



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월06일
(11) 등록번호 10-1239437
(24) 등록일자 2013년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-0061290
(22) 출원일자 2004년08월04일
심사청구일자 2009년07월28일
(65) 공개번호 10-2005-0016124
(43) 공개일자 2005년02월21일
(30) 우선권주장
10335727.0 2003년08월05일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US20020036291 A1
US20030057403 A1

(73) 특허권자
하.체. 스타르크 게엠베하
독일 데-38642 고스라르 임 슐레에케 78-91
(72) 발명자
엘쉬너, 안드레아스
독일 45479 뮐하임 레더스트라쎄 6
머커, 우도
독일 50679 쾰른 오이메니우스트라쎄 1
사우터, 아르민
중국 200021 상하이 오션 타워 26층-29층
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 22 항

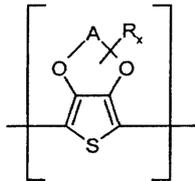
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 전기-광학적 구조용 투명 전극

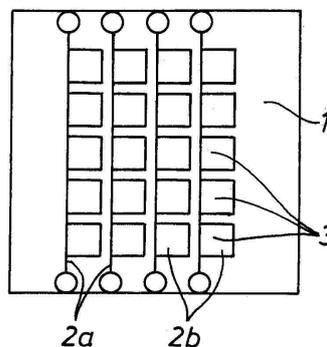
(57) 요약

본 발명은 적어도 1종의 중합체 음이온 및 적어도 1종의 임의로 치환된 폴리아닐린 및/또는 적어도 1종의 하기 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 적용된 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 층을 포함하는 투명 전극, 그의 제조 및 그의 전기-광학적 구조에의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



대표도 - 도1



특허청구의 범위

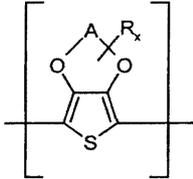
청구항 1

적어도 1종의 전도성 중합체로 하기 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜을 함유하는 첫번째 층을 함유하고,

거기에 적어도 1종의 중합체 음이온; 및 임의로 치환된 폴리아닐린 및 하기 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜으로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 두번째 층이 적용된 것이며,

상기 첫번째 층은 제자리(in situ) 층인 것을 특징으로 하는 투명 전극.

<화학식 1>



(상기 식 중,

A는 임의로 치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬렌 기를 나타내고,

R은 직쇄 또는 분지쇄의, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 기, 임의로 치환된 C₅ 내지 C₁₂ 시클로알킬 기, 임의로 치환된 C₆ 내지 C₁₄ 아릴 기, 임의로 치환된 C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬 기, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₄ 히드록시알킬 기, 또는 히드록실 기를 나타내며,

x는 0 내지 8의 정수를 나타내고,

다수의 R 기가 A에 결합되어 있는 경우, 이들은 동일 또는 상이할 수 있다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 첫번째 층이 전구체의 중합에 의해 제자리에서 기질에 직접 적용된 것임을 특징으로 하는 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 첫번째 층으로 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 층과 두번째 층으로 폴리스티렌 술폰산 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 함유하는 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 첫번째 층의 전도성 중합체의 경우 및 상기 두번째 층의 폴리티오펜의 경우 화학식(1)에서 서로 독립적으로 A가 임의로 치환된 C₂-C₃ 알킬렌 기를 나타내고 x는 0 또는 1을 나타내는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 첫번째 층의 전도성 중합체의 경우 및 상기 두번째 층의 폴리티오펜의 경우 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 서로 독립적으로 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 음이온이 중합체 카르복실 또는 술폰산의 음이온인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 음이온이 폴리스티렌 술폰산의 음이온인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 두 층이 모두 $\leq 1,000 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 의 표면 저항을 갖는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 9

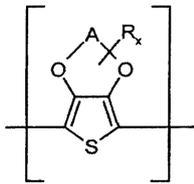
제 1 항에 있어서, ASTM E 308과 함께 ASTM D1003-00에 기재된 방법에 따르는 $Y \geq 25$ 의 투과율을 나타내는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 10

적어도 1종의 전도성 중합체로 하기 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜을 함유하는 첫번째 층을 제조함에 있어서, 상기 전도성 중합체의 제조를 위한 전구체를, 임의로는 용액의 형태로 기질에 적용하고, 1종 이상의 산화제의 존재 하에 화학적 산화에 의해서 또는 전기화학적으로 이를 중합시켜 전도성 중합체를 형성함으로써, 첫번째 층을 제조하고,

적어도 1종의 중합체 음이온; 및 임의로 치환된 폴리아닐린 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물; 및 임의로 용매를 함유하는 분산액을 적용하고, 그 후 임의로 용매를 제거하거나 상기 분산액을 가교시켜, 상기 분산액을 고체화함으로써 적어도 1종의 중합체 음이온; 및 임의로 치환된 폴리아닐린 및 하기 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 두번째 층을, 상기 전도성 층에, 임의로는 세척 및 건조 후 적용하는 것을 특징으로 하는, 제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 따르는 투명 전극의 제조 방법.

<화학식 1>



(상기 식 중, A, R 및 x는 제 1 항에 정의된 것과 같은 의미이다.)

청구항 11

제 10 항에 있어서, 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 상기 층을 적용하기 전에 상기 기질을 접착제로 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

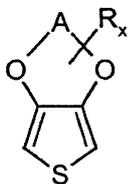
청구항 12

삭제

청구항 13

제 10 항에 있어서, 하기 화학식(2)의 티오펜이 전도성 중합체의 제조를 위한 전구체로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 2>



(상기 식 중,

A는 임의로 치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬렌 기를 나타내고,

R은 직쇄 또는 분지쇄의, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 기, 임의로 치환된 C₅ 내지 C₁₂ 시클로알킬 기, 임의로 치환된 C₆ 내지 C₁₄ 아릴 기, 임의로 치환된 C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬 기, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₄ 히드록시알킬 기, 또는 히드록실 기를 나타내며,

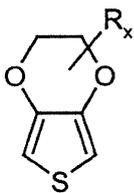
x는 0 내지 8의 정수를 나타내고,

다수의 R 기가 A에 결합되어 있는 경우, 이들은 동일 또는 상이할 수 있다.)

청구항 14

제 10 항에 있어서, 하기 화학식 (2a)의 티오펜이 전도성 중합체의 제조를 위한 전구체로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 2a>



(상기 식 중, R은 직쇄 또는 분지쇄의, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 기, 임의로 치환된 C₅ 내지 C₁₂ 시클로알킬 기, 임의로 치환된 C₆ 내지 C₁₄ 아릴 기, 임의로 치환된 C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬 기, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₄ 히드록시알킬 기, 또는 히드록실 기를 나타내고, x는 0 또는 1이다.)

청구항 15

제 10 항에 있어서, 적어도 1 종의 중합체 음이온; 및 임의로 치환된 폴리아닐린 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 분산액이 용매, 물 또는 그의 혼합물을 용매로서 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 10 항에 있어서, 전도성 중합체의 제조를 위한 전구체가 1종 이상의 산화제의 존재 하에 화학적 산화에 의해 전도성 중합체로 중합되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 따르는 투명 전극을 포함하는 전기-광학적 구조물.

청구항 18

제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 따르는 투명 전극을 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 19

제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 따르는 전극을 투명 전극으로서 포함하는 것을 특징으로 하는, 적어도 하나의 전극은 투명 전극인 2 개의 전극, 및 상기 전극들 사이에 전기-광학적 활성 층을 적어도 포함하는 전장발광 장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 양극 측 상에 고도로 전도성인 금속 공급 도선(leads)을 함유하는 것을 특징으로 하는 전장 발광 장치.

청구항 21

제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 따르는 투명 전극을 포함하는 유기 태양 전지.

청구항 22

제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 따르는 투명 전극을 포함하는 액정 디스플레이(LCD).

청구항 23

제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 따르는 투명 전극을 포함하는 광학 센서.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0003] 본 발명은 전도성 중합체를 포함하는 투명 전극, 그의 제조 및 그의 전기-광학적 구조에의 용도에 관한 것이다.
- [0004] 유기 발광 다이오드(OLED)를 기초로 하는 디스플레이들은 그들의 특별한 성질 때문에 액정(LCD)의 수립된 기술에 대한 대체물이다. 이 새로운 기술은 예를 들면 휴대용 전화기, 무선호출기 및 완구 등과 같이 지상통신선 네트워크로부터 분리된 휴대용 장비를 수반하는 응용에 특히 유리하다.
- [0005] OLED의 장점은 극도로 편평한 구조, 그 자체가 빛을 생성하는 성질, 즉 액정 디스플레이(LCD)의 경우에서와 같이 추가 광원이 없이 작동되는 성질, 높은 발광 효율 및 관찰각의 자유를 포함한다.
- [0006] 그러나, 디스플레이 뿐만 아니라, OLED는 예를 들면 넓은-면적 방출체에서와 같이 발광 목적을 위해서도 사용될 수 있다. 그들의 극히 편평한 구조 때문에, 그들은 과거에는 불가능하였던 매우 얇은 발광 부재를 구성하는 데 사용될 수 있다. 한편 OLED의 발광 효율은 백열 전구와 같은 열적 방출체의 것을 능가하며, 발광 스펙트럼은 원리적으로 방출체 재료의 적절한 선택에 의해 원하는 대로 변화될 수 있다.
- [0007] OLED 디스플레이나 OLED 발광 부재는 어느 것도 편평한 강성의 구조에 국한되지 않는다. 유기 작용성 층의 굴곡성으로 인하여, 굴곡성이거나 임의의 방향으로 구부러진 장치도 제조될 수 있다.
- [0008] 유기 발광 다이오드의 하나의 장점은 그들의 단순한 구조에 있다. 상기 구조는 일반적으로 다음과 같이 만들어진다: 투명 전극을 예를 들면 유리 또는 플라스틱 필름과 같은 투명 담체에 적용한다. 그 후, 적어도 1층의 유기 층(방출체 층) 또는 유기 층의 더미를 연속적으로 적용한다. 마지막으로 금속 전극을 적용한다.
- [0009] 유기 태양 전지(OCS)는 반대로 빛이 여기에서 전기적 에너지로 변환되는 것을 제외하고는 기본적으로 같은 구조를 갖는다(Halls 등, *Nature*1995, 376, 498).
- [0010] 이들 새로운 전기-광학적 구조의 경제적 성공은 기술적 요건의 만족 뿐만 아니라 실질적으로 제조 단가에도 의존할 것이다. 따라서 제조 단가를 경감시키는 단순화된 공정 단계가 매우 중요하다.
- [0011] 인듐-주석 산화물(ITO) 또는 안티몬-주석 산화물(ATO)과 같은 TCO(투명 전도성 산화물)의 층 또는 금속의 얇은 층이 과거에 OLED 또는 OSC에서 투명 전극으로 통상적으로 사용되었다. 상기 무기 층의 침착은 스퍼터링, 반응성 스퍼터링 또는 진공 하에서 유기 재료의 열적 증발에 의한 것이었고, 따라서 복잡하고 비용이 많이 소요되었다.
- [0012] ITO 층은 OLED 또는 OCS의 제조에 있어서 중요한 비용 요소이다. ITO 층은 그들의 높은 전기 전도성 및 동시에 높은 투명성 때문에 사용된다. 그러나, ITO는 다음의 심각한 단점을 갖는다:
- [0013] a) ITO는 복잡한 고비용의 진공 공정(반응성 스퍼터링)에 의해서만 침착될 수 있다.
- [0014] b) 상기 침착 공정 도중 높은 전도성을 획득하기 위해 $T > 400^{\circ}\text{C}$ 의 온도가 요구된다. 특히, 굴곡성 디스플레이를 위해 중요한 중합체 기질은 상기 온도를 견딜 수 없다.
- [0015] c) ITO는 부서지기 쉽고, 형태화 도중 균열을 일으킨다.
- [0016] d) 금속 인듐은 한정된 양으로 생산되는 원료이고, 소비가 증가함에 따라 부족이 예상된다.

- [0017] e) 중금속 인듐을 함유하는 전기-광학적 구조의 환경적으로 허용되는 폐기의 문제가 아직 해결되지 않았다.
- [0018] 상기 단점들에도 불구하고, ITO 층은 그들의 전기 전도성 대 광학적 흡수의 유망한 비율 때문에, 특히 적절한 대체물이 없기 때문에 아직도 사용된다. 전류-구동되는 구조의 투명 전극에 걸쳐 낮은 전압 강하를 유지하기 위해 높은 전기 전도성이 요구된다.
- [0019] 과거에 전극 재료를 위해 ITO에 대한 대체물이 논의된 바 있으나, 전술한 단점을 갖지 않고 동시에 전기-광학적 구조에서 비교적 양호한 성질을 나타내는 대체물은 이제까지 발견된 적이 없다.
- [0020] 즉, 전극 재료로서의 ITO에 대한 대체물로서 예를 들면 전문가들에 의해 PEDT/PSS 또는 PEDT:PSS라고도 약칭되는 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌 술폰산의 착물이 제안된 바 있다(EP-A 686 662, Ingnas 등, Adv. Mater. 2002, 14, 662-665; Lee 등, Thin Solid Films 2,000, 363, 225-228; Kim 등, Appl. Phys. Lett. 2002, Vol. 80, No. 20, 3844-3846). PEDT:PSS 층의 표면 저항은 PEDT 대 PSS의 혼합비 및 첨가제의 첨가에 의존한다. 단순한 PEDT/PSS 층의 전극은 그들의 과도하게 낮은 전도성 때문에 ITO 전극에 대한 대체물로서 부적합하다. 전도성은 N-메틸피롤리돈, 소르비톨 또는 글리세롤과 같은 첨가제의 첨가에 의해 증가될 수 있지만, 이들 층도 보다 거친 입자 및 OLED 및 OSC에서의 관련된 단락(short-circuit)의 보다 높은 경향으로 인하여 전극 재료로서 부적합하다.
- [0021] 제자리 (in situ)에서 중합된 층의 사용, 특히, 제자리 PEDT라고 전문가들에 의해 약칭되는, 제자리에서 중합된 PEDT의 투명 전극용 ITO를 위한 대체물로서의 사용이 또한 기재되어 있지만(WO-A 96/08047), 제자리 PEDT는 획득가능한 발광 효율이 매우 낮다는, OLED에 응용에 있어서의 심각한 단점을 갖는다.
- [0022] 따라서, 전기적 및 전기-광학적 구조에서 ITO 전극에 대한 동등 대체물로서 사용될 수 있는 투명 전극에 대한 요구가 여전히 존재한다.

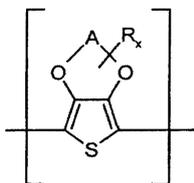
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0023] 그러므로 본 발명의 목적은 종전의 고가인 ITO 전극을 대체할 수 있지만 상기 언급된 단점을 갖지 않는 투명 전극을 제조하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0024] 전도성 중합체의 층을 함유하고 그 층 위에 적어도 1종의 중합체 음이온 및 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 전극은 상기 요건에 부합함이 놀랍게도 발견되었다.
- [0025] 본 발명은 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 첫번째 층을 함유하고, 거기에 적어도 1종의 중합체 음이온 및 적어도 1종의 임의로 치환된 폴리아닐린 및/또는 다음 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 두번째 층이 적용된 것을 특징으로 하는 투명 전극에 관한 것이다.

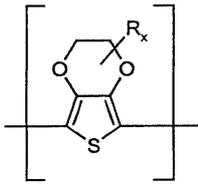
[0026] <화학식 1>



- [0027]
- [0028] 상기 식 중,
- [0029] A는 임의로 치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬렌 기, 바람직하게는 임의로 치환된 C₂ 내지 C₃ 알킬렌 기를 나타내고,
- [0030] R은 직쇄 또는 분지쇄의, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 기, 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄의, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₁₄ 알킬 기, 임의로 치환된 C₅ 내지 C₁₂ 시클로알킬 기, 임의로 치환된 C₆ 내지 C₁₄ 아릴 기, 임의로 치환된 C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬 기, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₄ 히드록시알킬 기, 바람직하게는 임의로 치환된 C₁ 내지 C₂ 히드록시알킬 기, 또는 히드록실 기를 나타내며,
- [0031] x는 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 0 내지 6, 특히 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고,

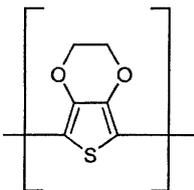
- [0032] 다수의 R 기가 A에 결합되어 있는 경우, 이들은 동일 또는 상이할 수 있다.
- [0033] 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 첫번째 층은 또한 전기 전도성 층이라고도 불리울 것이다.
- [0034] 화학식(1)은 x 개의 치환기 R이 알킬렌 기에 결합될 수 있음을 의미하기 위한 것이다.
- [0035] 바람직하게는, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 층이 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 층에 적용된다.
- [0036] 바람직한 전도성 중합체는 임의로 치환된 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린을 포함하며, 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 특히 바람직하다.
- [0037] 바람직한 구현예에서, 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜은 하기 화학식(1a)의 반복 단위를 갖는 것들이다.

화학식 1a



- [0038]
- [0039] 상기 식 중,
- [0040] R 및 x는 상기 정의한 바와 같은 의미이다.
- [0041] 더욱 바람직한 구현예에서, 폴리티오펜은 하기 화학식(1aa)의 반복 단위를 갖는 것들이다.

화학식 1aa



- [0042]
- [0043] 본 발명의 문맥에서, 접두어 폴리는 둘 이상의 동일 또는 상이한 반복 단위가 중합체 또는 폴리티오펜에 함유된 것을 의미한다. 폴리티오펜은 총 n 개의 화학식(1)을 갖는 반복 단위를 함유하고, n은 특히 2 내지 2,000, 바람직하게는 2 내지 100의 정수이다. 화학식(1)의 반복 단위는 폴리티오펜 내에서 각각 동일 또는 상이할 수 있다. 각각의 경우 화학식(1), (2)의 동일한 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 바람직하다.
- [0044] 말단 기에서, 폴리티오펜은 각각 H를 담지하는 것이 바람직하다.
- [0045] 특히 바람직한 구현예에서, 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 즉 화학식(1aa)의 반복 단위를 포함하는 호모폴리티오펜이다.
- [0046] 본 발명의 범위 내에서 C₁ 내지 C₅ 알킬렌 기는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, n-부틸렌 또는 n-펜틸렌이다. 본 발명의 문맥에서, C₁ 내지 C₁₈ 알킬은 메틸, 에틸, n- 또는 이소-프로필, n-, 이소-, sec- 또는 tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실과 같은 직쇄 또는 분지쇄 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 기를 나타내고, C₅ 내지 C₁₂ 시클로알킬기의 경우 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로데실과 같은 C₅ 내지 C₁₂ 시클로 알킬을 나타내고, C₅ 내지 C₁₄ 아릴 기의 경우 페닐 또는 나프틸과 같은 C₅ 내지 C₁₄ 아릴을 나타내고, C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬 기의 경우 벤질, o-, m-, p-톨릴, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-크실틸 또는 메시틸과

같은 C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬을 나타낸다. 전술한 목록은 본 발명을 설명하기 위한 예로서 사용되며 결정적인 것으로 간주되어서는 아니된다.

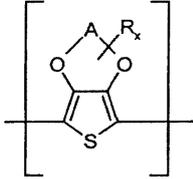
- [0047] 예를 들면 알킬, 시클로알킬, 아릴, 할로젠, 에테르, 티오에테르, 디설파이드, 설폰, 설포네이트, 아미노, 알데히드, 케토, 카르복실산 에스테르, 카르복실산, 카르보네이트, 카르복실레이트, 시아노, 알킬실란 및 알콕시실란 기 및 카르복실아미드 기와 같은 다수의 유기 기가 C₁ 내지 C₅ 알킬렌 기 A를 위한 추가의 임의의 치환기로서 고려될 수 있다.
- [0048] 바람직한 중합체 음이온의 예로서, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산 같은 중합체 카르복실산의 음이온, 또는 폴리스티렌 술폰산 및 폴리비닐 술폰산 같은 중합체 술폰산을 들 수 있다. 상기 폴리카르복실산 및 술폰산은 또한 아크릴산 에스테르 및 스티렌과 같은 여타 중합가능한 단량체와 비닐 카르복실 및 비닐 술폰산의 공중합체일 수도 있다.
- [0049] 반대이온으로서의 폴리스티렌 술폰산(PSS)의 음이온이 중합체 음이온으로서 특히 바람직하다.
- [0050] 폴리음이온을 전달하는 폴리산의 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 2,000,000, 특히 바람직하게는 2,000 내지 500,000이다. 폴리산 또는 그의 알칼리 금속 염은 예를 들면 시판되는 폴리스티렌 술폰산 및 폴리아크릴산이거나, 그렇지 않으면 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다(예를 들면 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, Part 2, (1987), pp 1141 참고).
- [0051] 전도성 중합체 또는 폴리티오펜은 중성 또는 양이온성일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 그들은 양이온성이며, "양이온성"은 중합체 또는 폴리티오펜 주쇄 상에 위치한 전하만을 의미한다. R기 상의 치환체에 따라서, 중합체 또는 폴리티오펜은 그 구조 단위 내에 양의 전하 및 음의 전하를 담지할 수 있고, 양의 전하는 중합체 또는 폴리티오펜 주쇄 상에 위치하고, 음의 전하는 설포네이트 또는 카르복실레이트 기에 의해 치환된 R 기 상에 임의로 위치한다. 이 경우, 중합체 또는 폴리티오펜 주쇄의 양의 전하는 R 기 상에 임의로 존재하는 음이온성 기로 부분적으로 또는 전체적으로 보상될 수 있다. 전체적으로 볼 때, 중합체 또는 폴리티오펜은 상기 경우에 양이온성, 중성 또는 심지어는 음이온성일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 그들은 모두, 폴리티오펜 주쇄 상의 양의 전하가 결정적이기 때문에 본 발명의 범위 내에서 양이온성 중합체 또는 폴리티오펜으로 간주된다. 양의 전하는 그들의 정확한 수로서 화학식 중에서 예시되지 않으며, 그 위치가 완전히 결정되지 못한다. 그러나, 양의 전하의 수는 하나 이상 n 이하이며, n은 중합체 또는 폴리티오펜 내 모든 반복 단위(동일 또는 상이한)의 총 수이다.
- [0052] 양의 전하를 보상하기 위해서, 그것이 임의로 설포네이트- 또는 카르복실레이트- 치환된 및 따라서 음의 전하를 가진 R 기의 결과로서 이미 나타난 것이 아닐 경우, 상기 양이온성 중합체 또는 폴리티오펜은 반대이온으로서의 음이온을 필요로 한다.
- [0053] 반대이온은 단량체 또는 중합체 음이온일 수 있는데, 후자는 이후 폴리음이온이라고도 불리운다.
- [0054] 적합한 중합체 음이온은 상기 나열된 것들을 포함한다. 적합한 단량체 음이온은 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 또는 도데칸 술폰산 등 고급 술폰산과 같은 C₁ 내지 C₂₀ 알칸 술폰산의 것, 트리플루오로메탄 술폰산, 퍼플루오로부탄 술폰산 또는 퍼플루오로옥탄 술폰산과 같은 지방족 퍼플루오로술폰산의 것, 2-에틸-헥실카르복실산과 같은 지방족 C₁ 내지 C₂₀ 카르복실산의 것, 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄산과 같은 지방족 퍼플루오로카르복실산의 것, 및 벤젠 술폰산, o-톨루엔 술폰산, p-톨루엔 술폰산 또는 도데실벤젠 술폰산과 같은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 기에 의해 임의로 치환된 방향족 술폰산의 것 및 캄페 술폰산 같은 시클로알칼 술폰산의 것 또는 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로인산염, 과염소산염, 헥소플루오로안티몬산염, 헥사플루오로비산염 또는 헥사클로로안티몬산염을 포함한다.
- [0055] p-톨루엔 술폰산, 메탄 술폰산 또는 캄페 술폰산의 음이온이 특히 바람직하다.
- [0056] 전하 보상을 위한 반대이온으로 음이온을 함유하는 양이온성 폴리티오펜은 전문가들에 의해 폴리티오펜/(폴리)음이온 착물로도 종종 알려져 있다.
- [0057] 중합체 음이온은 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 층에서 반대이온으로서 작용할 수 있다. 그러나, 추가의 반대이온이 상기 층 내에 함유될 수도 있다. 그러나, 바람직하게는, 상기 중합체 음이온이 상기 층에서 반대이온으로서 작용한다.

- [0058] 중합체 음이온(들) 및 폴리티오펜(들)은 상기 층에 0.5:1 내지 50:1, 바람직하게는 1:1 내지 30:1, 특히 바람직하게는 2:1 내지 20:1의 중량비로 존재할 수 있다. 폴리티오펜의 중량은 여기에서, 중합반응 도중 완전한 변환이 이루어진 것을 가정할 때, 사용된 단량체의 칭량되어 투입된 분량에 해당한다.
- [0059] 바람직한 구현예에서, 상기 투명 전극은, 그 위에 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 적용된, 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린, 바람직하게는 R, A 및 x가 상기 개시된 의미를 갖는 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜과 같은 전도성 중합체의 층을 함유한다.
- [0060] 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따르는 투명 전극은, 전문가들에 의해 PEDT/PSS 또는 PEDT/PSS라고도 알려진 폴리스티렌 술폰산 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 함유하는 층이 그 위에 적용된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 층을 함유한다.
- [0061] 본 발명에 따르는 투명 전극은 기질 상에 적용될 수도 있다. 상기 기질은 예를 들면 유리, 초박 유리(굴곡성 유리) 또는 플라스틱 재료일 수 있다.
- [0062] 기질로서 특히 적합한 플라스틱 재료는 폴리카르보네이트, PET 및 PEN(폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 타프탈렌 디카르복실레이트)과 같은 폴리에스테르, 코폴리카르보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰(PES), 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 고리형 폴리올레핀 또는 고리형 올레핀 공중합체(COC), 수소화된 스티렌 중합체 또는 수소화된 스티렌 공중합체를 포함한다.
- [0063] 적합한 중합체 기질은 예를 들면 폴리에스테르 필름, 스미토모(Sumitomo)에 의해 제조된 PES 필름 또는 바이엘 AG에 의해 제조된 폴리카르보네이트 필름(Makrofol^(R))과 같은 필름들을 포함한다.
- [0064] 접착제 층이 기질과 전극 사이에 놓일 수도 있다. 실란은 적합한 접착제의 예이다. 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(Silquest^(R) A187, OSi specialities 제조)과 같은 에폭시실란이 바람직하다. 친수성 표면 성질을 갖는 여타의 접착제도 사용될 수 있다. 즉, 예를 들면 PEDT:PSS의 얇은 층이 PEDT를 위해 적절한 접착제로서 기재되어 있다(Hohnholz 등, Chem. Commun. 2001, 2444-2445).
- [0065] 본 발명에 따르는 전극은 전도성 및 양호한 투과성을 모두 갖는다는 점에서 앞에서 기재한 공지의 투명한 ITO-무함유 전극에 비하여 장점을 갖는다.
- [0066] 본 발명은 바람직하게는, 두 중합체 층이 모두 바람직하게는 1,000 Ω/sq 이하, 더욱 바람직하게는 500 Ω/sq 이하, 가장 바람직하게는 300 Ω/sq 이하의 표면 저항을 갖는 투명 전극에 관한 것이다.
- [0067] 본 발명의 문맥에서 투명하다는 것은 가시광선에 대하여 투명한 것을 의미한다.
- [0068] 본 발명은 또한 바람직하게는, 25 이상의 투과율 Y, 더욱 바람직하게는 50 이상의 Y를 갖는 투명 전극에 관한 것이다.
- [0069] 상기 투과율은 ASTM D 1003-00에 기재된 방법에 따라 측정될 것이다. 투과율은 ASTM E 308(빛의 종류 C, 2° 관찰자)에 준하여 산출될 것이다.
- [0070] 본 발명에 따르는 전극의 표면 조도(roughness)는 예를 들면 EP-A 686 662로부터 알려진 전극의 것보다 유리하게는 훨씬 낮으므로, 본 발명에 따르는 전극을 갖는 OLED 및 OSC에서 단락의 가능성이 감소된다.
- [0071] 예를 들면, 본 발명에 따르는 전극의 표면 조도는 3 nm 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 nm 이하, 가장 바람직하게는 1 nm 이하의 평균 조도 값 Ra를 가질 수 있다.
- [0072] 본 발명에 따르는 전극은 모든 전극 층을 용액으로부터 연속적으로 적용함으로써 매우 쉽게 적용될 수 있다. 이는 복잡하고 고비용인 증착 또는 스퍼터링 공정을 피한다.
- [0073] 상기 전극은, 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 층을 전도성 중합체의 제조를 위한 전구체로부터, 임의로는 용액의 형태로, 1종 이상의 산화제의 존재 하에 화학적 산화에 의한 중합에 의해 또는 전기중합에 의해 적절한 기질에 제자리에서 직접 제조하고, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 층을, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 분산액으로부터, 임의로 건조 및 세척 후 상기 층에 적용함으로써 적절하게 제조된다.
- [0074] 본 발명은 또한, 전도성 중합체의 제조를 위한 전구체를, 임의로는 용액의 형태로 기질에 적용하고, 1종 이상의 산화제의 존재 하에 화학적 산화에 의해서 또는 전기화학적으로 중합시켜 전도성 중합체를 형성함으로써 적어도

1종의 전도성 중합체를 함유하는 층을 제조하고,

[0075] 적어도 1종의 중합체 음이온 및 적어도 1종의 임의로 치환된 폴리아닐린 및/또는 하기 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 두번째 층을, 임의로는 세척 및 건조 후에, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜 및 임의로 용매를 함유하는 분산액을 적용하고, 그후 임의로 용매를 제거하거나 상기 분산액을 가교시켜, 상기 분산액을 고체화함으로써 상기 전도성 층에 적용하는 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

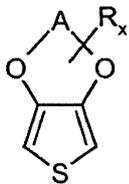
[0076] <화학식 1>



[0077] 앞에서 이미 나열한 기질이 적합한 기질이다. 기질은 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 층의 적용 이전에 접착제로 처리될 수 있다. 상기 처리는 예를 들면 스핀 피복, 합침, 붓기, 적가 적용, 주입, 분무, 닥터링 (doctoring), 브러싱 또는 인쇄, 예를 들면 잉크-젯, 스크린, 접착 또는 패드 인쇄에 의해 수행될 수 있다.

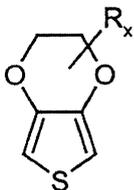
[0079] 전도성 중합체를 제조하기 위한 전구체(이후 전구체라 함)는 상응하는 단량체 또는 그의 유도체를 의미하기 위한 것이다. 상이한 전구체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 적절한 단량체성 전구체는 예를 들면 임의로 치환된 티오펜, 피롤 또는 아닐린, 바람직하게는 하기 화학식(2)의 임의로 치환된 티오펜을 포함하며, 더욱 바람직하게는 하기 화학식(2a)의 임의로 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜이다.

화학식 2



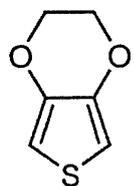
[0080] (상기 식 중, A, R 및 x는 상기 정의된 것과 같은 의미이다)

화학식 2a



[0082] 하기 화학식(2aa)의 3,4-알킬렌디옥시티오펜이 바람직한 구현예에서 단량체성 전구체로서 사용된다.

화학식 2aa



[0084] 상기 단량체성 전구체의 유도체는 본 발명에 의해서 예를 들면 상기 단량체성 전구체의 이량체 또는 삼량체를

포함하는 것으로 이해된다. 보다 높은 분자 유도체, 즉, 단량체성 전구체의 사랑체, 오랑체 등도 유도체로서 가능하다. 상기 유도체는 동일 또는 상이한 단량체 단위로 만들어질 수 있고, 순수한 형태로 사용되거나 서로와의 혼합물 중에서 및/또는 단량체성 전구체와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 상기 전구체의 산화된 또는 환원된 형태 또한, 그의 중합 도중 상기 나열된 전구체에서와 동일한 전도성 중합체가 제조된다면, 본 발명의 범위에 있는 "전구체"라는 용어에 의해 포함된다.

- [0086] 화학식(1)의 경우 R로 언급된 기는 전구체, 특히 티오펜, 바람직하게는 3,4-알킬렌디옥시티오펜의 경우 치환기로서 간주될 수 있다.
- [0087] 전도성 중합체 및 그들의 유도체를 제조하기 위한 단량체성 전구체를 제조하는 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494] 및 그 안에 인용된 문헌들에 기재되어 있다.
- [0088] 전구체들은 임의로 용액의 형태로 사용될 수 있다. 반응 조건 하에 비활성인 하기 유기 용매들이 상기 전구체를 위한 용매로서 주로 언급된다: 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올과 같은 지방족 알코올; 아세톤 및 메틸에틸케톤과 같은 지방족 케톤; 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트와 같은 지방족 카르복실산 에스테르; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 헥산, 헵탄 및 시클로헥산과 같은 지방족 탄화수소; 디클로로메탄 및 디클로로에탄과 같은 염화탄화수소; 아세토니트릴과 같은 지방족 니트릴, 디메틸 술폰시드 및 술폴란과 같은 지방족 술폰시드 및 술폰; 메틸아세트아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드와 같은 지방족 카르복실산 아미드, 디에틸에테르 및 아니졸과 같은 지방족 및 아르지방족 에테르. 물 또는 물과 상기 언급된 유기 용매와의 혼합물도 용매로 사용될 수 있다.
- [0089] 폴리비닐 아세테이트, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 실리콘, 스티렌/아크릴산 에스테르, 비닐 아세테이트/아크릴산 에스테르 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체와 같은 유기 용매 중에 용해성인 1종 이상의 유기 결합제, 또는 폴리비닐 알코올과 같은 수용성 결합제, 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 분산액과 같은 가교제, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀 분산액, 3-글리시독시프로필트리아알콕시실란과 같은 에폭시 실란, 및/또는 이미다졸 또는 계면활성 물질과 같은 첨가제 등의 추가 성분도 상기 용액에 첨가될 수 있다. 예를 들면 테트라에톡시실란에 근거한 알콕시실란 가수분해물이 피복의 내극힘성을 증가시키기 위해 첨가될 수도 있다.
- [0090] 상기 전구체가 화학적 산화에 의해 전도성 중합체로 중합되는 경우, 1종 이상의 산화제의 존재가 요구된다.
- [0091] 티오펜, 아닐린 또는 피롤의 산화적 중합에 적합하고 당업자에게 공지된 임의의 금속 염이 산화제로서 사용될 수 있다.
- [0092] 적절한 금속염은 원소 주기율표의 주족 또는 하위족(subgroup) 금속의 금속염을 포함하는데, 상기 하위족 금속은 또한 이후 전이 금속 염이라고도 한다. 적절한 전이 금속 염은 특히, 유기 기를 포함하는 철(III), 구리(II), 크롬(VI), 세륨(IV), 망간(IV), 망간(VII) 및 루테튬(III)과 같은 전이 금속의 무기 또는 유기 산 또는 무기 산의 염을 포함한다.
- [0093] 바람직한 전이 금속 염으로서 철(III)의 염을 들 수 있다. 무기 산의 철(III) 염, 예를 들면 할로젠화 철(III)(예, FeCl₃) 또는 다른 무기 산의 철(III) 염, 예를 들면 Fe(ClO₄) 또는 Fe₂(SO₄)₃, 및 유기 산 및 유기 기를 포함하는 무기 산의 철(III) 염과 같은 철(III) 염은 빈번하게는 저가이고, 쉽게 입수가 가능하며 용이하게 취급될 수 있다.
- [0094] C₁ 내지 C₂₀ 알칸올의 황산 모노에스테르의 철(III) 염, 예를 들면 라우릴 설페이트의 철(III) 염이 유기 기를 포함하는 무기 산의 철(III) 염의 예로서 언급된다.
- [0095] 특히 바람직한 전이 금속 염으로서 유기 산의 염, 특히 유기 산의 철(III) 염을 들 수 있다.
- [0096] 유기 산의 철(III) 염의 예로서, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 또는 도데칸 술폰산 등의 고급 술폰산과 같은 C₁ 내지 C₂₀ 알칸 술폰산의 철(III) 염, 트리플루오로메탄 술폰산, 퍼플루오로부탄 술폰산 또는 퍼플루오로옥탄 술폰산과 같은 지방족 퍼플루오로술폰산의 철(III) 염, 2-에틸헥실카르복실산과 같은 지방족 C₁ 내지 C₂₀ 카르복실산의 철(III) 염, 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄 산과 같은 지방족 퍼플루오로카르복실산의 철(III) 염, 및 벤젠 술폰산, o-톨루엔 술폰산, p-톨루엔 술폰산 또는 도데실벤젠 술폰산과 같은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 기에

의해 임의로 치환된 방향족 술폰산의 철(III) 염 및 캄페 술폰산과 같은 시클로알칸 술폰산의 철(III) 염을 들 수 있다.

- [0097] 상기 언급된 유기 산의 철(III) 염의 임의의 혼합물이 사용될 수도 있다.
- [0098] 유기 산 및 유기 기를 포함하는 무기 산의 철(III) 염의 사용은 그들이 부식성이지 않기 때문에 중요한 장점을 갖는다.
- [0099] 철(III)-p-톨루엔 술포네이트, 철(III)-o-톨루엔 술포네이트 또는 철(III)-p-톨루엔 술포네이트와 철(III)-o-톨루엔 술포네이트의 혼합물이 금속 염으로서 더욱 특히 바람직하다.
- [0100] 바람직한 구현예에서, 상기 금속 염은 사용 전에 이온 교환제, 바람직하게는 염기성 음이온 교환제로 처리되었다. 적절한 이온 교환제의 예로서, 예를 들면 바이엘 사(Bayer AG, Leverkusen)에 의해 레바티트(Lewatit^(R))라는 상품명 하에 판매되는, 스티렌 및 삼차 아민을 사용하여 작용기화된 디비닐벤젠으로 만들어진 매크로-다공성 중합체를 들 수 있다.
- [0101] 퍼옥소디설페이트(퍼셀페이트)와 같은 퍼옥소 화합물, 특히 소듐 및 포타슘 퍼옥소디설페이트와 같은 알칼리 및 암모늄 퍼옥소디설페이트, 또는 알칼리 과붕산염 - 임의로 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴 또는 바나듐 이온과 같은 금속 이온의 촉매량의 존재 하에 - 및 이산화 망간(산화 망간(IV)) 또는 산화 세륨(IV)과 같은 전이 금속 산화물도 적절한 산화제이다.
- [0102] 이론적으로는, 화학식(2)의 티오펜의 산화적 중합을 위해서는 몰 당 2.25 당량의 산화제가 요구된다(예를 들면 J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry vol. 26, p. 1287 (1988)을 참고). 그러나, 더 낮거나 높은 당량의 산화제가 사용될 수도 있다. 본 발명에 따르면, 티오펜 1 몰 당 1 당량 이상, 특히 바람직하게는 2 당량 또는 그 이상의 산화제가 사용된다.
- [0103] 사용되는 산화제의 음이온은 바람직하게는 반대이온으로서 작용할 수 있고, 따라서 화학적 산화에 의한 중합의 경우 추가의 반대이온을 추가하는 것은 반드시 필수적이지 않다.
- [0104] 산화제는 전구체와 함께 또는 별도로 - 임의로는 용액의 형태로 기질에 적용될 수 있다. 전구체, 산화제 및 임의로 반대이온이 별도로 적용되는 경우, 상기 기질은 산화제 및 임의로 반대이온의 용액으로 먼저 피복된 다음 전구체의 용액으로 피복되는 것이 바람직하다. 티오펜, 산화제 및 임의로 반대이온의 바람직한 조합된 적용으로써, 양극체의 산화물 층은 단지 하나의 용액, 즉 티오펜, 산화제 및 임의로 반대이온을 함유하는 용액으로만 피복된다. 전구체를 위해 적합한 것으로 전술한 용매가 모든 경우에 적합하다.
- [0105] 추가의 성분으로서, 용액은 전구체의 용액에 대하여 이미 전술한 성분들(결합제, 가교제 등)을 또한 함유할 수 있다.
- [0106] 기질에 적용될 용액은 바람직하게는 화학식(1)의 티오펜 1 내지 30 중량% 및 임의로 0 내지 50 중량%의 결합제, 가교제 및/또는 첨가제를 함유하며, 중량 백분율은 모두 혼합물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0107] 상기 용액은 공지 방법에 의해, 예를 들면 스핀 피복, 함침, 붓기, 적가 적용, 주입, 분무, 닥터링, 브러싱 또는 인쇄, 예를 들면 잉크-젯, 스크린 또는 패드 인쇄에 의해 상기 기질에 적용된다.
- [0108] 임의로 존재하는 용매는 용액의 적용 후 주위 온도에서의 단순한 증발에 의해 제거될 수 있다. 그러나 보다 높은 공정 속도를 획득하기 위해 용매를 상승된 온도, 예를 들면 20 내지 300°C, 바람직하게는 40 내지 250°C의 온도에서 제거하는 것이 더욱 유리하다. 열적 후-처리가 용매의 제거와 직접 연결될 수 있거나, 그렇지 않으면 피복의 완성 후 지체 후에 수행될 수도 있다. 용매는 중합반응 이전에, 도중에 또는 이후에 제거될 수 있다.
- [0109] 열 처리의 지속시간은 피복에 사용된 중합체의 종류에 따라 5 초 내지 수초일 수 있다. 상이한 온도 및 체류 시간을 갖는 온도 프로파일이 상기 열 처리를 위해 사용될 수도 있다.
- [0110] 예를 들면, 열 처리는 피복된 기질을 원하는 온도의 열 챔버를 통해, 선택된 온도에서 원하는 체류 시간이 수득 되도록 하는 속도로 이동시키거나, 그것이 원하는 체류 시간 동안 원하는 온도의 열판과 접촉하도록 하는 방식으로 수행될 수 있다. 열 처리는 또한 예를 들면 가열 오븐에서 또는 각각이 상이한 온도를 갖는 다수의 가열 오븐에서 일어날 수도 있다.
- [0111] 용매를 제거한 후 (건조) 및 임의로 열적 후-처리 후, 적절한 용매, 바람직하게는 물 또는 알코올을 사용하여 피복으로부터 과량의 산화제 및 잔류하는 염을 세척하는 것이 유리할 수 있다. 여기에서 잔류하는 염은 산화제

의 환원된 형태의 염 및 임의로 존재하는 또다른 염들을 의미한다.

- [0112] 방법의 전기화학적 중합반응이 당업자에게 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0113] 단량체 특히 화학식(2)의 티오펜이 액체인 경우, 전기중합은 전기중합 조건 하에서 비활성인 용매의 존재 또는 부재 하에 수행될 수 있다. 고체 단량체 특히 화학식(2)의 티오펜의 전기 중합은 전기화학적 중합 조건 하에 비활성인 용매의 존재 하에 수행된다. 어떤 경우에는 용매 혼합물을 사용하고/또는 가용화제(세제)를 용매에 가하는 것이 유리할 수 있다.
- [0114] 전기중합 조건 하에 비활성인 용매의 예로서, 물; 메탄올 및 에탄올 같은 알코올; 아세토페논과 같은 케톤; 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화 탄소 및 플루오로카본과 같은 할로젠화 탄화수소; 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 같은 에스테르; 프로필렌 카르보네이트와 같은 카르보산 에스테르; 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 펜탄, 헥산, 헵탄 및 시클로헥산과 같은 지방족 탄화수소; 아세토니트릴 및 벤조니트릴과 같은 니트릴; 디메틸술폰과 같은 술폰; 디메틸술폰, 페닐메틸술폰 및 술폴란과 같은 술폰; 메틸아세트아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-메틸카프로락탐과 같은 액체 지방족 아미드; 디에틸에테르 및 아니솔과 같은 지방족 및 혼합된 지방족-방향족 에테르; 테트라메틸우레아 또는 N,N-디메틸이미다졸디논과 같은 액체 우레아를 들 수 있다.
- [0115] 전기중합을 위해서, 전해질 첨가제가 화학식(2)의 티오펜 또는 그의 용액에 첨가될 수 있다. 사용된 용매 중 약간의 용해도를 갖는 유리 산 또는 통상의 전도성 염이 전해질 첨가제로서 바람직하게 사용된다. 예를 들면, p-톨루엔 술폰산, 메탄 술폰산과 같은 유리 산, 및 알칸 술포네이트, 방향족 술포네이트, 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로인산염, 과염소산염, 헥사플루오로안티몬산염, 헥사플루오로비산염 및 헥사클로로안티몬산염 음이온과 알칼리, 알칼리 토금속 또는 임의로 알킬화된 암모늄, 포스포늄, 술포늄 및 옥소늄 양이온과의 염들 그 자체가 전해질 첨가제로서 입증되었다.
- [0116] 단량체 특히 화학식(2)의 티오펜의 농도는 용액의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 100 중량% (100 중량%는 오직 액체 티오펜으로만) 사이에 있을 수 있고; 상기 농도는 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%이다.
- [0117] 전기중합은 비연속적으로 또는 연속적으로 수행될 수 있다.
- [0118] 전기중합을 위한 전류 밀도는 넓은 한도 내에서 변할 수 있다; 0.0001 내지 100 mA/cm², 바람직하게는 0.01 내지 40 mA/cm²의 전류 밀도가 통상적으로 사용된다. 상기 전류 밀도로 약 0.1 내지 50 V의 전압이 수득된다.
- [0119] 적합한 반대이온으로서 위에서 이미 나열한 것들을 들 수 있다. 전기화학적 중합 도중, 이들 반대이온이 용액 또는 티오펜에, 임의로 전해질 첨가제 또는 전도성 염으로서 첨가될 수 있다.
- [0120] 전기화학적 산화에 의한 화학식(2)의 티오펜의 중합반응은 -78℃ 내지 임의로 사용되는 용매의 비점의 온도에서 수행될 수 있다. 전기화학적 중합은 바람직하게는 -78℃ 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 -20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행된다.
- [0121] 반응 시간은 사용되는 티오펜, 사용된 전해질, 선택된 온도 및 적용된 전류 밀도에 따라 1 분 내지 24 시간의 범위가 바람직하다.
- [0122] 전기화학적 중합 도중, 일반적으로 전도성이 아닌 기질은 문헌[Groenendaal 등, Adv. Mat. 2003, 15, 855]에 기재된 바와 같이 전도성 중합체의 얇은 투명 층으로 먼저 피복될 수 있다. 이런 방식으로 전도성 피복을 구비하며 $\geq 10^4$ Ω/sq의 표면 저항을 갖는 상기 기질은 이어지는 전기중합 도중 Pt 전극의 역할을 한다. 전도성 중합체를 함유하는 층은 전압이 적용되면 그 위에서 생성된다.
- [0123] 적어도 1종의 전도성 중합체를 함유하는 층에서 전도성 중합체(들)가 전구체의 중합에 의해 제자리에서 기질에 직접 적용되므로, 상기 층을 이후 "제자리 층"이라고도 칭한다. 단량체 및 산화제의 중합가능한 용액으로부터 전도성 중합체의 제자리에서의 침착이라는 개념은 일반적으로 전문가들에게는 공지되어 있다.
- [0124] 다음, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 적어도 1종의 임의로 치환된 폴리아닐린 및/또는 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 층을, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 적어도 1종의 임의로 치환된 폴리아닐린 및/또는 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 분산액으로부터 상기 제자리 층에 적용한다.
- [0125] 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 층을 바람

직하게는, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 분산액으로부터 상기 제자리 층에 적용한다.

- [0126] 상기 분산액은 또한 1종 이상의 용매를 함유할 수 있다. 전구체의 경우 위에서 이미 언급된 용매들이 용매로서 사용될 수 있다. 바람직한 용매는 물 또는 알코올과 같은 여타 양성자성 용매, 예를 들면 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올 및 물과 이들 알코올의 혼합물이며, 특히 바람직한 용매는 물이다.
- [0127] 상기 분산액은, 용매 함유 분산액의 경우 용매를 증발시킴으로써 또는 산소를 이용하는 산화적 가교에 의해 바람직하게 고체화되어 두번째 층을 형성할 수 있다.
- [0128] 위에서 이미 나열된 중합체 음이온들이 적합하다. 바람직한 범위가 유사하게 적용된다.
- [0129] 투명 전극에 관련하여 이미 언급된 것들이 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜의 경우에도 고려될 수 있다. 바람직한 범위가 임의의 조합에서도 유사하게 적용된다.
- [0130] 분산액은 화학식(2)의 티오펜으로부터, 예를 들면 EP-A 440 957에 언급된 조건과 유사하게 제조된다. 위에서 이미 나열된 산화제, 용매 및 중합체 음이온이 산화제, 용매 및 중합체 음이온으로서 사용될 수 있다.
- [0131] 폴리티오펜/폴리음이온 착물의 제조 및 이어지는 하나 이상의 용매 층에서의 분산 또는 재분산이 또한 가능하다.
- [0132] 상기 분산액은 공지 방법에 의해, 예를 들면 스핀 피복, 함침, 붓기, 적가 적용, 주입, 분무, 닥터링, 브러싱 또는 인쇄, 예를 들면 잉크-젯, 스크린 또는 패드 인쇄에 의해 상기 제자리 층 위에 적용된다.
- [0133] 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 층의 적용에 이어 상기 제자리 층을 위해 건조 및/또는 세척에 의한 층의 세정이 - 이미 기술한 바와 같이 - 수행될 수도 있다.
- [0134] 투명 전극은 복잡하고 고비용인 증착 또는 스퍼터링 공정의 필요가 없이 본 발명에 따르는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이는 또한 특히 본 발명에 따르는 방법의 확장된 적용을 가능하게 한다. 상기 제자리 층 뿐만 아니라 폴리티오펜/폴리음이온 층도 낮은 온도, 바람직하게는 주위 온도에서 적용될 수 있다. 그러므로 본 발명에 따르는 방법은 또한 일반적으로 오직 저온 공정만을 견디며 ITO 침착 도중의 온도를 견디지 못하는 중합체 굴곡성 기질에 적용하기에도 적합하다.
- [0135] 본 발명에 따르는 전극은 전기 - 및 바람직하게는 전기-광학적 - 구조, 특히 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 태양 전지(OSC), 액정 디스플레이(LCD) 및 광학 센서에 전극으로서 현저하게 적합하다.
- [0136] 전기-광학적 구조는 일반적으로 2 개의 전극을 포함하며, 그 중 적어도 하나는 투명하고, 그 사이에 전기-광학적 활성 층 시스템을 갖는다. OLED의 경우, 전기-광학적 구조는 전장발광 층 장치이고, 이는 이후 전장발광 장치 또는 EL 장치라고도 약칭될 것이다.
- [0137] 그러한 EL 장치의 가장 단순한 경우는 적어도 하나의 전극은 투명한 두 개의 전극, 및 상기 두 전극 사이의 전기-광학적 활성 층으로 구성된다. 그러나, 예를 들면 전하-주입, 전하-이송 또는 전하-차단 중간 층과 같은 추가의 기능성 층들이 그러한 전장발광 층 구조에 추가로 포함될 수도 있다. 이러한 유형의 층 구조는 당업자에게 친숙하며 예를 들면 문헌[J.R. Sheats 등, Science 273, (1996), 884]에 기재되어 있다. 하나의 층은 다수의 기능을 담당할 수도 있다. EL 장치의 가장 단순한 경우에서, 전기-광학적으로 활성인 층, 즉 일반적으로 광을 방사하는 층이 다른 층의 기능을 담당할 수 있다. 하나의 전극 또는 두 전극 모두가 적합한 기질, 즉, 적합한 담체에 적용될 수 있다. 다음 상기 층 구조는 적절한 접촉을 구비하고, 임의로 외피 형성 및/또는 캡슐화된다.
- [0138] 다층 시스템의 구조는 화학적 증착(CVD)에 의해 적용될 수 있으며, 그 도중 층들은 기체 상으로부터 연속하여 적용되거나 주조 공정에 의해 적용된다. 화학적 증착은 유기 분자를 방출체로 사용하는 구조화된 LED를 제조하기 위한 세도우 마스크 기술과 함께 수행된다. 보다 높은 공정 속도 및 보다 적은 양의 생성되는 폐기물 및 그와 연관된 비용 절감 때문에, 주조 공정이 일반적으로 바람직하다.
- [0139] 앞에서 이미 기술하였듯이, 본 발명에 따르는 전극은 용액/분산액으로부터 유리하게 제조될 수 있다.
- [0140] 따라서 본 발명은 또한, 적어도 하나의 전극은 투명 전극인 2 개의 전극, 및 상기 전극들 사이의 전기-광학적 층을 적어도 포함하는 전장발광 장치에 관한 것이다.

- [0141] 본 발명에 따르는 바람직한 전장발광 장치는 적절한 기질에 적용된 본 발명에 따르는 전극을 함유하는, 즉 적어도 1종의 중합체 음이온 및 적어도 1종의 화학식(1)의 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 제자리 층, 방출체 층 및 금속 음극을 함유하는 것들이다. 예를 들면, 적어도 1종의 중합체 음이온 및 화학식(1)의 적어도 1종의 폴리티오펜을 함유하는 층이 그러한 EL 장치 내에서 구멍-주입 중간 층으로서 작용할 수 있다. 더 이상의 상기 언급된 기능성 층이 임의로 함유될 수도 있다.
- [0142] 바람직한 구현예에서 전기 전도성 층은 양극으로서의 각종 고도로 전도성인 금속 라인과 접촉한다.
- [0143] 다음 순서로 층들을 포함하는 EL 장치가 바람직한 구현예이다:
- [0144] 기질 // 제자리 PEDT (폴리에틸렌디옥시티오펜) 층 // PEDT:PSS (폴리에틸렌디옥시-티오펜/폴리스티렌 술폰산) // 방출체 층 // 금속 음극.
- [0145] 추가의 기능성 층이 임의로 포함될 수 있다.
- [0146] 본 발명에 따르는 전극을 갖는 적절한 구조는 역전된(inverted) OLED 또는 OSC 구조에서도, 즉 상기 층 구조가 가역적 순서인 경우에도 유리하다. 역전된 OLED의 상응하는 바람직한 구현예는 다음과 같다:
- [0147] 기질 // 금속 음극 // 방출체 층 // PEDT:PSS // 제자리 PEDT.
- [0148] 특히 활성 매트릭스 기질과 조합된 역전된 OLED가 매우 주목된다. 활성의 매트릭스 기질은 일반적으로 각각의 광 픽셀 밑에 트랜지스터가 가공된 불투명의 Si 층이다.
- [0149] 적합한 방출체 재료 및 금속 음극을 위한 재료는 전기-광학적 구조를 위해 통상적으로 사용되는 것들이며 당업자에게는 친숙하다. Mg, Ca, Ba와 같이 최소의 작용 기능을 갖는 금속 또는 LiF와 같은 금속 염으로 만들어진 금속 음극이 바람직하다. 폴리페닐렌 비닐렌 또는 폴리플루오렌과 같은 공액 중합체, 또는 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄(AlQ_3)과 같은, 전문가들에게는 작은 분자로 알려진, 저분자량 방출체의 카테고리로부터의 방출체가 방출체 재료로서 바람직하다.
- [0150] 본 발명에 따르는 전극은 전기-광학적 구조에서 공지된 전극에 비하여 많은 장점을 갖는다:
- [0151] a) TCO 층, 예를 들면 ITO, 또는 얇은 금속 층이, 예를 들면 OLED 및 OSC에서, 생략될 수 있다.
- [0152] b) 굴곡성 기질의 경우, 부서지기 쉬운 TCO 층에서 균열이 일어나지 않으며, 상기 중합체 층이 매우 연성이며 굴곡성이므로, 기질이 구부러질 때 전기-광학적 구조가 파괴되지 않는다.
- [0153] c) 보다 두꺼운 층의 경우 상기 제자리 층의 약간은 더 높은 흡수는 조명된 및 어두운 영역 사이의 콘트라스트 비가 일광에서 현저하게 향상된다는 장점을 갖는다. 따라서, 방사된 빛의 50%를 또한 흡수할 편광 필름을 적용할 필요가 없다.
- [0154] d) ITO와 같은 무기 층에 비하여 유기 층은 더욱 쉽게 구조화될 수 있다. 유기 층은 용매에 의해, 광학적 방사(UV)에 의해 또는 열 방사(레이저 제거)에 의해 다시 제거될 수 있다.
- [0155] 오직 제자리 층만으로 구성된 투명 전극은 수득되는 발광 효율이 매우 낮기 때문에 OLED에 적용되기에는 심각한 단점을 갖는다. 놀랍게도, 중합체 음이온 및 화학식(1)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜을 함유하는 추가의 전도성 층의 적용은 훨씬 높은 발광 효율을 이끌어낸다. 상기 층은, 광 방사에 필요한 장치 전류가 밑에 있는 상기 제자리 층을 통해 흐르기 때문에, 매우 얇을 수 있고 매우 높은 비 저항을 기질 수 있다. 이미 전술한 폴리(에틸렌옥시티오펜)/폴리(스티렌 술폰산)(PEDT:PSS)의 층이 특히 적합한 것으로 입증되었다.
- [0156] 두 층 모두에서 유일한 전기적 활성 성분은 전기 전도성 중합체 또는 바람직하게는 폴리티오펜인 한편, 상기 중합체 음이온은 전기적으로 비활성이며 특히 중합반응 도중 전기 전도성인 중합체 또는 폴리티오펜을 용액 중에 유지시키는 작용을 하기 때문에, 발견된 효과는 예기치 못한 것이었다.
- [0157] 본 발명에 따르는 전술한 이중 층과는 대조적으로, 오직 폴리티오펜/폴리음이온 층, 특히 PEDT:PSS 층으로 구성된 전극도 과도하게 낮은 전도성 또는 과도하게 거친 입자 구조 때문에 OLED 또는 OSC에 적용하기 부적합하다. 그러한 응용에 적합한 PEDT:PSS 조성물은 예를 들면 1:6 또는 1:20의 PEDT:PSS 조성을 가지며 매우 미세한 입자 구조로 구별된다. 그러나, 상기 조성물의 100 nm 두께 층의 표면 저항은 50 M Ω /sq 또는 10 G Ω /sq이다. 따라서, 상기 층만으로는 과도하게 높은 표면 저항으로 인하여 10 내지 50 Ω /sq를 갖는 ITO 전극에 대한 대체물로서 부적합하다. 보다 높은 PEDT 함량, 예를 들면 1:2.5의 PEDT:PSS를 갖는 PEDT:PSS 조성물의 전기 전도성은 N-메틸 피롤리돈, 소르비톨 또는 글리세롤과 같은 첨가제의 첨가에 의해 증가될 수 있고, 그렇게 하여 100 nm의

층 두께로 약 10 kΩ/sq의 표면 저항이 수득되지만, 본 발명에 따르는 이중 층에서 얻을 수 있는 100 nm의 층 두께로 1000 Ω/sq 미만의 표면 저항은 더 높은 전도성을 갖는 상기 PEDT:PSS 조성물로서도 수득될 수 없다. 보다 높은 PEDT 함량을 갖는 조성물의 또다른 단점은 거친 입자 구조 및 그와 관련된 OLED 및 OSC에서 더 높은 단락의 가능성이다.

[0158] 한편, 100 nm 두께의 제자리 PEDT 층 및 중첩된 PEDT:PSS 층(전술한 문단에서와 같은 PEDT:PSS 비율)을 갖는 본 발명에 따르는 특수 전극은 1000 Ω/sq 미만의 표면 저항을 갖는다. 더욱이, 추가의 PEDT:PSS 층은 그 밑에 있는 제자리 PEDT 층을 평활하게 한다. 이는 단락의 가능성을 감소시키고 기능성 OLED의 수율을 증가시키므로 추가의 장점이 된다.

[0159] 또한, 본 발명에 따르는 전극에서 제자리 층 위의 추가의 폴리티오펜/폴리음이온 층은 전기-광학적 구조의 효율을 현저하게 향상시킨다.

[0160] 전술한 바와 같이 금속으로 만들어지고 '버스 바(bus bar)'로 공지된 고도로 전도성인 공급 라인이 양극 접촉점과 OLED 양극 사이의 전압 강하를 특히 낮게 유지하기 위해 사용될 수 있다.

[0161] 수동적인 매트릭스 OLED 디스플레이의 경우, ITO 어드레스 라인이 본 발명으로 인하여 생략될 수 있다. 그 대신, 본 발명에 따르는 전극과 조합된 금속 공급 라인(버스 바)이 양극-축 어드레싱을 수행한다(도 1 참조). 전기 공급 라인(2a) 및 높은 전도성의 픽셀 프레임(2b)이 투명 담체(1), 예를 들면 유리판에 적용된다. 이들은, 예를 들면 금속의 증착 또는 금속 페이스트를 이용한 인쇄에 의해 저가로 적용될 수 있다. 다음, 중합체 전극 층(3)을 상기 프레임 내에 침착시킨다. 접촉제를 첫번째 층으로서 임의로 적용하고, 상기 제자리 층을 두번째 층으로, 그리고 폴리티오펜(들)과 중합체 음이온(들)을 함유하는 층을 세번째 층으로 적용한다. 상기 층들은 스핀 피복, 인쇄 및 잉크 젯에 의해 바람직하게 적용된다. 구조의 나머지는 표준 수동적 매트릭스 OLED의 것에 상응하며 당업자에게 친숙한 것이다.

[0162] 균질하게 조명된 OLED(OLED 램프)의 경우, 본 발명으로 인하여 ITO 전극이 생략될 수 있다. 그들의 위치에서 본 발명에 따르는 전극과 조합된 금속 공급 라인(버스 바)은 전체 영역을 커버하는 양극의 기능을 수행한다(도 2 참조). 예를 들면 앞의 문단에 기재한 바와 같이, 높은 전도성의 전기 공급 라인(2)을 투명 담체(1), 예를 들면 유리판에 적용한다. 다음 중합체 전극 층(3)을 앞의 문단에 기재된 순서로 그 위에 침착시킨다. 구조의 나머지는 표준 OLED 램프의 것에 상응한다.

[0163] 실시예

[0164] 실시예 1

[0165] 1. 구조화된 기질

[0166] ITO-피복된 유리 기질(Merck Display)를 50 x 50 mm²의 크기로 절단하고 세정하였다. 다음, ITO 피복을 포토포지티브 레지스트(JSR, LCPR 1400G-80cP)로 피복하고, 이를 건조 후 인쇄된 중합체 필름(세도우 마스크)을 통해 노출시켰다. 상기 세도우 마스크는 직경 5 mm이고 10 mm의 간격으로 정사각형으로 배열되어 있는 고립된 투명 원을 포함하였다. 노출 및 건조 후, 가교되지 않은 포토레지스트를 현상제 용액(JSR로부터 입수, TMA238WA)을 이용하여 상기 원 영역으로부터 제거하였다. 이제 차폐되지 않은 상기 지점에서, 47.5 부피% 증류수, 47.5 부피% 염산(32%), 5.0 부피% 질산(65%)으로 구성된 에칭 용액으로 ITO를 이어서 제거한 다음, 가교된 포토레지스트를 아세톤으로 제거하고 상기 구조화된 ITO 기질을 마지막으로 세정하였다.

[0167] 2. 제자리 PEDT 층의 제조:

[0168] 에폭시실란(Silquest^(R) A187, OSi specialities)을 20 부의 2-프로판올로 희석하고, 세정되고 구조화된 ITO 기질 상에 스핀 피복기를 이용하여 스핀피복한 다음 50℃에서 5분 동안 공기-건조하였다. 상기 층은 20 nm 미만의 두께였다. 베이트론(Baytron^(R)) M, 베이트론 CB 40 및 이미다졸을 중량비 1:20:0.5로 포함하는 용액을 제조하고 여과하였다(Millipore HV, 0.45 μm). 상기 용액을 이어서 에폭시실란-피복된 구조화된 ITO 기질 상에 스핀 피복기를 이용하여 1000 rpm에서 스핀피복하였다. 다음, 상기 층을 주위 온도(RT, 23℃)에서 건조시키고 이어서 증류수로 조심스럽게 행구어 철 염을 제거하였다. 상기 층을 회전식 건조기에서 건조시킨 후, 상기 층은 약 150 nm의 두께였다. 표면 조도 Ra는 약 5 nm였다. 전도도는 500 S/cm였다.

[0169] 3. PEDT:PSS 층의 적용:

[0170] 약 10 ml의 1.3% 폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌 술폰산 수용액(Bayer AG, Baytron^(R) P, TP AI 4083)을 여과하였다(Millipore HV, 0.45 μm). 다음, 기질을 도료 스피너 상에 놓고, 상기 여과된 용액을 기질의 ITO-피복된 측 위에 분배하였다. 다음, 상기 플레이트를 3 분 동안 500 rpm에서 회전시킴으로써 상층 용액을 스핀 제거하였다. 이러한 방식으로 피복된 기질을 110°C의 가열판 상에서 5 분 동안 건조시켰다. 상기 층은 60 nm 두께였다(Tencor, Alphastep 500). 표면 조도 Ra는 1 nm로 감소되었다.

[0171] 2. 및 3. 항에 의하여 두 개의 층을 다 갖는 기질은 Y = 55의 투과도를 가졌다(ASTM D1003-00; ASTM E 308).

[0172] 4. 방출체 층의 적용:

[0173] 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)(MEH-PPV, Aldrich, 적색 방출체)의 1 중량% 톨루엔 용액 5 mL를 여과하고(Millipore HV, 0.45 μm), 건조된 PEDT:PSS 층 위에 분배시켰다. 다음, 상기 플레이트를 30 초 동안 300 rpm에서 회전시킴으로써 상층 용액을 스핀 제거하였다. 이어서, 이러한 방식으로 피복된 기질을 110°C의 가열판 상에서 5 분 동안 건조시켰다. 층의 총 두께는 150 nm 였다.

[0174] 5. 금속 음극의 적용:

[0175] 금속 전극을 증착에 의해 유기 층 시스템 상에 침착시켰다. 상기 목적으로 사용된 증착 장치(Edwards)를 비활성 기체 글러브박스(glovebox)(Braun)에서 구성하였다. 상기 기질을 유기 층과 함께 세도우 마스크 상에 하강시켰다. 마스크 내의 구멍은 2.5 mm의 직경을 가지며, 그들이 a) 에칭에 의해 제거된 ITO의 원형 영역에 걸쳐 중심에 놓이도록 또는 b) 에칭에 의해 제거되지 않은 ITO의 영역 위에 놓이도록 하는 방식으로 배열되었다. Ca의 30 nm 두께 층 및 이어서 Ag의 200 nm 층을 연속적으로 증착에 의해 2 개의 증착 보트로부터 p = 10⁻³ pA의 압력에서 침착시켰다. 증착 속도는 Ca의 경우 10 Å/초 및 Ag의 경우 20 Å/초였다.

[0176] 6. OLED의 특징화:

[0177] 구조화된 ITO 기질(단계 1) 및 기질 상에 증착 마스크(단계 5)의 위치에 기초하여 다음의 수직 층 순서를 갖는 2 개의 상이한 OLED를 제조하였다:

[0178] a) ITO // 제자리 PEDT // PEDT:PSS // 방출체 층 // Ca // Ag

[0179] b) 제자리 PEDT // PEDT:PSS // 방출체 층 // Ca //Ag

[0180] 전기-광학적 특징화의 경우, OLED의 2 개 전극을 전기 공급 라인을 통하여 전압원에 연결하였다. 양극을 전체 층을 커버하는 ITO 층에 연결시키고, 음극을 증착에 의해 적용된 금속 전극의 하나에 연결시켰다. 에칭에 의해 제거된 ITO 상의 OLED 구조의 경우 (참고. b), 에칭에 의해 제거되지 않은 ITO는 상기 제자리 PEDT 층에 대한 저-저항 전기 공급 라인으로서만 작용하였다.

[0181] OLED 전류 및 전장발광(EL) 강도의 전압에 대한 의존성을 기록하였다. EL을 광다이오드(EG&G C30809E)에 의해 검출하였고, 휘도는 휘도 측정기(Minolta LS-100)에 의해 보정되었다.

[0182] 실시예 2

[0183] 단계 3(PEDT:PSS 층의 적용)을 생략한 것 외에는 실시예 1에서와 같은 방법.

[0184] 실시예 1 및 2의 결과의 요약:

[0185]

OLED 구조	전류 밀도 [mA/cm ²]	전압 [V]	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]
ITO // 제자리 PEDT // PEDT:PSS // MEH-PPV // Ca // Ag (참고. 실시예 1)	102	5.1	105	0.10
제자리 PEDT // PEDT:PSS // MEH-PPV // Ca // Ag (참고. 실시예 1)	102	6.0	102	0.10
ITO // 제자리 PEDT // MEH-PPV // Ca // Ag (참고. 실시예 2)	102	6.6	19	0.019
제자리 PEDT // MEH-PPV // Ca // Ag (참고. 실시예 2)	102	6.3	16	0.016

[0186] 이는 적어도 0.049 cm²의 발광 면적을 갖는 OLED의 휘도 및 효율은 ITO가 상기 제자리 PEDT 층의 아래 위치하는 지 여부에 의존하지 않는다는 것을 보여주었다. 실시예 1 및 2의 비교는 또한 상기 제자리 층과 MEH-PPV 층(방출체 층) 사이의 PEDT:PSS 층이 휘도를 현저히 향상시킴을 보여주었다.

[0187] 실시예 3

[0188] 단계 4(방출체 층의 적용)가 다음과 같이 상이한 실시예 1의 방법.

[0189] PF-F8(폴리(9,9-디옥틸-플루오렌), 예를 들면 문헌[T. Yamamoto 등, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10389-10399, 및 T. Yamamoto 등, Macromolecules 1992, 25, 1214-1223]에 상세히 기재된 야마모토의 중합 방법에 의해 합성된 청색 방출체)의 0.25 중량% 클로로포름 용액 5 mL를 여과하고(Millipore HV, 0.45 μm) 건조된 PEDT:PSS 층 위에 분배하였다. 상기 플레이트를 200 rpm에서 30 초 동안 회전시킴으로써 상층 용액을 스핀 제거하였다. 이러한 방식으로 피복된 기질을 110℃의 가열 판 위에서 5 분 동안 건조시켰다. 상기 층의 총 두께는 130 nm였다.

[0190] 실시예 4

[0191] 단계 3(PEDT:PSS 층의 적용)을 생략한 것 외에는 실시예 3의 방법.

[0192] 실시예 3 및 4의 결과의 요약:

[0193]

OLED 구조	전류 밀도 [mA/cm ²]	전압 [V]	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]
ITO // 제자리 PEDT // PEDT:PSS // PF-F8 // Ca // Ag (참고. 실시예 3)	204	6.9	28	0.014
제자리 PEDT // PEDT:PSS // PF-F8 // Ca // Ag (참고. 실시예 3)	204	7.4	23	0.010
ITO // 제자리 PEDT // PF-F8 // Ca // Ag (참고. 실시예 4)	204	9.5	2.5	0.0012
제자리 PEDT // PF-F8 // Ca // Ag (참고. 실시예 4)	204	9.3	2.3	0.0011

[0194] 이는 적어도 0.049 cm²의 발광 면적을 갖는 OLED의 휘도 및 효율은 ITO가 상기 제자리 PEDT 층의 아래 위치하는 지 여부에 의존하지 않는다는 것을 보여주었다. 실시예 3 및 4의 비교는 또한 상기 제자리 층과 PF-F8 층(방출체 층) 사이의 PEDT:PSS 층이 휘도를 현저히 향상시키고 전압을 감소시킴을 보여주었다.

[0195] 또한 실시예 3 및 4의 시험 도중, 단락이 없는 기질 하나 당 OLED의 수는 PEDT:PSS 중간 층을 갖는 경우(대략 > 80%), 그를 갖지 않는 경우(대략, < 20%)에 비하여 현저하게 높았음을 알 수 있었다. 이는 PEDT:PSS 층이 상기 제자리 층을 평활화하였음을 입증한다.

발명의 효과

[0196] 본 발명에 따라 제조된 투명 전극에서, 상기 제자리 층과 방출체 층 사이의 PEDT:PSS 층은 휘도를 현저히 향상시키고 전압을 감소시켰다.

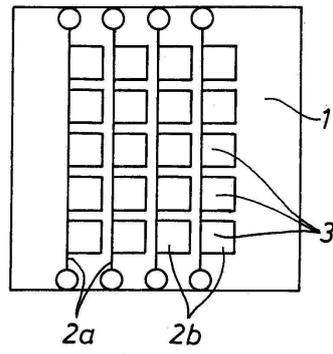
도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 본 발명에 따르는 투명 전극이 응용된 수동적인 매트릭스 OLED 디스플레이를 도식적으로 나타낸 것이다.

[0002] 도 2는 본 발명에 따르는 투명 전극이 응용된 균질하게 조명된 OLED 램프를 도식적으로 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2

