(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월11일
(11) 등록번호 10-2121187
(24) 등록일자 2020년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) *G01N 21/31* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5024 (2013.01)
G01N 21/31 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0172302
(22) 출원일자 2018년12월28일
심사청구일자 2018년12월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030077476 A
KR100835725 B1*
JP5237541 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이재현
한밭대학교 그린에너지관 809호
최현경
충청북도 진천군 덕산면 대월로 127 모아엘가 더테라스 404동 503호
임영지
대전광역시 유성구 진잠로42번길 30 111동 1404호 (원내동,한아름아파트)
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 정명주

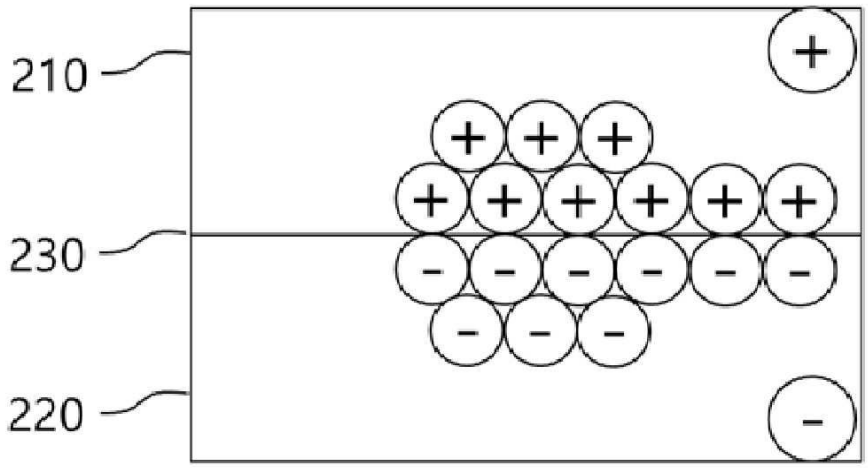
(54) 발명의 명칭 **전하이동 착물의 형성효율을 분광법으로 결정하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 유기 전자소자에 사용되는 유기반도체에서 전하이동 착물의 형성효율을 광학적으로 효율적인 결정하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자에 사용되는 유기반도체에서 전하이동착물의 형성 효율을 광학적으로 결정하는 방법은, 제1물질층에 제2물질층이 적층된 이중층으로부터 최대 전하이동 착물의 형성효율을 분광법을 통해 산출하는 것일 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 51/0032 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345271807
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단(교육부)
연구사업명 개인기초연구(교육부)
연구과제명 유기물 반도체의 전기적 도핑 메커니즘 연구
기 여 율 1/1
주관기관 한밭대학교
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1물질층이 제2물질층에 적층된 이중층으로부터 최대 전하이동 착물의 형성효율을 광학적으로 산출하여 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법으로,

상기 이중층은 호스트 물질을 포함하는 제1물질층 및 도펀트를 포함하는 제2물질층으로 이루어진 것이거나, 또는 도펀트를 포함하는 제1물질층 및 호스트 물질을 포함하는 제2물질층으로 이루어진 것일 수 있으며,

상기 전하이동 착물의 형성효율은 제1물질층이 제2물질층에 적층된 계면에서 형성된 이중층의 광흡수도(ABi-layer)로부터 산출하는 것을 특징으로 하는,

호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 최대 전하이동 착물의 형성효율은 상기 제1물질층 및 제2물질층의 두께를 변화시켜 산출하는 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1물질층과 제2물질층의 두께는 2 ~ 50㎚의 범위에서 변화시키는 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전하이동 착물의 형성효율을 하기 (수학식 1)에 의해 산출하는 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

수학식 1

$$\eta_{CTC} = (A_{제1물질층} - A_{제1/2물질층})/A_{제1물질층}$$

상기 식에서 η_{CTC} 는 전하이동 착물의 효율이고, $A_{제1/2물질층}$은 제1물질층에 제2물질층을 적층후의 광흡수도이며, $A_{제1물질층}$은 제1물질층의 광흡수도이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1물질층은 무기화합물 또는 유기 반도체 화합물인 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 제2물질층은 무기화합물 또는 유기반도체 화합물인 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합

을 결정하는 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 유기 반도체 화합물은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'diamine; TPD), N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine; NPB), 4,4',4"-트리스(N-카바졸일) 트리페닐아민(4,4',4"tris(N-carbazolyl)triphenylamine; TCTA), Bathophenanthroline(Bphen), bathocuproine(BCP), rubrene, 헥사데카플루오로프탈로시아닌(Hexadecafluorophthalocyanine; $F_{16}CuPc$), 11,11,12,12-테트라시아노나프토-2,6-퀴노디메탄(11,11,12,12-tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane; TNAP), 3,6-디플루오로-2,5,7,7,8,8-헥사시아노-퀴노디메탄(3,6-difluoro-2,5,7,7,8,8-hexacyano-quinodimethane; F_2-HCNQ), 테트라시아노퀴노디메탄(Tetracyanoquinodimethane; TCNQ) 및 몰리브덴 트리스(1,2-비스(트리플루오로메틸)에탄-1,2-디티오렌(molybdenum tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene; $Mo(tfd)_3$]) 중 1종 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 무기 화합물은 ReO_3, MoO_3, CuI V_2O_5, WO_3, Fe_3O_4, MnO_2, SnO_2, CoO_2 및 TiO_2 중 1종 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 광흡수도는 200 ~ 3000nm의 파장에서 측정하는 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1물질층과 제2물질층은 유기전자소자의 정공수송층 또는 전자수송층의 호스트 물질인 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1물질층과 제2물질층은 유기전자소자의 정공수송층 또는 전자수송층 호스트 물질의 도펀트인 것을 특징으로 하는 호스트 물질과 도펀트의 최적 조합을 결정하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 전자소자에 사용되는 전자수송층 또는 전공수송층의 호스트 물질에 도핑되는 최적의 도펀트를 분광법으로 결정하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 발광소자(light Emitting Diode; LED)는 형광성 유기 화합물을 전기적으로 여기시켜 발광시키는 자발광형 디스플레이로 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 박형화가 용이하며, 광시야각, 빠른 응답속도 등 액정 표시장치에 있어서, 문제점으로 지적된 결점을 해소할 수 있는 차세대 디스플레이로 주목받고 있다.

[0003] 예를 들면 유기 발광 다이오드(Orgamic Light Emitting Diode; OLED), 유기 태양전지(Organic Solar Cell) 또

는 유기 광검출기(Organic Photodetector)와 같이 광활성층을 포함하는 유기전자 소자의 효율 및 유효 수명은 특히 전극들로부터 광활성층으로 또는 상기 광활성층으로부터 전극들로의 전하 캐리어 주입이 얼마나 양호한가에 달려 있다.

[0004] 이러한 유기전자소자(100)는 통상적으로 도 1에 도시된 바와 같이, 기판(110), 제1 전극(120), 상기 제1 전극(120) 상에 전자 및 정공을 수송하는 반도체층(130), 상기 반도체층(130) 상의 광활성층인 발광층(140) 상의 제2 전극(150)을 포함하여 구성된다.

[0005] 상기 반도체층은 전자 또는 정공을 발광층에 수송하여 발광층에서 재결합하여 여기자(Exciton)를 형성하고, 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광을 하게 되는데, 일반적으로 발광의 효율을 높이기 위해서는 반도체층의 전자 또는 정공 수송 능력이 높아야 하며, 이를 위해 도펀트가 첨가되고 있다. 이 경우 전자 또는 정공수송층을 구성하는 호스트 물질에 첨가되는 도펀트의 종류에 따라 발광층의 효율이 크게 변화 될 수 있다는 점에서 호스트 물질과 도펀트의 최적의 조합을 도출하는 공정이 반드시 필요하다.

[0006] 국내등록특허 제10-1393176호(유기전자소자 및 그 제조방법) 및 국내공개특허 제10-2011-0110172호(도핑된 정공수송층을 통한 ＯＬＥＤ 안정성 향상)에 소자의 효율을 향상시키고자 유기반도체층에 무기화합물을 도입하고, 최적화된 무기 화합물의 함량을 제어함으로서 효율을 향상시키는 유기전자소자가 제시되어 있다. 상기의 경우 최적화된 무기 화합물을 도출하기 위해, 유기반도체층에 무기 화합물에 따라 각각의 소자를 제조하고 효율을 측정하여 최적의 무기 화합물을 결정하고 있는데, 이 경우 무기 화합물 별로 소자를 모두 제작해야 하는 번거로움이 있고, 나아가 소요시간 및 비용이 발생하는 문제점도 안고 있다.

[0007] 즉 현재, 상기 제시된 종래 기술을 포함하여 정성적으로 발광층(140)으로의 전하 주입 역할을 양호하게 수행할 수 있는 전하 캐리어층의 구성으로서 무기 화합물을 사용하는 방법을 이용하여 유기 전자소자(100)의 광방출 효율을 극대화할 수 있음을 제안하고 있으면서도, 발광층(140)으로 공급되는 전하의 양을 제어하기 위해서 어떠한 방법으로 무기 화합물을 결정하고, 이러한 무기 화합물에 대한 결정이 어떠한 방식으로 진행되었을 때 상술한 발광 효율을 높이면서도 저전력으로 구동될 수 있는 유기 전자소자(100)의 전기전도도의 향상이 가능한 지에 대해서는 명확하게 제시하고 있지 못하고 있는 상황이라고 할 수 있다

[0008] 이와 같이 전자 및 정공의 수송 능력을 향상시키기 위한 방법으로 호스트 물질에 도펀트로서 유기반도체 및/또는 무기화합물 등을 혼합하여 사용하고 있는데, 호스트 물질의 종류에 따라 최적의 도펀트를 선택하여 결정하는 것은 유기전자소자를 직접 제작하지 않고서는 결정할 수 없는 상황이다. 이에 유기전자소자를 제작하지 않고서도 호스트 물질에 최적의 도펀트를 보다 쉽게 결정하는 방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-1393176호(유기전자소자 및 그 제조방법)

(특허문헌 0002) 국내공개특허 제10-2011-0110172호(도핑된 정공 수송층을 통한 ＯＬＥＤ 안정성 향상)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 제안된 것으로서 무기 화합물 및/또는 유기반도체 화합물과의 계면에서 일어나는 전하이동(charge transfer) 현상을 이용하여 광흡수도를 측정하고 이를 토대로 전하이동 착물(charge transfer complex) 형성효율을 분석하여 최적의 도펀트를 결정하는 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 보다 구체적으로는 호스트 물질층과 도펀트층을 적층함으로써 전하이동 착물이 형성된 이중층을 형성시키고, 이중층에 의한 광흡수도의 차이를 이용하여 최적의 전하이동 착물을 결정하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 유기전자 소자에서의 전자 또는 정공수송층의 호스트 물질에 도펀트를 첨가하면 전하이동 착물이 형성된다는 점을 감안하여 최적의 전하이동 착물을 결정하는 방법으로, 제1물

질층이 제2물질층에 적층된 전하이동 착물이 형성된 이중층으로부터 최대 전하이동 착물의 형성효율을 산출하여 최적의 전하이동 착물을 결정하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0013] 상기 제1물질층 및 제2물질층은 전자수송층과 정공수송층의 호스트 물질 또는 도펀트 일 수 있다.

[0014] 상기 최대 전하이동 착물의 형성효율은 상기 제1물질층 및 제2물질층의 두께를 변화시켜 산출할 수 있고, 상기 제1물질층과 제2물질층의 두께는 2 ~ 50nm의 범위에서 변화시키는 것일 수 있다.

[0015] 상기 전하이동 착물의 형성효율은 제1물질층이 제2물질층에 적층된 계면의 형성된 이중층의 광흡수도($A_{Bi-layer}$)로부터 도출하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 전하이동 착물의 형성효율을 하기 식 1에 의해 산출하는 것을 특징을 하고 있다.

[0017] 수학식 1

[0018] $\eta_{CTC} = (A_{제1물질층}-A_{제1/2물질층})/A_{제1물질층}$

[0019] 상기 식에서 η_{CTC} 는 전하이동 착물의 효율이고, $A_{제1/2물질층}$은 제1물질층에 제2물질층을 적층 후의 광흡수도이며, $A_{제1물질층}$은 제1물질층의 광흡수도이다.

[0020] 상기 광흡수도는 200 ~ 3000nm의 파장에서 측정할 수 있으며, 바람직하게는 200 ~ 800nm의 파장에서 측정하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0021] 상기 제1물질층과 제2물질층은 무기화합물 또는 유기반도체 화합물인 것일 수 있다.

[0022] 상기 유기 반도체 화합물은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'diamine; TPD), N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine; NPB), 4,4',4"-트리스(N-카바졸일) 트리페닐아민(4,4',4"tris(N-carbazolyl)triphenylamine; TCTA), Bathophenanthroline(Bphen), bathocuproine(BCP), rubrene, 헥사데카플루오로프탈로시아닌(Hexadecafluorophthalocyanine; F_{16}CuPc), 11,11,12,12-테트라시아노나프토-2,6-퀴노디메탄(11,11,12,12-tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane; TNAP), 3,6-디플루오로-2,5,7,7,8,8-헥사시아노-퀴노디메탄(3,6-difluoro-2,5,7,7,8,8-hexacyano-quinodimethane; F_2-HCNQ), 테트라시아노퀴노디메탄(Tetracyanoquinodimethane; TCNQ) 및 몰리브덴 트리스(1,2-비스(트리플루오로메틸)에탄-1,2-디티오렌(molybdenum tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene; Mo(tfd)$_3$])중 1종 이상이 선택되는 것일 수 있다.

[0023] 상기 무기화합물은 ReO_3, MoO_3, CuI, V_2O_5, WO_3, Fe_3O_4, MnO_2, SnO_2, CoO_2 및 TiO_2 중 1종 이상이 선택되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 따른 전하이동 착물의 형성효율을 광학적으로 결정하는 방법은 두 물질을 도핑하는 종래 방법들과 달리, 제1물질층과 제2물질층을 분리하여 계면을 형성시키고 전하이동 착물의 형성비율을 제1물질층과 제2물질층의 두께 만을 변화시켜 분광법을 통하여 유기전자 소자의 호스트 물질과 도펀트와의 전하이동 착물의 형성 효율을 결정하는 새로운 방법을 제시할 수 있었다.

[0025] 이를 통해 유기전자 소자에서의 유기반도체 및/또는 무기화합물 등이 사용되는 전자수송층 또는 정공수송층의 호스트 물질에 최적의 도펀트를 쉽게 선택하여 적용할 수 있다. 이는 유기전자소자를 직접 제작하지 않고서도 호스트 물질의 종류에 따른 최적의 도펀트를 보다 간단하게 선택하여 결정할 수 있다는 점에서 기술적/경제적 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 유기전자 소자의 측면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 접합의 계면의 이중층에서 전하이동 착물이 형성되는 현상을 모식적으로 보여주는 도면이다.

도 3은 NPB상(제1물질층)이 MoO_3층(제2물질층)에 적층되어 형성된 이중층의 광흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 NPB상(제1물질층)이 WO_3층(제2물질층)에 적층되어 형성된 이중층의 광흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 5는 NPB상(제1물질층)이 CuI층(제2물질층)에 적층되어 형성된 이중층의 광흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 NPB상(제1물질층)이 ReO_3층(제2물질층)에 적층되어 형성된 이중층의 광흡수도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 제2물질층에 증착된 물질별로 이중층(By-layer)에 의해서 형성된 광흡수도 피크(peak)의 데이터를 보여주는 그래프이다.

도 8은 유기반도체화합물층(제1물질층)인 NPB의 두께에 따른 흡광 특성을 보여주는 그래프이다.

도 9는 무기화합물층(MoO_3층, 제2물질층)을 10nm로 적층하고, 유기반도체 화합물층(제1물질층)인 NPB의 두께를 2 ~ 50nm까지 변화시켜가면서 광흡수도를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다.

[0028] 본 발명의 유기반도체의 전하이동 착물을 광학적으로 결정하는 방법은 제1물질층(유기반도체 화합물층, 210)과 제2물질층(무기화합물층, 220) 사이에 계면을 형성하여 자발적으로 발생하는 전압을 인가하지 않아도 자발적으로 발생하는 이동 전하가 축적되는 현상을 이용하는 것일 수 있다.

[0029] 동종 반도체 간에 이루어지는 접합을 동종 접합(호모 접합)이라고 하고, 이종 반도체 간에 이루어지는 접합을 이종접합(헤테로 접합)이라고 한다.

[0030] 무기화합물(제2물질)은 유기반도체 화합물(제1물질)인 호스트 물질 안에서 분산 효율이 떨어져 유기전자소자의 일종인 유기 반도체에서 분자대 분자간의 전하이동 착물(charge transfer complex; CTC)의 형성 비율에 대한 분석을 정밀하게 수행할 수 없다는 한계가 있다.

[0031] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체에서 전하이동 착물의 형성 효율을 결정하는 방법에서는, 이종반도체간의 접합 현상인 헤테로 접합을 갖는 유기반도체 화합물층(제1 물질층, 210)이 무기화합물층(제2물질층, 220)에 적층되어 형성하는 방법을 이용하였다. 상기 제1물질층과 상기 제2물질층은 특별하게 제한되지 않고 필요에 따라 유기반도체 화합물층 또는 무기화합물층으로 선택하여 적용할 수 있다.

[0032] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이종 접합의 계면의 이중층에서 전하이동 착물이 형성되는 현상을 모식적으로 보여주는 도면이다.

[0033] 도 2를 참조하여, 단일층으로 무기화합물 (제1물질층, 220)과 유기반도체 화합물(제2물질층, 210)을 혼합하여 측정하는 경우에는 도펀트 물질을 포함하는 무기화합물과 호스트 물질을 포함하는 유기반도체 화합물 간의 혼합 특성이 왜곡되어 측정된다. 이러한 특성을 배제하기 위하여 이종 접합의 계면(이중층, 230)에서 이동 전하가 축적되어 광흡수도(light absorbance)가 변화는 현상을 이용할 수 있다.

[0034] 일실시예로서, 도 2에 도시된 바와 같이 제1물질층(210)이 제2물질층(220)에 적층되어 계면에서 생성되는 전하이동착물(이중층, 230)에서는, 제1물질층이 유기 반도체 화합물층으로서 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine; NPB)가 선택될 수 있고, 제2물질층은 무기화합물로서 MoO_3가 선택될 수 있다. 이와 같이 전하이동 착물(이중층, 230)의 형성에 따라 유기반도체 화합물층인 NPB는 (+)전하를 띠게 되고, 무기화합물층인 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)은 (-)전하를 띠게 된다.

[0035] 이와 같이 이중층(By layer)을 형성하는 방법을 사용하여 유기 반도체 화합물층(제1물질층, 210)을 구성하는 물질과 무기화합물층(제2물질층, 220)을 구성하는 물질에 차이를 두고 광흡수도를 측정하게 되면, 이중층의 형성으로 인하여 광흡수도의 차이가 발생하게 된다. 이러한 특성은 유기반도체 화합물층(제1물질층, 210) 또는 제2물질층(220)의 두께에 따라 차이가 나는 특징을 가지고 있기 때문에 먼저 유기반도체 화합물층(제1물질층, 210)에 대한 광흡수도를 분석하고 또한 상기 제1물질층과 제2물질층의 적층되어 발생하는 이중층에 대한 광흡수도($A_{Bi-layer}$)를 측정하여 이중층이 형성됨에 따라 제1물질층 또는 제2물질층의 광흡수도($A_{제1/2물질층}$)가 변화하는 것을 분석한다. 이로부터 전하이동 착물의 형성효율을 제1물질층과 제2물질층의 두께를 조절하여 전하이동 착물의 광

흡수도가 포화가 되는 지점을 찾을 수 있다.

[0036] 본 발명의 일시예로서 상기 무기화합물층(제2물질층, 220)과 유기반도체 화합물층(제1물질층, 210)은 이중층(전하이동 착물, 230)을 형성할 수 있다. 상기 이중층은 유기반도체 화합물층(제1물질층)에 대한 무기화합물(제2물질층)이 도펀트로서 작용될 수 있다. 또한 유기반도체 화합물층(제1물질층)은 상기 무기화합물층(제2물질층)에 의해서 p형 도핑될 수 있다.

[0037] 이와 같이, 호스트 물질로서 제1물질에 도펀트로 제2물질이 첨가되어 양전하 또는 음전하가 생성될 수 있고, 전공 또는 전자 캐리어 수송을 증진하는 에너지 레벨이 생성될 수 있다.

[0038] 상기 호스트 물질 또는 도펀트는 유기반도체 화합물 또는 무기화합물일 수 있고, 상기 유기반도체 화합물층은 전자 또는 전공수송물질로서 구체적으로, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'diamine; TPD), N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine; NPB), 4,4',4"-트리스(N-카바졸일) 트리페닐아민(4,4',4"tris(N-carbazolyl)triphenylamine; TCTA), Bathophenanthroline(Bphen), bathocuproine(BCP), rubrene, 헥사데카플루오로프탈로시아닌(Hexadecafluorophthalocyanine; $F_{16}CuPc$), 11,11,12,12-테트라시아노나프토-2,6-퀴노디메탄(11,11,12,12-tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane; TNAP), 3,6-디플루오로-2,5,7,7,8,8-헥사시아노-퀴노디메탄(3,6-difluoro-2,5,7,7,8,8-hexacyano-quinodimethane; F_2-HCNQ), 테트라시아노퀴노디메탄(Tetracyanoquinodimethane; TCNQ) 및 몰리브덴 트리스(1,2-비스(트리플루오로메틸)에탄-1,2-디티오렌(molybdenum tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene; $Mo(tfd)_3$]) 중에서 1 종 이상이 선택된 것일 수 있다. 상기 무기화합물은 ReO_3, MoO_3, CuI, V_2O_5, WO_3, Fe_3O_4, MnO_2, SnO_2, CoO_2 및 TiO_2 중 1종 이상이 선택되는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명은 호스트 물질 또는 도펀트로부터 전하이동 착물이 형성된 이중층을 형성시킴으로써 최대 전하이동 착물의 형성효율을 도출하여 최적의 전하이동 착물을 결정할 수 있다. 이로부터 전자수송층 또는 정공수송층의 호스트 물질에 최적의 도펀트를 쉽게 결정하여 유기 전자소자에 적용할 수 있다

[0040] 이와 같은 유기 전자소자(100)가 적용될 수 있는 소자로는, 전계 효과 트랜지스터, 태양 전지, 광 검출기를 포함할 수 있고, 유기발광다이오드에 적용되어 광휘도, 효율 및 유효 수명이 향상될 수 있다.

[0042] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하나, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[0044] 소자제작

[0045] 도 2의 유기반도체 화합물층(제1물질층, 210)이 무기 화합물층(제2물질층, 220) 상에 적층되어 형성된 전하이동 착물의 밀도를 분석하기 위하여 UV Vis NIR 측정장치(Lambda 950, Perkin Elmer)로 측정하였다.

[0046] 이때 10^{-7} torr의 진공도를 갖는 챔버 안에서 열증착 공정으로 소자를 제작한 후 질소 분위기의 글러브 박스에서 밀봉한 후 측정하였다.

[0048] 이중층의 광흡수도($A_{Bi-layer}$)로부터 전하이동 착물의 형성효율 측정

[0049] 먼저 호스트물질인 유기반도체 화합물층(제1물질층, 210)으로는 NPB를 사용하였다. 이와 같이 얻어진 NPB의 그래프에 더하여 이중층(230)인 전하이동 착물(charge transfer complex)의 광흡수도를 구하기 위해 제2 물질인 MoO_3, ReO_3, WO_3 및 CuI를 증착한 박막 위에 호스트물질인 NPB를 증착하여 두께별로 광흡수도를 측정하였다.

[0050] 측정결과, 각각 MoO_3, CuI, WO_3 및 ReO_3의 전하이동 착물이 형성된 이중층에 따른 광흡수가 약 500nm의 파장에서 나타났고, 도 3 내지 6은 이들의 광흡수도 측정 결과를 보여주는 그래프이다.

[0051] 상기 이중층(By-layer, 230)에 의한 광흡수도를 정확하게 측정하기 위해 이중층에 의해 발생된 광흡수도($A_{Bi-layer}$)에 대하여 데이터 피팅을 통해 구하였다. 광흡수도의 측정 결과는 MoO_3: 0.0029, WO_3: 0.0022, ReO_3: 0.0019 및 CuI: 0.0011로 나타났다.

[0052] 도 7은 제2물질층의 물질별로 이중층(By-layer)에 의해서 형성된 광흡수도 피크(peak)의 데이터를 보여주는 결과로서, MoO_3와 WO_3의 광흡수도에 의한 전자이동착물의 형성효율이 CuI에 의한 형성 효율보다 2배 이상 정도 높다는 것을 확인할 수 있다. 결국, 유기반도체화합물인 NPB에는 무기화합물로서 MoO_3, WO_3, ReO_3 및 CuI 중 MoO_3

가 최적의 전자이동착물을 형성하는 물질이라는 점을 결정할 수 있다.

[0053] 이와 같은 과정을 통해서, 제2물질층의 물질별로 광흡수도를 측정하게 되면 OLED, 유기 태양전지 또는 유기광검출기와 같은 유기전자소자에서 호스트 물질(본 발명의 실시예 1에서는 NPB를 사용하였지만 이에 국한되는 것이 아님은 자명한 사실임)에 대한 전자이동착물의 제2물질로 사용될 수 있는 물질을 결정할 수 있다.

[0055] 제1물질층과 제2물질층이 적층구조의 광흡수도($A_{제1/2물질층}$)로부터 전하이동 착물의 형성효율 측정

[0056] 도 8은 유기반도체화합물층(제1물질층, 210)의 두께에 따른 흡광 특성을 보여주는 그래프이며, 도 8을 참조하면 유기반도체화합물층(제1물질층, 210)의 광흡수도는 두께가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 도 9는 무기화합물층(MoO_3층, 제2물질층)을 10nm로 적층하고, 제1물질층인 유기반도체 화합물 NPB의 두께를 2 ~ 50nm까지 변화시켜가면서 광흡수도를 측정한 결과로서, 도 9를 참조하면 NPB의 두께가 10nm에서 전자이동 착물의 형성이 포화가 된다는 것을 확인할 수 있다.

[0057] 제1물질층의 두께별 광흡수도의 편차를 단위 두께별로 대조하여 무기 화합물층의 표면으로부터 전하이동 착물의 형성비율을 계산하였다.

[0058] 이때, 상기 전하이동 착물의 형성효율은 하기 수학식 1에 의해 산출하였다.

[0059] [수학식1]

[0060] $$\eta_{CTC} = (A_{제1물질층}-A_{제1/2물질층})/A_{제1물질층}$$

[0061] 상기 식에서 η_{CTC} 는 전하이동 착물의 효율이고, $A_{제1/2물질층}$은 제1물질층에 제2물질층을 적층후의 광흡수도이며, $A_{제1물질층}$은 제1물질층의 광흡수도이다.

[0062] 이때 실제로 측정한 CTC 형성효율(η_{CTC})은 33%이었다.

[0063] 이때 NPB의 두께는 10nm이었고, d_{NPB} =1.4g/㎤, MW=588g/mol이었다.

[0065] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

부호의 설명

[0066] 100: 유기 전자소자 110: 기판

120: 제1 전극 130: 전자/정공수송층

140: 발광층 150: 제2 전극

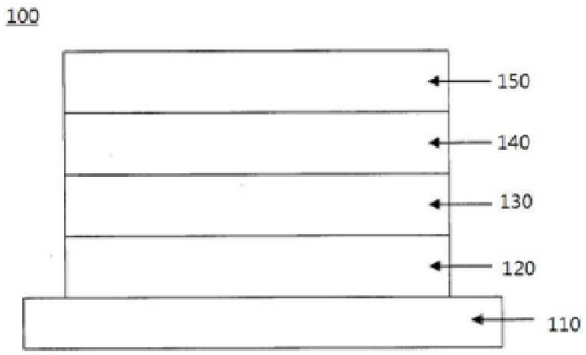
210: 제1물질층(유기반도체 화합물층)

220: 제2물질층(무기화합물층)

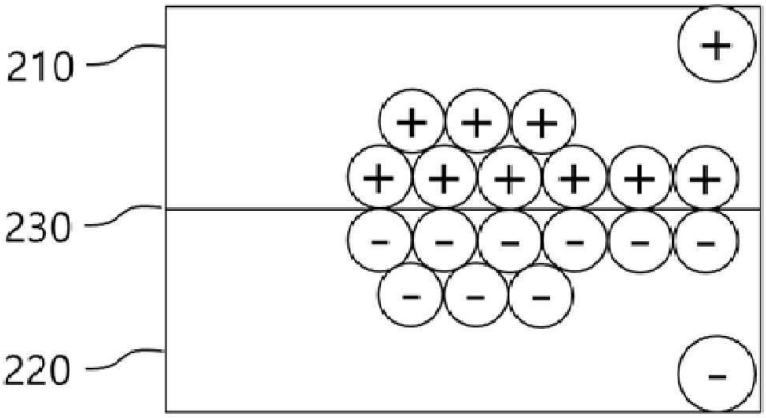
230: 이중층

도면

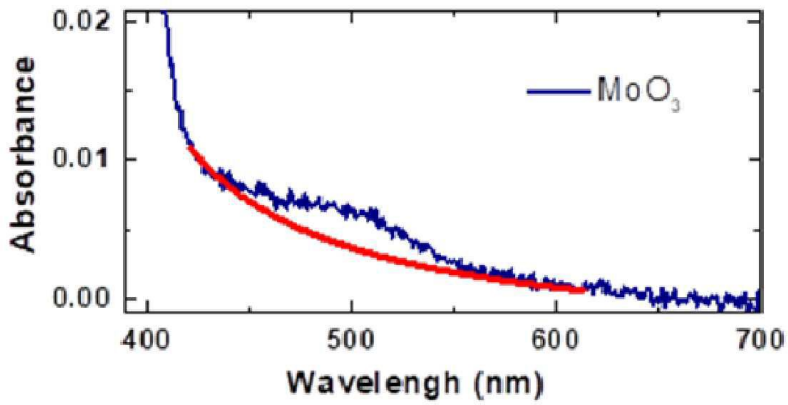
도면1



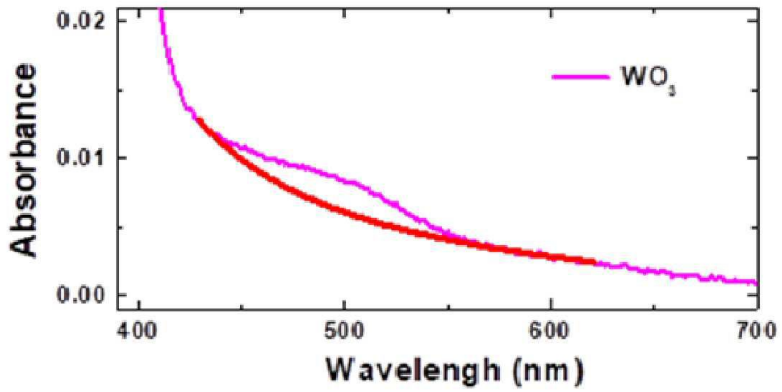
도면2



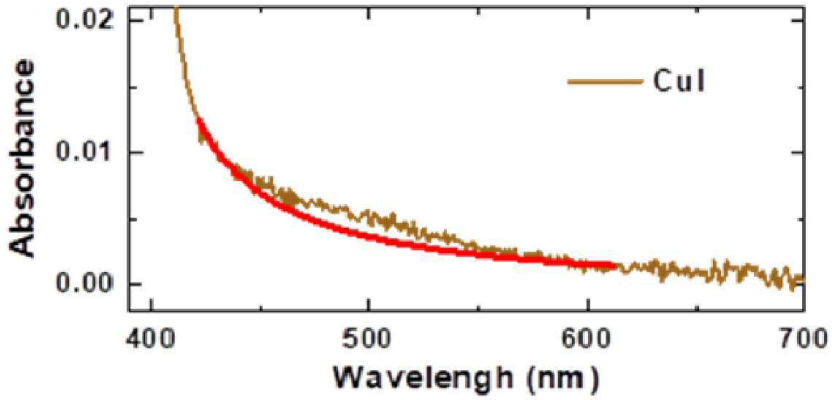
도면3



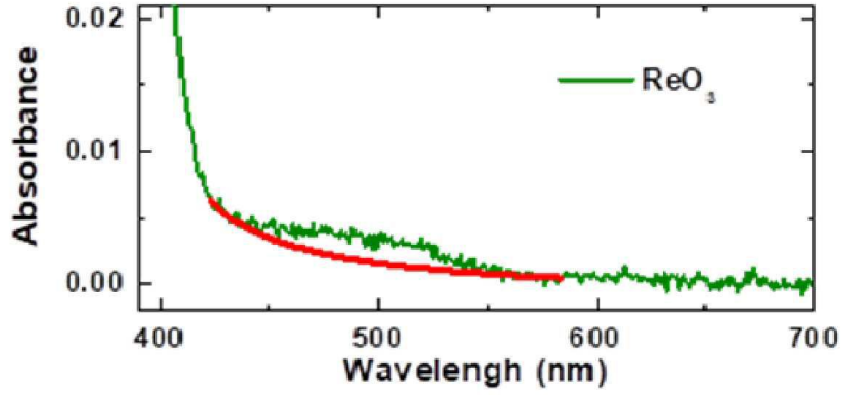
도면4


0.02
0.01
0.00
Absorbance
400
500
600
700
Wavelengh (nm)
WO3

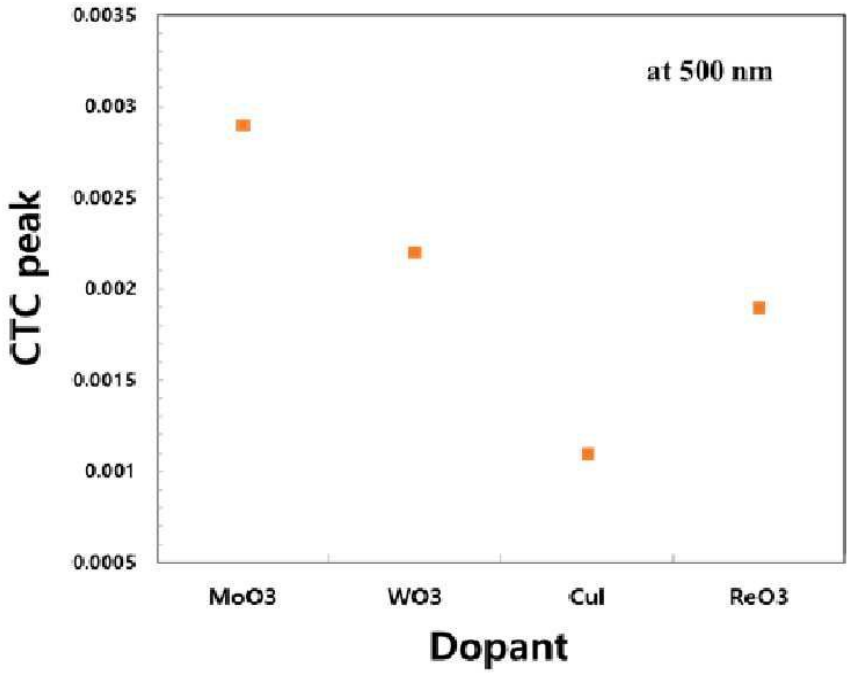
도면5


0.02
0.01
0.00
Absorbance
400
500
600
700
Wavelengh (nm)
CuI

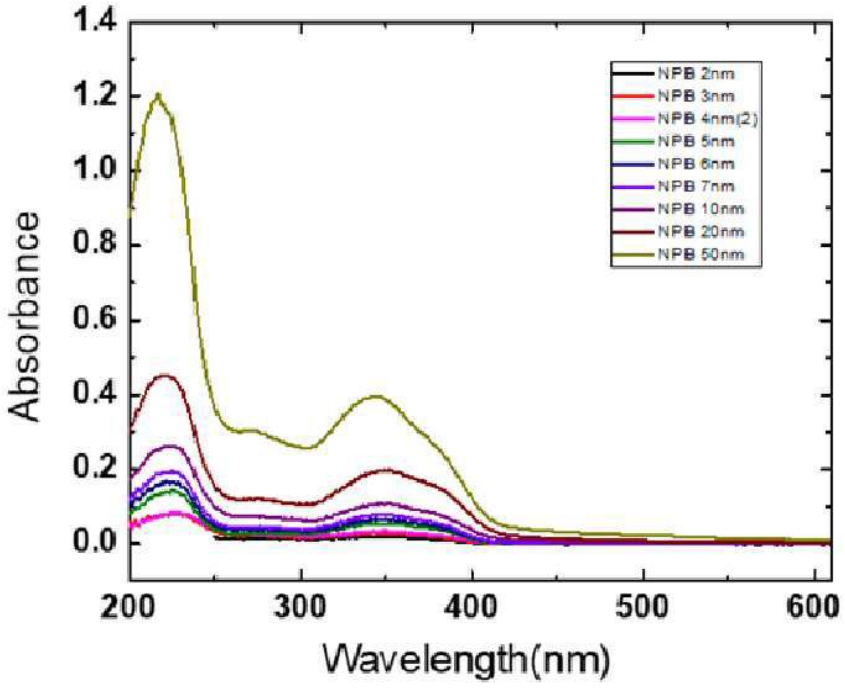
도면6


0.02
0.01
0.00
Absorbance
400
500
600
700
Wavelengh (nm)
ReO3

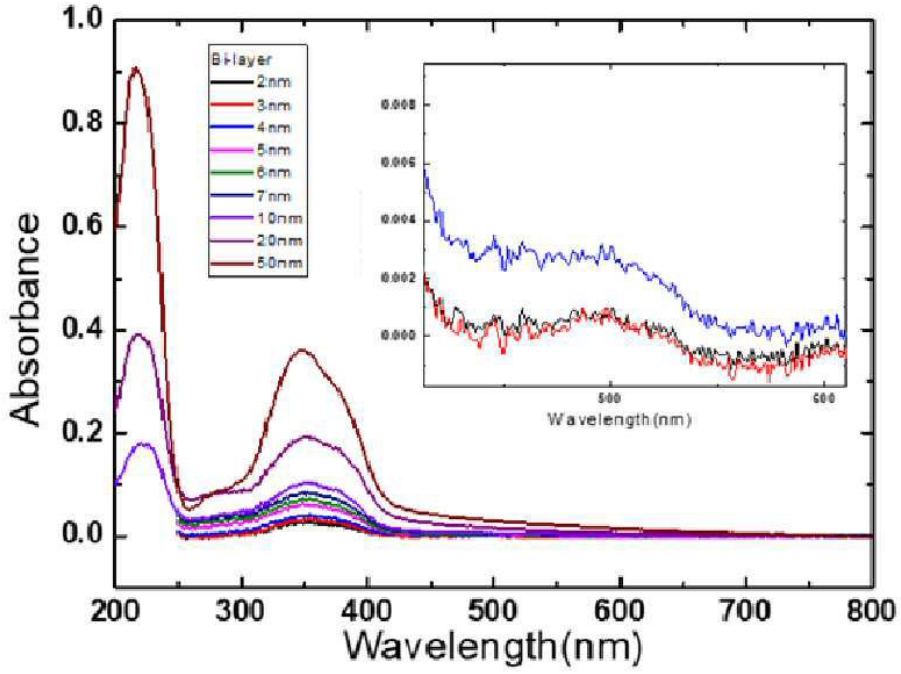
도면7


at 500 nm
CTC peak
0.0035
0.003
0.0025
0.002
0.0015
0.001
0.0005
MoO3
WO3
CuI
ReO3
Dopant

도면8


Absorbance
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
300
400
500
600
Wavelength(nm)
NPB 2nm
NPB 3nm
NPB 4nm(2)
NPB 5nm
NPB 6nm
NPB 7nm
NPB 10nm
NPB 20nm
NPB 50nm

도면9


Absorbance
Wavelength(nm)
Bilayer
2nm
3nm
4nm
5nm
6nm
7nm
10nm
20nm
50nm
Wavelength(nm)