(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월02일
(11) 등록번호 10-2017092
(24) 등록일자 2019년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 41/02 (2006.01) *B01J 13/00* (2018.01)
C09C 1/00 (2006.01) *C09D 1/00* (2006.01)
H01L 21/316 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7025115
(22) 출원일자(국제) 2013년02월15일
심사청구일자 2018년02월06일
(85) 번역문제출일자 2014년09월05일
(65) 공개번호 10-2014-0125842
(43) 공개일자 2014년10월29일
(86) 국제출원번호 PCT/CH2013/000032
(87) 국제공개번호 WO 2013/123605
국제공개일자 2013년08월29일
(30) 우선권주장
12001157.2 2012년02월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
EP02360220 A1
KR1020100089843 A
KR1020150099595 A
WO2012017502 A1

(73) 특허권자
아반타마 아게
스위스 체하-8712 스퇴파 라우비스뤼티스트라쎄 50
(72) 발명자
뤼힝거 노만 알베르트
스위스 체하-8706 마일렌 브뤼호스트라세 216
하림 사무엘 클라우드
스위스 체하-8049 취리히 케트베르크 6
(74) 대리인
유미특허법인

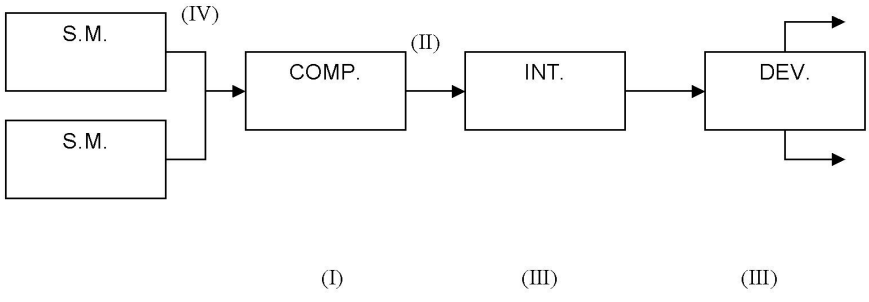
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **용액-처리가능한 텅스텐 산화물 버퍼 층 및 이것을 포함하는 전자장치**

(57) 요 약

본 발명은 OLED, OPV 및 유기 광검출기와 같은 유기 전자자장치의 분야에 관한 것이다. 특히 본 발명은, 예를 들면, 유기 전자장치의 제조를 위해 적합하고, 특정한 제조 방법 및 특정한 용도에 적합한 중간물 및 재료를 제공한다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

현탁액 형태의 조성물로서,

상기 현탁액 형태의 조성물은,

텅스텐 산화물 나노입자(a) 및 균질의 용매 조성물(b)을 포함하고,

상기 텅스텐 산화물 나노입자(a)는,

순수한 텅스텐 산화물의 나노입자,

도핑된 텅스텐 산화물의 나노입자, 및

코어-셸(core-shell) 나노입자로서, 상기 셸은 텅스텐 산화물 또는 도핑된 텅스텐 산화물로 구성되고, 상기 코어는 상이한 무기 재료로 구성되는 코어-셸 나노입자

로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

상기 균질의 용매 조성물(b)은,

물,

물과 함께 이원 공비조성물(binary azeotrope)을 형성하는 제 1 유기 용매

를 포함하고;

상기 용매 조성물(b) 내의 상기 물의 양은 상기 제 1 유기 용매에 대한 공비성 물의 총 함량보다 적고;

상기 현탁액 형태의 조성물 내의 물의 양은 0.1 내지 20 중량%의 범위 내에 있고;

상기 나노입자의 양 : 물의 양의 비율은 9 : 1(w/w) 미만인, 현탁액 형태의 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 현탁액 형태의 조성물 내의 물의 양은 0.1 내지 20 중량%의 범위 내에 있고;

상기 현탁액 형태의 조성물 내의 텅스텐 산화물 나노입자의 양은 1 내지 5 중량% 범위 내에 있는, 현탁액 형태의 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 균질의 용매 조성물(b)은 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하는 제 2 유기 용매를 추가로 포함하고,

상기 용매 조성물(b) 내의 상기 물의 양은 상기 제 1 유기 용매 및 제 2 유기 용매에 대한 공비성 물의 총 함량보다 적은, 현탁액 형태의 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 균질의 용매 조성물(b)은 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하지 않는 제 3 유기 용매를 추가로 포함하는, 현탁액 형태의 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

하기로 이루어지는 현탁액 형태의 조성물:

(a) 중량%	물 중량%	제 1 유기용매 중량%	
0.2-4	0.2-4	92-99.6 에탄올	또는
0.2-10	0.2-10	80-99.6 2-프로판올	또는
0.2-20	0.2-20	60-99.6 1-프로판올	또는
0.2-16	0.2-16	68-99.6 1-부탄올	또는
0.2-20	0.2-20	60-99.6 2-부탄올	또는
0.2-10	0.2-10	80-99.6 터트-부탄올	또는
0.2-13	0.2-13	74-99.6 아세토니트릴	또는
0.2-4	0.2-4	92-99.6 프로피오니트릴	.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 알코올 및 니트릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

상기 알코올은 할로겐으로 일부 또는 전부 치환될 수 있고,

상기 알코올은 다중 결합을 포함할 수 있고,

상기 유기 용매는 직선상, 분지상 또는 환상 유도체를 포함할 수 있는, 현탁액 형태의 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 나노입자의 양은 0.1 ~ 20 중량%의 범위 내에 있고, 상기 균질의 용매 조성물의 양은 80 ~ 99.9 중량%의 범위 내에 있는, 현탁액 형태의 조성물.

청구항 8

박막 제조 방법으로서,

(a) 기판 또는 코팅된 기판 상에 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 적용하는 단계,

(b) 건조된 막을 얻기 위해 상기 조성물로부터 상기 용매를 제거하는 단계, 및 선택적으로

(c) 상승된 온도로 상기 건조된 막을 처리하는 단계를 포함하는, 박막 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 단계 (a) 의 상기 조성물은 코팅 또는 인쇄에 의해 가해지고; 및/또는

상기 단계(b)의 용매는 저습도 함량을 갖는 공기 또는 보호 기체 하에서 제거되고; 및/또는

상기 단계 (c)에서 상기 건조된 나노입자 막은 공기 내에서 또는 보호 기체 내에서 80℃-150℃로 어닐링되는, 박막 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 막은,

5 내지 200 nm의 두께를 갖고, 및/또는

100 nm 미만의 평균 표면 거칠기를 갖는, 박막 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 기판은,

소수성 유기 재료; 또는

친수성 무기 재료인, 박막 제조 방법.

청구항 12

박막으로서,

상기 박막은 코어-셸 유형의 텅스텐 산화물 나노입자를 포함하며,

상기 나노입자는 등축체이며, 1 내지 100 nm의 크기 범위로 적어도 일차원을 가지고,

상기 셸은 텅스텐 산화물 또는 도핑된 텅스텐 산화물을 포함하고, 상기 코어는 상이한 무기 재료를 포함하고;

상기 박막은 200 nm 미만의 두께를 가지고;

상기 박막은 100 nm 미만의 평균 표면 거칠기를 가지는, 박막.

청구항 13

제 12 항에 따른 박막을 포함하는 전기 소자.

청구항 14

제 13 항에 따른 전기 소자를 하나 이상 포함하는 장치.

청구항 15

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 제조하기 위한 방법으로서,

(a) 균질의 용매 조성물을 제공하는 단계;

(b) 나노입자를 제공하는 단계; 및

(c) 현탁액을 얻기 위해 상기 나노입자를 상기 균질의 용매 조성물과 혼합하는 단계

를 포함하는, 조성물 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 사용하는, 박막의 제조 방법으로서,

상기 박막은,

(a) 유기 태양 전지, 유기 발광 다이오드 또는 유기 광검출기 내에서 정공 수송층(hole transport layer)으로서 적합하고;

(b) 광변색성 적용; 및/또는

(c) 일렉트로크로믹(electrochromic) 적용; 및/또는

(d) 열변색성 적용; 및/또는

(e) 촉매; 및/또는

(f) 센서 적용; 및/또는

(g) 트랜지스터; 및/또는

(h) 배리스터; 및/또는

(i) 커패시터; 및/또는

(j) 열전자 적용되는, 박막의 제조 방법.

청구항 17

제 3 항에 있어서,

하기로 이루어지는 현탁액 형태의 조성물:

(a) 중량%	물 중량%	제 1 유기용매 및 제 2 유기용매 중량%
0.2-10	0.2-10	0.6-80 1 프로판올 및 0.5-99 메탄올

청구항 18

제 3 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 알코올 및 니트릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

상기 제 2 유기 용매는 알코올, 니트릴, 케톤, 에스테르, 에테르, 알데히드 및 알콕시-알코올로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

상기 알코올은 할로겐으로 일부 또는 전부 치환될 수 있고,

상기 알코올은 다중 결합을 포함할 수 있고,

상기 유기 용매는 직선상, 분지상 또는 환상 유도체를 포함할 수 있는, 현탁액 형태의 조성물.

청구항 19

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 유기 용매는 알코올 및 니트릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

상기 제 2 유기 용매는 알코올, 니트릴, 케톤, 에스테르, 에테르, 알데히드 및 알콕시-알코올로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

상기 제 3 유기 용매는 알코올, 니트릴, 케톤, 에스테르, 에테르, 알데히드 및 알콕시-알코올로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

상기 알코올은 할로겐으로 일부 또는 전부 치환될 수 있고,

상기 알코올은 다중 결합을 포함할 수 있고,

상기 유기 용매는 직선상, 분지상 또는 환상 유도체를 포함할 수 있는, 현탁액 형태의 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 OLED 및 OPV와 같은 유기 전자장치의 분야에 관한 것이다. 특히 본 발명은, 예를 들면, 유기 전자장치의 제조를 위해 적합하고, 특정한 제조 방법 및 특정한 용도에 적합한 중간물 및 재료를 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 장치 효율을 향상시키기 위해, 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 유기 광전지(OPV)와 같은 유기 전자장치에 버퍼층을 사용하는 것은 공지되어 있다. 이러한 층은 전형적으로 광투과성 및 낮은 직렬 저항을 유지하기 위해 100

nm 미만의 두께를 갖는다. 이와 같은 층은 WO_3 및/또는 MoO_3를 포함할 수 있고, 이것은 현저하게 심부에 위치하는 전자 상태를 표출하고, 산소 공격자점에 의해 강하게 n-도핑된다. Meyer 등(Adv. Mater. 2008, 20, 3839-3843)은 MoO_3 또는 WO_3 정공 주입층(hole injection layer; HIL)(정공 수송층(hole transport layer; HTL)이라고도 함)으로 피복된 ITO 전극으로부터 심부에 위치하는 HOMO 레벨을 갖는 유기 재료 내로의 효율적 정공-주입을 개시한다. 그러므로 하나 또는 두 개의 유기층만으로 이루어지는 단순화된 장치 구조가 실현될 수 있다. 위에서 언급된 MoO_3 및 WO_3 정공 주입층은 전형적으로 고진공 하에서 열증발에 의해 제조되고; 이것은 저비용, 넓은 면적 제조 공정의 면에서 불리하다.

[0003] Meyer 등(Adv. Mater., Ger. 23, 70 2011) 및 Stubhan 등(Appl. Phys. Lett. 98, 253308 2011)은 유기 전자장치 내의 MoO_3 HIL 층의 용액 처리에 유용한 MoO_3 나노입자를 포함하는 현탁액을 개시한다. 양 문헌은 코팅 유형에 관하여 설명하지 않는다. 그러나, 위 문헌에 개시된 공정은 불리한 것으로 생각된다. 첫째, 용매(크실렌)는 OLED 또는 OPV 내의 활성 유기층을 손상시킬 수 있기 때문이다. 그러므로, 위 문헌에 개시된 현탁액의 적용은 무기 기능층에 제한된다. 둘째, 폴리머 분산제제는 입자 안정화를 위해 사용되기 때문이다. 현탁액을 가하고 크실렌을 증발시키면, 분산제제는 침착된 MoO_3 층 내에 잔류한다. 이러한 비휘발성 유기 재료는 모든 무기 HIL 나노입자가 전기절연성 유기 셸(shell)로 피복되므로 HIL 층의 전자적 특성에 부정적인 영향을 준다. 그러므로, 온도 어닐링(>300℃) 또는 플라즈마 처리(예를 들면, 오존 플라즈마)에 의한 추가의 세정 처리가 요구되고, 이것은 유기 기능층 및 기판을 손상시킬 수 있다.

[0004] Nakano 등(US2011212832)은 수성 WO_3 분산계(dispersion)를 설명한다. WO_3는 약 pH 1에서 등전위점을 표출한다는 사실에 기인하여, WO_3 입자는 물에서 pH 7에서 음으로 하전되고, 그 결과 정전기 입자 안정화가 얻어진다. 그러나, 이와 같은 분산계는 특히 소수성 기판의 수성계의 불량한 습윤성으로 인해, 유기 활성층과 같은 소수성 기판 상에 적용될 수 없으므로 사용이 제한된다. 더욱이, Nakano 등은 에탄올(최대 20 중량%)의 첨가를 검토하지만, 응집 및 안정화 문제로 인해 이러한 실시형태가 불리하다는 것을 발견한다.

[0005] Angiuli 등(WO2007094019)은 졸-겔 방법에 의해 얻어지는 텅스텐 산화물의 콜로이드 용액 및 열변색성 막에서 사용되는 두꺼운 WO_3 막의 제조를 위한 그 이용을 설명한다. 그 들은 유기 농축제(폴리에틸렌 글리콜) 및 유기 계면활성제의 사용에 의해 무기 기판 상에 향상된 막 형성을 달성한다. 유기 첨가제(농축제 및 계면활성제)가 침착된 WO_3 막의 전자적 특성에 매우 부정적인 영향을 주므로 이와 같은 WO_3 콜로이드 용액은 불리하다.

[0006] Tofonuko 등(EP2360220)은 적외선 차단 입자 분산계를 설명한다. 이것에 개시된 입자는 1-800nm의 범위의 직경을 갖고, 4관능성 실란으로 코팅된 텅스텐 산화물, 그 가수분해 생성물 및/또는 유기 금속 화합물이다. 이 문헌은 OPV 또는 OLED에서의 사용에 대해 기재하지 않고; 또한 코팅되지 않은 텅스텐 산화물(즉, 텅스텐 산화물 표면을 갖는 나노입자)를 개시하거나 검토하지 않는다.

[0007] Harada 등(WO2012/017502)은 유기 전계발광소자 및 이와 같은 소자의 제조 방법을 개시한다. 이러한 소자는 HEL 층(4) 또는 텅스텐 산화물을 포함한다. 그러나, 이러한 층은 적어도 본 발명의 현탁액을 개시하고 있지 않으므로 본 발명과 비교했을 때 상이한 공정으로 제조된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술의 이러한 문제점 중의 적어도 일부를 완화시키는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 복수의 기판 상의 박막 형성을 위해 적합한 조성물을 제공하는 것이다. 또한 증기상 공정을 방지하는 박막 제조 방법을 제공하는 것이 추가의 목적이다.

과제의 해결 수단

[0009] 이러한 목적은 청구항 1에 한정된 바와 같은 조성물 및 청구항 7의 방법에 의해 달성된다. 본 발명의 추가의 양태는 명세서 및 독립 청구항에 개시되어 있고, 바람직한 실시형태는 명세서 및 종속 청구항에 개시되어 있다.

[0010] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다. 본 명세서에 제공된/개시된 다양한 실시형태, 선택, 범위는 자유롭게 조합될 수 있다는 것이 이해된다. 더욱이, 특정한 실시형태에 따라 선택된 정의, 실시형태 또는 범위가 적용되지 않을 수 있다. 용어 "하나", "상기" 및 본 발명의 문맥에서 사용되는 유사한 용어는 본 명세서에서 달리 표시되거나 문맥에 의해 명백하게 반대의 뜻이 표시되지 않는 한 단수 및 복수의 양자 모두를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 더욱이, 용어 "포함하다"는 본 명세서에서 열려 있는 비제한적 의미로 사용된다. 용어 "포함하다(containing)"는 "포함하다(comprising)" 및 "이루어지다(consisting of)"의 양자 모두를 포함한다.

[0011] 달리 진술되지 않는 한, 다음의 **정의**가 본 명세서에서 적용된다.

[0012] 퍼센트는 본 명세서에서 달리 표시되거나 문맥에 의해 명백하게 반대의 뜻이 표시되지 않는 한 중량%로서 주어진다.

[0013] 용어 **"공비조성물(azeotrope)"**은 본 분야에서 공지된 것이고, 끓을 때 액체 상 및 그 증기상이 동일한 성분 비율을 갖는 2 가지 이상의 액체의 혼합물로서 설명된다. 이 용어는 양 및 음의 공비조성물, 이원 및 다원 공비조성물, 뿐만 아니라 균질 및 비균질 공비조성물을 포함한다.

[0014] 양/음의 공비조성물: 각각의 공비조성물은 특징적 비점(boiling point)을 갖는다. 공비조성물의 비점 온도는 그 성분 중 임의의 성분의 비점 온도보다 낮거나(양의 공비조성물), 또는 그 성분 중 임의의 성분의 비점 온도보다 높다(음의 공비조성물). 일반적으로, 양의 공비조성물은 임의의 다른 비율의 그 성분보다 낮은 온도에서 끓는다. 양의 공비조성물은 또한 최소 비등 혼합물 또는 압력 최대 공비조성물이라고도 불린다. 양의 공비조성물의 주지된 실시예는 95.6 중량% 에탄올 및 4.4 중량% 물이다. 대기압에서 에탄올은 78.4℃에서 비등하고, 물은 100℃에서 비등하고, 그러나 공비조성물은 그 성분들보다 낮은 78.2℃에서 비등한다. 실제로 78.2℃는 임의의 에탄올/수용액이 대기압에서 비등할 수 있는 최소 온도이다. 양의 공비조성물이 바람직하다.

[0015] 비균질/균질의 공비조성물: 혼합물의 성분이 완전한 혼합성을 갖지 않는 경우, 혼합성 간극(miscibility gap) 내에서 공비성 조성물이 발견될 수 있다. 이러한 유형의 공비조성물은 비균질 공비조성물이라고 불린다. 공비성 조성물이 혼합성 간극의 외측에 존재하거나 혼합물의 성분이 완전한 혼합성을 갖는 경우, 이러한 유형의 공비조성물은 균질의 공비조성물이라고 불린다. 비균질 공비조성물은 전형적으로 평균의, 더 높은 및 더 낮은 공비성 조성물을 포함하는 3 가지 상이한 공비성 조성물로 표시된다. 예를 들면, 주위 조건에서, 1-부탄올은 44.5 중량%의 물의 평균 공비성 조성물, 20.1 중량%의 물의 더 높은 공비성 조성물, 및 92.3 중량%의 물의 더 낮은 공비성 조성물을 갖는 물과 함께 비균질 공비조성물을 형성한다. 44.5 중량%의 물의 평균 공비성 조성물은 1-부탄올/수계의 혼합성 간극 내에 있다. 더 높은 공비 조성물 및 더 낮은 공비성 조성물은 혼합성 간극의 외측에 존재하여 균질의 혼합물을 형성한다. 본 발명에서, 공비성 조성물이라는 용어는 호모-공비조성물(균질의 공비조성물)의 공비성 조성물 또는 헤테로-공비조성물(비균질 공비조성물)의 더 높은 공비성 조성물과 관련된다. 헤테로-공비조성물의 더 낮은 공비성 조성물은 물의 양이 유기 용매의 총량보다 많고, 그 결과 제한된 현탁액 안정화 및 큰 표면 장력(=낮은 습윤성)을 초래하므로 부적합한 것으로 생각된다.

[0016] 용어"**수성 공비조성물(aqueous azeotropes)**"은 본 분야에 공지되어 있고, 하나의 성분이 물인 공비조성물을 포함한다.

[0017] 용어 **"공비성 물의 함량"**(a.c.)은 이원 공비성 조성물의 한정된 양 내의 물의 질량(공비점(a.p.)에서 물의 함량)을 표시한다. 예를 들면, 이원 에탄올/수계의 경우 공비점이 4.4 중량%의 물에 위치하므로 100 g의 에탄올

에 대응하는 공비성 물의 함량은 4.6 g이다. 본 발명의 맥락에서, 공비성 물의 함량이라는 용어는 다른 유기 용매의 존재에 무관하게 하나의 단일 유기 용매에 제한된다. 그러므로 균질의 용매 조성물 내에 존재하는 2 가지 상이한 유기 용매는 (각각의 용매에 대해 하나씩) 2 가지 상이한 공비성 물의 함량을 유발한다.

[0018] 용어 **"공비성 물의 총 함량"(t.a.c.)**은 용매 조성물 내의 모든 공비성 물의 함량의 합을 표시한다. 예를 들면, 50g의 에탄올(공비점 = 4.4 중량%) 및 50g의 이소-프로판올(공비점 = 12.1 중량%)을 포함하는 용매 조성물은 9.2 g의 물의 공비성 물의 총 함량을 유발한다(이하의 표의 실시예 1을 참조할 것). 이원 용매 조성물(물 및 하나의 용매)에서, 공비성 물의 함량은 공비성 물의 총 함량과 같다.

[0019] 다음의 식은 다중 유기 용매 S1 및 S2(각각은 물과 함께 공비조성물을 형성할 수 있다)를 갖는 용매 조성물의 공비성 물의 총 함량(t.a.c.)을 결정하는 것을 보여준다.

[0020] $$t.a.c. = \left(\frac{s.c.(S1)}{\left(\frac{100 - a.p.(S1)}{100} \right)} - s.c.(S1) \right) + \left(\frac{s.c.(S2)}{\left(\frac{100 - a.p.(S2)}{100} \right)} - s.c.(S2) \right) + \ldots$$

[0021] 또는 간단히,

[0022] $$t.a.c. = \left(\frac{s.c.(S1) \cdot a.p.(S1)}{100 - a.p.(S1)} \right) - \left(\frac{s.c.(S2) \cdot a.p.(S2)}{100 - a.p.(S2)} \right) + \ldots$$

[0023] 여기서

[0024] S1은 유기 용매 1이고,

[0025] S2는 유기 용매 2이고,

[0026] s.c.는 유기 용매의 양이고,

[0027] a.p.는 공비점(중량%)이다.

[0028] 물과 함께 공비조성물을 형성하지 않는 유기 용매는 0의 공비성 물의 함량을 유발한다.

[0029] 표 1은 2 가지 상이한 용매를 포함하는 용매 조성물에서 공비성 물의 총 함량을 결정하는 실시예이다.

표 1

표 1.1

유기 용매 (S)	유기 용매의 양(s.c.)	공비점 (a.p.)	공비성 물의 함량 (a.c.)
에탄올(S1)	50 g	4.4 중량%의 물	2.3 g의 물
이소프로판올(S2)	50 g	12.1 중량%의 물	6.9 g의 물
		공비성 물의 총 함량(ta.c.)=	9.2 g의 물

표 1.2

유기 용매 (S)	유기 용매의 양 (s.c.)	공비점 (a.p.)	공비성 물의 함량 (a.c.)
에탄올(S1)	90 g	4.4 중량%의 물	4.1 g의 물
이소프로판올(S2)	10 g	12.1 중량%의 물	1.3 g의 물
		공비성 물의 총 함량(ta.c.) =	5.4 g의 물

표 1.3

유기 용매 (S)	유기 용매의 양 (s.c.)	공비점 (a.p.)	공비성 물의 함량 (a.c.)
에탄올(S1)	50 g	4.4 중량%의 물	2.3 g의 물
아세톤(S2)	50 g	공비조성물 없음	0 g의 물
		공비성 물의 총 함량(ta.c.)=	2.3 g의 물

[0030]

[0031] 용어 **"유기 용매"**는 본 분야에서 공지된 것으로 특히 알코올, 니트릴, 케톤, 에스테르, 에테르, 알데히드를 포함한다. 알코올을 제외하고, 위의 유도체는 바람직하게 무치환성이다. 알코올은 할로겐으로 일부 또는 전부 치환될 수 있다. 알코올은 알콕시로 부분적으로 치환될 수 있다. 알코올은 또한 다중 결합을 포함할 수 있다. 위의 유도체는 직선상, 분지상 및 환상 유도체를 포함한다. 위의 유도체는 전형적으로 1-12 개의 탄소 원자, 바람직하게 1-5 개의 탄소 원자를 갖는다.

[0032] 용어 **"유기 용매의 양"**은 용매 조성물 내에 존재하는 특정한 유기 용매의 질량(즉, 10 g(에탄올))을 표시한다.

[0033] 용어 **"유기 용매의 총량"**은 소정 양의 최종 조성물 내의 각 부분의 유기 용매의 중량 합계(즉, 50 g(즉, 10 g의 에탄올 + 40 g의 1-프로판올))를 표시한다.

[0034] 용어 **"물의 양"**은 소정 양의 최종 조성물 내의 물의 중량의 합계(즉, 50 g(물))를 표시한다.

[0035] 용어 **"계면활성제"**, **"분산제(dispersant)"** 및 **"분산제제(dispersing agent)"**는 본 분야에 공지된 것으로, 본질적으로 동일한 의미를 갖는다. 본 발명의 맥락에서, 이들 용어는 용매보다는 유기 용매를 표시하고, 이 것은 입자의 분리를 향상시키고, 응집 또는 침강을 방지하기 위해 현탁액 또는 콜로이드에서 사용된다. 계면활성제, 분산제 및 분산제제는 폴리머 또는 소분자일 수 있고, 전형적으로 관능기를 포함한다. 계면활성제, 분산제 및 분

산제제는 외상(external phase)에 입자를 첨가하기 전이나 후에 입자 표면 상에 물리적으로 또는 화학적으로 부착된다. 본 발명의 맥락에서, 물 및 유기 용매 분자(예를 들면, 에탄올, 메탄올 또는 이소프로판올)은 계면활성제, 분산제 또는 분산제제로서 생각되지 않는다.

[0036] 본 발명은 **도면**을 참조하면 더욱 깊이 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 개략적 셋업을 도시한다. 요약하면, 본 발명은 기판(INT, 본 발명의 제 2 양태; (II)) 상에 텅스텐 산화물 나노입자 층의 용액 침착을 가능하게 하는 텅스텐 산화물(COMP, 본 발명의 제 1 양태, (I)로 표시됨)을 포함하는 특정 조성물을 설명한다. 얻어진 박막은 온화한 조건(제 3 양태) 하에서 건조 후의 낮은 잔류 유기 함량을 보여준다. 이러한 층은 유기 전자장치(DEV)의 제조에 유용하다. 위의 조성물은 공지된 출발 재료(S.M.)를 사용함으로써 본 발명의 제 4 양태에서 설명되는 바와 같이 얻어질 수 있다.

도 2는 유기 전자장치의 제조를 위해 유용한 중간 생성물(INT)의 본질적 층을 도시하는 것으로서, 여기서 (1)은 텅스텐 산화물 정공 수송층, (2)는 유기 활성층(예를 들면, 폴리머 활성층 또는 소분자 활성층)이고, (3)은 전극 또는 제 2 유기 활성층이다. 전극은 투명하거나 불투명할 수 있다. 전형적으로, 3 개의 도시된 층은 중간 생성물을 형성하는 더 복잡한 층 구조의 일부에 불과하고; 도시된 층의 저면 또는 상면은 지지 기판, 및/또는 전자 수송층 및/또는 제 2 전극과 같은 상이한 층일 수 있다.

도 3은 텅스텐 산화물, 유기 용매 및 물을 포함하는 본 발명의 현탁액 조성물의 개략도를 도시한다. x 축은 물의 양(중량%)을 표시하고, 공비점(a.p.)이 표시되어 있다. y 축은 나노입자의 양(중량%)을 표시하고, 바람직한 상한 및 하한이 표시되어 있다. 점선은 나노입자의 양 : 물의 양의 비율(w.w.r. = 나노입자의 양 : 물의 양의 비율(w/w))을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 조성물에서 물의 양은 공비성 물/유기 용매 조성물보다 적고, 나노입자/물의 비율은 표시된 범위 내에 있다. 회색 영역은 본 발명의 조성물을 표시하고; 이와 같은 조성물은 향상된 안정화, 습윤성 및 막 형성을 보여준다.

도 4는 텅스텐 산화물, 유기 용매 및 물을 포함하는 본 발명의 대안적 현탁액 조성물을 위한 개략도를 도시한다. x 축은 공비점을 최대 10%까지 초과할 수 있는 물의 양(중량%)을 나타내고, 공비점(a.p.)이 표시되어 있다. y 축은 나노입자의 양(중량%)을 표시하고, 바람직한 상한 및 하한이 표시되어 있다. 점선은 나노입자의 양 : 물의 양의 비율(w.w.r. = 나노입자의 양 : 물의 양의 비율(w/w))을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 조성물에서 물의 양은 공비성 물/유기 용매 조성물을 최대 10중량%만큼 초과하고, 나노입자/물의 비율은 표시된 범위 내에 있다. 회색 영역은 본 발명의 조성물을 나타낸다. 이와 같은 조성물도 또한 개선된 안정화, 습윤성 및 막 형성을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 더 개략적으로 말하면, **제 1 양태**에서, 본 발명은 현탁액 형태의 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 이하에서 설명하는 (a) 텅스텐 산화물 나노입자, 및 (b) 이하에서 유형 (A), (B) 및 (C)로서 설명하는 균질의 용매 조성물을 포함한다. 이들 각각의 유형에서, 균질의 용매 조성물은 물을 포함한다. 이론에 구애됨이 없이, 물은 나노입자(a)를 안정화시킴으로써 추가적 공정을 촉진한다고 생각된다.

[0039] 여기서 유형 (A), (B), (C) 및 유형 (D)로서 설명되는 조성물은 유익한 특성을 갖고, 그리고 이하에서 개괄되는 바와 같이 유리한 용도를 갖는다. 본 발명의 조성물은 (i) 소수성 기판(예를 들면, 유기 기능층) 및 친수성 기판(예를 들면, ITO, 유리)의 양자 모두 상에 우수한 습윤성을 보이고; 및/또는 (ii) 유기 재료와 혼합할 수 있고, 특히 유기 재료의 팽창 또는 용해가 관찰되지 않고; 및/또는 (iii) 긴 보관 수명(우수한 현탁액 안정도)을 보이고; 및/또는 (iv) 소수성 기판 및 친수성 기판 상에 균질의 막 형성을 보인다는 것이 밝혀졌다.

[0040] 이러한 본 발명의 양태를 이하에서 더 상세히 설명한다.

[0041] 용어 **현탁액**은 공지된 것으로서, 고체인 내상(i.p.)과 액체인 외상(e.p.)의 비균질 유체에 관련된다. 본 발명의 맥락에서, 현탁액은 전형적으로 적어도 1 일의 동적 안정화를 갖는다(완전한 입자 침전에 따라 측정됨). 유리한 실시형태에서, 본 발명은 7 일, 특히 2 개월을 초과하는 보관수명을 갖는 조성물(유체역학적 크기 D_{90}는 100 nm 미만)을 제공한다.

[0042] **텅스텐 산화물 나노입자**는 (i) 순수한 텅스텐 산화물의 나노입자, (ii) 도핑된 텅스텐 산화물의 나노입자, 및 (iii) 코어 셸 나노입자를 포함하고, 상기 셸은 텅스텐 산화물 또는 도핑된 텅스텐 산화물로 구성되고, 상기 코어는 상이한 무기 재료로 구성된다.

[0043] 용어 **나노입자**는 공지된 것으로서, 특히 1-100 nm의 크기 범위로 적어도 일차원을 갖는 고체 비정질 또는 결정질 입자에 관련된다. 바람직하게, 나노입자는 근사적으로 등축체(isometric)(예를 들면, 구형 또는 육면체 나노입자)이다. 모든 3 개의 직교하는 치수의 종횡비(최장 거리 : 최단 거리)가 1-2인 경우에 입자는 근사적으로 등축체로 간주된다.

[0044] 유리한 실시형태에서, 나노입자는 2-60 nm, 바람직하게 5-30 nm(투과전자현미경법에 의해 측정됨)의 평균 주요 입자 크기를 갖는다.

[0045] 더 유리한 실시형태에서, 현탁액 내의 나노입자는 100 nm 미만의 유체역학적 크기(D_{90})(동적 광산란 또는 원심 침전 기법에 의해 측정됨)를 갖는다.

[0046] 더 유리한 실시형태에서, 나노입자는 기체상 공정, 바람직하게 화염 분사 합성에 의해 합성된다. 이론에 구애됨이 없이, 이와 같은 나노입자의 미세구조는, 예를 들면, 석출 공정 또는 응화(sublimation) 공정에 의해 합성되는 입자의 미세구조와 다르다고 생각된다. 본 명세서에서 설명하는, 그리고 기체상 공정에 의해 제조되는 입자를 포함하는 조성물은 특히 안정하고, 이하에서 설명하는 용도에 적합하다.

[0047] 본 발명의 조성물의 나노입자의 양은 의도된 용도에 따라 넓은 범위에 걸쳐 변화할 수 있으나, 전형적으로 조성물의 0.1-20 중량%(바람직하게 0.1-10 중량%, 특히 바람직하게 1-5 중량%)의 범위에 있다. 대규모 공정(예를 들면, 롤-투-롤 코팅, 분사 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 인쇄, 릴-투-릴 코팅, 패드 인쇄, 옵셋 인쇄, 스크린 인쇄, 시트-투-시트 인쇄, 슬롯-다이 코팅 또는 블레이드 코팅)에 의해 200 nm 미만의 건조 두께를 구비하는 텅스텐 산화물 나노입자 막을 침착하기 위해, 대응하는 조성물의 나노입자 고체 함량은 비교적 낮아야 한다. 이론에 구애됨이 없이, 이것은 현탁액을 적용하면 더 최소화하는 것이 곤란한 최소의 습윤 막 두께가 얻어진다는 사실에 기인한다. 조성물 내의 나노입자의 양을 감소시킴으로써, 최종 나노입자 막 두께는 100 nm를 훨씬 밑도는 작은 값까지 감소될 수 있다.

[0048] 물이라는 용어는 공지된 것으로서, 특히 탈이온 또는 증류수와 같은 정제수에 관련된다.

[0049] 본 발명의 조성물의 물의 양은 의도된 용도에 따라 넓은 범위에 걸쳐 변화할 수 있으나, 전형적으로 조성물의 0.1-20 중량%, 특히 0.5-10 중량%의 범위에 있다. 놀랍게도 이러한 적은 물의 양이 나노 입자를 안정화시키는데 충분하다는 것이 밝혀졌다.

[0050] 특히, 배합조성 내에 존재하는 모든 물이 용매와 공비성 상호작용을 형성하는 경우 현탁액 안정도가 매우 높다는 것이 밝혀졌다. 다시 말하면, 물의 양이 물/용매계를 위한 공비성 조성물 미만인 경우 현탁액 안정도가 높다. 예를 들면, 에탄올 및 물을 포함하는 배합조성에서, 물의 양은 에탄올에 대하여 4.4 중량%(에탄올 내의 물의 공비점) 미만이어야 한다(도 3 참조).

[0051] 물의 양이 물/용매계를 위한 공비성 조성물을 최대 10 중량% 만큼 초과하는 경우에 현탁액 안정도가 높다는 것이 또한 밝혀졌다. 예를 들면, 이소프로판올 및 물을 포함하는 배합조성에서, 물의 양은 13.3 중량% 미만이어야

한다(이소프로판올 내에서 물의 공비점 = 12.1중량%).

[0052] 물의 존재는 안정도를 향상시킨다는 것이 또한 밝혀졌다. 나노입자의 양 : 물의 양의 비율이 9 : 1(w/w) 미만, 바람직하게 1.5 : 1 미만인 경우에 우수한 결과가 얻어진다. 9 : 1을 초과하는 값은 낮은 현탁액 안정도를 초래하고, 이것은 도 3에서 점선으로 표시된다.

[0053] **유형 (A):** 본 실시형태에서, 상기 균질의 용매 조성물은 (i) 물; (ii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하는 제 1 유기 용매를 포함하고, 바람직하게는 (i) 물; (ii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하는 제 1 유기 용매로 이루어지고;

[0054] 상기 용매 조성물(b) 내의 물의 양은 상기 제 1 유기 용매에 대하여 공비성 물의 총 함량 미만이고,

[0055] 나노입자의 양 : 물의 양의 비율은 9 : 1(w/w) 미만, 바람직하게는 1.5 : 1 미만이다.

[0056] 따라서, 균질의 용매 조성물(b)은 물의 공비성 증발 후에 유기 용매가 잔류하는 양으로 물을 포함하도록 선택된다.

[0057] 바람직한 실시형태에서, 상기 용매 조성물(b) 내의 물의 양은 유기 용매의 총량보다 적다. 이러한 실시형태에 의해, 비균질 공비조성물의 경우, 조성물은 "상측 영역"에 존재한다. 더욱이, 이러한 실시형태에 의해, 표면 장력은 유익한 특성을 보인다.

[0058] 바람직한 실시형태에서, 상기 제 1 용매는 알코올 및 니트릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0059] 특히 바람직한 실시형태에서, 상기 제 1 용매는 화학식(I)을 갖는다.

[0060] R-OH (I)

[0061] 여기서, R은 2-5 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2-4 개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2-3 개의 탄소 원자를 갖는 직선상 또는 분지상, 무치환성 알킬 사슬을 나타낸다.

[0062] 매우 특별한 바람직한 실시형태에서, 상기 제 1 용매는 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소-부탄올, 터트-부탄올, 아세토니트릴, 프로피오니트릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0063] 바람직한 실시형태에서, 상기 유형 (A)의 균질의 용매 조성물은 물 및 이 물과 함께 양의 공비조성물을 형성하는 제 1 유기 용매로 이루어진다.

[0064] **유형 (B):** 본 실시형태에서, 상기 균질의 용매 조성물은 (i) 물; (ii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하는 제 1 유기 용매; (iii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하는 제 2 유기 용매를 포함하고, 바람직하게는 (i) 물; (ii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하는 제 1 유기 용매; (iii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하는 제 2 유기 용매로 이루어지고,

[0065] 상기 용매 조성물(b) 내의 상기 물의 양은 상기 제 1 유기 용매 및 제 2 유기 용매에 대하여 상기 공비성 물의 총 함량보다 적고, 그리고

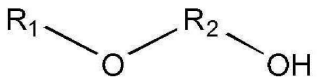
[0066] 나노입자의 양 : 물의 양의 비율은 9 : 1(w/w) 미만, 바람직하게는 1.5 : 1 미만이다.

[0067] 따라서, 균질의 용매 조성물(b)은 물의 공비성 증발 후에 유기 용매가 잔류하는 양으로 물을 포함하도록 선택된다.

[0068] 바람직한 실시형태에서, 상기 용매 조성물(b) 내의 물의 양은 유기 용매의 총량보다 적다. 이러한 실시형태에 의해, 비균질 공비조성물의 경우, 조성물은 "상측 영역"에 존재한다. 더욱이, 이러한 실시형태에 의해, 표면 장력은 유익한 특성을 보인다.

[0069] 바람직한 실시형태에서, 상기 제 2 용매는 알코올, 니트릴, 케톤, 에스테르, 에테르, 알데히드 및 알콕시-알코올로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0070] 바람직한 실시형태에서, 알콕시-알코올은 화학식(II)를 갖는다.

[0071]  (II)

[0072] 여기서, R1 및 R2는 각각 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 직선상 또는 분지상 알킬 사슬을 나타내고, 탄소 원자의 총 수는 3 내지 7 개이다.

[0073] **유형 (C):** 본 실시형태에서, 상기 균질의 용매 조성물은 (i) 물; (ii) 제 1 유기 용매 및 임의선택적으로 제 2 유기 용매(양자 모두 본 명세서에서 한정됨); 및 (iii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하지 않는 제 3 유기 용매를 포함하고, 바람직하게는 (i) 물; (ii) 제 1 유기 용매 및 임의선택적으로 제 2 유기 용매(양자 모두 본 명세서에서 한정됨); 및 (iii) 물과 함께 이원 공비조성물을 형성하지 않는 제 3 유기 용매로 이루어지고,

[0074] 상기 용매 조성물(b) 내의 물의 양은 유기 용매의 총량보다 적고, 그리고

[0075] 나노입자의 양 : 물의 양의 비율은 9 : 1(w/w) 미만(바람직하게 1.5 : 1 미만)이다.

[0076] 따라서, 균질의 용매 조성물(b)은 물의 공비성 증발 후에 유기 용매가 잔류하는 양으로 물을 포함하도록 선택된다.

[0077] 바람직한 실시형태에서, 상기 용매 조성물(b) 내의 물의 양은 유기 용매의 총량보다 적다. 이러한 실시형태에 의해, 비균질 공비조성물의 경우, 조성물은 "상측 영역"에 존재한다. 더욱이, 이러한 실시형태에 의해, 표면 장력은 유익한 특성을 보인다.

[0078] 바람직한 실시형태에서, 상기 제 3 용매는 알코올, 니트릴, 케톤, 에스테르, 에테르, 알데히드 및 알콕시-알코올로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0079] 바람직한 실시형태에서, 알콕시-알코올은 위에서 한정된 바와 같은 화학식(II)를 갖는다.

[0080] **유형 (D):** 본 실시형태에서, 상기 균질의 용매 조성물은 (A), (B), 또는 (C)에서 설명한 바와 같은 조성물을 포함하고, 바람직하게는 (A), (B), 또는 (C)에서 설명한 바와 같은 조성물로 이루어지고, 상기 용매 조성물(b) 내의 물의 양은 상기 제 1 유기 용매에 대하여 공비성 물의 총 함량을 최대 10%까지 초과한다.

[0081] 유형 (A), (B), (C) 또는 D의 균질의 용매 조성물은 하나 이상의 추가의 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다는 것이 이해된다. 따라서, 균질의 용매 조성물은 위에서 설명한 바와 같은 성분으로 이루어지거나 또는 이들 성분 및, 예를 들면, 하나의 추가의 유기 용매를 포함한다.

[0082] 유리한 실시형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 한정된 바와 같은 현탁액 형태로 조성물을 제공하고, 여기서 물의 양은 공비성 물의 총 함량 미만이고; 나노입자의 양: 물의 양의 비율은 9:1 미만이고; 총 조성물 내의 나노입자의 양은 0.1-20 중량%의 범위에 있다. 본 발명의 조성물을 위한 적절한 실시예는 이하의 표에 개괄되어 있다.

표 2

[0083]

나노-입자 중량%	물 중량%	제 1 용매 중량%	제 2 용매 중량%
0.2-4	0.2-4	92-99.6 에탄올	
0.2-10	0.2-10	80-99.6 2-프로판올	
0.2-20	0.2-20	60-99.6 1-프로판올	
0.2-16	0.2-16	68-99.6 1-부탄올	
0.2-20	0.2-20	60-99.6 2-부탄올	
0.2-10	0.2-10	80-99.6 터트-부탄올	
0.2-13	0.2-13	74-99.6 아세토니트릴	
0.2-4	0.2-4	92-99.6 프로피오니트릴	
0.2-10	0.2-10	0.6-80 1-프로판올	0.5-99 메탄올
0.2-4	0.2-4.5	91.5-99.6 에탄올	

[0084] 유리한 실시형태에서, 본 발명의 현탁액(즉, 유형 (A) 내지 (D))은 계면활성제 및 분산제제가 없거나 본질적으로 없다.

[0085] 유리한 실시형태에서, 본 발명은 용액 처리에 의한 적용(예를 들면, 롤-투-롤-코팅 또는 슬롯-다이 코팅) 후에 150℃에서 1 시간 동안 건조시킨 후에 얻어지는 값인 2.5 중량% 미만, 특히 1 중량% 미만의 잔류 유기 탄소 함량을 유발하는 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A) 내지 유형 (D))을 제공한다.

[0086] 유리한 실시형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A) 내지 유형 (D))을 제공하고, 여기서 균질의 용매 조성물의 양은 80-99.9 중량%, 바람직하게는 90-99.9 중량%의 범위에 있다.

[0087] 유리한 실시형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A) 내지 유형 (D))을 제공하고, 여기서 상기 제 1 용매 및/또는 상기 제 2 용매는 150℃ 미만의 비점을 갖는다.

[0088] 유리한 실시형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A) 내지 유형 (D))을 제공하고, 여기서 상기 제 1 용매 및/또는 상기 제 2 용매는 30 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는다.

[0089] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A) 내지 유형 (D))을 제공하고, 여기서 상기 나노입자는 화학 조성 WO_x("순수한 텅스텐 산화물")을 갖는 텅스텐 화합물로 이루어진다. 용어 **"순수한 텅스텐 산화물"**은 화학식 WO_x을 갖는 조성물과 관련되고, 여기서 x는 전형적으로 2-3이다.

[0090] 추가의 실시형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A) 내지 유형 (D))를 제공하고, 여기서 상기 WO_x 나노입자는 하나 이상의 금속("도핑된 텅스텐 산화물")에 의해 (W에 대하여) 0.001-10 중량%, 바람직하게는 0.01-10 중량%, 가장 바람직하게는 0.01-5 중량%로 도핑된다. 용어 **"도핑된 텅스텐 산화물"**은 텅스텐(W)이 하나 이상의 금속(="도핑제")에 의해 치환된 WO_x의 조성물에 관련된다. 도핑제 원자는 WO_x 결정 격자 내에 치환형으로 또는 침입형으로 결합되어 균질의 단일상("고용체")을 형성한다.

[0091] 본 발명의 맥락에서, 분리된 다상계(예를 들면, WO_x + Fe_2O_3)는 도핑된 텅스텐 산화물로 간주되지 않는다.

[0092] 바람직한 실시형태에서, 상기 도핑제 원자는 천이 금속 또는 알칼리 또는 알칼리 토류 금속으로 이루어지는 금속으로부터 선택된다.

[0093] 텅스텐 산화물의 도핑에 의해 전기 전도도 및/또는 광학적 흡수도와 같은 본 발명의 박막의 특성의 미세한 튜닝이 가능해 질 수 있다.

[0094] 추가의 실시형태에서, 본 발명은 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A), (B), (C) 및 (D))을 제공하고, 여기서 상기 텅스텐 산화물 나노입자는 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는 코어-셸 나노입자이다. 본 실시형태에서, 셸은 텅스텐 산화물 또는 도핑된 텅스텐 산화물로 구성된다. 셸의 두께는 전형적으로 텅스텐 산화물의 단일층 내지 20 nm, 바람직하게는 1 nm 내지 10 nm의 텅스텐 산화물의 두께이다. 텅스텐 산화물 셸의 침착은 원자층 침착 또는 졸-겔 방법과 같은 기법을 포함한다. 본 실시형태에서, 코어는 셸과 상이한 무기 재료로 구성된다. 적절한 코어 재료는 금속-산화물이다.

[0095] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물의 다양한 용도를 제공한다. 이것은 (a) 유기 태양 전지에서 또는 유기 발광 다이오드에서 또는 유기 광검출기에서 정공 수송층으로서의 텅스텐 산화물 나노입자 막의 용도; (b) 광변색성 적용에서 텅스텐 산화물 나노입자 막의 용도; (c) 촉매 활성 재료("촉매")로서 텅스텐 산화물 나노입자 막의 용도를 포함한다. 추가의 용도는 일렉트로크로믹(electrochromic) 적용; 및/또는 열변색성 적용; 및/또는 센서 적용; 및/또는 트랜지스터; 및/또는 배리스터; 및/또는 커패시터; 및/또는 열전자 적용에서의 용도를 포함한다.

[0096] **제 2 양태**에서, 본 발명은 나노입자의 박막을 제조하기 위한 공정에 관련된다. 이러한 막은 유익한 특성 및 이하에서 개괄하는 바와 같은 유리한 용도를 갖는다. 본 발명의 막 (i)은 용액 공정에 의해 얻을 수 있고; (ii) 150℃ 미만의 온도에서 건조 후 잔류 유기 재료가 본질적으로 없고(또는 전혀 없고); (iii) 얇고(200 nm 미만); (iv) 낮은 최종 표면 거칠기(100 nm 미만)를 갖는다는 것이 밝혀졌다. 이러한 본 발명의 양태를 이하에서 더 상세히 설명한다.

[0097] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 (a) 기판 또는 코팅된 기판 상에 본 명세서에서 설명하는 바와 같은 조성물(즉, 유형 (A), (B), (C) 및 (D))을 가하는 단계, 및 (b) 상기 조성물로부터 용매를 제거하는 단계, 및 임의선택적으로 (c) 상승된 온도에서 건조된 막을 처리하는 단계를 포함하는 박막 제조 방법을 제공한다.

[0098] 단계 (a) **현탁액의 적용:** 기판 상에 액체 조성물을 가하여 습윤 박막을 얻기 위한 많은 공정이 공지되어 있고; 본 기술분야의 당업자는 적절히 선택할 수 있는 입장에 있다. 예를 들면, 롤-투-롤 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분사 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 인쇄, 릴-투-릴 코팅, 패드 인쇄, 옵셋 인쇄, 스크린 인쇄, 시트-투-시트 인쇄 또는 블

레이드 코팅이 적합하다. 일반적으로 이와 같은 공정은 진공에 기초한 공정에 비해 대규모 생산에 유리한 것으로 생각된다.

[0099] 단계 (a)에서 사용되는 조성물에 따라, 이 단계는 반복될 수 있다(즉 다수회 수행될 수 있다). 이 실시형태는 최종 막 두께를 미세하게 조정하기 위해 유리한 것으로 생각된다.

[0100] 단계 (b) **건조 및 막 형성:** 코팅된 기판의 습윤 박막으로부터 액체를 제거하기 위한 많은 공정이 공지되어 있고; 본 기술분야의 당업자는 적절히 선택할 수 있는 입장에 있다. 예를 들면, 실온 또는 상승된 온도에서의 건조가 적절하다. 건조는 공기 중에서 질소 또는 아르곤과 같은 보호 기체 내에서 실시될 수 있다. 특히 저습도 함량을 갖는 기체(예를 들면, N2, 건조 공기, Ar)가 적합하다.

[0101] 단계 (c) **온도 세정 단계:** 건조된 나노입자 막으로부터 잔류 유기물(특히 물리적으로 흡수된 유기 용매 분자)을 최소화하기 위해, 온도 어닐링 형태의 세정 단계가 150 ℃ 미만의 온도에서 임의선택적으로 실시된다.

[0102] 코팅된 기판의 어닐링을 위한 많은 공정이 공지되어 있다. 예를 들면, 주위 조건(압력, 분위기)에서 상승된 온도에서의 어닐링이 적합하다. 침착된 텅스텐 산화물 막으로부터 잔류 유기 용매 분자를 최소화하기 위해, 어닐링 단계는 현탁액 조성물 내의 모든 유기 용매에 대하여 최고 비점을 초과하는 온도에서 실시되는 것이 바람직하다. 물의 함량을 최소화하기 위해, 100℃를 초과하는 어닐링 단계가 바람직하다. 최대 어닐링 온도는 전형적으로 150℃ 미만이고, 기판의 온도 감수성에 의해서만 제한된다. 어닐링 단계는 산소, 공기 또는 무산소 분위기("보호 기체", 예를 들면, N2 또는 Ar) 내에서 실시될 수 있다.

[0103] 유리하게, 본 발명은 본 명세서에서 설명하는 바와 같은 방법에 관련되고, 여기서 상기 막은 5-200 nm, 바람직하게 10-150 nm(전자현미경법으로 결정됨)의 두께를 갖는다.

[0104] 유리하게, 본 발명은 본 명세서에서 설명하는 바와 같은 방법에 관련되고, 여기서 상기 막은 100 nm 미만, 특히 50 nm 미만(전자현미경법, 원자간력 현미경법 또는 형상측정으로 결정됨)의 평균 표면 거칠기를 갖는다.

[0105] 유리하게, 본 발명은 본 명세서에서 설명하는 바와 같은 방법에 관련되고, 여기서 상기 막은 10^(-6)-10^(4) S/cm, 바람직하게 10^(-4)-0^(2) S/cm(4 점 전도도 측정에 의해 결정됨)의 전기 전도도를 갖는다.

[0106] 유리하게, 전술한 기판은 소수성 유기 기판, 바람직하게는 40 mJ/m^2 미만, 특히 바람직하게는 30 mJ/m^2 미만의 표면 자유 에너지를 갖는 기판이다. 이와 같은 기판은 코팅되지 않거나 코팅될 수 있고, 그리고 위에서 한정된 바와 같은 유기 활성층(도 2의 (2))을 포함한다.

[0107] 단계 (a) 및/또는 제거 단계 (b) 및/또는 단계 (c)에서 사용되는 조성물에 따라, 이들 박막은 공지된 것이거나 새로운 것일 수 있다.

[0108] 따라서, 본 발명은 공지된 방법보다 유리한 박막의 대안적 제조 방법을 제공한다. 예를 들면, (예를 들면, 오존에 의한) 침착 직후의 막의 플라즈마-세정 단계가 불필요하다. 더욱이, 이 실시형태에 따라 제조되는 박막은 특히 소수성 기판 상에 침착되었을 때 무결함 제조를 가능하게 한다. 더욱이, 이 실시형태에 따라 제조되는 박막은 150℃ 미만의 온도에서 건조되었을 때 2.5 중량% 미만, 특히 1 중량% 미만의 잔류 유기 탄소를 보여준다.

[0109] 본 발명은 또한 본 발명의 주제인 새로운 막을 제공한다. 이와 같은 새로운 박막은 다음의 파라미터 중 하나 이상을 특징으로 한다.

[0110] (i) 150℃ 미만의 온도에서 건조 후 잔류 유기 재료가 본질적으로 없고(또는 전혀 없고); (ii) 200 nm 미만의 두께를 갖고; (iii) 100 nm 미만의 최종 표면 거칠기를 갖고; 및/또는 (iv) 기체상 공정에 의해 얻어지는 나노입자로 이루어진다.

[0111] 본 발명은 유기 전자장치 및 전기적 중간체(양자 모두 본 명세서에서 정의된 바와 같음)를 제조하기 위한 공정을 더 제공하고, 상기 공정은 기판을 제공하는 단계; 단계 (a) 및 단계 (b) 및 임의선택적으로 단계 (c)(위에서 한정된 바와 같음)를 수행하는 단계; 및 임의선택적으로 추가의 코팅 단계를 수행하는 단계를 포함한다. 박막의 유익한 특성(본 명세서에서 한정된 바와 같음)으로 인해, 각각의 단계 (b) 또는 단계 (c) 후에 플라즈마-세정(예를 들면, 오존 플라즈마)을 수행할 필요가 없다. 따라서, 본 발명은 유기 전자장치 및 전기적 중간체를 제조하기 위한 공정을 제공하고, 상기 공정은 기판을 제공하는 단계; 단계 (a), 단계 (b) 및/또는 단계 (c)를 수행하는 단계; 및 임의선택적으로 추가의 코팅 단계를 수행하는 단계를 수행하는 단계를 포함하고, 여기서 단계 (b) 또는 단계 (c) 후에 플라즈마-세정이 실시되지 않는다.

[0112] 본 발명은, 용액 처리에 의해 유기 전자장치 및 전기적 중간체(양자 모두 본 명세서에서 한정된 바와 같음)를 제조하는 공정을 더 제공한다. 용어 **"용액-처리"**는 본 분야에 공지된 것으로서, 용액(=액체)을 기본으로 하는 출발 재료의 사용에 의해 기판에 코팅 또는 박막의 적용을 나타낸다. 본 발명의 맥락에서, 용액 처리는 하나 이상의 액체 현탁액의 사용에 의해 얇은 나노입자 막을 포함하는 유기 전자장치 및 전기적 중간체의 제조에 관련되고, 현탁액(들)의 적용은 주위 압력에서 실시되는 것이 바람직하다.

[0113] **제 3 양태**에서, 본 발명은 본 명세서에서 설명한 바와 같은 또는 본 명세서에서 설명한 방법에 의해 얻어지는 하나 이상의, 바람직하게는 하나의 박막을 포함하는 전기 소자(중간체, INT)에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 하나 이상의 이와 같은 소자를 포함하는 장치에 관련된다. 이러한 본 발명의 양태를 이하에서 더 상세히 설명한다.

[0114] 용어 "유기 전자장치", "OLED", "OPV"는 본 분야에서 공지된 것으로서, 기판 및 다수의 층을 포함하는 전자 장치에 관련되고, 여기서 적어도 하나의 층은 버퍼층, 특히 정공 수송층(HTL)이다. 나머지 층, 그 구조 및 접속에 따라, 이들 장치는 OLED, OPV, 유기 광검출기 또는 탠덤 태양 전지와 같은 다목적에 기여한다.

[0115] 용어 **"**버퍼층**"**은 본 분야에 공지된 것으로서, 전자 장치, 전형적으로 OPV 또는 OLED 장치 내의 계면층을 표시한다. 버퍼층이라는 용어는 전자 선택적 버퍼층 및 정공 선택적 버퍼층의 양자 모두를 포함한다. 전하 선택적 층' 또는 '전하 수송층'으로도 표시되는 버퍼 층은 상이한 전자적 기능을 갖는 층을 위한 일반 용어이고, 특히 정공 수송층(HTL), 정공 주입층(HIL), 정공 추출층(HEL), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL) 또는 전자 추출층(EEL)을 포함한다.

[0116] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 바람직하게 유기 전자장치, 특히 유기 태양 전지(OPV), 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광검출기 또는 탠덤 태양 전지의 그룹으로부터 선택되는 본 명세서에서 설명한 바와 같은 하나 이상의 전기 소자를 포함하는 장치에 관련된다.

[0117] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 OLED에 관련되고, 여기서 HTL은 (i) 본 명세서에서 설명한 바와 같은 방법에 의해 얻어지거나, (ii) 본 명세서에서 설명한 바와 같은 얇은 층으로 이루어진다. 본 실시형태에서, OLED는 바람직하게 유기 폴리머의 그룹으로부터 선택되는 기판을 포함한다.

[0118] 추가의 실시형태에서, 본 발명은 유기 태양 전지(OPV)에 관련되고, 여기서 HTL은 (i) 본 명세서에서 설명한 바와 같은 방법에 의해 얻어지거나, (ii) 본 명세서에서 설명한 바와 같은 얇은 층으로 이루어진다. 본 실시형태

에서, OPV는 바람직하게 유기 폴리머, 금속 또는 산화물의 그룹으로부터 선택되는 기판을 포함한다.

[0119] 추가의 실시형태에서, 본 발명은 양극과 유기 활성층(반전된 구조) 사이에 정공 수송층이 설치되는 OPV 또는 OLED 장치에 관련된다.

[0120] 추가의 실시형태에서, 본 발명은 음극과 유기층 사이에 정공 수송층이 설치되는 OPV 또는 OLED 장치에 관련된다.

[0121] 추가의 실시형태에서, 본 발명은 탠덤(tandem) 구조를 갖는 OPV 장치에 관련된다.

[0122] **제 4 양태**에서, 본 발명은 본 명세서에 설명된 바와 같은 조성물을 제조하기 위한 방법에 관련된다. 이 양태를 이하에서 더 상세히 설명한다.

[0123] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 (a) 균질의 용매 조성물(S.M.)을 제공하는 단계, (b) 나노입자(S.M)를 제공하는 단계, (c) 현탁액(COMP.)을 얻기 위해 상기 나노입자와 상기 균질의 용매 조성물을 조합하는 단계를 포함하는 본 명세서에서 설명한 바와 같은 조성물을 제조하기 위한 방법에 관련된다(도1과 비교할 것).

[0124] 본 발명을 더 설명하기 위해, 다음의 **실시예**가 제공된다. 이들 실시예는 본 발명의 범위를 제한하려는 의도로 제공되는 것이 아니다.

[0125] **출발 재료:** WO_3의 공칭 조성물을 갖는 텅스텐 산화물 나노입자가 화염 분사 합성에 의해 합성되었다. 전구물질의 제조를 위해, 42g의 소디움 메타텅스테이트(Fluka)가 750g의 증류수 및 75g의 아세트산 내에 용해되었다. 225g의 아닐린을 첨가한 후, 용액은 3분 동안 손으로 진동시키고, 소디움 및 아세트산을 제거하기 위해 물로 3 회 세척되었다. 얻어진 용액은 1:2의 중량비로 THF로 희석되었다. 다음에 전구물질이 분사 노즐에 에 공급되었고(5 ml 분$^{-1}$, HNP Mikrosysteme, 마이크로 환형 기어 펌프 mzr-2900), 산소(7 l 분$^{-1}$, PanGas tech.)에 의해 분산되었고, 그리고 사전 혼합된 메탄-산소 화염(CH_4: 1.2 l 분$^{-1}$, O_2: 2.2 l 분$^{-1}$)에 의해 점화되었다. 배기 가스는 약 20 m^3 h^{-1}의 진공 펌프(Busch, Seco SV1040CV)에 의해 유리 섬유 필터(Schleicher & Schuell)를 통해 여과되었다. 얻어진 텅스텐 산화물 나노분말이 유리 섬유 필터로부터 수집되었다.

[0126] **실시예 1:** 텅스텐 산화물 현탁액의 제조를 위해, 2 중량%의 텅스텐 산화물 나노분말(전술됨)이 2 중량%의 증류수 및 96 중량%의 건조 에탄올의 혼합물 내에 60 분 동안 볼밀에 의해 분산되었다. 최종적으로 제조된 현탁액은 3 개월을 초과하는 동안 투명하고 안정하였다. 3 개월 후, 유체역학적 입자 크기(D_{99})는 37 nm(원심 입자 치수측정기(Lumisizer)에 의해 측정됨)로 측정되었다.

[0127] 텅스텐 산화물 나노입자 막이 질소 하에서 HDPE 및 PVC 포일 상에 스핀-코팅되어 균질의 무결점 텅스텐 산화물 막이 얻어졌다. 침착된 텅스텐 산화물 막의 두께는 주사전자현미경법(SEM)에 의해 약 50nm로 측정되었다. 표면 거칠기는 5-10 nm(SEM)의 범위 내에 있는 것으로 추정되었다. 얻어진 막을 공기 중에서 130℃에서 30 분 동안 어닐링 함으로써 0.5 중량%의 잔류 유기 탄소 함량(미량분석)이 얻어졌다.

[0128] **실시예 2**: 안정화된 텅스텐 산화물 현탁액이 95 중량%의 건조 이소프로판올 및 3 중량%의 증류수의 혼합물 내에 2 중량%의 텅스텐 산화물(전술됨)을 분산시킴으로써 얻어졌고, 추가로 유기 계면활성제 또는 분산제는 첨가되지 않았다. 3 개월 후, 유체역학적 입자 크기(D_{99})는 32 nm(원심 입자 치수측정기(Lumisizer)에 의해 측정됨)로 측

정되었다.

[0129] 현탁액의 적용 후 코팅된 재료는 실온 및 주위 압력에서 질소 하에서 건조되었다. 건조 중에, 공비성 물/이소프로판올 혼합물(12.1 중량%의 물, 87.9 중량% 이소프로판올)이 먼저 증발되었고, 이소프로판올 및 텅스텐 산화물이 남았다. (이소프로판올은 이소프로판올 및 텅스텐 산화물로 구성된 여전히 습윤된 막의 탈습윤(de-wetting)을 방지한다.)

[0130] 다음에, 이소프로판올은 증발된 후, 텅스텐 산화물의 건조된 막을 남긴다. 텅스텐 산화물 및 무수 이소프로판올은 안정한 현탁계는 아니지만, 이 단계에서 건조되는 막은 거의 완전하고, 텅스텐 산화물은 분리된 응집입자를 형성할 시간을 갖지 않는다. 그 결과, 200 nm 미만의 두께 및 100 nm 미만의 표면 거칠기를 갖고, 본질적으로 잔류 유기 재료를 갖지 않는 무결함 박막이 얻어진다.

[0131] **실시예 3:** 실시예 1 및 2에 따라, 각각의 출발 재료를 사용하여 다음의 실시예가 준비되었고, 여기서 *이탤릭체*의 실시예는 비교를 위한 것이다.

[0132]

실험	유기 용매	텅스텐 산화물 나노입자 (중량%)	H_2O (중량%)	유기용매 (중량%)	물의 양이 공비성 물의 총 함량보다 적은가?	막 형성 HDPE (##)	막 형성 PVC (##)	현탁액 안정도 (##)
1	*메탄올*	*4*	*6*	*90*	*공비조성물 없음*	--	--	+
2	*메탄올*	*5*	*45*	*50*	*공비조성물 없음*	--	--	++
3	*에탄올*	*2*	*0*	*98*	*물 없음*	--	--	--
4	에탄올	2	3	95	예	++	++	++
5	에탄올	3	2	95	예	++	++	++
6	*에탄올*	*4*	*6*	*90*	*아니오*	--	--	+
7	*에탄올*	*2*	*8*	*90*	*아니오*	--	--	+
8	*2-프로판올*	*1*	*0*	*99*	*물 없음*	--	--	--
9	2-프로판올	0.6	2.4	97	예	++	++	++
10	2-프로판올	2	8	90	예	++	++	++
11	2-프로판올	4	6	90	예	++	++	++
12	*2-프로판올*	*4*	*16*	*80*	*아니오*	--	--	-
13	*2-프로판올*	*2*	*23*	*75*	*아니오*	--	--	-
14	1-프로판올	4	6	90	예	++	++	++
15	*1-프로판올*	*2*	*49*	*49*	*아니오*	--	--	--
16	1-부탄올	4	6	90	예	++	++	+
17	2-부탄올	2	3	95	예	++	++	++
18	터트-부탄올	2	3	95	예	++	++	+
19	*1-펜타놀*	*2*	*5*	*93*	*예*	*0*	*0*	-
20	*1-헥사놀*	*2*	*3*	*95*	*예*	*0*	*0*	--
21	*시클로 헥사놀*	*1*	*10*	*89*	*예*	--	*0*	--
22	*2-메톡시-에탄올*	*4*	*6*	*90*	*예*	--	--	--
23	*2-에톡시-에탄올*	*2*	*3*	*95*	*예*	*0*	*0*	-
24	아세토-니트릴	4	6	90	예	--	++	+
25	프로피오-니트릴	1	4	95	예	++	++	+
26	*(2,2,2)-트리-플로오로에탄올*	*2*	*4*	*94*	*공비조성물 없음*	--	--	+
27	에탄올/MEK	2	6	15/77	예	++	++	+
28	1-프로판올/메탄올	5	7	35/53	예	++	++	++

[0133] 실시예 3의 실험에서, 현탁액 안정도는 주위 조건에서 측정되었고, 여기서 현탁액 안정도는 10%를 초과하는 텅스텐 산화물이 0 내지 1 일 사이에 침전된 경우, "--"로, 10%를 초과하는 텅스텐 산화물이 1 일 내지 1 주 사이에 침전된 경우, "-"로, 10%를 초과하는 텅스텐 산화물이 1 주 내지 2 개월 사이에 침전된 경우, "+"로, 10% 미만의 텅스텐 산화물이 2 개월 후에 침전된 경우, "++"로 표시되었다.

[0134] 실시예 3의 실험에서, HDPE 박(foil) 및 PVC 박 상의 막 형성은 실온 및 주위 압력에서 질소 하에서 측정되었고, 여기서 시험은 현탁액 제조 후 1-24 시간 내에 수행되었고, 여기서 "--"는 탈습윤; "0"은 결함을

갖는 막 형성; "++"는 결함이 없는 막 형성을 나타낸다.

[0135] 얻어진 데이터로부터, 개시된, 특히 실험 4, 5, 9-11, 14, 16-18, 25, 27-28에 따른 현탁액은 30 mJ/m^2 미만의 표면 에너지를 갖는 소수성 기판 상에서 우수한 습윤성 및 우수한 안정도를 보인다는 결론을 얻는다.

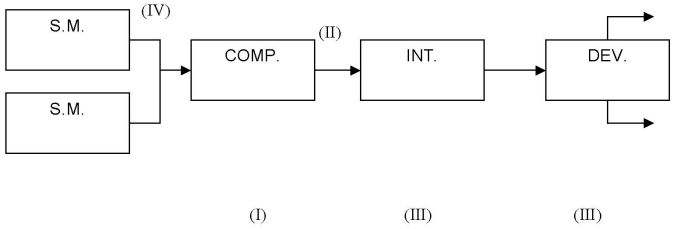
[0136] **실시예 4**: [박막의 적용 및 추가의 처리] 실험 4, 5, 9-11, 14, 16-18, 25, 27-28(실시예 3)에 따라 얻어진 막은 HDPE 및 PVC 기판 상에 질소 내에서 대응하는 현탁액의 닥터-블레이딩(doctor-blading)에 의해 얻어졌다. 습윤된 막의 건조는 실온 및 주위 압력에서 질소 하에서 5 분 동안 실시되었다. 이와 같이 하여 얻어진 막은 50-100 nm의 두께를 갖고, 결함이 없고, 50 nm 미만의 표면 거칠기를 보여준다(모두 전자현미경법에 의해 결정됨).

[0137] 더욱이, 공기 내에서 130 ℃에서 30 분 동안의 어닐링 단계 후, 이와 같이 하여 얻어진 막은 막 내에 1 중량% 미만의 잔류 유기 탄소 함량을 갖는다.

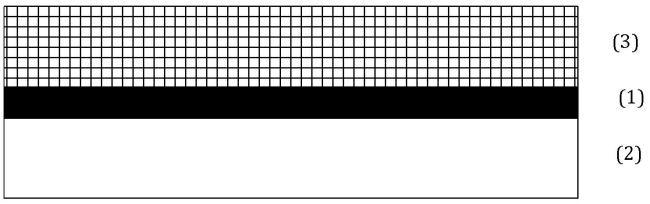
[0138] 이러한 건조된 막의 경우, 추가적인 정화없이 추가의 처리(즉, 유기 전자장치를 얻기 위한 추가적인 층의 적용)가 가능하다. 따라서, 침착 직후의 오존 처리와 같은 추가적인 플라즈마-세정 단계를 필요로 하지 않는다.

도면

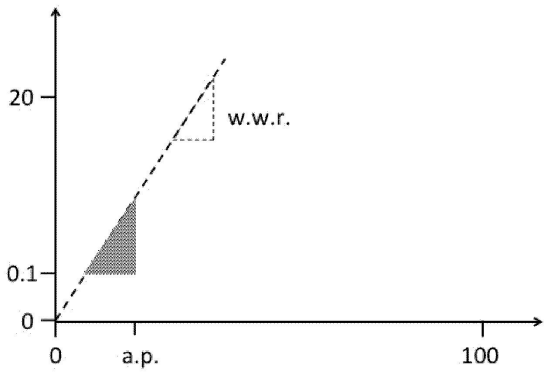
도면1



도면2



도면3



도면4

