



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년12월27일  
 (11) 등록번호 10-1345507  
 (24) 등록일자 2013년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01L 51/00 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-0051514  
 (22) 출원일자 2007년05월28일  
 심사청구일자 2012년05월08일  
 (65) 공개번호 10-2008-0104572  
 (43) 공개일자 2008년12월03일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 W02006124769 A2  
 US20050255237 A1

(73) 특허권자  
 삼성전자주식회사  
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)  
 (72) 발명자  
 문현식  
 서울특별시 강서구 공항대로45길 68-6, 서광아파트 103동 204호 (등촌동)  
 박종진  
 경기도 용인시 기흥구 어정로 62-7, 신일유토빌아파트 107동 1401호 (상하동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 16 항

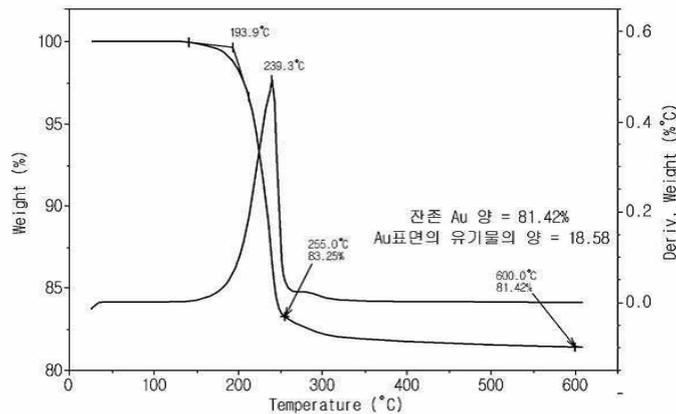
심사관 : 박성용

(54) 발명의 명칭 **관능화된 금속 나노 입자, 이를 포함하는 버퍼층 및 상기버퍼층을 포함하는 전자소자**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 화합물로서 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle), 이를 포함하는 버퍼층 및 상기 버퍼층을 포함하는 전자소자에 관한 것으로, 본 발명의 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층은 전자소자에서 전하나 정공의 주입(carrier injection) 및 각 층간의 전하이동성(transport)을 향상시킬 뿐 아니라 오믹 콘택(Ohmic contact)을 형성하여 전자소자의 효율을 향상시키고, 전극 상에 버퍼층 형성시 전극과 버퍼층 사이의 선택도(selectivity)를 향상시켜 전자소자의 효율을 향상시킬 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**구본원**

경기도 수원시 팔달구 망포동 동수원엘지빌리지  
101동 1108호

**한정석**

경기도 성남시 분당구 양현로 272, 303동 1401호  
(야탑동, 탑마을)

**김도환**

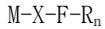
서울특별시 강북구 오현로 207, 주공아파트 407동  
306호 (번동)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle):

[화학식 1]



상기 식에서,

M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이고,

F는 접합 향상(adhesion-enhancing) 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이고,

R은 금속산화물(metal oxide)로 구성된 전극과 공유결합을 형성할 수 있는 반응성기(reactive group)이며,

n은 0 또는 1의 정수이며, 상기 F는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 옥사디아졸(oxadiazole)계 화합물; N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-21H,23H-포피린을 포함하는 포피린 화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄 내에 방향족 삼차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민을 포함하는 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸을 포함하는 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine)을 포함하는 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼차 아민을 포함하는 스티릴 아민 화합물의 유도체; 스피로비플루오렌일(spirobifluorenyl)안트라센; 테트라플루오렌; 티오펜(thiophene); 아닐린(aniline); 피롤(pyrrole); 및 페닐렌비닐렌(phenylene vinylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 치환된 알킬기는 하기 화학식 3 내지 5에 의해서 표시되는 것으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n은 1 내지 5의 정수이다.

[화학식 4]

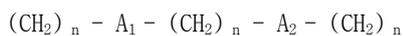


상기 화학식 4에서,

A<sub>1</sub>은 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R은 트리메톡시실란기(-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 트리클로로실란기(-SiCl<sub>3</sub>), 인산기(-PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 및 -P(O)(OH)<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 관능화된 금속 나노 입자는 하기 화학식 2에 의해서 표시되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자:

[화학식 2]

M-X-F

상기 화학식 2에서,

M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이며,

F는 접합 항상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)로서, 상기 F는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 옥사디아졸(oxadiazole)계 화합물; N,N' -디페닐-N,N' -디(3-메틸페닐)-4,4' -디아미노비페닐, N,N' -디페닐-N,N' -디나프틸-4,4' -디아미노비페닐, N,N,N',N' -테트라페닐-21H,23H-포피린을 포함하는 포피린 화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄 내에 방향족 삼차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4' -트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민을 포함하는 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸을 포함하는 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine)을 포함하는 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼차 아민을 포함하는 스티릴 아민 화합물의 유도체; 스피로비플루오렌닐(spirobifluorenyl)안트라센; 테트라플루오렌; 티오펜(thiophene); 아닐린(aniline); 피롤(pyrrole); 및 페닐렌비닐렌(phenylene vinylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 5 항에 있어서, 상기 치환된 알킬기는 하기 화학식 3 내지 5에 의해서 표시되는 것으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n은 1 내지 5의 정수이다.

[화학식 4]

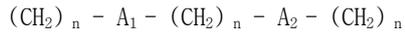


상기 화학식 4에서,

A<sub>1</sub>은 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

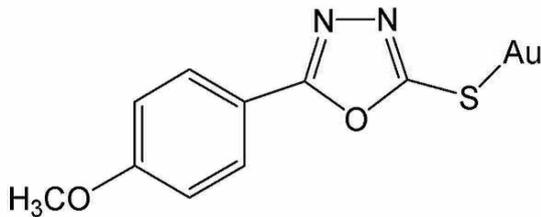
A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

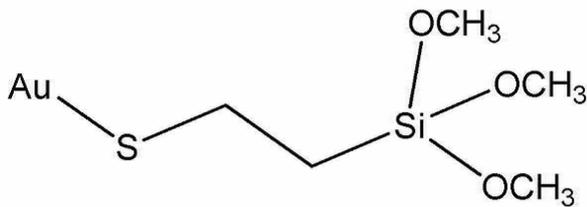
**청구항 8**

제 1 항, 3항 내지 5항, 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 관능화된 금속 나노 입자는 하기 화학식 6 또는 화학식 7에 의해서 표시되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자:

[화학식 6]



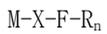
[화학식 7]



**청구항 9**

하기 화학식 1로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)를 포함하는 버퍼층(buffer layer):

[화학식 1]



상기 식에서,

M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이고,

F는 접합 향상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이고,

R은 금속산화물(metal oxide)로 구성된 전극과 공유결합을 형성할 수 있는 반응성기(reactive group)이며,

n은 0 또는 1의 정수이며, 상기 F는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 옥사디아졸(oxadiazole)계 화합물; N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-21H,23H-포피린을 포함하는 포피린 화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄 내에 방향족 삼차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4

'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민을 포함하는 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸을 포함하는 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine)을 포함하는 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼차 아민을 포함하는 스티릴 아민 화합물의 유도체; 스피로비플루오레닐(spirobifluorenyl)안트라센; 테트라플루오렌; 티오펜(thiophene); 아닐린(aniline); 피롤(pyrrole); 및 페닐렌비닐렌(phenylene vinylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제 9 항에 있어서, 상기 치환된 알킬기는 하기 화학식 3 내지 5에 의해서 표시되는 것으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n은 1 내지 5의 정수이다.

[화학식 4]

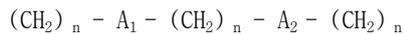


상기 화학식 4에서,

A<sub>1</sub>은 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R은 트리메톡시실란기(-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 트리클로로실란기(-SiCl<sub>3</sub>), 인산기(-PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 및 -P(O)(OH)<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층.

**청구항 13**

제 9 항에 있어서, 상기 버퍼층은 하기 화학식 2에 의해서 표시되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이며,

F는 접합 향상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)로서, 상기 F는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 옥사디아졸(oxadiazole)계 화합물; N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-21H,23H-포피린을 포함하는 포피린 화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄 내에 방향족 삼차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민을 포함하는 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸을 포함하는 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine)을 포함하는 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼차 아민을 포함하는 스티릴 아민 화합물의 유도체; 스피로비플루오렌일(spirobifluorenyl)안트라센; 테트라플루오렌; 티오펜(thiophene); 아닐린(aniline); 피롤(pyrrole); 및 페닐렌비닐렌(phenylene vinylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

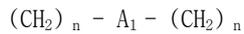
제 13 항에 있어서, 상기 치환된 알킬기는 하기 화학식 3 내지 5에 의해서 표시되는 것으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n은 1 내지 5의 정수이다.

[화학식 4]

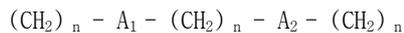


상기 화학식 4에서,

A<sub>1</sub>은 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

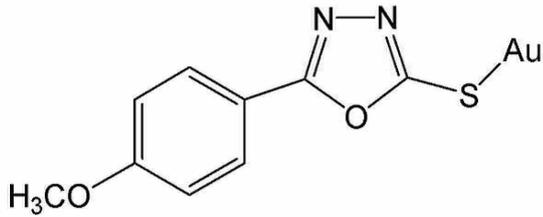
A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

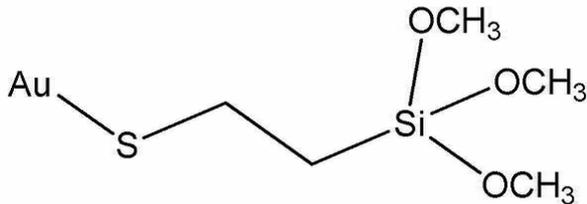
**청구항 16**

제 9 항에 있어서, 상기 버퍼층은 하기 화학식 6 또는 화학식 7에 의해서 표시되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층:

[화학식 6]



[화학식 7]



**청구항 17**

제 9 항, 11항 내지 13항, 15항 내지 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 버퍼층은 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 분무코팅(spray coating), 스펀 캐스팅(spin casting), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 또는 드롭캐스팅(drop casting)을 이용하여 박막으로 형성된 것을 특징으로 하는 버퍼층.

**청구항 18**

제 9 항, 11항 내지 13항, 15항 내지 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 버퍼층의 두께는 분자단일층(monolayer) 또는 0.01 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 버퍼층.

**청구항 19**

제 9 항, 11항 내지 13항, 15항 내지 16 항 중 어느 한 항에 따른 버퍼층을 전극 표면에 포함하는 전자소자.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 상기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 다이오드(OLED), 태양전지 및 유기 광전 변환 소자(Organic photovoltaic)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[0009] 본 발명은 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle), 이를 포함하는 버퍼층 및 상기 버퍼층을 포함하는 전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 신규한 관능화된 금속 나노 입자, 이러한 관능화된 금속 나노 입자로 구성되어 전자나 정공의 주입 및 전하이동성이 향상되고 오믹 컨택(Ohmic contact)이 형성될 뿐만 아니라, 전극 상에 버퍼층 형성시 전극과 버퍼층 사이의 선택도(selectivity)가 향상된 버퍼층 및 상기 버퍼층을 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

[0010] 유기소재 기반 소자기술은 대면적 플렉시블 디스플레이 등의 분야에서 Si 기반 전자소자 분야를 보완할 수 있는 새로운 기술로 떠오르고 있다. 활발한 연구가 수행되고 있는 유기 박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistor:OTFT) 기술은 실리콘계 박막 트랜지스터(TFT)의 집적도와 성능을 요구하지 않는 분야에서 경쟁력이

충분하다 할 수 있다.

- [0011] 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 무정형 Si 박막 트랜지스터(TFT)에 비해 인프라 비용이 1/3 수준에 불과하며, 무기 기판에 비해 조작성 용이하고 연속 공정이 가능하여, 기존의 박막 트랜지스터(TFT)와 비교하여 공정 비용의 절감 효과가 상당할 것으로 기대되고 있다. 유기 박막 트랜지스터(OTFT)가 디스플레이 후면(backplane)에 적용되기 위해서는 고 이동도를 가지는 유기반도체의 설계 및 합성, 소자의 설계 및 공정 기술의 개발을 통한 유기 박막 트랜지스터(OTFT) 특성 향상이 요구된다.
- [0012] 일반적으로, 박막 트랜지스터(TFT)는 기판, 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스/드레인 전극 및 반도체층을 포함하고, 필요에 따라 전자 주입층, 정공 주입층, 전자 수송층 또는 정공 수송층을 포함하는 구조를 가질 수 있다.
- [0013] 박막 트랜지스터(TFT)의 특성은 전자 또는 정공의 주입과 이동에 의해 결정된다. 전극과 반도체층의 접촉 저항이 없어 전자 또는 정공이 채널층에 효과적으로 주입되어 그 전자나 정공이 채널층에서 빠르게 이동하는 것이 이상적이다. 옴릭 컨택(Ohmic contact) 형성이 용이한 실리콘계 박막 트랜지스터(TFT)와 달리, 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 전극과 반도체층의 접촉 저항이 특성 저하의 주요 원인이 된다. 일반적으로 불순물 농도가 낮은 반도체층 또는 전하 수송층에 금속이 접촉되면 접촉면에 전위 장벽이 형성되기 때문에 저항치가 높아진다. 원리적으로 전위 장벽의 높이는 전극과 반도체층 또는 전하 수송층 간의 에너지 레벨의 불일치 및 접합의 상태에 따라 형성된다.
- [0014] 전극 표면과 반도체층 또는 전하 수송층 간의 접촉 저항은 전극 표면과 반도체층 또는 전하 수송층 간의 접촉 저항을 줄이기 위하여 사용되는 종래의 전극 표면의 처리방법으로는 자기조립단분자막(Self-Assembled Monolayer: SAM)의 사용, 버퍼층(buffer layer)의 활용 등이 있다. 그 중 버퍼층(buffer layer)을 이용하는 기술은 전극과 반도체층 또는 전하 수송층 사이에 접촉 저항을 줄여주는 물질을 포함하는 층을 적층하는 기술로서 주로 유기박막 트랜지스터(OTFT)나 유기 다이오드(OELD)에 적용할 수 있다.
- [0015] 이러한 버퍼층 물질로서 트리페닐 아민 유도체(triphenyl amine derivatives)와 같이 진공 공정으로 필름 형성이 가능한 저분자 반도체 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌설파이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate))와 같이 용액 공정이 가능한 산-적층된 전도성 고분자(acid-doped conducting polymers)를 사용해 왔다.
- [0016] 비용 절감을 위해 용액 공정이 가능한 버퍼층 물질이 필요하나, 산-적층된 전도성 고분자(acid-doped conducting polymers)를 버퍼층 물질로 사용하면 산-도판트(acid-dopant)가 채널층(transporting layer)으로 확산(diffusion)되어 소자의 안정성을 저해하는 문제점이 있다.
- [0017] 대부분의 정공 수송 (P type) 유기 반도체의 경우에는 유기 물질의 HOMO(Highest Occupied Orbital) 레벨이 >5.0 eV 이므로 옴릭 컨택을 위해서 일함수(work function)가 ~5.0 eV인 Au를 소스/드레인(Source/Drain) 전극으로 많이 사용하는데, Au는 가격이 비싸고, 패턴 형성이 좋지 않으므로 디스플레이 후면(display backplane)의 소스/드레인 전극으로 사용하기 좋지 않다는 문제점이 있다. 대안으로 ITO를 소스/드레인 전극으로 사용하려는 연구가 진행되고 있는데, ITO는 일함수가 ~4.8 eV이므로 전극과 반도체층간의 에너지 레벨의 불일치 정도가 Au를 소스/드레인 전극으로 사용했을 때 크다는 문제가 있다. 따라서, 본 발명은 Au 나노입자 박막이나 자기조립 단분자막을 ITO 표면에 형성시켜 Au와 유사한 표면을 형성함으로써 ITO 전극에서 반도체층으로의 정공의 주입을 향상시킴을 목적으로 한다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- [0018] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 극복하기 위한 것으로, 본 발명은 신규한 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규한 관능화된 금속 나노 입자를 포함하여 전자나 정공의 주입 및 이동성을 개선시킬 수 있고, 전극 상에 버퍼층 형성시 전극과 버퍼층 사이의 선택도(selectivity)를 향상시키며 옴릭 컨택(Ohmic contact)을 형성할 수 있는 버퍼층(buffer layer)을 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 버퍼층을 포함하는 전자소자를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

[0021] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)에 관한 것이다.

**화학식 1**

[0022]  $M-X-F-R_n$

[0023] 상기 식에서,

[0024] M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

[0025] X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이고,

[0026] F는 접합 향상(adhesion-enhancing) 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이고,

[0027] R은 금속산화물(metal oxide)로 구성된 전극과 공유결합을 형성할 수 있는 반응성기(reactive group)이며,

[0028] n은 0 또는 1의 정수이다.

[0029] 본 발명에서 상기 화학식 1의 관능화된 금속 나노 입자는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 가질 수 있다.

**화학식 2**

[0030]  $M-X-F$

[0031] 상기 식에서,

[0032] M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

[0033] X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이며,

[0034] F는 접합 향상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이다.

[0035] 본 발명의 다른 양상은 상기 화학식 1로 표시되는 신규한 관능화된 금속 나노 입자를 포함하여 전자나 정공의 주입 및 이동성을 개선시키고 오믹 컨택(Ohmic contact)을 형성할 수 있는 버퍼층에 관한 것이다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 화학식 2로 표시되는 신규한 관능화된 금속 나노 입자를 포함하여 전극 상에 버퍼층 형성 시 전극과 버퍼층 사이의 선택도(selectivity)를 향상시킬 수 있는 버퍼층(buffer layer)에 관한 것이다.

[0037] 본 발명의 또 다른 양상은 상기 버퍼층을 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

[0038] 이하에서 첨부도면을 참고하여 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0039] 본 발명의 하나의 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)를 특징으로 한다.

[0040] [화학식 1]

[0041]  $M-X-F-R_n$

[0042] 상기 식에서,

[0043] M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

[0044] X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이고,

- [0045] F는 접합 항상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이고,
- [0046] R은 금속산화물(metal oxide)로 구성된 전극과 공유결합을 형성할 수 있는 반응성기(reactive group)이며,
- [0047] n은 0 또는 1의 정수이다.

[0048] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 1의 관능화된 금속 나노 입자는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 가질 수 있다.

[0049] [화학식 2]

[0050] M-X-F

[0051] 상기 식에서,

[0052] M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,

[0053] X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이며,

[0054] F는 접합 항상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이다.

[0055] 이때, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, F는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 옥사디아졸(oxadiazole)계 화합물; N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-21H,23H-포피린을 포함하는 포피린 화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄 내에 방향족 삼차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민을 포함하는 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸을 포함하는 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine)을 포함하는 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼차 아민을 포함하는 스티릴 아민 화합물의 유도체; 스피로비플루오레닐(spirobifluorenyl)안트라센; 테트라플루오렌; 티오펜(thiophene), 아닐린(aniline); 피롤(pyrrole); 및 페닐렌비닐렌(phenylene vinylene)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 또한, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, 상기 치환된 알킬기는 하기 화학식 3 내지 5에 의해서 표시되는 것으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

**화학식 3**

[0057]  $(CH_2CH_2O)_n$

[0058] 상기 식에서, n은 1 내지 5의 정수이다.

**화학식 4**

[0059]  $(CH_2)_n - A_1 - (CH_2)_n$

[0060] 상기 식에서,

[0061] A<sub>1</sub>은 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

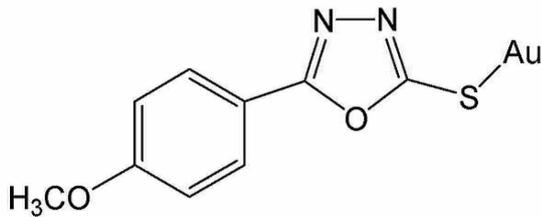
[0062] n은 1 내지 10의 정수이다.

**화학식 5**

[0063]  $(CH_2)_n - A_1 - (CH_2)_n - A_2 - (CH_2)_n$

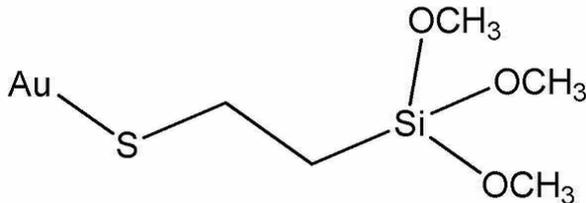
- [0064] 상기 식에서,
- [0065]  $A_1$  및  $A_2$ 는 각각 독립적으로 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0066]  $n$ 은 1 내지 10의 정수이다.
- [0067] 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 또한, 상기 화학식 1에서, R은 트리메톡시실란기(-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 트리클로로실란기(-SiCl<sub>3</sub>), 인산기(-PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 및 -P(O)(OH)<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 또한, 본 발명의 다른 구현에는 하기 화학식 6 또는 화학식 7에 의해서 표시되는 것을 특징으로 하는 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)를 특징으로 한다.

**화학식 6**



[0070]

**화학식 7**



[0071]

- [0072] 본 발명의 다른 구현에는 상기 관능화된 금속 나노입자(functionalized metal nano particle)를 포함하는 버퍼층(buffer layer)에 관한 것이다.
- [0073] 구체적으로, 본 발명은 본 발명의 구현예에 의한 하기 화학식 1로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층을 특징으로 한다.

[0074] [화학식 1]

[0075]  $M-X-F-R_n$

- [0076] 상기 식에서,
- [0077] M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,
- [0078] X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이고,
- [0079] F는 접합 향상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이고,
- [0080] R은 금속산화물(metal oxide)로 구성된 전극과 공유결합을 형성할 수 있는 반응성기(reactive group)이며,
- [0081]  $n$ 은 0 또는 1의 정수이다.

[0082] 상기 화학식 1로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층을 전자 소자의 전극 표면에 적용하는 경우, 전극과 반도체층 또는 전하 수송층 사이의 전자나 정공의 주입 및 전하 이동성을 개선시킬 뿐 아니라 오믹

컨택(Ohmic contact)을 형성하여 전자 소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0083] 또한, 본 발명은 본 발명의 구현예에 의한 하기 화학식 2로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층을 특징으로 한다.
- [0084] [화학식 2]
- [0085] M-X-F
- [0086] 상기 식에서,
- [0087] M은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원자이고,
- [0088] X는 황(S) 또는 시아노기(CN)이며,
- [0089] F는 접합 향상 관능화기, 정공 주입 관능화기, 정공 수송 관능화기, 전자 주입 관능화기 또는 전자 수송 관능화기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능화기(functionalized group)이다.
  
- [0090] 상기 화학식 2로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층을 전자 소자의 전극 표면에 적용하는 경우, 전극 상에 버퍼층 형성시 전극과 버퍼층 사이의 선택도(selectivity)를 향상시켜 버퍼층에 의한 전극 간의 전자나 정공의 이동을 차단하는 문제를 해결하여 전자 소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0091] 이때, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, F는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 옥사디아졸(oxadiazole)계 화합물; N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-21H,23H-포피린을 포함하는 포피린 화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄 내에 방향족 삼차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민을 포함하는 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸을 포함하는 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine)을 포함하는 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼차 아민을 포함하는 스티릴 아민 화합물의 유도체; 스피로비플루오렌닐(spirobifluorenyl)안트라센; 테트라플루오렌; 티오펜(thiophene), 아닐린(aniline); 피롤(pyrrole); 및 페닐렌비닐렌(phenylene vinylene)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0092] 또한, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, 상기 치환된 알킬기는 하기 화학식 3 내지 5에 의해서 표시되는 것으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0093] [화학식 3]
- [0094]  $(CH_2CH_2O)_n$
- [0095] 상기 식에서, n은 1 내지 5의 정수이다.
  
- [0096] [화학식 4]
- [0097]  $(CH_2)_n - A_1 - (CH_2)_n$
- [0098] 상기 식에서,
- [0099] A<sub>1</sub>은 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0100] n은 1 내지 10의 정수이다.
  
- [0101] [화학식 5]
- [0102]  $(CH_2)_n - A_1 - (CH_2)_n - A_2 - (CH_2)_n$
- [0103] 상기 식에서,

[0104] A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 O, S, 카르보닐기, 에스테르기, 카르보닐 아민기 및 에스테르 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

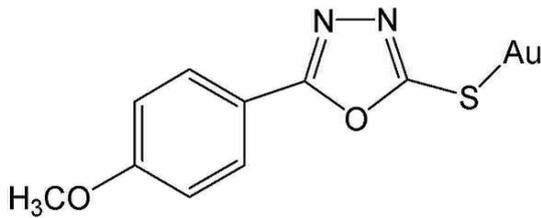
[0105] n은 1 내지 10의 정수이다.

[0106] 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0107] 또한, 상기 화학식 1에서, R은 트리메톡시실란기(-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 트리클로로실란기(-SiCl<sub>3</sub>), 인산기(-PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 및 -P(O)(OH)<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

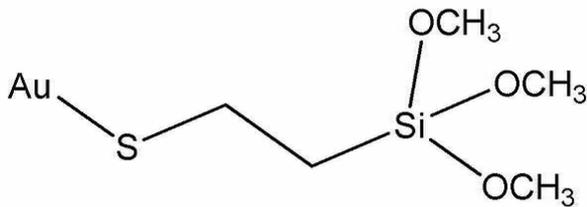
[0108] 또한, 본 발명은 본 발명의 구현예에 의한 하기 화학식 6 또는 화학식 7로 표시되는 관능화된 금속 나노 입자를 포함하는 버퍼층을 특징으로 한다.

[0109] [화학식 6]



[0110]

[0111] [화학식 7]



[0112]

[0113] 이러한 본 발명의 구현예에 의한 버퍼층은, 종래 당업계에서 공지되어 있는 통상의 방법에 따라 박막 형태로 형성될 수 있다.

[0114] 즉, 구체적으로 예를 들면, 상기 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)를 유기 용매에 녹여 통상의 코팅 방법에 의해 박막으로 형성할 수 있다.

[0115] 이때, 상기 유기 용매로는 당업자가 구체적인 버퍼 물질의 구조 및 종류에 따라 용해도가 높은 용매를 적절히 선택하여 결정할 수 있으며, 예를 들면 메틸알콜, 에틸알콜, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, t-부틸알콜, 이소부틸알콜, 디아세톤알콜을 포함하는 알콜류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤을 포함하는 케톤류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 헥실렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올을 포함하는 글리콜류; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르를 포함하는 글리콜 에테르류; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)를 포함하는 글리콜 에테르 아세테이트류; 에틸아세테이트, 부톡시에톡시 에틸 아세테이트(butoxyethoxy ethyl acetate) 부틸 카르비톨 아세테이트(BCA), 디하이드로 터피네올 아세테이트(dihydroterpineol acetate; DHTA)를 포함하는 아세테이트류; 터피네올류; 트리메틸 펜탄디올 모노이소부티레이트(Trimethyl pentanediol monoisobutyrate; TEXANOL); 디클로로에텐(DCE); 클로로벤젠; 자일렌(xylene); 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

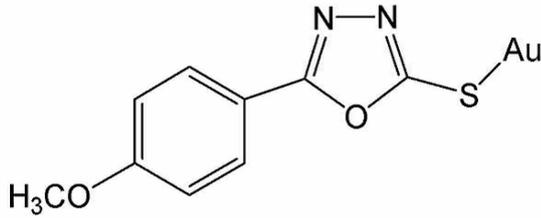
[0116] 상기 버퍼층의 형성방법으로는 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 분무코팅(spray coating), 스핀 캐스팅(spin casting), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 또는 드롭캐스팅(drop casting) 등을 이용할 수 있으나, 역시 이

에 한정되는 것은 아니다.

- [0117] 상기 버퍼 물질의 첨가량은 당업자가 용도 및 경우에 따라 적절히 선택하여 결정할 수 있으며, 바람직하게는 용매 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부의 함량으로 첨가할 수 있다. 박막 형성 실험시 버퍼 물질의 농도가 10 wt%를 초과하면 농도가 너무 진하여 균일한 박막을 형성하는 것이 어렵다.
- [0118] 이러한 과정을 통해 형성되는 버퍼층은 분자단일층(monolayer) 또는 0.01 nm 내지 100 nm 범위의 두께를 가질 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 당업자가 용도 및 경우에 따라 적절히 조절할 수 있다.
- [0119] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 버퍼층을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.
- [0120] 구체적으로, 본 발명의 다른 구현에는 상기 버퍼층을 전극 표면에 포함하는 전자 소자를 제공한다.
- [0121] 상기 본 발명의 하나의 구현예에 따른 버퍼층을 전극 표면에 적층하게 되면, 전극과 반도체층 또는 전하 수송층 계면 간의 접촉 저항치를 줄일 수 있어 오믹 컨택(Ohmic contact)을 형성할 뿐 아니라 캐리어인 전자나 정공의 주입 및 각 층간의 전하이동이 촉진되는 효과를 가져올 수 있으며, 그 결과 이를 포함하는 전자 소자는 우수한 전기적 특성을 나타낸다.
- [0122] 본 발명의 구현예에서, 전자 소자란 고체 내 전자의 전도를 이용한 전자부품을 일컫는 말로서, 본 발명의 구현예에서 사용가능한 전자 소자의 예로는 유기 박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistor:OTFT), 유기 발광 다이오드(Organic light emitting diodes:OLED), 태양전지(solar cell) 및 유기 광전 변환 소자(Organic photovoltaic) 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 구체적으로, 본 발명의 하나의 구현예에 따른 버퍼층을 유기박막 트랜지스터에 적용하는 경우, 상기 유기박막 트랜지스터는 기판, 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스/드레인 전극, 버퍼층(buffer layer) 및 유기 반도체층을 포함하며, 이때 상기 버퍼층이 게이트 전극 또는 소스/드레인 전극 상에 형성된 구조를 가질 수 있다.
- [0124] 상기 유기박막 트랜지스터는 통상의 바텀 컨택, 탑 컨택 또는 탑 게이트 등의 구조를 가질 수 있고, 나아가 목적을 저해하지 않는 범위 내에서 변형된 구조를 가질 수 있다.
- [0125] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 전자소자에서, 버퍼층을 제외한 나머지 구성 소자는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상 사용되는 재료 및 형성방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0126] 예를 들어, 유기박막 트랜지스터의 경우, 상기 기판으로는 유리, 실리콘, 플라스틱 등을 사용할 수 있으며, 상기 게이트 전극 또는 소스/드레인 전극으로는 통상 사용되는 금속이나 전도성 고분자 또는 금속 산화물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 인듐틴산화물(Indium-tin oxide:ITO), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), PEDOT(polyethylenedioxythiophene)/PSS(polystyrenesulfonate) 혼합물, IZO(Indium-zinc oxide) 등을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0127] 또한 상기 게이트 절연막으로는 통상의 폴리올레핀, 폴리비닐, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리비닐페놀 및 이들의 유도체와 같은 유기물, SiN<sub>x</sub>(0<x<4), SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 무기물 등을 사용할 수 있으며, 상기 유기 반도체층으로는 펜타센, 테트라센, 구리 프탈로시아닌, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌 및 이들의 유도체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0128] 한편, 본 발명의 하나의 구현예에 따른 버퍼층을 유기 발광 다이오드에 적용하는 경우에는, 상기 유기 발광 다이오드는 기판상의 양극, 버퍼층, 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 음극을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 역시 상기 버퍼층을 제외한 나머지 구성소자는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상 사용되는 재료 및 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0129] 이하에서, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하나, 이들 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0130] **제조예 1: 관능화된 금속 나노입자(functionalized metal nano particle)의 합성(상기 화학식 1, n이 0인 경우)**
- [0131] 하이드로젠 테트라클로로우레이트(hydrogen tetrachlorourate) 0.5g(1.47 mmol)을 150ml 증류수에 녹인 다음,

여기에 톨루엔 400ml에 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide) 1.6g(2.94 mmol)을 녹인 용해물을 부가하여 마그네틱바로 균일하게 1시간 동안 혼합(mixing)하였다. 여기에 50ml DMF에 5-(4-메톡시페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-티올(5-(4-Methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol) 0.31g(1.47mmol)을 용해시킨 용액을 적가깔대기(dropping funnel)로 균일하게 적하시킨 후 이를 1시간 동안 혼합하였다. 여기에  $\text{NABH}_4$  0.55을 증류수 120 ml에 용해시킨 용액을 적하하여 나노금입자 표면에 5-(4-메톡시페닐)-1,3,4-옥사디아졸(5-(4-Methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole)이 치환된 합성물질(하기 화학식 6으로 표시)인 관능화된 금속나노입자를 제조하였다.

[0132] [화학식 6]

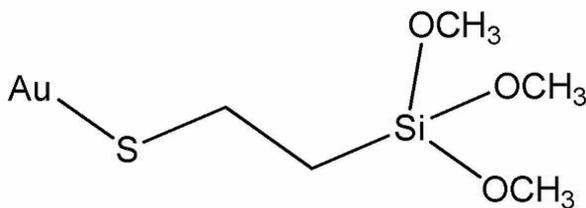


[0133]

[0134] **제조예 2: 관능화된 금속 나노입자(functionalized metal nano particle)의 합성(상기 화학식 1, n이 1인 경우)**

[0135] 하이드로젠 테트라클로로우레이트(hydrogen tetrachlorourate) 0.5g(1.47 mmol)을 150ml 증류수에 녹인 다음, 여기에 톨루엔 400ml에 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide) 1.6g(2.94mmol)을 녹인 용해물을 부가하여 마그네틱바로 균일하게 1시간 동안 혼합하였다. 여기에 50ml DMF에 (3-머캅토프로필)트리메톡시실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane) 0.28g(1.47mmol)을 용해시킨 용액을 적가깔대기(dropping funnel)로 균일하게 적하시킨 후 이를 1시간 동안 혼합하였다. 여기에  $\text{NaBH}_4$  0.55을 증류수 120ml에 용해시킨 용액을 적하하여 나노금입자 표면에 트리메톡시실란기(trimethoxysilane group)가 있는 물질(하기 화학식 7로 표시)인 관능화된 금속나노입자를 제조하였다.

[0136] [화학식 7]



[0137]

[0138] 상기 제조예 2에서 합성된 관능화된 금속나노입자의 TGA(Thermal Gravimetric Analysis) 결과를 도 1에 도시하였다. 도 1의 TGA 분석 결과를 살펴보면, 600°C에서 잔존 Au의 무게는 상기 제조예 2에서 합성된 관능화된 금속나노입자의 원래 무게 대비 81.42%이므로 표면에 관능화기(functionalized group)의 무게는 상기 제조예 2에서 합성된 관능화된 금속나노입자의 원래 무게의 18.58%인 것을 확인할 수 있다. 이는 순수한 Au의 경우에 TGA의 분석 결과에 있어서 600°C까지 무게 변화가 없는 것과 비교하여, Au의 표면에 있는 관능화기가 전하 주입(injection) 및 이동성(transport)의 향상에 기여하였음을 확인할 수 있다.

[0139] **실시예 1: 관능화된 금속 나노 입자로 구성된 버퍼층을 포함하는 다이오드-유사 장치의 제조**

[0140] 도 2와 같이, 제 1 전극(1)으로서 패터닝된 ITO 유리 기판에 상기 제조예 1에 의해 합성된 관능화된 금속 나노입자(0.1 mg)를 자일렌(Xylene)(10mg)에 녹여 스핀 코팅 방법으로 1000rpm에서 5nm 두께로 버퍼층(2)을 형성

했다. 그런 뒤, 펜타센을  $10^{-6}$  Torr 진공에서 열증착하여 70nm 두께의 유기 반도체층(3)을 형성하고 제 2 전극(4)으로서 Au를 70nm 두께로 열증착하여 다이오드-유사 장치(diode-like device)를 제조하였다.

[0141] **비교예 1**

[0142] 버퍼층을 형성하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 다이오드-유사 장치(diode-like device)를 제조하였다.

[0143] **실�험예**

[0144] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 다이오드-유사 장치에 대해 각각 전류-전압 특성을 측정하여 도 3에 나타내었다. 향후 넓은 면적의 디스플레이(large area display)용 후면(bankplane)에서 사용될 가능성이 있는 ITO에서 채널층으로의 정공 주입 효과를 확인하기 위해서 ITO에 (+)전극, Au에 (-) 전극을 연결하고 전압을 증가시키면서 전류의 변화를 확인하였다.

[0145] 도 3을 참조하면, 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)를 포함하는 버퍼층을 형성하고 있는 실시예 1의 경우에는 비교예 1의 버퍼층을 형성하지 않은 경우와 비교하여 오믹 컨택(Ohmic contact)이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이로부터 상기 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)를 포함하는 버퍼층을 통하여 ITO와 펜타센의 접합(adhesion)이 향상되고, 버퍼층과 펜타센의 에너지 레벨을 일치시킴으로써 전하 주입(injection) 및 이동(transport)이 향상되고 오믹 컨택(Ohmic contact)이 형성되었음을 알 수 있다.

[0146] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 바람직한 실시예를 참고로 본 발명에 대해 상세히 설명하였으나, 이들은 단지 예시적인 것이 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.

**발명의 효과**

[0147] 본 발명의 구현예들에 의한 신규한 관능화된 금속 나노 입자(functionalized metal nano particle)는 전하 또는 정공의 주입(carrier injection) 및 각 층간의 전하이동성(transport)이 향상되고 전극 상에 버퍼층 형성시 전극과 버퍼층 사이의 선택도(selectivity)가 향상된 버퍼층을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 구현예들에 의한 상기 버퍼층을 포함하는 전자소자는 전하 또는 정공의 주입 및 각 층간의 전하의 이동을 촉진시킬 뿐 아니라 오믹 컨택(Ohmic contact)을 형성하여 전자소자의 효율을 향상시킬 수 있으며 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0001] 도 1은 본 발명의 제조예 2에서 합성한 관능화된 금속 나노 입자의 TGA(Thermal Gravimetric Analysis) 그래프이고,

[0002] 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다이오드-유사 장치의 단면 개략도이며,

[0003] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 다이오드-유사 장치의 전류-전압 특성 곡선이다.

[0004] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[0005] 1: 제 1 전극

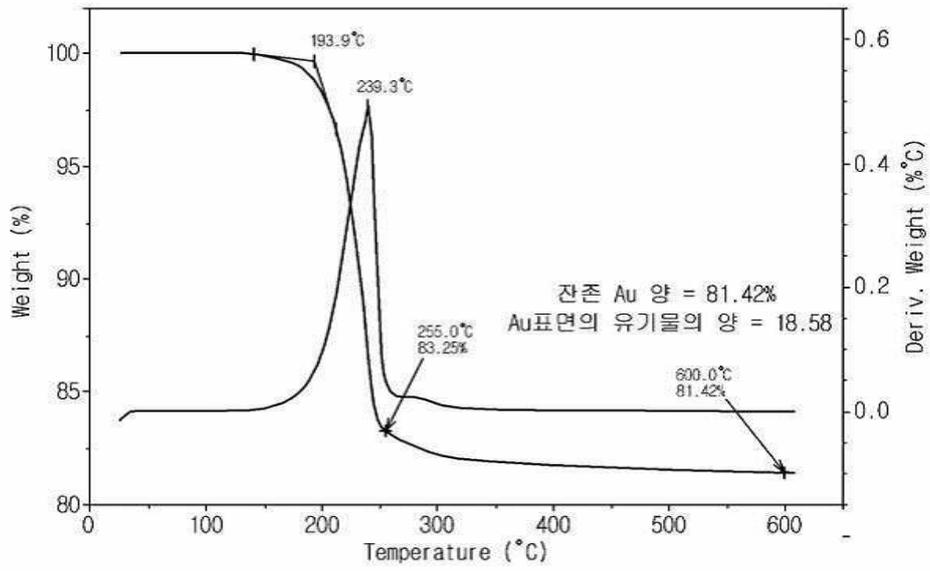
[0006] 2: 버퍼층(buffer layer)

[0007] 3: 유기 반도체층

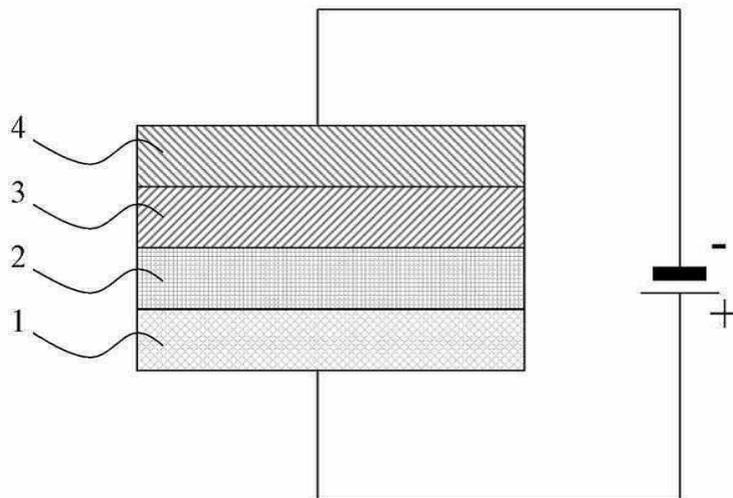
[0008] 4: 제 2 전극

도면

도면1



도면2



도면3

