



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

(45) 공고일자 2012년01월30일  
 (11) 등록번호 10-1108540  
 (24) 등록일자 2012년01월16일

(51) Int. Cl.  
*H01L 31/12* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0008997  
 (22) 출원일자 2010년02월01일  
 심사청구일자 2010년02월01일  
 (65) 공개번호 10-2011-0089549  
 (43) 공개일자 2011년08월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2006049438 A  
 JP2004525501 A  
 KR1020080013836 A  
 KR1020080021413 A

(73) 특허권자  
**건국대학교 산학협력단**  
 서울특별시 광진구 아차산로 263 (화양동, 건국대학교)  
 (72) 발명자  
**문두경**  
 서울특별시 서초구 서초동 서초2차 e-편한세상 203동 802호  
**허수원**  
 경기도 구리시 수택동 대림 한숲아파트 101-1803  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**이은철**

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 여덕호

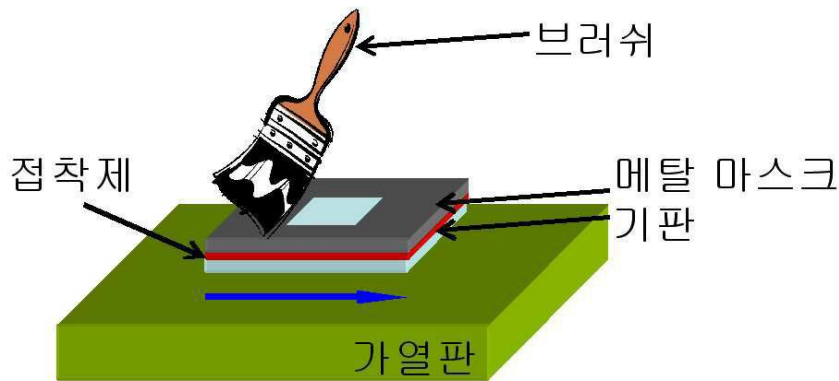
**(54) 패터닝이 가능한 브러쉬 코팅공정을 적용한 유기전자소자의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 기관, 제1 전극, 정공수송층, 광활성층 또는 발광층, 및 제2 전극으로 이루어진 유기전자소자의 제조 시, 모든 층 또는 일부 층을 패터닝이 가능한 브러쉬 코팅법을 적용하여 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 유기전자소자에 관한 것으로, 종래 브러쉬 코팅법으로 불가능했던 패터닝 공정을 비교적 간단한 방법으로 적용할 수 있으며, 상기 방법을 통해 다양한 면적, 구조, 모양을 가지는 유기태양전지는 물론 유기박막트랜지스터, 유기발광다이오드, 유기 광센서 등의 유기전자소자를 저렴한 가격으로 연속적으로 제작하는 것이 가능하다.

또한, 대면적이거나 플렉시블 기관에 적용시, 패터닝이 가능하여 상용화 시스템인 롤-투-롤(roll-to-roll) 시스템에서도 유용하게 사용될 수 있다.

**대표도 - 도3**



(72) 발명자

**김승희**

서울특별시 강동구 양재대로 1340, 404동 302호 (문촌동, 주공아파트)

**송관욱**

서울특별시 금천구 시흥1동 555-1

**송호준**

서울특별시 강남구 압구정동 미성아파트 28-1205

**이장용**

서울특별시 동대문구 무학로20길 10 (용두동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 08-02-01-001

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산학협의회

연구사업명 산학연 공동기술개발(선도형)

연구과제명 Ink-jet printening 기법에 의한 Printable device 전극 및 유기반도체막 제조 및 개발

기여율 1/1

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2008.07.01 ~ 2010.06.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

기관(110), 제1 전극(120), 정공전달층(130), 광활성층(140) 또는 발광층(141), 및 제2 전극(150)이 적층된 구조를 가지는 유기전자소자를 제조하는 방법에 있어서,

상기 유기전자소자의 모든 층 또는 일부 층의 패터닝이 가능하도록 리포지셔너블 접착제(repositionable adhesive)가 도포된 마스크(mask)를 이용한, 브러쉬 코팅 공정을 적용한 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 마스크(mask)는 스테인레스 스틸(Stainless steal, STS)인 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 스테인레스 스틸(STS)은 0.05 ~ 0.2 mm의 두께를 갖는 STS 304인 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 4**

제 1항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 패터닝에 사용되는 마스크(mask)는 세정하여 리포지셔너블 접착제(repositionable adhesive)를 스프레이 도포하고, 상온 내지 50℃에서 10분 내지 60분간 건조한 후, 제 1 전극 위에 고정하여 표면 개질을 실시하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 기관(110)은 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지, ABS 수지, TAC(triacetyl cellulose), 유리, 또는 석영판에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

상기 제1 전극(120)은 ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminum doped zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ATO(antimony tin oxide), PEDOT:PSS, 또는 탄소나노튜브에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 정공수송층(130)은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 20 ~ 60 nm 두께로 브러쉬 코팅하여 도입하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 광활성층(140)은 P3HT와 PCBM을 1 : 0.5 ~ 1 : 2의 중량비로 배합하여 유기용매에 1.5 ~ 6.0중량%의 농도로 용해시킨 후 150 ~ 300 nm 두께로 브러쉬 코팅하고 박막의 결정성을 높이기 위해 80 ~ 180℃에서 어닐링 하여 도입하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 발광층(141)은 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)[PPV], 폴리알킬플루오린[PAF], 및 폴리(파라-페닐렌)[PPP]에서 선택되는 1종 이상을 유기용매에 0.5 ~ 2.0중량%의 농도로 용해시킨 후 120 ~ 210 nm 두께로 브러쉬 코팅하고 박막의 모폴로지를 높이기 위해 80 ~ 150℃에서 어닐링 하여 도입하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 제2 전극(150)은 상기 광활성층(140) 또는 발광층(141)이 도입된 상태에서 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마그네슘:은, 또는 리튬:알루미늄에서 선택되는 어느 하나를  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착하여 도입하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 11**

제 1항에 있어서,

상기 유기전자소자는 유기태양전지 또는 고분자 발광다이오드인 것을 특징으로 하는 유기전자소자의 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 패터닝이 가능한 브러쉬 코팅공정을 적용한 유기전자소자의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 유기전자소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기관, 제1 전극, 정공수송층, 광활성층 또는 발광층, 및 제2 전극으로 이루어진 유기전자소자의 제조시, 모든 층 또는 일부 층을 패터닝이 가능한 브러쉬 코팅법을 적용하여 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 유기전자소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 고가이면서 매장량에 제한이 있는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 등 무기물 기반의 전자소자에 비해, 유기전자소자는 저렴한 비용과 특별한 진공설비가 필요하지 않는 제조공정상의 용이성 및 저온공정으로 인한 플렉시블(flexible) 소자의 제조 가능성 등의 장점으로 인해 최근 활발히 연구되고 있다.

[0003] 특히, 진공증착공정을 필요로 하지 않고, 스핀코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅과 같은 용액공정으로 제작이 가능한 고분자 기반의 유기전자소자의 경우, 제작비용이나 공정의 용이성 면에서 큰 장점을 가진다.

[0004] 일반적으로, 가장 높은 효율을 보고하고 있는 유기태양전지의 제작 방법으로는 스핀코팅을 이용한 버퍼층 및 광활성층의 형성이 있으나, 이러한 방법의 경우, 기관의 고정을 위해 필수적인 진공척이 사용되므로 대면적이나 플렉시블 기관을 이용한 소자의 제작에는 적용될 수 없다는 한계성을 가지고 있다.

[0005] 또한, 딥코팅의 경우에는 용액으로부터 기관을 일정속도로 꺼내 올리면서 필름을 형성하는데, 기관의 크기가 커질수록 코팅 두께의 편차가 커져 균일한 박막을 얻기가 힘들며, 용매의 증발을 통한 균일한 필름형성을 위해 느린 속도로 기관을 이동시켜야 하므로 박막 제작에 장시간 소요되는 단점이 있다.

[0006] 이러한 단점을 해결하기 위해 국내특허등록 제10-0822356호에는 브러쉬를 이용하여 박막을 형성하는 방법이 제안되었다. 상기 특허는 유기 전극층, 정공전달층, 광활성층 및 전극층 중 하나 이상의 층을 제작하는 과정에서 브러쉬를 이용한 칠공정을 통하여 유기기반 태양전지를 제조하는 방법을 포함하고 있으나, 상기 기술의 적용을 유기기반 태양전지의 제조로 한정하고 있다.

[0007] 또한, 상기 코팅 방법들은 모두 패턴 공정을 포함하고 있지 아니하여, 다양한 구조와 형태의 유기 전자소자에는 적용이 불가능하다는 문제가 있다. 특히, 스핀코팅과 딥코팅은 공정 메커니즘상 패턴닝 공정이 불가능할 뿐만 아니라, 상기 등록특허에서 제시한 공정 모식도의 방법으로 소자 제작시, 코팅할 시료의 점도에 따라 마스크와 기판 사이의 모세관 현상으로 인해 정밀한 패턴닝이 불가능하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해소하고자 안출된 것으로, 본 발명의 주된 목적은 패턴닝이 가능한 브러쉬 코팅 공정을 적용하여 유기전자소자를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 유기전자소자를 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기전자소자의 모든 층 또는 일부 층을 패턴닝이 가능한 브러쉬 코팅 공정을 적용하여 유기전자소자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0010] 본 발명에서 상기 유기전자소자는 벌크헤테로정션(bulkheterojunction, BHJ) 유기태양전지(organic photovoltaic cell, OPVs), 고분자 발광다이오드(polymer light emitting diode), 유기박막트랜지스터, 유기 광센서 등을 포함할 수 있으며, 상기 패턴닝에 사용되는 마스크(mask)는 0.05 ~ 0.2 mm 두께를 갖는 스테인레스 스틸(Stainless steal, STS)인 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 상기 마스크는 접착특성을 증가시키기 위해 세정 후 리포지셔너블 접착제(repositionable adhesive)를 스프레이 도포하고 상온 ~ 50℃에서 10분 ~ 1시간 동안 건조하여 잔류 용제를 완벽히 제거하고, 유기전자소자의 제1 전극 위에 고정하여 표면 개질을 실시하는 것이 특징이다.

[0012] 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 유기전자소자를 제공한다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명은 종래 브러쉬 코팅법으로 불가능했던 패턴닝 공정을 비교적 간단한 방법으로 적용할 수 있으며, 상기 방법을 통해 다양한 면적, 구조, 모양을 가지는 유기태양전지는 물론 유기박막트랜지스터, 유기발광다이오드, 유기 광센서 등의 유기전자소자를 저렴한 가격으로 연속적으로 제작하는 것이 가능하다.

[0014] 또한, 대면적이거나 플렉시블 기판에 적용시, 패턴닝이 가능하여 상용화 시스템인 롤-투-롤(roll-to-roll) 시스템에서도 유용하게 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도 1a는 본 발명에 따른 유기태양전지의 구조이고, 도 1b는 본 발명에 따른 고분자 발광다이오드의 구조이다.

도 2는 본 발명에 따른 메탈 마스크의 구조이다.

도 3은 본 발명에 따른 패턴닝이 가능한 브러쉬 코팅 공정에 관한 모식도 있다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일실시예에 따라 제작된 유기태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 특성 그래프이다.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일실시예에 따라 제작된 유기태양전지의 IPCE 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제작된 고분자 발광다이오드의 휘도-전압(L-V) 특성 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 제작된 고분자 발광다이오드의 전류밀도-전압(J-V) 특성 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0017] 본 발명은 패터닝이 가능한 브러쉬 코팅 공정을 적용하여 유기전자소자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0018] 구체적으로, 본 발명은 유기전자소자의 모든 층 또는 일부 층을 패터닝이 가능한 브러쉬 코팅법을 적용한 벌크 헤테로접선(bulkheterojunction, BHJ) 유기태양전지(organic photovoltaic cell, OPVs) 또는/및 고분자 발광다이오드(polymer light emitting diode)의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 도 1a와 도 1b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유기태양전지와 고분자 발광 다이오드의 개략적인 구조로, 본 발명에 따른 유기태양전지는 하부로부터 기관(110), 제1 전극(120), 정공전달층(130), 광활성층(140), 및 제2 전극(150)이 적층된 구조를 가지며, 고분자 발광 다이오드는 기관(110), 제1 전극(120), 정공전달층(130), 발광층(141), 및 제2 전극(150)이 적층된 구조를 갖는다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 패터닝 공정에 사용되는 마스크(mask)는 다양한 재질이 사용될 수 있으나, 특히 스테인레스 스틸(stainless steel, STS) 등과 같이 내화학성이 있는 금속 또는 내화학성이 있는 필름인 것이 바람직하다. 또한, 유기용매 및 산과 염기에 안정하다면 어떠한 재질도 적용이 가능하나, 본 발명에서는 STS 304 재질을 사용하는 것으로 한다.
- [0021] 이때, 상기 STS(stainless steel) 304의 두께는 0.05 ~ 0.2 mm의 범위를 갖는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.1 mm인 것이 좋다. 또한, 유기태양전지와 고분자 발광다이오드를 제조하기 위한 마스크의 유효 면적은 각각 1 cm<sup>2</sup>(1 cm×1 cm) 및 4 mm<sup>2</sup>(2 mm×2mm)인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 마스크는 세정제, 아세톤, 이소프로판올(IPA)로 순차적으로 세정한 다음 수분제거를 위해 가열판에서 100 ~ 150℃로 1 ~ 30분간, 바람직하게는 110℃에서 10분간 건조하여 완전히 세정하는 것이 좋다.
- [0023] 또한, 상기와 같이 세정된 마스크는 리포지셔너블 접착제(repositionable adhesive)를 스프레이 도포하고 상온 ~ 50℃에서 10분 ~ 1시간, 바람직하게는 40℃에서 30분간 건조하여 잔류 용제를 완벽히 제거하는 것이 바람직하다. 상기 과정을 통해 접착특성을 증가시킬 수 있으며, 상기 접착제는 메탈 마스크와 기관 간의 반복적인 탈착을 가능하게 해 주는 역할을 함과 동시에 브러쉬 코팅 시 두 기관 사이의 틈으로 인해 발생하는 모세관 현상을 막아주는 역할을 하여 마스크의 모양대로 패터닝을 가능하게 한다.
- [0024] 상기 기관(110)은 PET(polyethylene terephthalate)를 포함하여, PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지, ABS 수지 및 TAC(triacetyl cellulose) 등 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질뿐만 아니라, 유리, 석영판 등으로도 제조될 수 있다.
- [0025] 상기 제1 전극(120)은 스퍼터링, E-Beam, 열 증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법 등을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기관의 일면에 도포하거나 필름형태로 코팅함으로써 형성되는 전극이다. 제1 전극(120)은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2 전극(150)에 비해 일함수가 큰 물질로써 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있는데, 예컨대 ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide, FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminum doped zinc oxide, AZO), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ATO(antimony tin oxide)등의 무기화합물과 PEDOT:PSS, 탄소나노튜브 등의 유기 전도성 고분자가 있으나, ITO를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 패터닝된 ITO 기관은 세정제, 아세톤, 이소프로판올(IPA)로 순차적으로 세정한 다음 수분제거를 위해 가열판에서 상기 마스크와 동일한 방법으로 건조하여 완전히 세정하는 것이 바람직하다.
- [0027] 세정된 제1 전극(120)의 상부로 정공수송층(130)을 적층하기 위해 제1 전극 위에 접착제가 도포된 STS 304 마스크를 고정된 후 표면 개질을 실시한다. 표면개질을 통해 접합표면전위를 정공주입층의 표면전위에 적합한 수준으로 유지할 수 있으며, 개질 시 기관 위에 고분자 박막의 형성이 용이해지고, 박막의 품질이 향상된다.
- [0028] 이를 위한 전처리 기술로는, a) 평행평판형 방전을 이용한 표면 산화법, b) 진공상태에서 UV 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법, 및 c) 플라즈마에 의해 생성된 산소 라디칼을 이용하여 산화하는 방법 등이 있으며, 기관의 상태에 따라 상기 방법 중 한 하지는 선택하게 되는데 어느 방법을 이용하든지 공통적으로 기관 표면의 산소이탈을 방지하고 수분 및 유기물의 잔류를 최대한 억제해야 전처리의 실질적인 효과를 기대할 수 있다.

- [0029] 본 발명에서는 UV를 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법을 사용하며, 초음파 세정 후 패턴된 기판을 가열판에서 베이킹(baking)하여 잘 건조시킨 다음 챔버에 투입하고 UV 램프를 작동시켜 산소가스가 UV광과 반응하여 발생하는 오존에 의해 패턴된 기판을 세정하게 된다.
- [0030] 그러나, 본 발명에 있어서의 패턴된 ITO 기판 표면의 개질방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 기판을 산화시키는 방법이라면 어떠한 방법도 무방하다.
- [0031] 개질된 ITO 기판 위에 형성되는 정공수송층(130)은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 정공수송층을 브러쉬 코팅하여 20 ~ 60 nm 두께의 정공수송층을 도입한다.
- [0032] 유기태양전지의 광활성층을 형성하는 전자받게로는 (6,6)-페닐-C<sub>61</sub>-부틸산 메틸에스테르(PCBM)이 통상적으로 사용된다. 이는 용액공정이 가능하도록 변형된 C<sub>60</sub> 유도체로서 가장 성능이 좋은 전자받게 물질로 알려져 있다. 또한, 전자주게는 폴리-3-헥실티오펜(P3HT)이나 C-T 타입 고분자 및 그의 유도체가 사용되며, 상기 전자받게와 빛의 흡수 및 여기자 형성과정을 겪는 전자주게와 함께 블렌딩되어 광활성층을 구성한다.
- [0033] 본 발명에서 광활성층(140)은 전자주게로서 P3HT와 전자받게로서 PCBM을 사용하는 것이 바람직하며, 이때 상기 P3HT와 PCBM의 비율을 1 : 0.5 ~ 1 : 2, 바람직하게는 1 : 0.6 ~ 1 : 1.0의 중량비로 배합하여 사용한다. 상기 물질들은 유기용매에 용해시키는데, 바람직하게는 오쏘-디클로로벤젠(ortho-dichlorobenzene, ODCB)에 1.5 ~ 6.0중량%의 농도로 용해시켜 상기 용액을 브러쉬 코팅하여 150 ~ 300 nm 두께의 광활성층을 도입한다. 코팅된 박막은 80 ~ 180℃, 바람직하게는 100 ~ 160℃로 어닐링 하여 박막의 결정성을 높여주는 것이 좋다.
- [0034] 한편, 고분자 발광다이오드의 발광층(141)은 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)[PPV], 폴리알킬플루오린[PAF], 폴리(파라-페닐렌)[PPP] 등에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 본 발명에서는 오렌지색 발광고분자(Super NRS-03, Covion, 독일)를 사용하여 유기용매인 클로로벤젠(chlorobenzene, CB)에 0.5 ~ 2.0중량%의 농도로 용해시킨 다음 브러쉬 코팅하여 120 ~ 210 nm 두께로 발광층을 도입한다. 역시 코팅된 박막은 어닐링을 위해서 80 ~ 150℃, 바람직하게는 80 ~ 120℃에서 열처리 하여 박막의 모폴로지를 향상시켜 주는 것이 좋다.
- [0035] 상기 제2 전극(150)은 광활성층(140) 또는 발광층(141)이 도입된 상태에서  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착한다. 사용가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마그네슘:은, 또는 리튬:알루미늄에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 불화바륨/바륨/알루미늄의 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.
- [0036] 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 벌크헤테로접선(bulkheterojunction, BHJ) 유기태양전지(organic photovoltaic cell, OPVs), 고분자 발광다이오드(polymer light emitting diode), 유기박막트랜지스터, 유기광센서 등을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.
- [0037] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0038] **실시예 1. 패턴된 ITO PET 기판 세정**
- [0039] 10×10 mm(1.0 cm<sup>2</sup>, 유기태양전지용)과 2×2 mm(4 mm<sup>2</sup>, 고분자 발광다이오드용)의 유효면적을 가지는 패턴된 ITO PET(면저항: ~100 Ω/sq<sup>2</sup>; Donga Chem Tech, 한국) 기판의 표면을 세정제(Alconox, Aldrich, 미국), 아세톤, 이소프로판올(IPA)의 순서로 각각 20분간 초음파 세정을 실시한 후 질소로 물기를 완전히 불어낸 다음 가열판(hot plate)에서 110℃로 10분간 건조하여 수분을 제거하였다.
- [0040] 패턴된 ITO PET 기판이 완전히 세정되면 UVO 세정기(UVO cleaner, Ahtech LTS, 한국)에서 10분 동안 표면을 친수성으로 개질하였다.

[0041] **실시예 2. 브러쉬 패터닝 공정을 적용한 유기태양전지의 제조**

[0042] 도 2와 같이 두께 0.1 mm, STS 304 재질의 마스크(유효면적: 10×10 mm)를 준비하여, 상기 실시예 1과 동일하게 세정하였다.

[0043] 세정한 메탈 마스크 위에 스프레이형 리포지셔너블(repositionable) 접착제(3M-75, 3M, 미국)를 3초간 도포한 후, 접착특성을 높이기 위해 40℃의 가열판에서 30분 동안 가열하여 잔류 용제를 제거하였다.

[0044] 메탈 마스크를 마스크 한 ITO PET 기판을 UVO 세정기(UVO cleaner, Ahtech LTS, 한국)에 넣어 15분간 세정하여 노출된 ITO PET 기판의 표면을 친수성으로 개질하고, 개질된 기판을 질소로 치환된 글로브 박스로 이송하여 50℃로 예열된 가열판에 올려 10분간 가열하였다.

[0045] 충분히 가열된 기판 표면에 일반 미술용 브러쉬(평붓 4호, 화홍산업, 한국)을 이용해 정공수송층인 PEDOT:PSS를 1~3회 브러싱하여 박막의 두께를 20 ~ 60 nm로 조절하고, 120℃에서 20분간 열처리 하였다.

[0046] 광활성층은 전자주게 P3HT와 전자받게 PCBM의 비율을 1 : 0.6(w/w)으로 하고, 유기용매 오쏘-디클로로벤젠(ortho-deichlorobenzene, ODCB)에 1.5중량%의 농도로 블렌딩하여 정공수송층 위에 50℃로 예열된 가열판 위에서 1 ~ 3회 브러싱하여 150 ~ 300 nm 두께로 도입한 후, 120℃에서 10분간 열처리하여 고분자의 결정성을 높여 주었다.

[0047] 열처리가 완료되면 전극을 형성하기 위해, ITO PET 기판을 덮고 있는 메탈마스크를 제거하여  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 불화바륨(BaF2)은 0.1 Å/s의 속도로 2 nm, 바륨(Ba)은 0.2 Å/s의 속도로 2 nm, 및 알루미늄(Al)은 5 Å/s의 속도로 100 nm 증착하여 유기태양전지를 제작하였다.

[0048]

[0049] **실시예 3. 유기태양전지제조(2)**

[0050] 상기 실시예 2에서의 광활성층의 농도를 3.0중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하였다.

[0051] **실시예 4. 유기태양전지제조(3)**

[0052] 상기 실시예 2에서의 광활성층의 농도를 6.0중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하였다.

[0053] **실시예 5. 유기태양전지제조(4)**

[0054] 상기 실시예 3에서의 광활성층의 열처리 온도를 100℃로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하였다.

[0055] **실시예 6. 유기태양전지제조(5)**

[0056] 상기 실시예 3에서의 광활성층의 열처리 온도를 140℃로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하였다.

[0057] **실시예 7. 유기태양전지제조(6)**

[0058] 상기 실시예 3에서의 광활성층의 열처리 온도를 160℃로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하였다.

[0059] **비교예 1. 스핀코팅법을 적용한 유기태양전지의 제조**

[0060] 본 발명의 브러쉬 패터닝 공정을 적용한 유기태양전지의 비교예로서, 상기 실시예 1과 같이 전처리된 ITO PET



기판을 질소로 치환된 글로브 박스에 이송하여 스펀코터를 이용, 약 40 nm 두께의 PEDOT:PSS 정공수송층을 도입한 후 120℃의 가열판에서 20분 동안 열처리 하였으며, 전자주계와 전자받계의 비율이 1 : 0.6(w/w)이고 유기용매 오쏘-디클로로벤젠(ODCB)에 1.5중량%의 농도로 블렌딩한 시료를 정공수송층 위에 스펀코팅하여 120 nm 두께의 박막을 얻은 다음 120℃에서 10분간 열처리하여 고분자의 결정성을 높여 주었다.

[0061] 열처리된 정공수송층에 전극을 형성하기 위해,  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 불화바륨(BaF<sub>2</sub>)은 0.1 Å/s의 속도로 2 nm, 바륨(Ba)은 0.2 Å/s의 속도로 2 nm, 및 알루미늄(Al)은 5 Å/s의 속도로 100 nm 증착하여 유기태양전지를 제작하였다.

[0062] **실시예 8. 브러쉬 패터닝 공정을 적용한 고분자 발광다이오드의 제조**

[0063] 본 발명의 브러쉬 패터닝 공정을 적용한 고분자 발광다이오드는 상기 실시예 2의 유기태양전지와 동일한 방법으로 제작하되, 발광층은 유기용매인 클로로벤젠(chlorobenzene, CB)에 0.5중량%의 농도로 블렌딩한 시료를 정공수송층 위에 50℃로 예열된 가열판 위에서 1 ~ 3회 브러싱 하여 120 ~ 210 nm 두께로 도입한 후, 90℃에서 30분간 열처리하여 박막의 모폴로지를 높여 주었다.

[0064] 열처리가 완료되면, ITO PET 기판을 덮고 있는 메탈마스크를 제거하여  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 불화바륨(BaF<sub>2</sub>)은 0.1 Å/s의 속도로 2 nm, 바륨(Ba)은 0.2 Å/s의 속도로 2 nm, 및 알루미늄(Al)은 5 Å/s의 속도로 200 nm 증착하여 고분자 발광다이오드를 제작하였다.

[0065] **실시예 9. 고분자 발광다이오드 제조(2)**

[0066] 상기 실시예 8에서의 발광층의 농도를 0.75중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 고분자 발광다이오드를 제작하였다.

[0067] **실시예 10. 고분자 발광다이오드 제조(3)**

[0068] 상기 실시예 8에서의 발광층의 농도를 1.0중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 고분자 발광다이오드를 제작하였다.

[0069] **실시예 11. 고분자 발광다이오드 제조(4)**

[0070] 상기 실시예 8에서의 발광층의 농도를 2.0중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 고분자 발광다이오드를 제작하였다.

[0071] **비교예 2. 스펀코팅법을 적용한 고분자 발광다이오드의 제조**

[0072] 본 발명의 브러쉬 패터닝 공정을 적용한 고분자 발광다이오드의 비교예로서, 상기 실시예 1과 같이 전처리된 ITO PET 기판을 질소로 치환된 글로브 박스에 이송하여 스펀코터를 이용, 약 40 nm 두께의 PEDOT:PSS 정공수송층을 도입한 후 120℃의 가열판에서 20분 동안 열처리 하였으며, 오렌지 발광 고분자를 유기용매 클로로벤젠(CB)에 0.5중량%의 농도로 블렌딩한 시료를 정공수송층 위에 스펀코팅하여 100 nm 두께의 박막을 얻은 다음 90℃에서 30분간 열처리하여 박막의 모폴로지를 높여 주었다.

[0073] 열처리된 정공수송층 위에 전극을 형성하기 위해,  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 불화바륨(BaF<sub>2</sub>)은 0.1 Å/s의 속도로 2 nm, 바륨(Ba)은 0.2 Å/s의 속도로 2 nm, 및 알루미늄(Al)은 5 Å/s의 속도로 200 nm 증착하여 고분자 발광다이오드를 제작하였다.

[0074] **실험예 1. 유기태양전지의 특성 평가**

[0075] 상기 실시예 2 내지 7 및 비교예 1에서 제조한 유기태양전지의 전기광학적 특성을 평가하기 위해, 키슬리 2400

소스미터(Keithley 2400 sourcemeter, Keithley, 미국)와 태양광 모의실험장치(Oriel 150W solar simulator, Newport, 미국)를 사용하여 표준조건(AM 1.5G(Air Mass 1.5 Global, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 25°C)에서 전류-전압밀도를 측정하고, 상기 유기태양전지들의 광단락전류밀도(Jsc), 광개방전압(Voc), Fill Factor(FF) 및 에너지변환효율을 하기 표 1에 나타내었다.

[0076] 이때, Fill Factor(FF)는 최대 전력점에서 전압값(Vmax)×전류밀도(Jmax)/(Voc×Jsc), 에너지변환효율은 FF×(Jsc×Voc)/Pin, Pin=100[mWcm<sup>2</sup>]으로 계산하였다.

**표 1**

	광단락전류밀도 Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	광개방전압 Voc(V)	Fill Factor (%)	에너지변환효율 (%)
실시예 2	7.4	0.616	43.8	2.1
실시예 3	8.5	0.636	48.8	2.6
실시예 4	6.9	0.616	38.6	1.6
실시예 5	5.2	0.595	26.6	0.83
실시예 6	7.4	0.636	43.5	2.1
실시예 7	7.3	0.616	40.7	1.8
비교예 1	7.7	0.616	38.0	1.8

[0078]

[0079] 또한, 도 4에는 상기 유기태양전지들의 전류밀도-전압(J-V) 특성을 나타내었으며, 도 5에는 상기 유기태양전지들의 입자광자의 전류변환효율(incident photon-to-current conversion efficiency IPCE) 측정 결과를 나타내었다.

[0080] 상기 표 1과 도 4에서 볼 수 있듯이, 스핀코팅법을 적용한 유기태양전지(비교예 1 참조)의 에너지변환효율을 1.8%인데 반해, 본 발명의 유기태양전지(실시예 3 참조)에서는 에너지변환효율이 2.6%로 최고 45%의 증가를 보였다. 이러한 수치는 최근 보고된 플렉시블 유기태양전지의 최고 효율보다 높은 값으로, 본 발명의 브러쉬 패터닝 공정을 적용한 유기태양전지의 제조방법을 이용할 경우, 유기태양전지의 실용화가 가속될 수 있을 것으로 사료됩니다.

[0081] **실험예 2. 고분자 발광다이오드의 특성 평가**

[0082] 상기 실시예 8 내지 11 및 비교예 2에서 제조한 고분자 발광다이오드의 전기광학적 특성을 평가하기 위해, 키슬리 2400(Keithley 2400, Keithley, 미국)과 포토-리서치 670(Photo-Research 670, Photo Research INC, 미국)을 사용하여 턴-온 전압(V), 최대 휘도(cd/m<sup>2</sup>), 최대 효율(cd/A) 및 색좌표를 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0083] 또한, 도 6에는 상기 고분자 발광다이오드의 휘도-전압(L-V)을 측정한 결과를, 도 7에는 상기 고분자 발광다이오드의 전류밀도-전압(J-V)를 측정한 결과를 나타내었다.

**표 2**

	턴-온 전압 (V)	최대휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	최대효율 (cd/A)	색좌표
실시예 8	3	76.8	0.62	(0.57, 0.42)
실시예 9	3	5554	1.2	(0.57, 0.42)
실시예10	3	3438	0.59	(0.55, 0.44)
실시예11	3	1193	0.59	(0.55, 0.44)
비교예 2	3	2927	0.46	(0.55, 0.44)

[0085] 상기 표 2와, 도 6 및 도 7에서 볼 수 있듯이, 스핀코팅법을 적용한 고분자 발광다이오드(비교예 2 참조)의 최대휘도와 최대효율은 각각 2927 cd/m<sup>2</sup>와 0.46 cd/A인데 반해, 본 발명의 고분자 발광다이오드(실시예 9 참조)에서는 최대휘도와 최대효율이 각각 5554 cd/m<sup>2</sup>와 1.2 cd/A로, 각각 89% 및 260% 증가하였다.

[0086] 유기태양전지와 마찬가지로, 본 발명의 브러쉬 패터닝 공정을 적용한 고분자 발광다이오드가 종래 스핀코팅법으로 제조한 고분자 발광다이오드보다 향상된 결과값을 얻을 수 있었다.

[0087] 따라서, 본 발명의 브러쉬 패터닝 공정을 유기전자소자에 적용하면 보다 용이하고 빠르게 대량으로 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

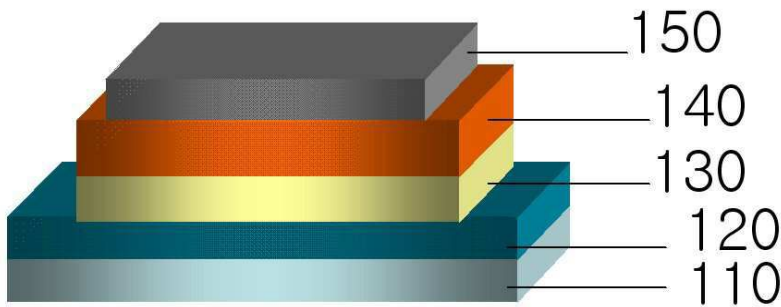
[0088] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

### 부호의 설명

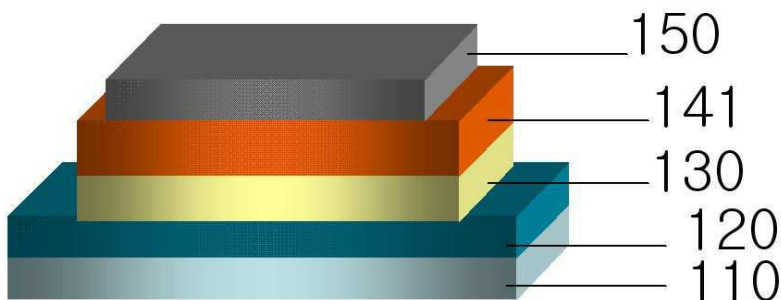
- [0089]
- |            |            |
|------------|------------|
| 110: 기판    | 120: 제1 전극 |
| 130: 정공전달층 | 140: 광활성층  |
| 141: 발광층   | 150: 제2 전극 |

### 도면

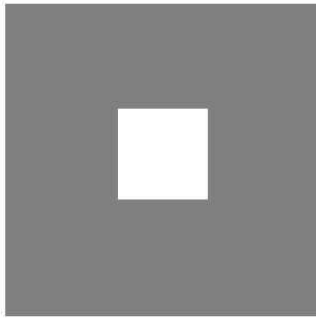
도면1a



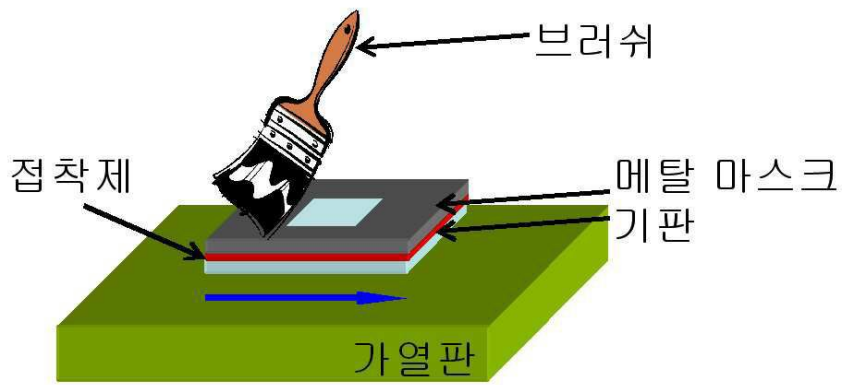
도면1b



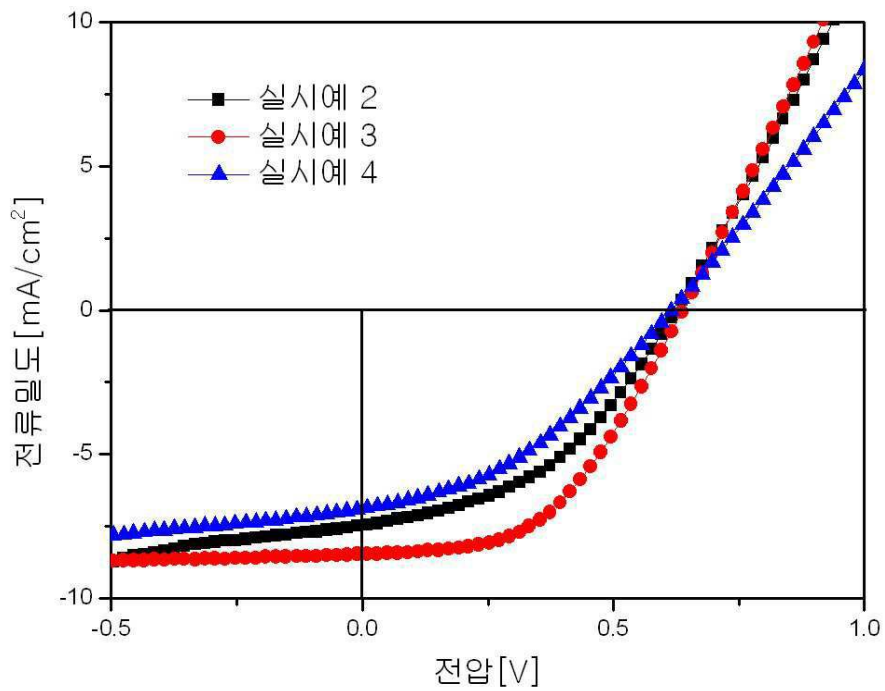
도면2



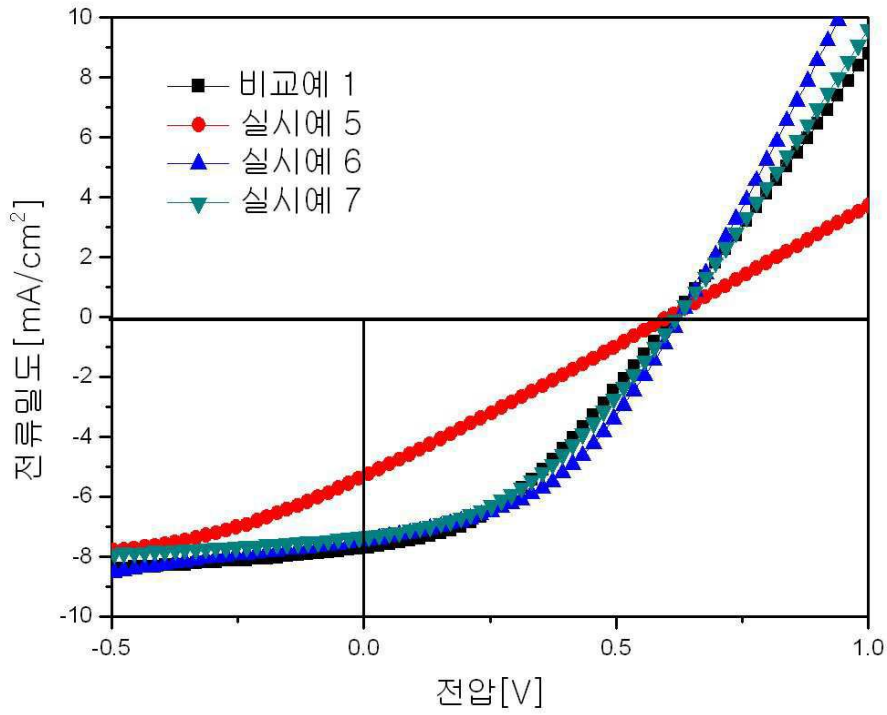
도면3



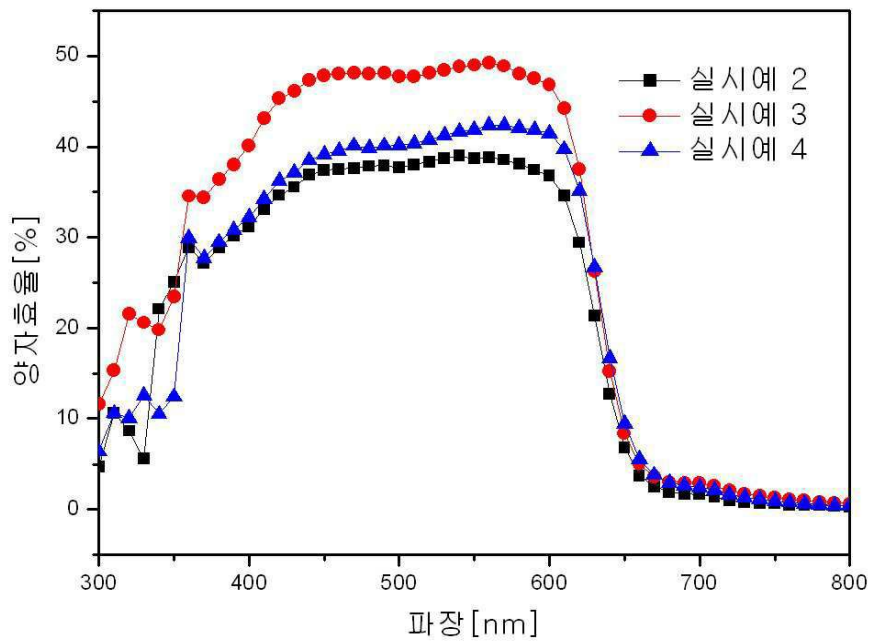
도면4a



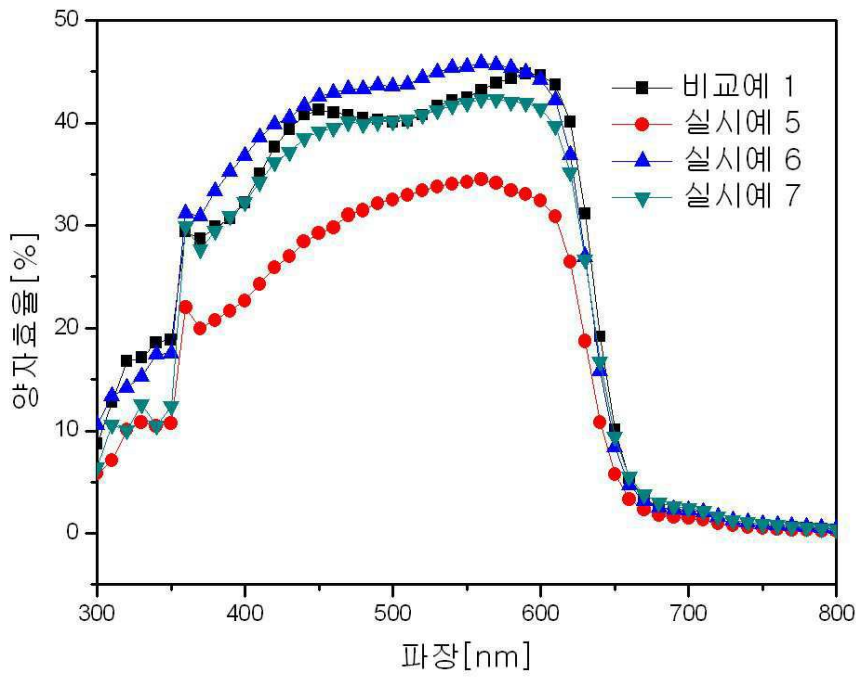
도면4b



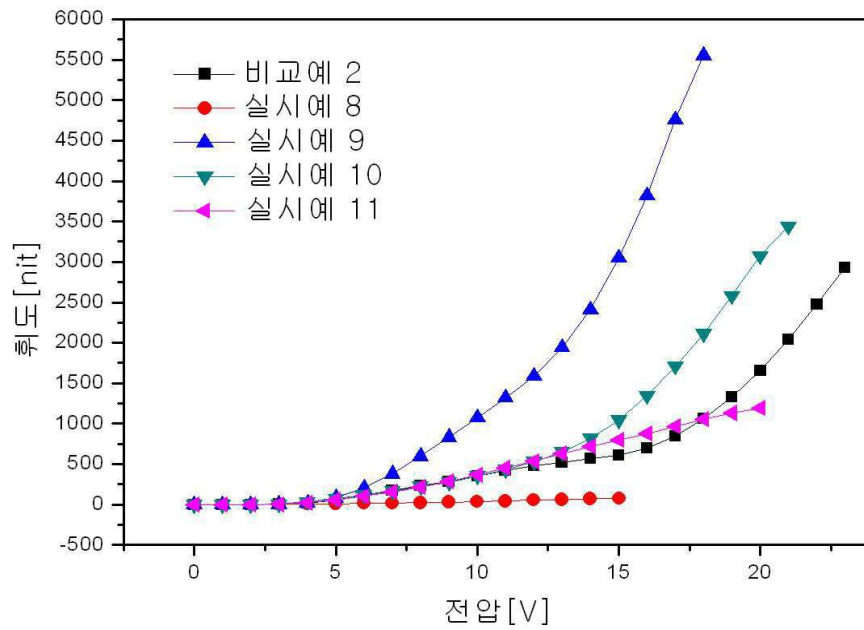
도면5a



도면5b



도면6



도면7

