

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0084574
(43) 공개일자 2005년08월26일

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2005-7004948 | | |
| (22) 출원일자 | 2005년03월23일 | | |
| 번역문 제출일자 | 2005년03월23일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US2003/030509 | (87) 국제공개번호 | WO 2004/029176 |
| 국제출원일자 | 2003년09월24일 | 국제공개일자 | 2004년04월08일 |

(30) 우선권주장 60/413,114 2002년09월24일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 수, 체-횡
미국 19808 데라웨어주 월밍تون 머메이드 보울바드 4803

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 전기 전도 유기 중합체/나노입자 복합체 및 이들의 이용방법

요약

본 발명은 전기 전도성 유기 중합체 및 다수의 나노입자의 수성 분산액을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물로부터 주조된 필름은 유기 발광 다이오드 (OLED) 및 박막 전계 효과 트랜지스터용 전극과 같은 전계발광 장치에서의 완충층으로 유용하다. 나노입자를 함유하는 완충층은 나노입자가 없는 완충층보다 훨씬 낮은 전도성을 갖는다. 또한, 전계발광 (EL) 장치내에 포함되는 경우, 본 발명에 따른 완충층은 EL 장치의 더 높은 스트레스 수명에 기여한다.

대표도

도 1

색인어

전기 전도성 유기 중합체, 나노입자, 유기 발광 다이오드, 박막 전계 효과 트랜지스터

명세서

기술분야

본 발명은 유기 발광 다이오드와 같은 광셀화된 전계발광 장치 및 박막 전계 효과 트랜지스터 전극의 생산에 있어서 전도성 유기 중합체의 이용에 관한 것이다.

배경기술

전도성 유기 중합체는 원래 20여 년 전에 연구자들의 주목을 받았다. 이런 관심은 주로 이들 중합체가 기존의 전도 물질(예컨대, 금속, 전도성 금속 산화물)에 비해 경량, 유연성, 내구성 및 잠재적인 가공 용이성과 같은 요인이 있었기 때문이었다. 지금까지 가장 상업적으로 성공한 전도성 유기 중합체는 폴리아닐린 및 폴리티오펜인데, 이들은 다양한 상표명으로 판매된다. 이들 물질은 폴리(스티렌술폰산) (PSS)과 같은 수용성 중합체 산이 존재하는 수용액에서 아닐린 또는 디옥시티오펜 단량체를 중합함으로써 제조될 수 있다 (예컨대 미국 특허 제5,300,575호, "Polythiophene dispersions, their production and their use"에 기술됨). 발광 디스플레이에서 사용하기 위한 전계발광 (EL) 장치와 전극으로 이용하기 위한 박막 전계 효과 트랜지스터의 최근 개발은 전도성 유기 중합체에서 새로운 관심 분야를 만들어냈다. 전도성 유기 중합체를 함유하는 유기 발광 다이오드 (OLED)와 같은 EL 장치는 일반적으로 다음 구성을 갖는다:

애노드/완충층/EL 중합체/캐소드

애노드는 일반적으로, 예컨대 인듐/주석 산화물 (ITO)과 같이 반전도성 EL 중합체의 π -밴드에 정공을 주입 (그렇지 않으면 π -밴드는 채워져 있음)할 수 있는 임의의 물질이다. 애노드는 임의로 유리 또는 플라스틱 기판상에 지지된다. EL 중합체는 일반적으로 폴리(파라페닐렌비닐렌) 또는 폴리플루오렌과 같은 콘쥬게이티드 반전도성 유기 중합체이다. 캐소드는 일반적으로 반전도성 EL 중합체의 π^* -밴드에 전자를 주입 (그렇지 않으면 π -밴드는 비어 있음)할 수 있는 Ca 또는 Ba과 같은 임의의 물질이다.

완충층은 일반적으로 애노드에서 EL 중합체 층으로의 정공 주입을 용이하게 하는 전도성 유기 중합체이다. 완충층은 또한 정공-주입층, 정공 전달층으로 불릴 수 있고, 또는 이중층 애노드의 일부일 수 있다. 완충층으로 이용되는 전형적인 수분산성 전도성 유기 중합체는 폴리아닐린 (PAni)의 에멀션 염 형태 또는 중합성 숤폰산으로 도핑된 중합성 디옥시알킬렌티오펜이다.

완충층은 전하 전달이 용이하도록 어느 정도의 전기 전도성을 지녀야 하지만, 통상 알려진 수성 폴리아닐린 또는 폴리티오펜 분산액에서 유도된 완충층 필름의 최고 전도성은 일반적으로 약 10^{-3} S/cm의 범위이다. 이 전도성은 필요한 것보다 약 3 차수 더 크다. 실제로, 애노드 라인 (또는 광셀) 간의 누화를 방지하기 위해, 완충층의 전기 전도성이 완충층을 함유하는 장치의 발광 특성에 부정적인 영향을 주지 않고 약 10^{-6} S/cm으로 최소화되어야 한다. 예를 들어, 상업적으로 이용 가능한 수성 폴리(에틸렌디옥시티오펜) 분산액 (독일 레버쿠센 H. C. 스타르크, 게엠베하 (H. C. Starck, GmbH)의 바이트론 (Baytron)-P VP Al 4083)으로 제조한 필름은 $\sim 10^{-3}$ S/cm의 전도성을 갖는다. 이는 광셀 사이의 누화를 방지하기에는 너무 높다. 따라서, 전계발광 장치에서 이용하기 위한 고저항 완충층이 필요하다.

발명의 상세한 설명

<발명의 요약>

전기 전도성 유기 중합체 및 다수의 나노입자의 수성 분산액을 포함하는 조성물이 제시된다. 발명의 조성물은 유기 발광 다이오드 (OLED)와 같은 전계발광 장치에서 완충층으로, 또는 박막 전계 효과 트랜지스터용의 전극으로서의 연속적이고 평탄한 박막을 제공할 수 있다. 본 발명의 실시에서 사용이 고려되는 나노입자는 무기질 또는 유기질일 수 있다. 무기 또는 유기 나노입자를 함유하는 완충층은 그러한 나노입자가 없는 완충층보다 훨씬 낮은 전도성을 갖는다. 전계발광 (EL) 장치 내에 포함되는 경우, 본 발명에 의한 완충층은 EL 장치의 높은 스트레스 수명에 기여하면서도 높은 저항을 제공한다.

본 발명의 또 다른 실시태양에 따르면, 발명의 수성 분산액으로 주조된 완충층을 포함하는 전계 발광 장치가 제공된다.

본 발명의 추가적인 실시태양에 따르면, 다수의 나노입자를 수성 분산액에 첨가하는 것을 포함하는, 전기 전도성 중합체의 수성 분산액으로부터 기판상에 주조된 전기 전도성 유기 중합체 필름의 전도성을 감소시키는 방법이 제공된다.

본 발명의 더 추가적인 실시태양에서, 전도성 유기 중합체의 수성 분산액에 다수의 나노입자를 첨가하고 상기 수성 분산액으로부터의 완충층을 기판상에 주조하는 것을 포함하는, 두께가 증가한 완충층을 생산하는 방법을 제공한다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 발명의 수성 분산액으로부터 주조된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극이 제공된다.

본 발명의 더 추가적인 실시태양에서, 수성 분산액으로부터 기판상에 주조된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극의 전도성을 증가시키는 방법이 제공된다.

<도면의 간단한 설명>

도 1은 본 발명에 의한 완충층을 포함하는 전자 장치의 단면도를 나타낸다.

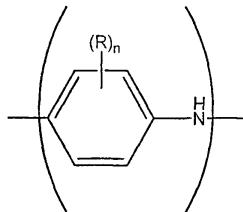
도 2는 본 발명에 의한 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터의 단면도를 나타낸다.

<발명의 상세한 설명>

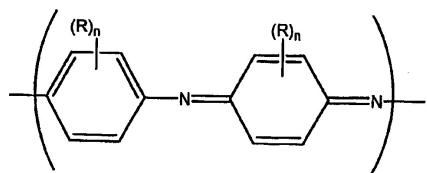
전기 전도성 유기 중합체 및 다수의 나노입자의 수성 분산물을 포함하는 조성물이 제공된다. 본원에서 사용되는 것으로, "분산액"이라는 용어는 작은 입자의 혼탁액을 함유하는 연속 매질을 말한다. 본 발명에 의하면, "연속 매질"은 일반적으로 수성 액체, 예컨대, 물이다. 본 발명의 나노입자는 무기질 또는 유기질일 수 있다. 본원에서 사용되는 것으로, "무기"라는 용어는 나노입자에 실질적으로 탄소가 없음을 의미한다. 본원에서 사용되는 것으로, "유기"라는 용어는 나노입자가 실질적으로 탄소로 이루어진 것을 의미한다. 본원에서 사용되는 것으로, "나노입자"는 1000 nm 미만의 크기를 갖는 입자를 말한다.

본 발명에 의한 조성물은 일반적으로 전기 전도성 유기 중합체가 분산된 연속 수성상을 함유한다. 본 발명의 실시에 이용하기 위해 고려되는 전기 전도성 유기 중합체는 예컨대 산/염기 염을 형성하여 중합체에 전기 전도성을 부여할 수 있는 모든 형태의 폴리아닐린 (예를 들어, 류코에머랄дин, 에머랄дин, 니그라닐린 등)을 포함한다. 산화 정도에 따라 상이한 형태의 폴리아닐린 중합체가 합성될 수 있음을 잘 알려져 있다. 폴리아닐린 (PAni)은 일반적으로 하기 화학식 I처럼 방향족 아민질소 원자 및/또는 하기 화학식 II처럼 방향족 이민 질소 원자를 갖는 단량체 단위들로 이루어진 것으로 기술된다.

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

n은 0 내지 4의 정수이고,

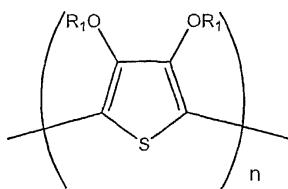
R은 각 경우에 같거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술포닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술포닐, 카르복시산, 할로겐, 시아노, 또는 하나 이상의 술폰산으

로 치환된 알킬, 카르복시산, 할로, 니트로, 시아노 또는 에폭시 잔기에서 선택되거나; 또는 임의의 두 R기는 함께 3, 4, 5, 6 또는 7 원 방향족 또는 지환식 고리를 완결하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있고, 이 고리는 임의로 하나 이상의 두자리 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

화학식 I 및 II가 비양성자화된 형태인 단량체 단위들을 나타내긴 하지만, 산 (예컨대, 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판슬론산 (PAAMPSA), 폴리(스티렌슬론산) (PSS) 등)의 존재하에서 염기성 질소 원자가 양성자화되어 염을 형성할 것이라는 점은 공지되어 있다. 이민 질소 원자 대 아민 질소 원자의 상대 비율은 산화가 증가함에 따라 증가한다. 일 실시태양에서, 폴리아닐린은 화학식 I을 갖는 단량체 단위 대 화학식 II를 갖는 단량체 단위의 비가 2:1인 에머랄딘 염기 형태이다. 이 실시태양에서, 아민 질소 원자 대 이민 질소 원자의 비는 1:1이다.

또 다른 실시태양에서, 전기 전도성 유기 중합체는 폴리(디옥시티오펜)이다. 본 발명의 실시에 사용이 고려되는 폴리(디옥시티오펜)은 화학식 III을 갖는다:

화학식 III



상기 식에서,

R₁ 및 R₁'는 각각 독립적으로 수소 및 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬에서 선택되거나, 또는

R₁ 및 R₁'는 함께 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 방향족기 또는 알킬기로 임의로 치환될 수 있는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 사슬, 또는 1,2-시클로헥실렌 라디칼을 형성하며,

n은 약 9보다 크다.

본 발명의 조성물 및 방법에서 사용되는 전기 전도성 유기 중합체는 일반적으로 중합체 산 (예컨대 PAAMPSA, PSS 등)을 함유하는 수용액에서 해당 단량체들을 산화적으로 중합시켜 제조한다. 산화적 중합은 암모늄 퍼솔페이트, 소듐 퍼솔페이트 등과 같은 산화제를 이용하여 수행한다. 따라서, 예를 들어 아닐린이 PAAMPSA의 존재하에서 산화적으로 중합되는 경우, 전기 전도성 산/염기 염 PAni/PAAMPSA이 형성된다. 에틸렌디옥시티오펜 (EDT)이 PSS 존재하에서 산화적으로 중합되는 경우, 전기 전도성 산/염기 염 폴리(에틸렌디옥시티오펜)(PEDT)/PSS이 형성된다.

수용액 역시 황산철, 염화 제2철 등과 같은 중합 촉매를 포함할 수 있다. 중합은 일반적으로 저온, 예컨대 -10 내지 30 °C에서 수행된다. 중합 반응이 완결된 후에 중합체는 임의로 중합체에 대한 비용매, 예컨대 아세톤 등을 이용하여 수성 분산액으로부터 침전시켜 단리한다. 전기 전도성 유기 중합체가 단리되는 경우, 그 물질은 일반적으로 정제되어 약 1000 nm 미만의 크기를 갖는 중합체 입자를 생성한다. 일 실시태양에서, 중합체 입자는 500 nm 미만이다. 또 다른 실시태양에서, 중합체 입자는 약 50 nm 미만이다. 단리된 전기 전도성 유기 중합체 입자는 이어서 직접 나노입자의 수성 분산액과 혼합되거나 또는 나노입자의 수성 분산액과 혼합되기 전에 물에 재분산된다.

본 발명 방법의 또 다른 실시태양에서, 산화 중합은 나노입자의 존재하에서 수행되어 전기 전도성 유기 중합체의 단리 없이 수성 분산액을 생성한다. 예를 들어, 나노입자는 아닐린 단량체를 함유하는 수용액에 첨가되어 분산액을 형성할 수 있다. 이어서, 나노입자 존재하에서 단량체를 중합하기 위해 산화제를 첨가할 수 있다. 본 발명의 이러한 실시태양은 "원-포트 (one-pot)" 합성에서 발명의 수성 분산액을 제공하기 때문에 경제적으로 매력적이다. 어느 방법으로 제조된 발명의 수성 분산액이건, 예컨대 밀렉스 (Millex) 0.45 μm HV 필터를 통해 쉽게 여과되는 장점을 제공한다. 따라서 발명의 수성 분산액은 용이하게 연속적이고 평탄한 필름을 제공한다.

스테릭 안정화제와 같은 유기 첨가제가 산화 중합 전에 수용액에 임의로 첨가될 수 있다. 이들 첨가제는 나노미터 크기 입자를 갖는 전기 전도성 유기 중합체의 형성을 용이하게 한다. 유기 첨가제는 예컨대 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알콜, 폴리(2-비닐피리딘), 폴리(비닐아세테이트), 폴리(비닐메틸에테르), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(비닐 부티랄) 등을 포함한다.

본 발명의 실시에서의 이용을 위해 고려되는 나노입자는 유기질이거나 또는 무기질일 수 있다. 본 발명의 실시에서 이용이 고려되는 무기 나노입자는 알루미나, 실리카, 금속 나노입자, 전기적으로 반전도성인 금속 산화물 등이다. 일 실시태양에서, 전기적으로 반전도성인 금속 산화물은 안티몬산 아연 등과 같은 혼합된 전자가 (valence) 금속 산화물에서 선택된다. 또 다른 실시태양에서, 금속 나노입자는 몰리브데늄 나노입자이다. 본 발명의 실시에서 이용이 고려되는 유기 나노입자는 콜로이드 술폰산 (예컨대 퍼플루오로에틸렌 술포네이트 등), 폴리아크릴레이트, 폴리포스포네이트, 탄소 나노튜브 등을 포함한다.

본 발명의 실시에서 이용이 고려되는 나노입자는 다양한 모양 및 크기를 지닐 수 있다. 일 실시태양에서, 나노입자는 사실상 구형이다. 또 다른 실시태양에서, 나노입자는 금속 나노와이어와 같이 사실상 연장된다. 본 발명의 실시에서 이용이 고려되는 나노입자는 약 500 nm 미만의 평균 입자 지름을 갖는다. 또 다른 실시태양에서, 나노입자는 약 100 nm 미만의 평균 입자 지름을 갖는다. 또 다른 실시태양에서, 나노입자는 약 50 nm 미만의 평균 입자 지름을 갖는다. 또 다른 실시태양에서, 연장된 나노입자의 가로 · 세로 비는 1 대 100 보다 크다. 가로 · 세로 비는 입자 폭 대 입자 길이의 비로 정의된다. 연장된 입자에 있어서, "입자 크기"는 입자 폭인 것으로 간주된다. 또 다른 실시태양에서, 나노입자는 불규칙한 입체 구조를 갖는다. 불규칙한 모양의 입자에 있어서, "입자 크기"는 입자가 통과하는 가장 작은 체의 구멍 크기인 것으로 간주된다. 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 전기 전도성 유기 중합체 및 나노입자를 포함하는 수성 분산액으로부터 주조된 완충층이 제공된다. 전기 전도성 중합체 및 나노입자 모두 물에 즉시 분산될 수 있다. 따라서, 연속적이고 평탄한 필름이 전기 전도성 중합체 및 나노입자를 함유하는 수성 분산액으로부터 주조하여 생성될 수 있다. 발명의 완충층은 무기 나노입자가 없는 것을 제외하고는 동일한 조성의 완충층과 비교하여 감소된 전도성을 지닌다. 전기 저항성은 전기 전도성에 반비례한다. 따라서, 본원에서 사용된 "고 저항" 및 "저 전도성"이라는 어구는 본원에 기술된 완충층에 대하여 바꾸어 사용될 수 있다. 본원에서 어구 "고 저항" 및 "저 전도성"은 각각 상업적으로 이용 가능한 완충층의 전도성 수준보다 낮은 값, 즉 약 1.0×10^{-3} S/cm 미만을 의미한다. 또 다른 실시태양에서, 저항성은 바람직하게는 1.0×10^{-5} S/cm 미만이다. 저항성 및 전도성 값은 일반적으로 옴-센티미터 (ohm-cm) 및 지멘스 퍼센티미터 (S/cm)의 단위로 각각 기록된다. 본원에서는 저항성 값보다는 전도성 값으로 기록한다 (S/cm 단위를 이용).

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 두개의 전기 접촉층 사이에 위치한 하나 이상의 전계 발광층 (보통은 반도체 콘쥬게이티드 중합체)을 포함한 전자 장치가 제공되고, 장치의 층 들중 하나 이상은 본 발명의 완충층을 포함한다. 도 1에 나타난 바처럼, 전형적인 장치는 애노드층 (110), 완충층 (120), 전계 발광층 (130) 및 캐소드층 (150)을 갖는다. 캐소드층 (150)에 인접하여 임의의 전자-주입/전달층 (140)이 있다. 완충층 (120) 및 캐소드층 (150) (또는 임의의 전자 주입/전달층 (140)) 사이에 전계 발광층 (130)이 있다.

장치는 애노드층 (110) 또는 캐소드층 (150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판 (나타나 있지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번히는, 지지체는 애노드층 (110)에 인접한다. 지지체는 연질 또는 경질, 유기질 또는 무기질일 수 있다. 일반적으로 유리 또는 연질의 유기 필름이 지지체로 이용된다. 애노드층 (110)은 캐소드층 (150)보다 정공을 주입하는데 더 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유한 물질을 포함할 수 있다. 적당한 물질은 2 족 원소 (예컨대 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11 족 원소, 4, 5 및 6 족 원소, 및 8-10 족 전이 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드층 (110)이 투광성으면 인듐-주석-산화물과 같은 12, 13 및 14족 원소의 혼합 산화물이 사용될 수 있다. 본원에서 사용되는 어구 "혼합 산화물"은 2족 원소 또는 12, 13 또는 14족 원소에서 선택된 둘 이상의 상이한 양이온을 지닌 산화물을 의미한다. 애노드층 (110)을 위한 물질의 일부 비제한적이고 구체적인 예는 인듐-주석-산화물 ("ITO"), 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈을 포함한다. 애노드는 또한 폴리아닐린 또는 폴리티오펜과 같은 유기 물질을 포함할 수도 있다.

애노드층 (110)은 화학적 또는 물리적 기상 증착 공정 또는 스픬-주조 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학 기상 증착은 플라즈마-증강 화학 기상 증착 ("PECVD") 또는 금속 유기 화학 기상 증착 ("MOCVD")으로써 수행될 수 있다. 물리 기상 증착은 이온빔 스퍼터링 뿐만 아니라 e-빔 증발 및 저항 증발을 비롯한, 모든 형태의 스퍼터링을 포함할 수 있다. 물리 기상 증착의 구체적 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리 기상 증착 ("IMP-PVD")을 포함한다. 이들 증착 기법은 반도체 제조 분야에서 잘 알려져 있다.

일반적으로, 애노드층 (110)은 리소그라피 조작 동안 패턴 형성된다. 패턴은 원하는 대로 달라질 수 있다. 층들은, 예컨대 제1 전기 접촉층 물질을 도포하기 전에 제1 연성 복합체 배리어 구조상에 패턴된 마스크 또는 레지스트를 위치시킴으로써 패턴 형성될 수 있다. 별법으로, 층들은 총괄적인 층으로 도포될 수 있고 (또한 블랭킷 증착으로 불림), 이어서 예컨대 패턴화된 레지스트층 및 습식 화학 또는 건식 애칭 기법을 이용하여 패턴화될 수 있다. 당업계에 공지된 기타 패터닝 방법도 이용될 수 있다. 전기 장치가 어레이 내에 위치하는 경우, 애노드층 (110)은 사실상 동일한 방향으로 연장된 길이를 갖는 사실상 평행한 스트립 내에 일반적으로 형성된다.

완충층 (120)은 일반적으로 당업자에게 공지된 다양한 기법을 이용하여 기판 상에 주조된다. 일반적인 주조 기법은 예컨대 용액 주조, 적하 주조, 커튼 주조, 스픬-코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 등을 포함한다. 별법으로, 완충층은 잉크젯 프린팅과 같은 그러한 몇 가지 공정을 이용하여 패턴화될 수 있다.

전계 발광 (EL)층 (130)은 전형적으로 폴리(파라페닐렌비닐렌) 또는 폴리플루오렌과 같은 콘쥬게이티드 중합체일 수 있다. 선택되는 특정 물질은 구체적 용도, 조작 동안 사용되는 전위, 또는 기타 요소에 의존한다. 전계 발광 유기 물질을 함유하는 EL층 (130)은 스픬-코팅, 주조 및 프린팅을 비롯한 통상적인 임의의 기법에 의해 용액으로부터 도포될 수 있다. EL 유기 물질은 물질의 성질에 따라, 기상 증착 공정에 의해 직접 도포될 수 있다. 또 다른 실시태양에서, EL 중합체 전구물질이 도포된 후, 보통 열 또는 기타 외부 에너지원 (예컨대, 가시광 또는 UV 방사)을 이용하여 중합체로 전환될 수 있다.

임의의 층 (140)이 전자 주입/전달 모두를 용이하게 하는 기능을 할수 있고, 또한 층 경계에서 켄칭 반응을 방지하는 가둠 층 (confinement layer)으로 작용할 수 있다. 더 구체적으로는, 층 (140)은 전자 이동성을 촉진하고 층 (130)과 (150)이 직접 접촉했더라면 있었을 켄칭 반응의 가능성을 감소시킨다. 임의의 층 (140)에 대한 물질의 예는 금속-킬레이트 옥시노이드 화합물 (예컨대, Alq_3 등); 페난트롤린-기재 화합물 (예컨대, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 ("DDPA"), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 ("DPA") 등); 아졸 화합물 (예컨대, 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 ("PBD" 등), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 ("TAZ" 등); 기타 유사한 화합물, 또는 이들의 조합중 어느 하나 이상을 포함한다. 별법으로, 임의의 층 (140)은 무기질이고 BaO , LiF , Li_2O 등을 포함할 수 있다.

캐소드층 (150)은 전자 또는 음 전하 캐리어를 주입하는데 특히 효율적인 전극이다. 캐소드층 (150)은 제1 전기 접촉층 (이 경우, 애노드층 (110))보다 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "낮은 일함수"는 약 4.4 eV 이하의 일함수를 갖는 물질을 나타내려는 것이다. 본원에서 사용된 "높은 일함수"는 대략 4.4 eV 이상의 일함수를 갖는 물질을 나타내려는 것이다.

캐소드층용 물질은 1 측 금속의 알칼리 금속 (예컨대 Li , Na , K , Rb , Cs), 2 측 금속 (예컨대, Mg , Ca , Ba 등), 12 측 금속, 란타니드 (예컨대, Ce , Sm , Eu 등) 및 악티니드 (예컨대, Th , U 등)에서 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨 및 이들의 조합과 같은 물질 역시 사용될 수 있다. 캐소드층 (150)용 물질의 구체적이고 비제한적인 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유리튬, 류비듐, 이트륨, 마그네슘 및 사마륨 등을 포함한다.

캐소드층 (150)은 대개 화학 또는 물리 기상 증착 공정에 의해 형성된다. 일반적으로, 캐소드층은 애노드층 (110)에 대해 상기 언급한 바처럼 패턴화될 것이다. 장치가 어레이 내에 있는 경우, 캐소드층 (150)이 사실상 평행한 스트립으로 패턴화될 수 있고, 여기서 캐소드층 스트립의 길이는 애노드층 스트립의 길이와 사실상 동일 방향 및 사실상 직각으로 연장된다. 광센이라 불리는 전자 부품은 교차점 (어레이를 평면도 또는 상면도로 보았을 때 애노드층 스트립이 캐소드층 스트립과 교차하는 곳)에서 형성된다.

다른 실시태양에서, 추가층 (들)이 유기 전자 장치 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 완충층 (120)과 EL층 (130) 사이의 층 (나타나지 않음)은 양 전하 전달, 층들의 밴드-캡 정합, 보호층으로서의 기능 등을 용이하게 할 수 있다. 유사하게, EL 층 (130)과 캐소드층 (150) 사이의 추가층들 (나타나지 않음)은 음 전하 전달, 층들 사이의 밴드-캡 정합, 보호층으로서의 기능 등을 용이하게 할 수 있다. 당업계에 공지된 층들이 사용될 수 있다. 또한 상기 기술된 층들 중 임의의 것은 둘 이상의 층으로 제조될 수 있다. 별법으로, 무기 애노드층 (110), 완충층 (120), EL층 (130) 및 캐소드층 (150)의 일부 또는 전부가 전하 캐리어 전달 효율을 증가시키기 위해 표면 처리될 수 있다. 각 구성 층에 대한 물질의 선택은 높은 장치 효율을 갖는 장치를 제공하는 목적과 제조 비용, 제조 복잡성 또는 가능한 기타 요소를 비교하여 결정할 수 있다.

전자 장치의 의도하는 용도에 따라, EL층 (130)이 신호에 의해 활성화되는 발광층 (예컨대, 발광 다이오드 내에서)이거나 또는 인가 전위가 있거나 없이 방사 에너지에 반응하고 신호를 발생시키는 물질의 층 (예컨대 접출기 또는 블라 전지)일 수 있다. 방사 에너지에 반응할 수 있는 전자 장치의 예는 광도전 셀, 포토레지스터, 포토스위치, 포토트랜지스터 및 포토

튜브 및 광전지에서 선택된다. 본 명세서를 읽고 당업자는 구체적 용도에 알맞는 물질(들)을 선택할 수 있을 것이다. 발광 물질은 첨가제가 있거나 없는 또 다른 물질의 매트릭스 내에 분산될 수 있지만, 바람직하게는 단독으로 층을 형성한다. EL 층 (130)은 일반적으로 대략 50-500 nm 범위의 두께를 갖는다.

유기 발광 다이오드 (OLED)에서, 캐소드 (150) 및 애노드 (110) 층들에서 각각 EL층 (130) 내로 주입된 전자 및 정공은 중합체 내에 음 및 양으로 하전된 폴라론을 형성한다. 이를 폴라론은 인가된 전기장의 영향하에서 이동하고, 반대로 하전된 종들을 갖는 폴라론 여기자를 형성하고 이어서 방사 재결합한다. 애노드와 캐소드 간의 충분한 전위차, 일반적으로 대략 12 볼트 미만이고 많은 경우 대략 5 볼트 이하가 장치에 인가될 수 있다. 더 큰 전자 부품에서 실제 전위차는 장치의 이용에 따라 다를 수 있다. 많은 실시태양에서, 애노드층 (110)은 양 전압으로 바이어스되고 캐소드층 (150)은 전자 장치 작동 동안 실질적으로 바닥 전위이거나 제로 볼트이다. 배터리 또는 기타 전력원(들)이 회로의 일부로서 전자 장치에 전기적으로 연결될 수 있으나 도 1에는 도시되어 있지 않다.

본 발명은 또한 박막 전계 효과 트랜지스터 전극을 제공한다. 박막 전계 효과 트랜지스터에서, 유전체 중합체 또는 유전체 산화물 박막이 한쪽에서 게이트 전극에, 그리고 다른 쪽에서 드레인 및 소스 전극에 제공된다. 드레인 및 소스 전극 사이에, 유기 반전도성 필름이 증착된다. 유기 반전도성 중합체 필름은 일반적으로 툴루엔과 같은 방향족 용매 또는 클로로포름과 같은 클로로화 유기 용매를 이용하여 유기 용액으로부터 주조된다. 전극 용도에 유용하도록, 전도성 중합체와 전도성 중합체를 분산 또는 용해시키는 액체는 전도성 중합체 또는 반전도성 중합체 중 어느 하나의 재-용해를 피하기 위해 반전도성 중합체 및 반전도성 중합체에 대한 용매와 혼화가능해야 한다. 전도성 중합체로부터 만들어지는 박막 전계 효과 트랜지스터 전극은 10 S/cm를 초과하는 전도성을 지녀야 한다. 그러나, 중합체 산으로 만들어진 전기 전도성 중합체는 단지 $\sim 10^{-3}$ S/cm 이하 범위의 전도성만을 제공한다. 가공성 (예컨대, 주조, 스판-코팅 등)의 저하 없이 전기 전도성 중합체의 전도성을 향상시키기 위해, 고 전도성 첨가물이 필요하다. 따라서, 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 박막 전계 효과 트랜지스터 전극이 제공된다. 발명의 전극은 전기 전도성 중합체 및 나노입자를 함유하는 수성 분산액으로부터 주조된다. 이 실시태양에서, 나노입자는 일반적으로 탄소 나노튜브, 금속 나노입자, 또는 금속 나노와이어에서 약 10 S/cm를 초과하는 전도성을 갖는다. 추가의 실시태양에서, 전기 전도성 중합체는 폴리아닐린/중합체 산, 폴리디옥시알킬렌티오펜/중합체 산 등이다.

본 발명은 또한 발명의 전극을 함유하는 박막 전계 효과 트랜지스터를 제공한다. 도 2에 나타난 바와 같이 박막 전계 효과 트랜지스터는 일반적으로 하기 방식으로 제조된다. 유전체 중합체 또는 유전체 산화물 박막 (210)이 한쪽에서 게이트 전극 (220)과 다른 쪽에서 드레인 및 소스 전극, (230) 및 (240)을 각각 갖는다. 드레인 및 소스 전극 사이에, 유기 반전도성 필름 (250)이 증착된다. 나노와이어 또는 탄소 나노튜브를 함유하는 발명의 수성 분산액은, 용액 박막 증착에서 이들의 유기 기재 유전체 중합체 및 반전도성 중합체와의 혼화성 때문에 게이트, 드레인 및 소스 전극의 용도에 이상적이다.

본 발명의 또 다른 실시태양에 따르면, 수성 분산액으로부터 기판상에 주조된 전기 전도성 유기 중합체 필름의 전도성을 약 1×10^{-5} S/cm 미만의 값으로 감소시키는 방법이 제공된다. 그러한 방법은 예컨대, 다수의 나노입자를 전기 전도성 중합체의 수성 분산액에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 놀랍게도, 전기적으로 반전도성인 무기 나노입자라도 본원에 기재된 것처럼 전기 전도성 유기 중합체 필름 내에 혼입되는 경우, 중합체 필름의 전도성을 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 일 실시태양에서, 전기 전도성 유기 중합체 필름이 전계 발광 장치에서의 완충층으로 사용될 수 있다. 또 다른 실시태양에서, 전기 전도성 중합체 필름이 PAni/PAAMPSA이다.

더 추가적인 본 발명의 실시태양에서, 두께가 증가된 완충층을 생산하는 방법을 제공한다. 그러한 방법은 예컨대, 다수의 나노입자를 전기 전도성 유기 중합체의 수성 분산액에 첨가하고, 상기 수성 분산액으로부터의 완충층을 기판상에 주조함으로써 수행될 수 있다. 나노입자를 전도성 중합체의 수성 분산액에 첨가하면 점성이 증가된 수성 분산액이 생성된다. 이 증가된 점성은 수용액으로부터 주조되는 층의 두께 제어를 향상시킨다. 알맞게 기능하는 완충층의 적절한 두께는 완충층이 증착되는 금속 전도성 층의 표면 조도에 어느 정도 의존하기 때문에, 완충층 두께의 제어가 필요하다.

본 발명은 하기 비제한적 실시예를 참고로 하여 더욱 상세하게 기술될 것이다.

실시예

비교예 1

본 실시예는 PAni/PAAMPSA의 제조 및 그것의 완충층으로서의 전기 전도성 및 발광 장치 특성을 예시한다.

PAni/PAAMPSA의 합성을 다음 방법으로 수행하였다. 아닐린 (4.08 g)을 PAAMPSA (6.35 g, 미국 미조리주 세인트 루이스 시그마-알드리치 코프.(Sigma-Aldrich Corp.)에서 입수)을 함유한 150 mL 수용액에 15 중량% 수용액의 형태로 용해시켰다 (PAAMPSA의 중량 평균 분자량은 2,000,000). 아닐린 및 PAAMPSA를 함유한 수용액을 500 mL 사구 둥근 바닥 플라스크에 넣고 얼음/수조로 -4 °C로 냉각시켰다. 용액을 자석 교반기로 계속해서 교반하였다. 차가워진 아닐린/PAAMPSA 수용액에, 4.235 g PAAMPSA 및 2.36 g 암모늄 퍼슬레이트를 함유한 수용액 100 mL를 1 시간에 걸쳐 일정한 속도로 첨가하였다. 198 분 동안 중합이 진행되도록 하였다.

반응 혼합물을 이어서 두개의 원심분리 병에 붓고 8000 rpm에서 15 °C로 30 분간 원심분리하였다. 원심분리 후에 상청액을 아세톤에 서서히 첨가하여 중합체 생성물을 침전시켰다. 침전 후에, 고체 중합체를 아세톤에서 반복하여 세척하고, 여과하고 진공 오븐에서 하루밤 건조시켰다 (~18 Hg., N₂ 블리드, 주변 온도). 수득량은 7.03 g이었다.

앞서 제조한 PAni/PAAMPSA (1.21 g)를 39.12 g 탈이온수에 분산시켰는데, 이는 수용액에서 3.0 wt% 고체를 이루었다. 분산액에 대해 전기 전도성 및 발광 특성을 시험하였다. 인듐 주석 산화물 (ITO)층이 100 내지 150 nm 두께인 시판되는 ITO/유리판을 30 mm x 30 mm 크기의 샘플로 절단하였다. ITO층을 이어서 산소 플라즈마로 에칭하였다. 전기 전도성 측정에 사용될 유리 기판상의 ITO를 평행한 일련의 ITO의 열로 에칭하여 전극으로 사용하였다. 발광 측정을 위해 LED로 제조된 기판상의 ITO를 애노드로 작용하는 15 mm x 20 mm의 ITO 층으로 에칭하였다. 수성 분산액을 그 후 각각의 ITO/유리 기판상에 1,200 rpm의 스피닝 속도에서 스펀-코팅하였다. 생성된 PAni/PAAMPSA층은 약 137 nm 두께였다.

점도 측정을 위한 샘플을 다음과 같이 준비하였다: 0.0989 g의 PAni/PAAMPSA를 9.9081 g의 탈이온수와 혼합하였고, 이는 분산액 내에서 0.99 wt%의 PAni/PAAMPSA를 이루었다. 이 혼합물을 하루밤 동안 자석으로 교반하였다. 실시예 4와 비교했을 때, 낮은 스펀 코팅 속도 (1,200 rpm. vs. 6,000 rpm)에도 불구하고 코팅 두께가 더 작다는 점 (137 nm vs. 300 nm)에 주목해야 한다. 본 비교는 분산액이 실시예 4의 분산액보다 낮은 점성을 갖는다는 점을 보여주었다.

PAni/PAAMPSA로 코팅된 ITO/유리 기판을 전기 전도성을 측정하기 전에 질소에서 90 °C로 30 분 동안 건조시켰다. 전기 전도성을 두 전극 사이의 저항을 측정함으로써 측정하였는데, 저항, 전도층의 두께 및 저항 측정에 사용되는 두개의 전극간 거리에 기초하여 3.6×10^{-5} S/cm로 계산되었다. 전도성을 표 I 나타내었다.

발광 측정을 위해, 발광 다이오드 (LED) 내에 혼입되는 경우 PAni/PAAMPSA층을 수퍼-엘로우 이미터 폴리(치환-페닐렌 비닐렌) (독일 프랑크푸르트 코비온 컴퍼니 (Covion Company)에서 입수한 PDY 131)으로 위코팅 (top-coating)하여 활성 발광 (EL)층으로 작용하도록 하였다. EL층의 두께는 대략 70 nm였다. 모든 필름 두께를 텐코 500 표면 프로파일러 (TENCOR 500 Surface Profiler)로 측정하였다. 캐소드를 위해, Ba 및 Al층을 EL층에 1.3×10^{-4} Pa의 압력에서 기상 증착하였다. Ba층의 최종 두께는 3 nm이고, Ba층 위의 Al층의 두께는 300 nm였다. LED 장치 성능을 다음과 같이 시험하였다. 전류 대 인가 전압, 발광 광도 대 인가 전압, 및 발광 효율 (칸넬라/암페어-cd/A)을 케이트리 (Keithley) 236 소스 측정 유닛 (오하이오주 클리블랜드 케이트리 인스트루먼트 인크.(Keithley Instrument Inc.)) 및 교정된 실리콘 포토다이오드를 갖는 S370 옵토메터 (S370 Optometer) (캘리포니아주 호손 UDT 센서 인크)로 측정하였다. 전류를 각각의 다섯 개의 LED에 실온에서 8.3 mA/cm²의 전류 밀도로 인가하였다. 표 1에 요약되어 있듯이, 전류 밀도를 얻기 위한 평균 전압은 4.2 볼트이고 평균 광효율 및 발광 광도는 각각 8.3 cd/A 및 115 cd/m²였다. 표 1은 또한 80 °C 및 3.3mA/cm² 전류 밀도에서의 장치 반감기가 12 시간임을 보여준다.

실시예 1

본 실시예는 실리카 나노입자를 포함한 수성 PAni/PAAMPSA 분산액의 제조 및 완충층으로서의 그의 전기 전도성 및 발광 특성을 예시한다.

비교예 1에서 제조한 PAni/PAAMPSA (0.63 g)을 0.75 g 스노우텍스 (Snowtex)-UP (등록상표) (0.75 g, 일본 도쿄 뉴산 케미칼 인더스트리 엘티디.)와 혼합하였는데, 이는 0.152 g의 실리카 나노입자 및 24.07 g의 탈이온수를 함유하였다. 스노우텍스-UP (등록상표)는 9.0 내지 10.5의 pH를 갖고 폭 약 5-20 nm 및 길이 약 40-300 nm의 실리카 입자 크기를 갖는 수성 분산액이다. 실리카 : PAni/PAAMPSA 중량비는 4.1 : 1이었다.

분산액에 대해 비교예 1에서 기술한 방식과 동일하게 전기 전도성 및 발광 특성을 시험하였다. 표 1에 요약된 결과에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 분산액에서 주조된 완충층은 비교예 1과 비교하여 낮은 전도성 (8.2×10^{-7} S/cm vs. 3.6×10^{-5} S/cm) 및 높은 반감기 (29 시간 vs. 12 시간)를 갖는다. 본 실시예는 장치 수명을 향상시키면서도 전도성을 감소시키는 나노 입자의 효과를 입증한다.

실시예 2

본 실시예는 콜로이드 실리카를 포함한 발명의 수성 PANi/PAAMPSA 분산액의 제조 및 완충층으로서의 그의 전기 전도성 및 발광 특성을 예시한다.

비교예 1에서 제조한 PANi/PAAMPSA (0.61 g)을 스노우텍스-O (등록상표) (일본 도쿄 낫산 케미칼 인더스트리스, 엘티디.)와 혼합하였는데, 이는 0.153 g의 실리카 나노입자 및 23.47 g의 탈이온수를 함유하였다. 스노우텍스-O (등록상표)는 2-4의 pH 범위를 갖고 10-20 nm의 실리카 입자 크기를 갖는 수성 분산액이다. 실리카 : PANi/PAAMPSA의 중량비는 3.99 : 1이었다.

분산액에 대해 비교예 1에서 기술한 방식과 동일하게 전기 전도성 및 발광 특성을 시험하였다. 표 1에 요약된 결과에서 보는 바와 같이, 실시예 2의 분산액에서 주조된 완충층은 비교예 1과 비교하여 낮은 전도성 (7.6×10^{-7} S/cm vs. 3.6×10^{-5} S/cm) 및 높은 반감기 (30 시간 vs. 12 시간)를 갖는다. 본 실시예는 또 다시 장치 수명을 향상시키면서도 전도성을 감소시키는 나노 입자의 효과를 입증한다.

실시예 3

본 실시예는 전기 반전도성 산화물을 포함하는 수성 PANi/PAAMPSA 분산액의 제조 및 완충층으로서의 그의 전기 전도성 및 발광 특성을 예시한다.

비교예 1에서 제조한 PANi/PAAMPSA (0.90 g)을 셀낙스 (Celnax) CX-Z300H (등록상표) (1.97 g, 일본 도쿄 낫산 케미칼 인더스트리스, 엘티디.에서 입수한 안티몬산 아연)와 혼합하였는데, 이는 0.601 g의 전도성 산화물 입자 및 48.53 g의 탈이온수를 함유하였다. 셀낙스 CX-Z300H (등록상표)는 6.85의 pH 범위를 갖고 20 nm의 산화물 나노입자를 갖는 수성 분산액이다. 산화물 분말의 전도성은 160Kg/cm²의 압력에서 압축 건조 펠릿상에서 측정하여 3.6 S/cm이었다. 산화물 : PANi/PAAMPSA의 중량비는 1.50 : 1이었다.

분산액에 대해 비교예 1에서 기술한 방식과 동일하게 전기 전도성 및 발광 특성을 시험하였다. 표 1에 요약된 결과에서 보는 바와 같이, 실시예 3의 분산액에서 주조된 완충층은 비교예 1과 비교하여 낮은 전도성 (8.3×10^{-8} S/cm vs. 3.6×10^{-5} S/cm) 및 높은 반감기 (61 시간 vs. 12 시간)를 갖는다. 본 실시예는 또 다시 장치 수명을 향상시키면서도 전도성을 감소시키는 나노 입자의 효과를 설명한다.

실시예 4

본 실시예는 SiO₂ 나노입자가 존재하는 PANi/PAAMPSA의 수성 분산액의 제조 및 완충층으로서의 그의 전기 전도성 및 발광 특성을 예시한다.

SiO₂ 나노입자의 존재하에서 PANi/PAAMPSA의 합성을 다음과 같은 방식으로 수행하였다. PAAMPSA (미국 미조리주 세인트 루이스 시그마-알드리치 코프에서 입수한 36.32 g의 15 wt% 수용액)를 250 날젠 (Nalgene) (등록상표) 플라스틱 병에 넣었다. 이 PAAMPSA 용액에 스노우텍스-UP (등록상표) (34.33 g 일본 도쿄 낫산 케미칼 인더스트리스, 엘티디.)를 첨가하였다. 스노우텍스-UP (등록상표)는 9.0 내지 10.5의 pH를 갖고, 폭 5-20 nm 및 길이 40-300 nm의 실리카 입자를 함유하는 수성 분산액이다. PAAMPSA/스노우텍스-UP (등록상표) 실리카 혼합물을 탈이온수 (150 mL)에 분산시켰다. 이 분산액에 아닐린 (4.08 g)을 첨가하였다. 수성 PAAMPSA/스노우텍스-UP (등록상표)/아닐린 혼합물을 500 mL 사구 등근 바닥 플라스크에 넣고 물/얼음 혼합물로 -4 °C로 냉각하였다. 이 용액을 자석 교반기로 계속해서 교반하였다. 차가워진 PAAMPSA/스노우텍스-UP (등록상표)/아닐린 분산액에 4.493 g PAAMPSA (상기함) 및 암모늄 퍼슬레이트 (2.33 g)를 함유한 수용액 100 mL를 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응을 180 분 동안 진행되게 하였다.

반응 혼합물을 이어서 두개의 원심분리 병에 붓고 8000 rpm에서 15 °C로 30 분간 원심분리하였다. 원심분리 후에 상청액을 아세톤에 서서히 첨가하여 중합체 생성물을 침전시켰다. 침전 후에, 고체 중합체를 아세톤에서 반복하여 세척하고, 여과하고 진공 오븐에서 하루밤 건조시켰다(~18 Hg., N₂ 블리드, 주변 온도) (수득량은 14.19 g이었다). 수득량이 비교예 1의 거의 2 배임에 주목해야 한다. 수득량의 증가는 PAni/PAAMPSA 내에 SiO₂ 나노입자가 존재함을 나타낸다.

앞서 제조한 PAni/PAAMPSA/SiO₂ (1.20 g)를 38.80 g 탈이온수에 분산시켰는데, 이 분산액은 물에서 3.0 wt% 고체를 이루었다. 이전의 실시예에서처럼 완충층을 ITO 기판상에 주조하였다. 발광 측정을 위해, PAni/PAAMPSA/실리카층을 수퍼-엘로우 이미터 폴리(치환-페닐렌 비닐렌) (독일 프랑크푸르트 코비온 컴퍼니에서 입수한 PDY 131)로 위코팅 (top-coating)하여 LED 장치에서 활성 발광 (EL)층으로 작용하도록 하였다. EL층의 두께는 대략 70 nm였다. 모든 필름 두께를 텐코 500 표면 프로파일러 (TENCOR 500 Surface Profiler)로 측정하였다. 캐소드를 위해, Ba 및 Al층을 EL층의 위에 1.3×10^{-4} Pa의 압력하에서 기상 증착하였다. Ba층의 최종 두께는 3 nm이고, Ba층 위의 Al층의 두께는 300 nm였다. LED 장치 성능을 다음과 같이 시험하였다. 전류 대 인가 전압, 발광 광도 대 인가 전압, 및 발광 효율 (칸델라/암페어-cd/A)을 케이트리 (Keithley) 236 소스 측정 유닛 (오하이오주 클리블랜드 케이트리 인스트루먼트 인크.) 및 교정된 실리콘 포토다이오드를 갖는 S370 옵토메터 (캘리포니아 호손 UDT 센서 인크)로 측정하였다. 전류를 각각의 다섯개의 LED 장치에 실온에서 8.3 mA/cm²의 전류 밀도로 인가하였다. 표 1에 요약되어 있듯이, 전류 밀도를 얻기 위한 평균 전압은 4.3 볼트이고 평균 광효율 및 발광 광도는 각각 5.3 cd/A 및 130 cd/m²였다. 표 1은 또한 80 °C 및 3.3mA/cm² 전류 밀도에서의 장치 반감기가 42 시간임을 보여준다. 비교예 1에서 예시된 두께의 2.2 배 두께임에도 불구하고, 실리카가 없는 PAni/PAAMPSA와 비교했을 때 반감기가 4X 증가하고 방출 강도가 높았음 (130 cd/m² vs. 115)에 주목해야 한다.

표 1.

| PAni/PAAMPSA에 첨가된 무기 나노입자가 유리 기판상의 OLED의 발광 특성에 미치는 영향 | | | | | | |
|--|--------------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|---|---|
| 실시 예 | 코팅 두께 (nm) | 전도성 (S/cm) | 전압 (볼트)@ 8.3 mA/cm ² | 효율 (Cd/A)@8.3 mA/cm ² | 광도 (Cd/m ²)@3.3mA/cm ² , 80 °C | 반감기 (hr)@3.3 mA/cm ² , 80 °C |
| 비교 예 1 | 137@1,200rpm | 3.6×10^{-5} | 4.2 | 8.3 | 115 | 12 |
| 실시 예 1 | 114@1,200rpm | 8.2×10^{-7} | 4.8 | 8.1 | 135 | 29 |
| 실시 예 2 | 166@1,200rpm | 7.6×10^{-7} | 4.9 | 7.4 | 108 | 30 |
| 실시 예 3 | 113@1,200rpm | 8.3×10^{-8} | 4.1 | 8.0 | 148 | 61 |
| 실시 예 4 | 300@6,000rpm | 9.0×10^{-7} | 4.3 | 5.3 | 130 | 42 |

표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 4의 수성 분산액은 6,000 rpm의 스피닝 속도에서 300 nm의 코팅 두께를 생성시킨다. 코팅 두께는 높은 스피닝 속도 (6,000 rpm vs. 1,200 rpm)에도 불구하고 비교예 1의 코팅 두께보다 훨씬 두껍다 (300 nm vs. 137nm). 비교 결과 실리카 나노입자와 중합된 PAni/PAAMPSA가 실리카 나노입자 없이 중합된 PAni/PAAMPSA보다 더 높은 점성을 갖는다. 표 2에서 보는 바와 같이, 이러한 점성 증가는 두께가 증가한 완충층을 생성시킨다. 점성 측정을 위한 분산액을 다음과 같이 준비하였다: 0.0999 g의 PAni/PAAMPSA/실리카를 9.9164 g의 탈이온수와 혼합하였고, 이는 분산액에서 1.00 wt%의 PAni/PAAMPSA/실리카를 이루었다.

표 2.

| 수성 PAni/PAAMPSA 분산액의 점성 | | | |
|-------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| | 점성 (cps) | | |
| 샘플 | 10 s ⁻¹ | 100 s ⁻¹ | 1000 s ⁻¹ |
| 비교예 1 | 5.50 | 4.52 | 4.10 |
| 실시예 4 | 8.30 | 6.80 | 6.15 |

실시예 5

본 실시예는 유기 용매에서 시판되는 수성 PEDT 분산액으로부터 제조된 고체 필름의 일체성을 설명한다.

본 실시예에서, $\sim 10^{-3}$ S/cm의 전도성을 갖는 시판되는 수성 PEDT 분산액 (독일 래버쿠센, H.C. 스타르크 게엠베하 (H.C. Starck, GmbH)에서 입수한 바이트론-P VP Al 4083)을 실온, 질소 흐름 하에서 유리 비이커 내에서 고체 필름으로 건조시켰다. 건조된 필름을 박막 전계 효과 트랜지스터의 제조에서 유기 반전도성 중합체를 용해시키는데 이용하는 통상의 유기 용매 (예컨대, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로메탄 등)와 혼합하였다. 필름 조각들은 유기 액체 중 어느 것으로도 팽창되지 않았고 액체를 변색시키지 않았다. 이 결과는 바이트론-P로부터 제조된 PEDT 필름이 반전도성 중합체용 유기 용매와 혼화가능함을 명백히 입증하였고, 따라서 박막 전계 효과 트랜지스터용 전극으로서의 유용성을 입증하였다.

실시예 6

본 실시예는 유기 용매에서 PANi/PAAMPSA 수성 분산액으로부터 제조된 고체 필름의 일체성을 설명한다.

본 실시예에서, 비교예 1에서 제조한 PANi/PAAMPSA의 수성 분산액을 실온, 질소 흐름 하에서 유리 비이커 내에서 고체 필름으로 건조시켰다. 건조된 필름을 박막 전계 효과 트랜지스터의 제조에서 유기 반전도성 중합체를 용해시키는데 이용하는 통상의 유기 용매 (예컨대, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로메탄 등)와 혼합하였다. 필름 조각들은 유기 액체 중 어느 것으로도 팽창되지 않았고 액체를 변색시키지 않았다. 이 결과는 PANi/PAAMPSA 수성 분산액으로부터 제조된 PANi/PAAMPSA 필름이 반전도성 중합체용 유기 용매와 혼화가능함을 명백히 입증하였고, 따라서 박막 전계 효과 트랜지스터용 전극으로서의 유용성을 입증하였다.

실시예 7

본 실시예는 폴리아닐린/중합체 산 또는 폴리(디옥시에틸렌 티오펜)/중합체 산 및 고 전도성 나노입자를 함유한 발명의 수성 분산액의 제조를 예시한다.

비교예 1에서 보는 바와 같이, PANi/PAAMPSA의 수성 분산액으로부터 주조된 PANi/PAAMPSA의 전기 전도성은 단지 3.6×10^{-5} S/cm이었고, 이는 박막 전계 효과 트랜지스터의 게이트, 드레인 또는 소스 전극으로 적용하기에는 불충분하였다. PANi의 수성 분산액 (예컨대, 독일 암메르스베크의 오르메콘 (Ormecon)에서 입수), 또는 PEDT (예컨대 바이트론-P)에서 지금까지 획득한 가장 높은 전도성은 약 10^{-3} S/cm로서, 이는 적용하기에는 여전히 너무 낮은 값이었다. 그러나, 금 속의 나노-와이어 또는 나노-입자, 또는 탄소 나노튜브와 같은 나노입자를 함유하는 본 발명의 수성 전도성 중합체 분산액을 이용하면, 이들 수성 분산액으로부터 주조된 전극의 전도성이 극적으로 향상되었다. 예를 들어, 15 nm의 지름 및 1.7×10^4 S/cm의 전도성을 갖는 금속 몰리브데늄 와이어가 전도성을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 8 nm 지름 및 20 μm 길이의 크기와 60 S/cm의 전도성을 갖는 탄소 나노튜브 역시 전도성을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 나노입자의 높은 전도성 및 물속에서 상기 입자들의 분산성 때문에, 전기 전도성 중합체 및 고 전도성 나노입자로 구성된 복합체 수성 분산액이 박막 전계 효과 트랜지스터에서의 드레인, 소스 또는 게이트 전극으로서의 연속적이고 평탄한 필름을 제조하기 위해 용이하게 준비될 수 있다.

바람직한 특정의 실시태양들에 대하여 본 발명이 자세히 기술되어 있지만, 변형 및 변경은 기술되고 청구된 발명의 취지 및 범위 이내임이 이해될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전기 전도성 유기 중합체 및 다수의 나노입자의 수성 분산액을 포함하는 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 유기 중합체가 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산)을 반대이온으로 갖는 폴리아닐린 (PAni/PAAMPSA) 및 폴리(스티렌술폰산)을 반대 이온으로 갖는 폴리(에틸렌디옥시티오펜) (PEDT/PSS)에서 선택되는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 나노입자가 무기 나노입자, 유기 나노입자 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 무기 나노입자가 실리카, 알루미나 및 전기 전도성 금속 산화물, 및 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 유기 나노입자가 폴리아크릴레이트, 탄소 나노튜브 및 퍼플루오로에틸렌 술포네이트, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 조성물.

청구항 5.

전기 전도성 유기 중합체 및 다수의 나노입자의 수성 분산액에 다수의 나노입자를 첨가하는 것을 포함하는, 수성 분산액으로부터 기판상에 주조된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극의 전도성을 약 10^{-3} S/cm를 초과하는 값으로 증가시키는 방법.

청구항 6.

전도성 유기 중합체의 수성 분산액에 다수의 나노입자를 첨가하는 것과 상기 수성 분산액으로부터 층을 기판상에 주조하는 것을 포함하는 방법으로 제조된 층을 하나 이상 갖는 유기 전자 장치.

청구항 7.

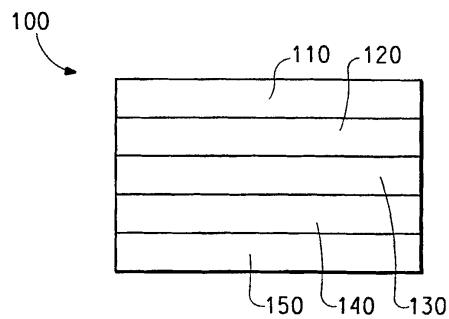
제6항에 있어서, 포토센서, 포토스위치, 포토레지스터, 포토트랜지스터, 포토튜브, IR 검출기, 광전지, 태양전지, 발광 다이오드, 바이오센서, 발광 다이오드 디스플레이 또는 다이오드 레이저인 장치.

청구항 8.

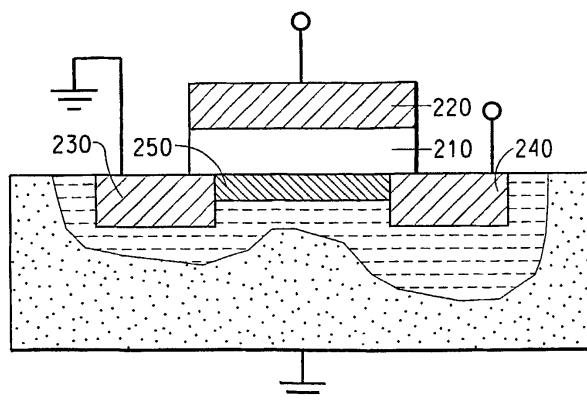
폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산)을 반대이온으로 갖는 폴리아닐린 (PAni/PAAMPSA) 및 폴리(스티렌술폰산)을 반대 이온으로 갖는 폴리(에틸렌디옥시티오펜) (PEDT/PSS)에서 선택된 하나 이상의 전도성 중합체, 및 이와 분산된 다수의 나노입자를 포함하는 전기 전도성 중합체를 포함하고, 상기 유기 나노입자는 폴리아크릴레이트, 탄소 나노튜브 및 퍼플루오로에틸렌 술포네이트, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 것인 고 저항 완충층.

도면

도면1



도면2



| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 导电有机聚合物/纳米粒子复合材料及其使用方法 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020050084574A | 公开(公告)日 | 2005-08-26 |
| 申请号 | KR1020057004948 | 申请日 | 2003-09-24 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 纳幕尔杜邦公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 杜邦德四个孩子在一起，你和公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 杜邦德四个孩子在一起，你和公司 | | |
| [标]发明人 | HSU CHE HSIUNG | | |
| 发明人 | HSU, CHE HSIUNG | | |
| IPC分类号 | H01L51/05 H01L51/30 C08K3/00 H01L51/40 H01B1/12 H01L51/50 H01L51/00 C09K11/06 | | |
| CPC分类号 | C08L79/02 C08K3/04 C08L65/00 H01L51/5088 H01L51/0021 C08K7/06 C09D7/1275 C08K3/08 H01L51/0541 C09D5/028 C08K2201/011 C01P2004/13 C09D7/1291 H01L51/0566 C08K3/0008 H01L51/0037 B82Y30/00 B82Y20/00 H01L51/0035 B82Y10/00 C01P2004/54 C08L33/24 C08K7/24 C09D5/24 C01P2006/40 C09C1/0081 C09D7/1216 H01L51/0048 C09D7/1266 H01L51/0052 H01L2251 /5369 C01P2004/16 C08L25/18 C01P2004/64 C01P2004/62 H01B1/12 Y02E10/549 C08K3/01 C09D7 /61 C09D7/65 C09D7/67 C09D7/68 C09D7/70 C08L2666/06 C08L2666/14 C08L2666/22 | | |
| 代理人(译) | CHANG, SOO KIL KIM, YOUNG | | |
| 优先权 | 60/413114 2002-09-24 US | | |
| 其他公开文献 | KR101021749B1 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明涉及包含导电有机聚合物和多种纳米颗粒的水分散体的组合物。由本发明组合物浇铸的薄膜可用作电致发光器件中的缓冲层，例如有机发光二极管(OLED)和用于薄膜场效应晶体管的电极。含有纳米颗粒的缓冲层具有比不含纳米颗粒的缓冲层低得多的导电率。而且，当包括在电致发光(EL)器件中时，根据本发明的缓冲层有助于EL器件的更高的应力寿命。1指指数方面导电有机聚合物，纳米粒子，有机发光二极管，薄膜场效应晶体管

