예들은 폴리에스테르들(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET : polyethylene terephthalate), 폴리에스테르 나프탈레이트(polyester naphthalate), 및 폴리카보네이트(polycarbonate)), 폴리올레핀들(예를 들어, 선형(linear), 분지형(branched), 및 고리형(cyclic) 폴리올레핀들), 폴리비닐들(예를 들어, 폴리비닐 염화물, 폴리비닐리덴 염화물, 폴리비닐 아세탈(polyvinyl acetal)들, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트들, 등), 셀룰로스 에스테르 염기(base)들(예를 들어, 셀룰로스 트리아세테이트(triacetate), 및 셀룰로스 아세테이트), 폴리술폰들 예컨대, 폴리에테르술폰, 폴리이미드들, 실리콘(silicone)들, 및 다른 통상적인 폴리머 필름들을 포함하지만, 이것으로 제한되지 않는다.

[0058] **실시예들**

[0059] **실시예 1**

[0060] 은 나노와이어들의 합성

[0061] 은 나노와이어들은, 예를 들어, Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, & Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing", Nanoletters 2(2):165-168, 2002에서 설명된 "폴리올(polyol)" 방법을 따르는 폴리(비닐 피롤리돈)(PVP : poly(vinyl pyrrolidone))의 존재 시에 에틸렌 글리콜에서 용해되는 질산은(silver nitrate)의 환원에 의해 합성되었다. 공동-계류중이고 공동-소유되는 미국 특허 출원 제11/766,552호에서 설명

된 수정된 폴리올 방법은 통상적인 "폴리올" 방법보다 더 높은 수율로 더 균일한 은 나노와이어들을 생성한다. 이 출원은 그 전체가 본 명세서에 참조를 위해 통합된다. 결과적인 나노와이어들은 약 13 μm 로부터 약 17 μm 까지의 길이들 및 약 25 - 45 nm의 직경들을 가졌다.

[0062] **실시예 2**

[0063] 금속 나노구조체들의 코팅 조성물의 준비

[0064] 금속 나노와이어들을 증착하기 위한 표준적인 코팅 조성물은 중량으로, 0.0025 %로부터 0.1 %까지의 계면활성제(예를 들어, 바람직한 범위는 비-이온 계면활성제 ZONYL® FSO-100에 대하여 0.0025 %로부터 0.05 %까지이다), 0.02 %로부터 4 %까지의 점도 조절제(예를 들어, 바람직한 범위는 하이드록시프로필 메틸셀룰로스(HPMC : hydroxypropyl methylcellulose)에 대해 0.02 % 내지 0.5 %이다), 94.5 %로부터 99.0 %까지의 용매, 및 0.05 %로부터 1.4 %까지의 금속 나노와이어들을 포함한다. 이 표준적인 코팅 용액은 기준 필름(S1), 즉, 임의의 쌍극자 리간드를 갖지 않는 기준 필름을 형성하기 위하여 이용되었다.

[0065] 쌍극자 리간드를 포함하는 코팅 조성물들을 준비하기 위하여, ZONYL® FSA가 표준적인 코팅 조성물에 첨가되었다. 은 나노와이어:FSA 비율은 (중량에 있어서) 1:0.7이었다. 이 분산은 실시예 4의 샘플들(S2 및 S3)을 위한 필름들을 만들기 위하여 이용되었다. 또한, 은 나노와이어들 및 FSA의 중량비는 1:0.1 내지 1:1일 수 있다.

[0066] 코팅 조성물은 나노와이어들의 희망하는 농도에 기초로 하여 준비될 수 있고, 이 농도는 기판 상에 형성되는 최종 전도성 필름의 적재 밀도의 지표이다.

[0067] 코팅 조성물은 예를 들어, 공동 계류 중인 미국 특허 출원 제11/504,822호에서 설명된 방법들에 따라 기판 상에 증착될 수 있다.

[0068] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 예를 들어, 좁은 채널에 의해 계측되는 침강 유동(sedimentation flow), 다이 유동(die flow), 경사면(incline) 상에서의 유동, 슬릿 코팅(slit coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 마이크로그라비아 코팅(microgravure coating), 비드 코팅(bead coating), 딥 코팅(dip coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating) 등의 다른 증착 기술들이 사용될 수 있다. 또한, 잉크 조성물을 패턴을 갖거나 갖지 않는 기판 상으로 직접 인쇄하기 위하여 인쇄 기술들이 이용될 수 있다. 예를 들어, 잉크젯(inkjet), 플렉소 인쇄(flexoprinting), 및 스크린 인쇄(screen printing)가 사용될 수 있다. 나노와이어들 사이의 상호작용들뿐만 아니라 유체의 점도 및 전단 거동(shear behavior)은 증착되는 나노와이어들의 분포 및 상호연결성에 영향을 줄 수 있다는 것을 더욱 이해해야 한다.

[0069] **실시예 3**

[0070] 일함수 측정

[0071] 일함수는 팁 트래킹(tip tracking) 기능을 갖는 절대 스캔(absolute scan)에 의해 측정될 수 있다. 절대 스캔은 2 mm 직경 켈빈 프로브 팁(Kelvin probe tip)으로 행해진 $6 \times 6 \text{ cm}^2$ 의 근사 치수들의 스캔이다. 팁 일함수(WF)는 오염되지 않은 금 표면을 기준으로 결정되었고, 그 일함수는 5.10 eV이다.

[0072] 팁 트래킹 기능을 갖는 절대 스캔을 수행하기 위한 2개의 이유들이 있다. 데이터의 절대성(absolute nature)은 3차 측정치들과의 비교를 허용한다. 둘째, 표면의 균질성(homogeneity)은 샘플 간격에 대한 일정한 팁을 이용하여 검사되고, 표류 정전용량(stray capacitance) 효과들에 훨씬 덜 민감하다.

[0073] 상이한 샘플들 상의 동일한 팁과의 정확한 비교를 보장하기 위하여, 스캔은 샘플 간격에 대해 일정한 팁으로 수행, 즉, 트래킹(tracking)될 수 있다. 샘플들(S2 및 S3)은 켈빈 프로브로 측정되었다.

[0074] 추가적으로, 일함수는 AC-2 광전자 분광기(photoelectron spectrometer)(Riken Keiki에 의해 제조됨)를 이용하여 또한 결정되었다. 샘플(S4)은 이 방법을 이용하여 분석되었다.

[0075] **실시예 4**

[0076] 나노구조체-기판 전도성 필름들의 일함수들

[0077] 전도성 필름들의 3개의 샘플들은 실시예 2에서 설명된 방법에 따라 준비되었다(S1 - S3). 각각의 샘플은 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ 이었다. 샘플들은 전도성 테이프로 샘플 홀더(sample holder)에 부착되었다. S1은 임의의 FSA(쌍극자 리간드)를 포함하지 않았고 기준으로서 이용되었다.

[0078] 모든 샘플들에 대하여, 일함수 데이터는 20-100 meV 범위의 표준 편차들을 가지며, 이 범위는 실제 표면들, 즉, 스크래치(scratch)들과 같은 보통의 비균질성을 포함하는 표면들에 대한 거시적 일함수(macroscopic work function)와 일치한다. 모든 샘플들에서는, 표면들이 양호하게 즉, 깨끗하고 지문(fingerprint)들이 없이 준비되었다. 표면들은 린트-프리 조직(lint-free tissue)에 의해 더욱 보호되었다. 하나의 비교로서, 오염되지 않은 표면들에 대하여, 표준 편차는 20 meV 미만인 것으로 예상되었다.

[0079] KP 팁은 거시적(직경이 2 mm)이므로, 이 치수 미만의 아티팩트(artifact)들은 분해될 수 없으며, 즉, 가장 작은 실제 피쳐(feature)는 2 mm이었다.

[0080] 이 샘플들의 일함수 데이터는 아래의 표 1에 도시되어 있다. 상기 데이터는 전체 스캔 영역(예를 들어, $8 \times 8 \text{ mm}^2$)에 걸친 평균 WF 및 표준 편차이다. 이 2개의 값들은 균질한 표면 및 상당한 아티팩트들을 나타내는 표면 사이를 구별하도록 작용한다. 일함수 데이터는 평탄하게 된다.

[0081] 하나의 비교로서, 쌍극자 표면 층을 갖지 않는 금속 나노구조체들로 형성되는 전도성 필름들(예를 들어, SI)은 전형적으로 4.5 - 4.7 eV의 범위의 일함수들을 가진다. 도시된 바와 같이, S1과 비교하면, S2 - S3의 일함수는 약 0.8 - 1.2 eV만큼 증가하였다. 추가적으로, 낮은 표준 편차에 의해 입증되는 바와 같이, 주어진 전도성 필름 상에서의 일함수 분포는 실질적으로 균일하다.

표 1

샘플들	일함수 (eV)	표준 편차 (eV)
S1	4.5 - 4.7	
S2	5.707	0.018
S3	5.540	0.085

[0083] 위에서 설명된 다양한 실시예들은 또 다른 실시예들을 제공하기 위하여 조합될 수 있다. 이 명세서에서 인용되고 및/또는 출원 데이터 시트(Application Data Sheet)에서 열거된 U.S. 특허들, U.S. 특허 출원 공개공보들, U.S. 특허 출원, 외국 특허들, 외국 특허 출원 및 비-특허(non-patent) 문헌들은 그 전체가 참조를 위하여 본 명세서에 통합된다. 또 다른 실시예들을 제공하기 위하여 다양한 특허들, 출원 및 공개공보들의 개념들을 사용하기 위해 필요한 경우, 실시예들의 측면들은 수정될 수 있다.

[0084] 상기 상세한 설명을 고려하여, 이러한 그리고 다른 변경들이 실시예들에 대해 행해질 수 있다. 일반적으로, 다음의 청구항들에서는, 이용된 용어들이 청구항들을 명세서 및 청구항들에서 개시된 특정 실시예들로 제한하도록 해석되지 않아야 하지만, 이러한 청구항들의 자격이 부여되는 등가물들의 전체 범위와 함께, 모든 가능한 실시예들을 포함하도록 해석되지 않아야 한다. 따라서, 청구항들은 발명에 의해 제한되지 않는다.

도면

도면1

