



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0143384
(43) 공개일자 2014년12월16일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/54</i> (2006.01)
 <i>H01L 51/50</i> (2006.01) <i>H01L 51/52</i> (2006.01)
 <i>H05B 33/14</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7027803</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년03월06일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년10월01일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/029305</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/138132
 국제공개일자 2013년09월19일</p> <p>(30) 우선권주장
 13/418,875 2012년03월13일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간
 미국 48109 미시간주 앤 아버 세컨드 플로어 휴론
 파크웨이 1600 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼</p> <p>(72) 발명자
 포레스트 스테판 알
 미국 48104 미시간주 앤 아버 락 크릭 코트 336
 라시터 브라이언 이
 미국 48197 미시간주 입실란티 이스트 샤토 베르
 트 씨 1493</p> <p>(74) 대리인
 김성기, 김진희</p> |
|--|--|

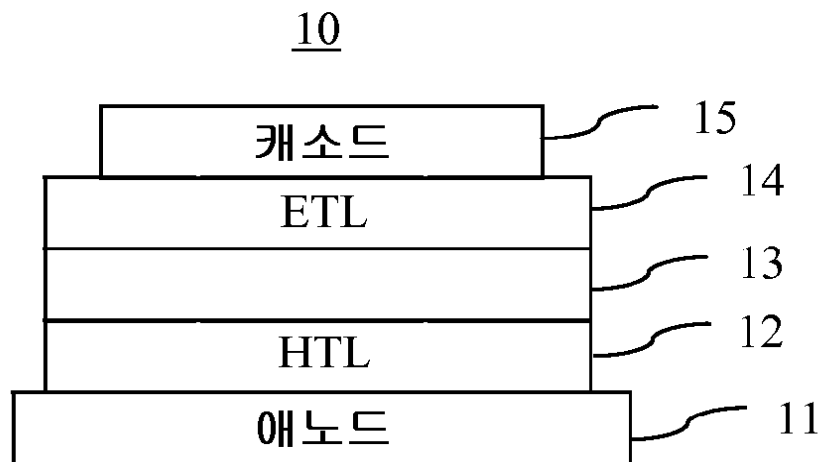
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 유기 분자로 도핑된 금속 산화물 전하 수송 물질

(57) 요약

금속 산화물 전하 수송 물질을 유기 분자로 도핑하는 것은 투명성을 유지하면서 전기 저항을 낮추므로 유기 광전 변환 소자 및 유기 발광 소자와 같은 여러가지 유기 광전자 소자에서 전하 수송 물질로서 사용하기에 최적이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속 산화물 물질; 및

유기 도펀트 물질

을 포함하는, 광전자 소자에서 사용하기 위한 금속 산화물 전하 수송 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 도펀트 물질이 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F₄TCNQ), 아크리딘 오렌지 염기(AOB), 및 클로로보론 서브프탈로시아닌(SubPc)에서 선택되는 것인 금속 산화물 전하 수송 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 금속 산화물 물질은 MoO₃, CrO₃, V₂O₅, WO₃, NiO, Cr₃O₄, Cr₂O₃, CuO, RuO₂, TiO₂, Ta₂O₅, SnO₂, 및 Cu₂O로부터 선택되는 것인 금속 산화물 전하 수송 물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기 도펀트의 HOMO가 금속 산화물 물질의 LUMO와 비슷하거나 또는 이보다 작은 것인 금속 산화물 전하 수송 물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 도펀트의 LUMO가 금속 산화물 물질의 HOMO와 비슷하거나 또는 이보다 큰 것인 금속 산화물 전하 수송 물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 금속 산화물 물질이 1~20 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 금속 산화물 전하 수송 물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 금속 산화물 물질이 10 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 금속 산화물 전하 수송 물질.

청구항 8

제1 전극;

제2 전극;

제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 광활성 영역; 및

제1 및 제2 전극 중 적어도 하나와 광활성 영역 사이에 배치되는 전하 수송층을 포함하는 유기 감광 소자로서, 상기 전하 수송층이 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함하는 유기 감광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 유기 도펀트 물질은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F₄TCNQ), 아크리딘 오렌지 염기(AOB), 및 클로로보론 서브프탈로시아닌(SubPc)에서 선택되는 것인 소자.

청구항 10

제8항에 있어서, 금속 산화물 물질은 MoO₃, CrO₃, V₂O₅, WO₃, NiO, Cr₃O₄, Cr₂O₃, CuO, RuO₂, TiO₂, Ta₂O₅, SnO₂,

및 Cu_2O 로부터 선택되는 것인 소자.

청구항 11

제8항에 있어서, 유기 도펀트의 HOMO가 금속 산화물 물질의 LUMO와 비슷하거나 또는 이보다 작은 것인 소자.

청구항 12

제8항에 있어서, 유기 도펀트의 LUMO가 금속 산화물 물질의 HOMO와 비슷하거나 또는 이보다 큰 것인 소자.

청구항 13

제8항에 있어서, 금속 산화물 물질이 1~20 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 14

제8항에 있어서, 금속 산화물 물질이 10 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 15

제8항에 있어서, 광활성 영역이 공여체-수용체 헤테로접합을 형성하는 유기 공여체 물질 및 유기 수용체 물질을 포함하는 것인 소자.

청구항 16

애노드;

복수의 직렬 서브셀; 및

캐소드를 포함하고,

각각의 서브셀은 전자 공여체층 및 전자 공여체층과 접촉하는 전자 수용체층을 포함하여 공여체-수용체 헤테로접합, 서브셀을 분리하는 전자-정공 제조합 구역을 형성하는 유기 감광 소자로서,

전자-정공 제조합 구역은 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함하는 것인 유기 감광 소자.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 유기 도펀트 물질은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F_4TCNQ), 아크리딘 오렌지 염기(AOB), 및 클로로보론 서브프탈로시아닌(SubPc)에서 선택되는 것인 소자.

청구항 18

제16항에 있어서, 금속 산화물 물질은 MoO_3 , CrO_3 , V_2O_5 , WO_3 , NiO , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , RuO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , 및 Cu_2O 로부터 선택되는 것인 소자.

청구항 19

제16항에 있어서, 유기 도펀트의 HOMO가 금속 산화물 물질의 LUMO와 비슷하거나 또는 이보다 작은 것인 소자.

청구항 20

제16항에 있어서, 유기 도펀트의 LUMO가 금속 산화물 물질의 HOMO와 비슷하거나 또는 이보다 큰 것인 소자.

청구항 21

제16항에 있어서, 금속 산화물 물질이 1~20 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 22

제16항에 있어서, 금속 산화물 물질이 10 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 23

애노드;

캐소드; 및

애노드와 캐소드 사이에 배치된 하나 이상의 발광층(emissive layer) 및 하나 이상의 전하 수송층을 포함하는 유기 발광 소자로서,

하나 이상의 전하 수송층이 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 24

제23항에 있어서, 유기 도펀트 물질은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F₄TCNQ), 아크리딘 오렌지 염기(AOB), 및 클로로보론 서브프탈로시아닌 (SubPc)에서 선택되는 것인 소자.

청구항 25

제23항에 있어서, 금속 산화물 물질은 MoO₃, CrO₃, V₂O₅, WO₃, NiO, Cr₃O₄, Cr₂O₃, CuO, RuO₂, TiO₂, Ta₂O₅, SnO₂, 및 Cu₂O로부터 선택되는 것인 소자.

청구항 26

제23항에 있어서, 유기 도펀트의 HOMO가 금속 산화물 물질의 LUMO와 비슷하거나 또는 이보다 작은 것인 소자.

청구항 27

제23항에 있어서, 유기 도펀트의 LUMO가 금속 산화물 물질의 HOMO와 비슷하거나 또는 이보다 큰 것인 소자.

청구항 28

제23항에 있어서, 금속 산화물 물질이 1~20 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 29

제23항에 있어서, 금속 산화물 물질이 10 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 30

제23항에 있어서, 하나 이상의 전하 수송층이, 하나 이상의 발광층과 직접 접촉하고 하나 이상의 발광층 및 캐소드 사이에 배치되는 전자 수송층인 것인 소자.

청구항 31

제23항에 있어서, 하나 이상의 전하 수송층이, 하나 이상의 발광층과 직접 접촉하고 하나 이상의 발광층 및 애노드 사이에 배치되는 정공 수송층인 것인 소자.

청구항 32

애노드;

캐소드;

애노드와 캐소드 사이에 배치되는 복수의 발광 영역; 및

연속적인 발광 영역들 사이에 배치되는 전하 발생층

을 포함하는 스택형 유기 발광 소자로서,

전하 발생층이 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함하는 스택형 유기 발광 소자.

청구항 33

제32항에 있어서, 유기 도펀트 물질은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F₄TCNQ), 아크리딘 오렌지 염기(AOB), 및 클로로보론 서브프탈로시아닌 (SubPc)에서 선택되는 것인 소자.

청구항 34

제32항에 있어서, 금속 산화물 물질은 MoO_3 , CrO_3 , V_2O_5 , WO_3 , NiO , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , RuO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , 및 Cu_2O 로부터 선택되는 것인 소자.

청구항 35

제32항에 있어서, 유기 도펀트의 HOMO가 금속 산화물 물질의 LUMO와 비슷하거나 또는 이보다 작은 것인 소자.

청구항 36

제32항에 있어서, 유기 도펀트의 LUMO가 금속 산화물 물질의 HOMO와 비슷하거나 또는 이보다 큰 것인 소자.

청구항 37

제32항에 있어서, 금속 산화물 물질이 1~20 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 38

제32항에 있어서, 금속 산화물 물질이 10 부피%의 유기 도펀트 물질로 도핑되어 있는 것인 소자.

청구항 39

제32항에 있어서, 하나 이상의 전하 수송층이, 하나 이상의 발광층과 직접 접촉하고 하나 이상의 발광층 및 캐소드 사이에 배치되는 전자 수송층인 것인 소자.

청구항 40

제32항에 있어서, 하나 이상의 전하 수송층이, 하나 이상의 발광층과 직접 접촉하고 하나 이상의 발광층 및 애노드 사이에 배치되는 정공 수송층인 것인 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 반도체 분야, 더 구체적으로는 유기 전자 소자에서 사용하기 위한 유기 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광전자 소자는 전자기선을 전자적으로 생성 또는 검출하는 또는 주위 전자기선으로부터 전기를 발생시키는 물질의 광학적 및 전자적 특성을 이용한다. 유기 반도체 재료를 이용하는 광전자 소자는 무기 반도체 재료에 대하여 가요성과 같은 유기 재료의 어떤 고유의 유리한 특성 및 유리한 비용 가능성 때문에 더 바람직해지고 있다.

[0003] 감광 광전자 소자는 전자기선을 전기 신호 또는 전기로 변환시킨다. 광전변환("PV") 소자로도 불리는 태양 전지는 특히 전력을 발생시키기 위하여 이용되는 감광 광전지 소자의 한 유형이다. 유기 감광 소자는 빛을 흡수하여 엑시톤을 형성하는 하나 이상의 광활성 영역을 포함하며, 엑시톤은 주후 전자 및 정공으로 분해될 수 있다. 광활성 영역은 일반적으로 공여체-수용체 헤테로접합을 포함하며, 전자기선을 흡수하여, 분해되어 전류를 발생시키는 엑시톤을 형성하는 감광 소자의 일부이다. 공여체-수용체 헤테로접합은 평면 헤테로접합, 벌크 헤테로접합 또는 혼성화된 혼합 평면 헤테로접합일 수 있다. 혼성화된 혼합 평면 헤테로접합은 유기 수용체 물질 및 유기 공여체 물질의 혼합물을 포함하는 제1 유기층 및 제1 유기층의 유기 수용체 물질 또는 유기 공여체 물질의 비혼합층을 포함하는 제2 유기층을 포함한다. 이러한 혼성화된 혼합 평면 헤테로접합은 2005년 10월 13일자 공개된 Xue 등의 미국 특허 출원 공보 2005/0224113호에 개시되어 있으며, 이 내용은 그 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있다.

[0004] 유기 감광 광전지 소자는 또한 투명한 전하 수송층, 전극, 또는 전하 제조합 구역을 포함할 수 있다. 전하 수송층은 유기 또는 무기일 수 있고 광전도성일 수도 아닐 수도 있다. 전하 수송층은 전극과 유사하지만 소자로의 외부 전기 배선을 갖지 않으며 단지 광전지 소자의 한 서브섹션으로부터 인접하는 서브섹션까지 전하 캐리어를 전달한다. 전하 제조합 구역은 전하 수송층과 유사하지만 광전지 소자의 인접하는 서브섹션들 사이에서 전자 및 정공의 제조합을 가능케 한다. 전하 제조합 구역은 예컨대 Forrest 등의 미국 특허 6,657,378호, Rand 등의 공

개된 미국 특허 출원 2006-0032529 A1호(제목 "유기 감광 소자", 2006년 2월 16일 공개); 및 Forrest 등의 공개된 미국 특허 출원 2006-0027802 A1호(제목 "스택형 유기 감광 소자", 2006년 2월 9일 공개)에 개시되어 있으며, 이들 각각은 제조합 구역 재료 및 구조의 개시를 위해 본 명세서에 참고로 포함된다. 전하 제조합 구역은 제조합 중심이 포매되어 있는 투명한 매트릭스층을 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 전하 수송층, 전극, 또는 전하 제조합 구역은 광전자 소자의 서브섹션의 캐소드 및/또는 애노드로서 작용할 수 있다. 전극 또는 전하 수송층은 쇼트키 접합으로서 작용할 수 있다.

[0005] 유기 감광 소자의 일반적인 구성, 특징, 재료 및 특징을 포함하는 유기 감광 소자에 대한 종래 기술의 추가의 배경 설명 및 기술을 위해, Forrest 등의 미국 특허 6,972,431호, 6,657,378호 및 6,580,027호 및 Bulovic 등의 미국 특허 6,352,777호가 그 전체 내용이 본 명세서에 참고로 포함되어 있다.

[0006] 유기 재료의 상황에서, 용어 "공여체" 및 "수용체"는 2개의 접촉하는 상이한 유기 재료의 최고 준위 점유 분자 궤도("HOMO") 및 최저 준위 비점유 분자 궤도("LUMO") 에너지 준위의 상대적인 위치를 의미한다. 다른 재료와 접촉하는 한 재료의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위가 더 낮으면 이 재료는 수용체이다. 다른 재료와 접촉하는 한 재료의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위가 더 높으면 이 재료는 공여체이다. 외부의 바이어스 없이 공여체-수용체 접합에서 전자가 수용체 재료로 이동하는 것이 에너지적으로 유리하다.

[0007] 본 명세서에서 사용될 때, 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 더 가까울 경우 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "더 높고" 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위로부터 더 떨어져 있을 경우 제1 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "더 낮다." 더 높은 HOMO 에너지 준위는 진공 준위에 비하여 더 작은 절대 에너지를 갖는 이온화 전위에 상응한다. 마찬가지로, 더 높은 LUMO 에너지 준위는 진공 준위에 비하여 더 작은 절대 에너지를 갖는 전자 친화도에 상응한다. 진공 준위가 위에 있는 종래의 에너지 준위 다이어그램에서, 한 재료의 LUMO 에너지 준위는 동일 재료의 HOMO 에너지 준위보다 더 높다.

[0008] 유기 반도체에서의 현저한 특징은 캐리어 이동도이다. 이동도는 전하 캐리어가 전기장에 응답하여 전도성 물질을 통과하여 이동할 수 있는 용이성을 측정한다. 유기 감광 소자에서, 높은 전자 이동도로 인하여 우선적으로 전자에 의하여 전도되는 재료는 전자 수송 재료로서 일컬어질 수 있다. 높은 정공 이동도로 인하여 우선적으로 정공에 의하여 전도되는 재료는 정공 수송 재료로서 일컬어질 수 있다. 소자에서의 위치 및/또는 이동도로 인하여 우선적으로 전자에 의하여 전도되는 층은 전자 수송층으로서 일컬어질 수 있다. 소자에서의 위치 및/또는 이동도로 인하여 우선적으로 정공에 의하여 전도되는 층은 정공 수송층으로서 일컬어질 수 있다. 반드시 아니지만 바람직하게는, 수용체 재료는 전자 수송 재료이고 공여체 재료는 정공 수송 재료이다.

[0009] 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "유기"는 유기 광전자 소자의 제조에 사용될 수 있는 소분자 유기 재료 및 중합체 재료를 포함한다. "소분자"란 중합체가 아닌 임의의 유기 재료를 의미하는데, "소분자"는 실제로 꽤 클 수 있다. 소분자는 일부 상황에서 반복 단위를 포함할 수 있다. 예컨대, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하는 것은 "소분자"류로부터의 분자를 제거하지 않는다. 소분자는 또한 예컨대 중합체 주쇄 상의 펜던트기로서 또는 주쇄의 일부로서 중합체에 포함될 수 있다. 또한 소분자는, 코어 부분에 형성된 일군의 화학적 외피로 이루어지는 덴드리머의 코어 부분으로서 기능할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광 또는 인광 소분자 에미터일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있다. 일반적으로, 소분자는 분자마다 동일한 분자량을 갖는 정의된 화학식을 가지며, 반면에 중합체는 분자마다 달라질 수 있는 분자량을 갖는 정의된 화학식을 갖는다. 본 명세서에서 사용될 때, "유기"는 히드로카르빌 및 헤테로원자-치환된 히드로카르빌 리간드의 금속 착물을 포함한다.

[0010] 전자기선을 전기적으로 생성하는 유기 광전자 소자의 예는 유기 발광 소자(OLED)를 포함한다. OLED는 전압이 소자에 인가될 때 빛을 발광하는 유기 박막을 이용한다. OLED는 평면 패널 디스플레이 및 역광 조명과 같은 용도에 사용하기 위해 점점 주목되는 기술이 되고 있다. 일부 OLED 재료 및 구성은 그 개시 내용 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있는 미국 특허 5,844,363호, 6,303,238호 및 5,707,745호에 개시되어 있다.

[0011] OLED 소자는 흔히 전극 중 적어도 하나를 통해 빛을 발광하도록 구성되며 하나 이상의 투명 전극이 유기 광전자 소자에서 유용할 수 있다. 예컨대, 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전극 재료는 바텀 전극으로서 이용될 수 있다. 그 개시 내용 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있는 미국 특허 5,703,436호 및 5,707,745호에 개시된 바와 같은 투명 톱 전극도 사용될 수 있다. 바텀 전극을 통해서만 빛을 발광하도록 의도된 소자에서, 톱 전극은 투명할 필요가 없으며, 높은 전기 전도성을 갖는 두꺼운 반사 금속층을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 톱 전극을 통해서만 빛을 발광하도록 의도된 소자에서, 바텀 전극은 불투명 및/또는 반사성일 수 있다. 이것은, 전극이 투명할 필요가 없는 경우, 두꺼운 층을 사용할수록 전도성이 양호해질 수 있고 반사성 전극을 사용하는 것이 투명

전극을 향해 빛을 되반사시킴으로써 다른 전극을 통해 발광된 빛의 양을 증가시킬 수 있기 때문이다. 양쪽 전극이 투명한 경우 완전히 투명한 소자도 제작될 수 있다.

[0012] 다수의 컬러 디스플레이 제품에서는, 3원색인 청색, 녹색 및 적색 중 각각 하나의 빛을 발광하는 3개의 OLED가 스택으로 마련되어, 임의의 색이 발광될 수 있는 컬러 픽셀을 형성한다. 이러한 스택형 OLED("SOLED") 구조의 예는 그 개시 내용 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있는 PCT 국제 출원 WO 96/19792호 및 미국 특허 6,917,280호에서 찾아볼 수 있다.

[0013] 이러한 스택형 구조에서는, SOLED 스택의 바텀에 하나 톱에 하나의 한 쌍의 전극층이 제공된다. SOLED의 한 변형예에서, 외부 연결되는 중간 전극층은 스택 중의 각 OLED 유닛 사이에 제공될 수 있다. SOLED의 다른 변형예에서, 직접적인 외부 전기 배선 없이 전하 캐리어를 분사하는 전하 발생층("CGL")이 스택 중의 각 OLED 유닛 사이에 제공된다.

[0014] 본 명세서에서 사용될 때, "톱"은 광전자 소자의 기관으로부터 가장 떨어져 있음을 의미하고, "바텀"은 기관에 가장 가까움을 의미한다. 예컨대, 2개의 전극을 갖는 소자에서, 바텀 전극은 기관에 가장 가까운 전극으로서 일반적으로 제작되는 제1 전극이다. 바텀 전극은 두 면을 가지며, 바텀면이 기관에 가장 가깝고 톱면이 기관에서 가장 멀다. 제1 층이 제2 층 "위에 배치"된다고 개시되는 경우, 제1 층은 기관에서 더 멀리 배치되고 반드시 아니나 제2 층과 물리적으로 접촉한다. 제1층이 제2 층과 "물리적으로 접촉"한다고 명시되지 않는 한 제1 및 제2 층 사이에 하나 이상의 다른 층이 존재할 수 있다. 예컨대, 사이에 여러 층이 존재할지라도 캐소드가 애노드 "위에 배치"된다고 개시될 수 있다.

발명의 내용

[0015] 본원은, 유기 화합물로 도핑된 금속 산화물을 포함하는, 광전자 소자에서 사용하기 위한 전하 수송 물질을 제공한다. 본원의 한 실시양태에 따르면, 유기 도핑 물질의 몇가지 예는 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F₄TCNQ), 아크리딘 오렌지 염기(AOB), 및 클로로보론 서브프탈로시아닌(SubPc)이다.

[0016] 다른 실시양태에 따르면, 이러한 전하 수송 물질을 포함하는 광전지 소자가 개시된다. 이러한 소자는 제1 전극, 제2 전극, 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되어 제1 및 제2 전극과 전기 접속되는 광활성 영역 및 제1 및 제2 전극 중 적어도 하나와 광활성 영역 사이에 배치되는 전하 수송층을 포함하고 전하 수송층이 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함하는 감광 소자일 수 있다.

[0017] 저항이 감소된 유기 화합물로 도핑된 금속 산화물 물질은 유기 광전변환 소자("OPV")에서 정공 수송층("HTL"), 전자 수송층("ETL"), 또는 둘다로 사용될 수 있다. 금속 산화물 물질은 또한 탠덤 OPV에서 제조합 구역으로서 또는 OLED 또는 SOLED의 CGL에서 전하 수송층으로서 사용될 수 있다.

[0018] 한 실시양태에 따르면, OLED는 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 하나 이상의 전하 수송층 및 하나 이상의 발광층(emissive layer)을 포함한다. 이 실시양태에서, 하나 이상의 전하 수송층은 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함한다.

[0019] 다른 실시양태에서, SOLED는 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이에 배치된 복수의 발광 영역, 및 연속적인 발광 영역들 사이에 배치된 CGL을 포함한다. 이 실시양태에서, CGL은 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함한다.

[0020] 본 발명은 또한 금속 산화물 및 유기 도펀트 물질을 포함하는 광전자 소자에서 사용하기 위한 개시된 전하 수송 물질의 제조 방법을 제공한다. 이러한 도핑된 금속 산화물 조성물의 제조에는 진공 열증발, 용액 증착, 스핀 코팅, 분무 코팅, 닥터-블레이딩 및 기타 용액 프로세싱 기술을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 한 실시양태에 따른 유기 광전변환 소자의 횡단면도이다.

도 2는 다른 실시양태에 따른 유기 광전변환 소자의 횡단면도이다.

도 3은 2층 유기 발광 소자의 횡단면도이다.

도 4는 3층 유기 발광 소자의 횡단면도이다.

도 5는 스택형 유기 발광 소자의 횡단면도이다.

도 6은 $\text{ITO}/\text{MoO}_3:\text{AOB}/\text{Au}$ 샌드위치형 소자로 측정된 AOB로 도핑된 MoO_3 필름의 저항율을 나타낸 것이다.

도 7a 및 7b는 석영이 증착된 여러가지 도핑 MoO_3 필름의 흡수 계수를 나타낸 것이다.

도 8a 및 8b는 Ag, F_4TCNQ 및 AOB로 도핑된 MoO_3 층을 포함하는 이들 OPV의 J-V 특성의 다크 플롯(8a) 및 1회 태양광 조사된 플롯(8b)을 도시한 것이다.

도 9a 및 9b는 AOB 도핑 농도의 함수로서 OPV 소자의 1회 태양광 조사된 J-V 특성(9a) 및 성능 파라미터(9b)를 도시한 것이다.

도 10a 및 10b는 AOB 도핑 농도의 함수로서 OPV 소자의 다크 J-V 특성(10a) 및 직렬 저항(10b)을 도시한 것이다.

도 11a 및 11b는 상이한 버퍼층을 비교하는 OPV 소자의 1회 태양광 조사된 J-V 특성(11a) 및 성능 파라미터(11b)를 도시한 것이다.

달리 언급하는 경우를 제외하고, 모든 도면은 개략적인 것으로 실제 규모로 도시된 것이 아니며 반드시 실제 치수를 전하려는 의도는 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 금속 산화물 박막의 전도성을 증가시키기 위하여 유기 분자로 도핑된 신규한 금속 산화물 전하 수송 물질이 개시된다. 얻어지는 전하 수송 물질은 광전자 소자에 적합한 개선된 전도성, 광학 투과도, 광흡수성 및 화학적 내성을 나타낸다. 이것은 OPV 소자 또는 OLED 소자에서 HTL, ETL, 또는 둘다에 이용될 수 있다. 개시된 조성물의 다른 적용에는 탠덤 OPV에서 제조합 구역으로서 또는 SOLED에서 전하 발생층으로서의 용도를 포함한다.
- [0023] 본 명세서에 개시되는 "금속 산화물"은 바람직한 에너지 준위 정렬, 전기 전도성, 광학 투과도 및 화학적 내성을 갖는 임의의 전이 금속 산화물일 수 있다. 금속 산화물은 유기 및 분자 전자공학에서 전하 수송층으로서 적합하다. 금속 산화물은 광범위 재료로 양호한 에너지 준위 정렬을 제공하여 캐리어 주입 및 추출을 개선하는 능력을 가질 수 있다. 금속 산화물은 그 광학 투과도로 인하여 광학 스페이서로 사용될 수 있다. 이것은 진공 증발, 용액 증착, 스핀 캐스팅, 분무 코팅, 닥터-블레이딩 및 기타 용액 프로세싱 기술과 같은 광범위 증착 방법과 양립될 수 있다. 이것은 또한 후속층의 추후 용매계 증착을 가능하게 하는 화학 내성을 갖는다. 금속 산화물 물질의 예는 MoO_3 , CrO_3 , V_2O_5 , WO_3 , NiO , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , RuO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , Cu_2O 및 기타 전이 금속 산화물을 포함한다. 전기 전도성, 광학 투과도 및 화학적 내성이 높은 전이 금속 산화물이 바람직하다.
- [0024] 본 명세서에 개시된 바와 같은 유기 도펀트는 상기 개시된 금속 산화물 호스트로 적합한 에너지 정렬을 갖는 유기 반도체 재료일 수 있다. 유기 도펀트는 소분자, 소중합체 또는 중합체의 형태로 존재할 수 있다. 소분자가 바람직하다. 이러한 소분자 유기 도펀트의 예는 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F_4TCNQ), 아크리딘 오렌지 염기(AOB) 및 클로로보론 서브프탈로시아닌(SubPc)을 포함한다.
- [0025] 유기 도펀트는 이하의 원리에 기초하여 n형 도핑 또는 p형 도핑을 제공하도록 선택될 수 있다. 도펀트의 HOMO가 금속 산화물 호스트의 LUMO와 비슷하거나 또는 이보다 작은(즉, 진공 에너지 준위에 더 근접) 경우, n형 도핑이 일어난다. 역으로, 도펀트의 LUMO가 호스트의 HOMO와 비슷하거나 또는 이보다 큰(즉, 진공 에너지 준위로부터 더 멀) 경우, p형 도핑이 일어난다. 본 명세서에서 사용되는 "비슷"은 약 5 kT 이내 또는 0.2 eV를 의미한다.
- [0026] 예컨대, MoO_3 의 LUMO가 매우 높으므로(약 6 eV), 광범위한 유기 재료를 n형 도핑에 사용할 수 있다. MoO_3 의 n형 도핑을 위한 적합한 유기 도펀트의 예는 아크리딘 오렌지 염기(AOB)(약 3 eV), 펜타센(5.0 eV), 테트라센(5.2 eV), 구리 프탈로시아닌(CuPc)(5.2 eV), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(NPD)(5.3 eV), 디인테노페릴렌(DIP)(5.5 eV), 클로로보론 서브프탈로시아닌(SubPc)(5.6 eV), 및 트리스(8-히드록시퀴놀리네이토)알루미늄(Alq_3)(5.8 eV)을 포함한다.
- [0027] n형 도핑은 CrO_3 , V_2O_5 , 및 WO_3 와 같은 비슷한 에너지 준위를 갖는 다른 금속 산화물에도 적용된다. 낮은 HOMO(약 3 eV)를 갖는 아크리딘 오렌지 염기(AOB)는 MoO_3 , CrO_3 , V_2O_5 , WO_3 , NiO , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , RuO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , 및 Cu_2O 를 포함하는 광범위 금속 산화물의 n형 도펀트로서 작용할 수 있다. -5.2 eV에서 CuO 와 같은 더 작은 HOMO 준위를 갖는 금속 산화물에서, LUMO 준위가 -5.2 eV인 F_4TCNQ 와 같은 유기 분자가 p형 도펀트

로서 적당하다.

- [0028] MoO_3 , CrO_3 , V_2O_5 , WO_3 , NiO , Cr_3O_4 , MoO_2 , Cr_2O_3 , CuO , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cu_2O 및 CoO 와 같은 여러 전이 금속 산화물의 HOMO/LUMO 준위는 그 개시 내용 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있는 문헌[Greiner 등, "*Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides*," NATURE MATERIALS, Vol. 11, (January 2012)]에 제공되어 있다. 유기 재료 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$, NTCDA, TCNQ, PTCDA, BCP, CBP, $\text{F}_{16}\text{-CuPC}$, PTCBI, Alq_3 , $\alpha\text{-NPD}$, CuPC, ZnPC, 펜타센, 및 $\alpha\text{-6T}$ 의 HOMO/LUMO 준위는 그 개시 내용 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있는 문헌[Kahn 등, "*Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and π -Conjugated Molecular Films*," JOUR. OF POLY. SCI. : PART B: POLYMER PHYSICS, Vol. 41, 2529-2548 (2003)]에 제공되어 있다.
- [0029] 유기 도펀트는 가스, 용액 또는 고체 처리 기술을 통해 금속 산화물 호스트로 도입될 수 있다. 이러한 도핑된 금속 산화물 조성물의 제조 실시예는 진공 열증발, 용액 증착, 스핀 캐스팅, 분무 코팅, 닥터-블레이딩 및 기타 용액 프로세싱 기술을 포함한다. 용액으로부터 증착된 금속 산화물 막을 유기 분자로 도핑하는 것에 관해서는, 양 물질이 가용 또는 분산되는 용매가 선택된다. 유기 도펀트는 전체 조성물의 약 1~20 부피%, 더 바람직하게는 5~10 부피%이다.
- [0030] 본 발명자들은 도핑된 금속 산화물 전하 수송 물질의 이점을 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F_4TCNQ) 또는 아크리딘 오렌지 염기(AOB)로 도핑된 MoO_3 의 특정 실시예에 의하여 입증하였다. 두 도펀트를 이용하여, 얻어지는 물질은 전하 수송 물질의 투명성을 여전히 유지하면서 전기 저항이 현저히 감소된다. 저항이 높기 때문에, 비도핑된 금속 산화물은 매우 박막(20 nm 미만)의 적용예에서의 사용이 일반적으로 제한된다. 그러나, 본 발명에 따른 유기 분자로 도핑된 금속 산화물은 150 nm 이상 두께의 전하 수송층을 필요로 하는 적용예에서 전하 수송 물질로서 적합하다.
- [0031] 한 실시양태에 따르면, 유기 감광 소자가 개시된다. 상기 소자는 제1 전극, 제2 전극, 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 광활성 영역, 및 제1 및 제2 전극 중 적어도 하나와 광활성 영역 사이에 배치되는 전하 수송층을 포함하고 상기 전하 수송층이 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 호스트 물질을 포함한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 OPV 소자(10)의 한 예를 도시한다. 상기 소자(10)는 애노드(11)(예컨대, ITO), 캐소드(15), 및 두 전극 사이에 배치되는 광활성 영역(13)을 포함한다. 상기 OPV 소자(10)는 두 전극(11, 15) 중 적어도 하나와 광활성 영역(13) 사이에 배치되는 전하 수송층(12, 14)을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 전하 수송층은 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함한다. 광활성 영역(13)과 애노드(11) 사이에 배치되는 전하 수송층(12)은 HTL이고 광활성 영역(13)과 캐소드(15) 사이에 배치되는 전하 수송층(14)은 ETL이다. 광활성 영역(13)은 일반적으로 공여체-수용체 헤테로접합을 형성하는 하나 이상의 유기 전자 공여체 물질 및 하나 이상의 유기 전자 수용체 물질을 포함한다. 본원에 개시된 바와 같이 여러가지 유형의 공여체-수용체 헤테로접합이 가능하다.
- [0033] 도 2는 다른 실시양태에 따른 OPV 소자(20)의 다른 예를 도시한 것이다. OPV 소자(20)는 탠덤 소자이며 애노드(21), 캐소드(26) 및 두 전극 사이에 직렬로 제공되는 복수의 광활성 서브셀(22, 24)을 포함할 수 있다. 상기 서브셀(22, 24)의 각각은 서브셀에서 공여체-수용체 헤테로접합을 형성하는 하나 이상의 유기 전자 공여체 물질 및 하나 이상의 유기 전자 수용체 물질을 포함할 수 있다. 전자-정공 재조합 구역(23)의 박층이 개개의 서브셀 사이에 제공되어 서브셀을 분리한다. 본 발명에 따르면, 전자-정공 재조합 구역(23)은 유기 도펀트 물질로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함한다. 재조합 구역(23)은 애노드측 서브셀의 수용체 물질과 캐소드측 서브셀의 공여체 물질의 사이에서 역 헤테로접합의 형성을 방지하는 역할을 한다. 재조합 구역에 의하면 전자가 애노드측 서브셀로부터 접근하고 정공이 캐소드측 서브셀로부터 접근하여 재조합될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 전자-정공 재조합 구역(23)의 다른 적용은 유기 발광 소자(OLED)에서이다. 한 실시양태에서, 유기 분자로 도핑된 금속 산화물 물질은 OLED에서 하나 또는 두 유형의 전하 수송층으로서 사용될 수 있다. 다시 말해서, 상기 신규한 전하 수송 물질은 OLED에서 정공 수송층 및/또는 전자 수송층에 사용될 수 있다.
- [0035] 도 3은 발광층(32) 및 두 전극 애노드(31) 및 캐소드(34) 사이에 배치된 전자 수송층(33)을 포함하는 2층 OLED(30)의 한 예를 도시한 것이다. 한 실시양태에 따르면, 전자 수송층(33)은 유기 분자로 도핑된 금속 산화물을 포함할 수 있다. 도 4는 발광층(43), 정공 수송층(42) 및 애노드(41)와 캐소드(44) 사이에 배치된 전자 수송층(44)을 포함하는 3층 OLED(40)의 한 예를 도시한 것이다. 다른 실시양태에 따르면, 전하 수송층(44 및 42) 중 하나 또는 둘다는 유기 분자로 도핑된 금속 산화물을 포함할 수 있다. 이들 아키텍처를 갖는 OLED의 다양한 제

조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

- [0036] 본 발명의 전하 수송 물질의 다른 적용은 스택형 발광 소자(SOLED)에서인데, 여기서는 복수의 활성층이 모놀리 식으로 조합된다. SOLED에서는, 2개 이상의 개별 발광 영역이 수직 배열로 스택킹되고, 연속적인 발광 영역이 중간층에 의하여 분리되어 있다. 중간층은 소자에서의 그 전하 캐리어 발생 또는 주입 기능 때문에 전하 발생층 (CGL)으로도 일컬어진다. CGL은 전하 캐리어를 주입하지만 직접적인 외부 전기 배선은 갖지 않는 층이다. SOLED 에 전압이 인가될 때, CGL은 CGL의 캐소드측에서 발광 영역으로 정공을 주입하고, CGL의 애노드측에서 발광 영역으로 전자를 주입한다.
- [0037] 도 5는 2개의 발광 영역을 갖는 SOLED(300)의 한 예를 도시한 것이다. SOLED(300)는 애노드(310), 2개의 유기 발광 영역(320 및 330), CGL(350), 및 캐소드(340)를 포함한다. 유기 발광 영역(320 및 330)은 정공 주입층, 전자 주입층 및 발광층과 같은 다층을 포함할 수 있다. 당업자가 인식하는 바와 같이, 발광 영역은 전자 차단층, 정공 차단층 등과 같은 다른 층을 포함할 수 있다. CGL(350)은 두 발광 영역(320 및 330) 사이에 배치 된다. 바람직한 실시양태에서, CGL(350)은 본원에 개시된 유기 분자로 도핑된 금속 산화물 물질을 포함한다. 소 자에 전압이 인가될 때, CGL(350)은 발광 영역(330)으로 정공을 주입하고 발광 영역(320)으로 전자를 주입할 수 있다. CGL(350)의 전하 캐리어 주입 특성으로 인하여, 소자(300)는 개선된 효율을 가질 수 있다.
- [0038] 이러한 SOLED의 한 실시양태에서, 도핑된 유기/MoO₃로 이루어지는 CGL은 Kanno 등에 의해 사용되었다(Adv. Mater. 18, 339-342 (2006)). 소자에 전압이 인가될 때, CGL은 유기측에서 전자를 발생시키고 MoO₃측에서 정공 을 발생시키는데, 이것은 추후 발광에 기여한다. 이 방법은 자유 전하의 이용성에 의존하므로(Qi 등 J. Appl. Phys. 107, 014514 (2010)), 유기 분자로 MoO₃ 층을 도핑에 의한 자유 전하 밀도의 증가가 개선된 성능을 유도 하기 쉽다.
- [0039] 다른 실시양태에서, 상기 개시된 OLED 및 SOLED는 삼중 상태("인광")에서 발광하는 발광 물질을 이용하는 인광 유기 발광 소자("PHOLED")이다. 그러나, 본 발명의 개선된 전하 수송 물질은 PHOLED 및 형광 OLED에도 적용될 수 있다. PHOLED 및 형광 OLED용 유기 발광 물질은 업계에 공지되어 있다.
- [0040] 실시예
- [0041] 이제 본 발명의 특정 대표 실시양태를 설명한다. 구체적인 방법, 재료, 조건, 공정 파라미터, 장치 등은 단지 예시일 뿐이며 본 발명의 범위를 반드시 제한하는 것이 아닌 것으로 이해된다.
- [0042] 실험 방법:
- [0043] 본 발명자들은 이하의 실험 절차에 따라 OPV 소자의 실시예를 제조하고 시험하였다. 인듐 주석 산화물 코팅된 유리("ITO")(150 nm, <15Ω, Prazisions Glas & Optik GmbH) 석영(qtz), 또는 실리콘으로 이루어지는 기관을 테르지톨(Tergitol), 탈이온수, 아세톤, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 및 이소프로판올로 순차적으로 세정하였다. C₆₀(MER, 99.9% 승화) 및 AOB(Aldrich, 75%)는 1회 그리고 SubPc(Aldrich, 85%)는 3회 1.0 x 10⁻⁶ Torr에서 열 구배 승화로 정제하였다. 다른 물질은 받은 대로 사용하였다. ITO 기관을 600초 동안 UV-오존 처리하고 0.1 ppm 미만의 O₂ 및 H₂O를 포함하는 질소 글로브박스 로 옮겼다. 기관을 1.0 x 10⁻⁶ Torr 미만의 기본 압력으로 고진공 챔버에 장입하였다. 금속 산화물 호스트 및 유기 도펀트 물질을 0.10 nm/s에서 증발시켰다. 질소 환경에서 스핀 코팅을 통해 용액으로부터 스쿠아레인(squaraine) 막을 침착시켰다. 모든 속도는 석영 결정 모니터로 측정하고 분광 엘립소메트리로 보정하였다.
- [0044] 샘플 OPV 소자의 소자 성능을 AM1.5G 필터(Oriel)를 사용하고 150W Xe 램프로 조사하면서 Agilent 반도체 파라 미터 분석기에 의하여 1.0 ppm 미만의 O₂ 및 0.1 ppm 미만의 H₂O를 포함하는 질소 글로브박스에서 측정하였다. 램프 강도는 중성 밀도 필터를 이용하여 변화시키고 NREL-보정된 Si 광다이오드를 이용하여 측정하였다. 램프 강도 및 소자 및 검출기 반응율로부터 결정된 스펙트럼 보정 팩터를 이용하여 입사광 강도를 측정하였다.
- [0045] 실험 결과 :
- [0046] 유리/ITO/MoO₃/Au 구조를 갖는 단일층 "샌드위치형" 소자를 제작하였다. 이들 소자의 전류-전압(I-V) 특성을 측 정하고 Mott-Gurney 관계식을 이용하여 저항율($\rho = RA/t$)을 계산하였는데, 여기서 R은 저항이고, A는 소자 면적 이며, t는 층 두께이다.

$$I = \frac{V}{R} + \frac{9A\epsilon\mu V^2}{8r^3}$$

[0047]

[0048]

먼저, 여러 농도의 AOB로 도핑된 90 nm MoO₃ 층의 I-V 특성을 측정하였다. 도 6에 도시된 바와 같이, 순수한 MoO₃ 막에 대하여, 저항율(ρ)은 1.6 M Ω cm였고 MoO₃ 막이 7 부피%의 AOB로 도핑될 때는 800 k Ω cm 미만으로 감소되었다. 이어서, 도핑된 금속 산화물 막의 흡수 계수 α 를 측정하였다. 도 7a 및 7b에 도시된 바와 같이, 도핑 증가는 더 장파장에서 증가된 α 를 유도하였다. 또한, AOB의 더 높은 도핑 농도에서 새로운 흡수 피크의 출현은 530 nm 근처에서 나타난다. 이 흡수는 순수한 AOB의 흡수에 상응하지 않지만, 유기 도펀트로부터 금속 산화물 호스트로의 에너지 전달을 반영할 수 있다. 530 nm 근처에서 이 새로운 흡수 피크는 SubPc로 도핑할 때는 나타나지 않는데, 이것은 에너지 전달이 일어나지 않음을 나타내는 것이다.

[0049]

이어서, 도핑된 MoO₃ 막을 샘플 OPV 소자로 도입하였다. 상기 소자 구조는 유리/ITO/40 nm MoO₃:도펀트/9 nm MoO₃/13 nm SubPc/40 nm C₆₀/8 nm 바소쿠프로인(BCP)/100 nm Ag으로 이루어졌다. MoO₃ 층을 포함하지 않는 대조군 소자도 비교를 위해 포함되었다. 이들 작업 OPV 실시예에서 도펀트는 임의의 도펀트 없는 대조군 또는 구리로 도핑된 MoO₃ 막과 비교하여 AOB, F₄TCNQ 또는 SubPc였다. 9 nm MoO₃ 버퍼층을 샘플 소자에 도입하여 40 nm MoO₃에서 유기 도펀트가 MoO₃/SubPC 계면에 영향(예컨대, 엑시톤 급랭 야기 등)을 주지 않도록 하였다. 본 발명자들은 이것이 문제가 되지 않음을 발견하였다.

[0050]

도 8a 및 8b는 Ag, F₄TCNQ 및 AOB로 도핑된 MoO₃ 층을 포함하는 이들 샘플 OPV 소자의 J-V 특성의 다크 플롯(8a) 및 1회 태양광 조사된 플롯(8b)을 도시한 것이다. 이어서 간략화된 버전의 이상적 다이오드 방정식 $J = J_s \{ \exp[q(V - JR_s) / nk_b T] - 1 \}$ (여기서, J_s 는 포화 전류의 역수이고, q 는 전자 전하이며, n 은 이상 계수(ideality factor)이고, k_b 는 볼츠만 상수이며, T 는 절대 온도임)을 이용하여 순방향 바이어스에서 다크 J-V 곡선으로부터 R_s 를 계산하였다.

[0051]

표 1은 이들 비도핑 및 도핑 MoO₃ 층으로부터 OPV의 계산된 R_s 의 결과를 요약한 것이다. 비도핑의 경우 R_s 가 112 \pm 1 Ω cm²로부터 증가하는 반면, 이것은 1 부피%의 Ag로 도핑된 경우 4.3 \pm 0.1 Ω cm²로 감소되고 10 부피%의 AOB로 도핑된 경우 6.5 \pm 0.1 Ω cm²로 감소되는데, 이것은 MoO₃ 층 없이 얻어지는 4.4 \pm 3 Ω cm²의 값에 가깝다. F₄TCNQ가 사용되는 경우 R_s 도 감소하는데, F₄TCNQ가 일반적으로 유기 재료용 p형 도펀트로서 사용되고 MoO₃가 대체로 n형 재료인 것으로 간주될 때 예상밖으로 심지어 더 낮은 정도로 감소된다. MoO₃의 이온화 전위가 더 크기 때문에, 이 경우 F₄TCNQ가 약한 n형 도펀트로서 작용하는 것이 가능하다.

표 1

표 1. 상이한 버퍼층을 갖는 opv의 직렬 저항의 비교

버퍼	도펀트	비율 (부피%)	R_s (Ω cm ²)
None	n/a	n/a	4.4 \pm 0.3
MoO ₃	None	0	112 \pm 1
MoO ₃	Ag	1	4.3 \pm 0.1
MoO ₃	F ₄ TCNQ	10	29.8 \pm 0.4
MoO ₃	AOB	10	6.5 \pm 0.1
MoO ₃	SubPc	4	70.7 \pm 0.3

[0052]

[0053]

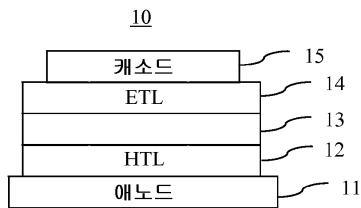
유사한 OPV 소자를 90 nm MoO₃ 층을 이용하고 도펀트로서 AOB의 농도를 변화시켜 제조하였다. 도 9a, 9b는 AOB 도핑 농도의 함수로서 샘플 OPV 소자의 1회 태양광 조사된 J-V 특성(9a) 및 성능 파라미터(9b)를 도시한 것이다. 도 10a, 10b에 도시된 바와 같이, R_s 는 순수한 경우의 46 Ω cm²로부터 15.6 부피% AOB의 경우의 8 Ω

cm²로 감소되었다.

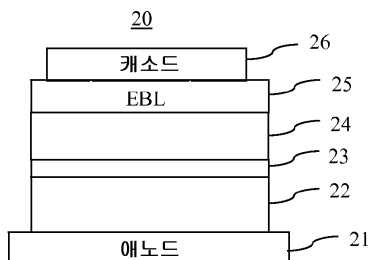
- [0054] 도펀트로서 SubPc를 사용하여 유사한 OPV 소자를 제작하였다. 이 경우, 두꺼운 MoO₃ 층을 0.7 부피%의 Ag로, 4.0 부피%의 SubPc로 도핑하거나 도핑하지 않았다. 도 11a, 11b는 이러한 소자의 성능을 나타낸 것이다. SubPc 도핑에 의한 도핑은 도핑하지 않은 경우에 비하여 소자 성능이 증가된다.
- [0055] 유기 화합물로 도핑한 금속 산화물의 사용은 다른 소자들에서 유리할 수 있다. 예컨대, 유기 분자로 도핑된 금속 산화물 막은 정공 수송층, 전자 수송층 또는 둘 다에 사용될 수 있다.
- [0056] 용액으로부터 침착되는 산화물 막을 도핑하는 것도 가능할 수 있다. 여기에 제시된 모든 데이터는 진공 열증발에 의하여 침착된 MoO₃를 이용한 것이지만, 스핀 캐스팅, 분무 코팅, 닥터-블레이딩 또는 다른 기술을 통해 용액으로부터 MoO₃를 침착하는 것도 가능하다. 양 물질을 용해할 수 있는 용매를 선택한다면 용액으로부터 침착된 산화물 막을 유기 분자로 도핑하는 것도 가능하다.
- [0057] 상기 설명 및 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위하여 개시된 것이며 제한의 의도는 아니다. 본 발명의 개시된 양태 및 실시양태 각각은 개별적으로 또는 본 발명의 다른 양태, 실시양태 및 변경과 조합하여 고려될 수 있다. 또한, 달리 명시하지 않는 한, 본 발명의 방법 단계 중 어느 것도 임의의 구체적인 정도의 성능에 한정되지 않는다. 당업자는 본 발명의 사상 및 실체를 포함하는 개시된 실시양태의 변경을 생각할 수 있는데 이러한 변경은 본 발명의 범위 내에 속한다.
- [0058] 당업자라면 본 발명의 광의의 개념에서 벗어나지 않고 상기 개시된 실시양태를 변화시킬 수 있음을 이해할 수 있다. 따라서, 본 발명은 개시된 특정 실시양태에 한정되지 않으며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 본 발명의 사상 및 범위 내에서의 변경을 포괄하는 것으로 의도된다.

도면

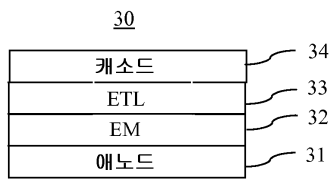
도면1



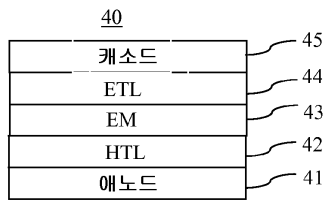
도면2



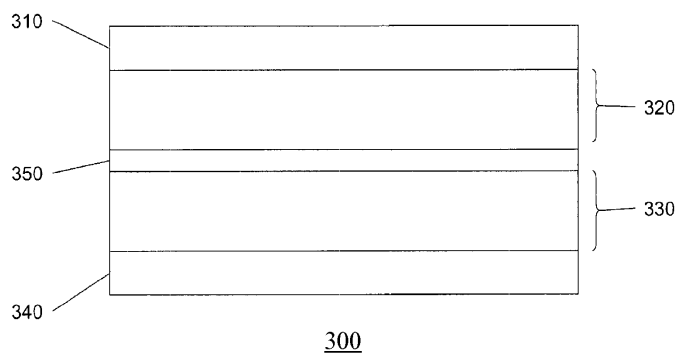
도면3



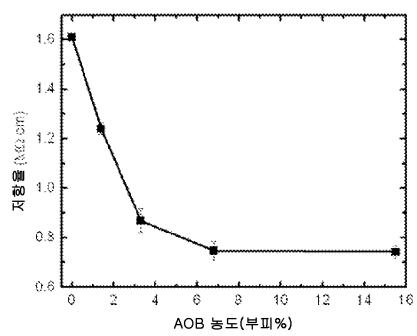
도면4



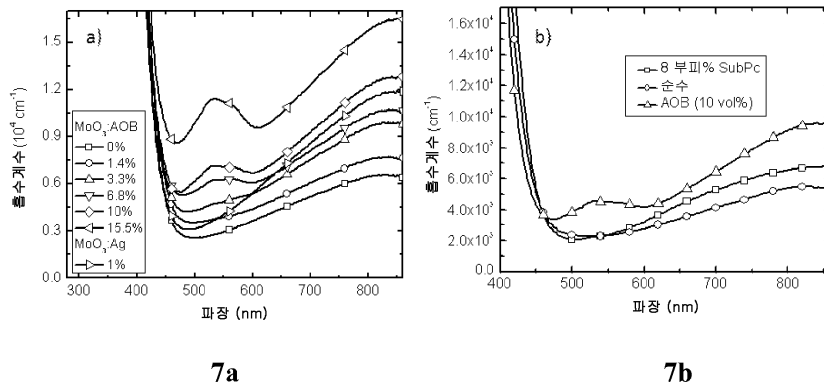
도면5



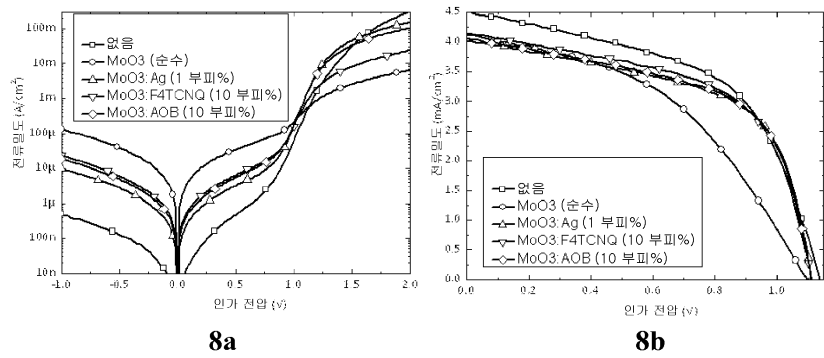
도면6



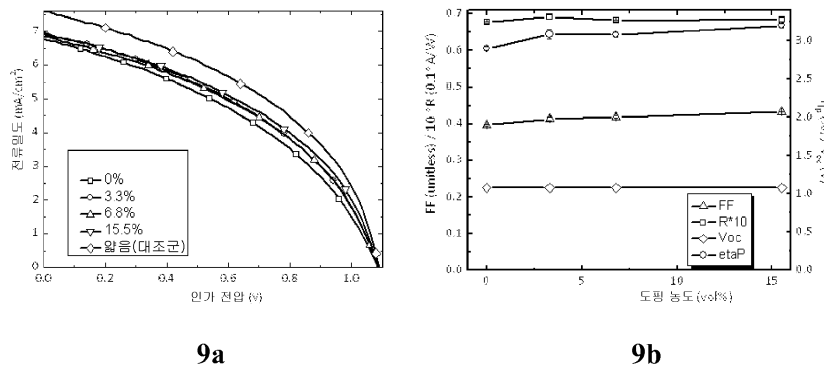
도면7



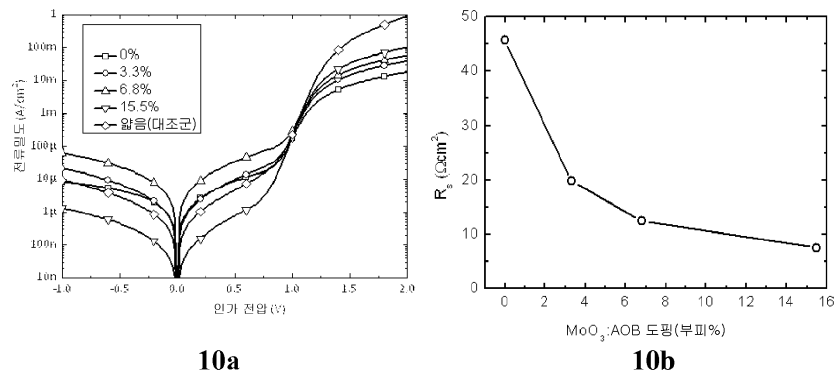
도면8



도면9



도면10



도면11

