



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0108579  
(43) 공개일자 2013년10월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7009186  
(22) 출원일자(국제) 2011년10월10일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년04월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/055578  
(87) 국제공개번호 WO 2012/051101  
국제공개일자 2012년04월19일
- (30) 우선권주장  
13/084,233 2011년04월11일 미국(US)  
61/392,783 2010년10월13일 미국(US)
- (71) 출원인  
더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간  
미국 48109 미시간주 앤 아버 세컨드 플로어 휴론  
파크웨이 1600 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼
- (72) 발명자  
포레스트 스테판 알.  
미국 48104 미시간주 앤 어버 록 크릭 로드 336  
룬트 리차드 알.  
미국 02142 메사추세츠주 캠브리지 6번 스트리트  
157 아파트먼트 702
- (74) 대리인  
김진희, 김성기

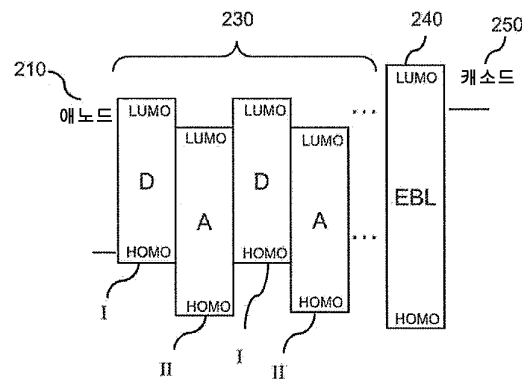
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 정렬된 유기-유기 다층 성장체

(57) 요약

본 발명은 연속적으로 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료를 증착시킴으로써 형성되는 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조에 관한 것이고, 여기서 2 이상의 박막 층은 서로  $\pm 50\%$  내에 이의 표면 에너지를 갖도록 선택되며, 이에 의해 다층 결정질 유기 박막 구조 내 모든 박막 층은 인접한 결정질 유기 박막과 유사-에피택셜 관계를 제시한다.

대표도 - 도6c



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

2층 이상의 박막 결정질 유기 재료를 연속하여 증착시켜 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 단계를 포함하는 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 방법으로서, 2층 이상의 박막 결정질 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내에 있어서, 다층 결정질 유기 박막 구조 내 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료는 모두 인접한 결정질 유기 박막에 의해 유사-에피택셜(quasi-epitaxial) 관계를 제시하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료는 단결정 유기 재료인 것인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료 각각의 표면 에너지는 서로  $\pm 15\%$  내에 있는 것인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료는 2 이상의 결정질 유기 재료를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 도너 및 억셉터 재료를 포함하고 다층 결정질 유기 박막 구조는 광활성(photoactive) 구조를 형성하는 것인 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 NTCDA 및 DB-TCNQ, 테트라센 및 펜타센, 펜타센 및  $C_{60}$ , 또는 테트라센 및  $C_{60}$ 의 도너/억셉터 재료 쌍을 포함하는 것인 방법.

### 청구항 7

제4항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 수송/차단 재료 및 방출성 재료이고 다층 결정질 유기 박막 구조는 발광 구조를 형성하는 것인 방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 안트라센 및 테트라센, 테트라센 및 루브렌, 또는 안트라센 및 루브렌의 수송/차단 및 방출성 재료 쌍을 포함하는 것인 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료 중 하나는 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료 중 다른 하나와 약하게 상호작용하는 베이스 기관인 것인 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료 중 하나는 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료 중 다른 하나를 구조적으로 주형화하는 베이스 기관인 것인 방법.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 베이스 기관을 제공하는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 베이스 기관 상에 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료를 증착시켜 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하고, 상기 베이스 기관은 그 위에 증착된 박막 결정질 유기 층과 약하게 상호작용하는 재료를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 베이스 기판을 제공하는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 베이스 기판 상에 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료를 증착시켜 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하고, 상기 베이스 기판은 그 위에 증착된 박막 결정질 유기 층을 구조적으로 주형화하는 재료를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 13

제1 전극;

제2 전극; 및

제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 광활성 영역

을 포함하고, 상기 광활성 영역은 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 2 이상의 결정질 유기 재료를 포함하는 2 이상의 박막 층을 포함하는 유기 감광 소자로서,

여기서 2 이상의 결정질 유기 재료 중 하나는 정공 전도성 재료이고 2 이상의 결정질 유기 재료 중 다른 하나는 전자 전도성 재료이며, 이에 의해 다층 결정질 유기 박막 구조 내 정공 전도성 재료와 전자 전도성 재료 사이에 정류 접합을 형성하고,

2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내에 있으며, 이에 의해 다층 결정질 유기 박막 구조 내 모든 결정질 유기 박막 층은 유사-에피택셜 관계를 제시하는 것인 유기 감광 소자.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 단결정 유기 재료인 것인 유기 감광 소자.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 15\%$  내에 있는 것인 유기 감광 소자.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 NTCDA 및 DB-TCNQ, 테트라센 및 펜타센, 펜타센 및  $C_{60}$ , 또는 테트라센 및  $C_{60}$ 을 포함하는 것인 유기 감광 소자.

#### 청구항 17

제13항에 있어서, 소자는 감광 소자이고 정공 전도성 재료는 도너 재료이며, 전자 전도성 재료는 억셉터 재료이고 두 재료는 도너-억셉터 헤테로접합을 형성하는 것인 유기 발광 소자.

#### 청구항 18

제1 전극;

제2 전극; 및

제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 유기 발광 영역

을 포함하고, 상기 유기 발광 영역은 다층 구조를 형성하는 2 이상의 결정질 유기 재료를 포함하는 2 이상의 박막 층을 포함하는 유기 발광 소자로서,

여기서 2 이상의 결정질 유기 재료 중 하나는 비방출성 재료이고 2 이상의 결정질 유기 재료 중 다른 하나는 방출성 재료이고,

2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내에 있으며, 이에 의해 다층 구조 내 모든 결정질 유기 박막 층은 유사-에피택셜 관계를 제시하는 것인 유기 발광 소자.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 단결정 유기 재료인 것인 유기 발광 소자.

#### 청구항 20

제18항에 있어서, 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 15\%$  내에 있는 것인 유기 발광 소자.

#### 청구항 21

제18항에 있어서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 안트라센 및 테트라센, 테트라센 및 루브렌, 또는 안트라센 및 루브렌의 수송/차단 재료 및 방출성 재료 쌍을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

#### 청구항 22

제18항에 있어서, 방출성 재료 층은 비방출성 재료 층 사이에 복수의 불연속 아일랜드를 포함하는 것인 유기 발광 소자.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 두 결정질 유기 재료는 단결정 유기 재료인 것인 유기 발광 소자.

### 명세서

### 기술분야

#### [0001] 정부 권리

[0002] 본 발명은 미국 에너지부에 의해 서명된 허가 번호 DE-FG36-08G018022 하에 미국 정부 지원에 의해 이루어졌다. 미정부는 본 발명에 대한 특정 권리를 갖는다.

#### [0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 유기 광전자 소자에 사용하기 위한 유기 막에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005] 유기 박막으로 제조된 유기 광전자 소자에서, 유기 막의 형태학(예, 결정 구조)은 소자의 전자 및/또는 광학 특성의 결정에서 중요한 역할을 할 수 있다. 다수의 경우에, 막 내 유기 분자는 현저한 이방성을 나타내며, 막 내 유기 분자의 배향은 전하 담체 이동도에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 유기 발광 소자의 유기 막 내 결정질 배열의 형성은 직렬 저항을 감소시켜 발광 효율을 증가시킬 수 있다. 유기 광전자(OPV) 소자와 같은 유기 감광 소자에서, 감광 소자의 유기 막 내 결정질 배열의 형성은 단락 전류( $J_{sc}$ ) 및 개방 회로 전압( $V_{oc}$ )을 증가시킬 수 있다. 예를 들면, 도너 층 등의 분자 결정질 배향의 제어는 경계(frontier) 에너지 수준, 흡광 계수, 형태학, 및 여기자 확산 길이에 유리한 변화를 유도하여, 결과적으로 PV 전지의 전력 변환 효율( $\eta_p$ )의 증가를 유도할 수 있다. 또한, 결정질 구조가 형태학적으로 무정형 구조보다 더욱 안정하기 때문에, 생성된 소자는 장시간의 작동 신뢰도에 대한 가능성을 가질 것이다. 유기 박막 내 유기 분자의 결정 구조가 소자의 중요한 특징일 수 있다는 것이 명백하지만, 목적하는 막 결정 구조를 실현하는 것은 어려웠다. 특히, 유사-에피택셜 관계가 무기 반도체 양자 우물(quantum well)과 유사한 결정질 유기 박막 층의 다층을 통해 유지되는 다층 결정질 유기 막 구조의 형성은 종래에 실현되지 못했다. 따라서, 광전자 소자에 사용하기에 바람직한 결정 구조를 갖는 결정질 유기 막의 다층을 성장시키는 개선된 방법이 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

[0006] 본 발명의 측면에 따르면, 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 제조하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료(예, NTCDA 및 DB-TCNQ 쌍)를 연속하여 증착시키는 단계, 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 단계를 포함한다. 결정질 유기 재료의 2 이상의 박막 층이 서로  $\pm 50\%$  내에서 표면 에너지를 가지며 이에 의해 다층 결정질 유기 박막 구조 내 모든 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료는 인접한 결정질 유기 박막 층과 유사-에피택셜 관계를 제시한다. 상기 방법은 베이스 기판을 제공하는 단계 및 베이스 기판 상에 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료를 증착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법은 베이스 기판으로부터 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 유기 광전자 소자를 위한 전구체 층인 또다른 기판 상에 전사하는 단계를 추가로 포함할 수 있고, 여기서 다층 결정질 유기 박막 구조는 광전자 소자의 활성 영역을 형성한다.

[0007] 본 발명의 구체예에 따르면, 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 광활성 영역을 포함하는 유기 감광 소자가 개시된다. 소자의 광활성 영역은 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 2 이상의 결정

질 유기 재료(예, NTCDA 및 DB-TCNQ)를 포함하는 2 이상의 박막 층을 포함한다. 2 이상의 결정질 유기 재료 중 하나는 정공 전도성 재료이고 2 이상의 결정질 유기 재료 중 다른 하나는 전자 전도성 재료이며 이에 의해 다층 결정질 유기 박막 구조 내 정공 전도성 재료와 전자 전도성 재료 사이에 정류 접합을 형성한다. 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내에 있으며 이에 의해 다층 결정질 유기 박막 구조 내 모든 결정질 유기 박막 층은 유사-에피택셜 관계를 제시한다.

[0008] 또다른 구체예에 따르면, 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 유기 발광 영역을 포함하는 유기 발광 소자(OLED)가 개시된다. 유기 발광 영역은 다층 구조를 형성하는 2 이상의 결정질 유기 재료(예, NTCDA 및 DB-TCNQ 쌍)를 포함하는 2 이상의 박막 층을 포함한다. 2 이상의 결정질 유기 재료 중 하나는 비방출성(수송/차단) 재료이고 2 이상의 결정질 유기 재료 중 다른 하나는 방출성 재료이고, 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내에 있으며 이에 의해 다층 구조 내 모든 결정질 유기 박막 층이 유사-에피택셜 관계를 제시한다. 수송/차단 층은 정공 및 전자를 모두 수송할 수 있고 또한 에너지 차단벽을 제공하여 소자의 발광 영역 내 여기자를 한정할 수 있다.

[0009] 상기 언급된 방법 및 소자 성능에서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 다결정 또는 단결정 재료일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 2 이상의 결정질 유기 재료는 단결정 유기 재료이다. 추가적으로, 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 바람직하게는 서로  $\pm 30\%$ , 더욱 바람직하게는 서로  $\pm 15\%$ ,  $\pm 10\%$ , 더욱 바람직하게는 서로  $\pm 5\%$  내에 있도록 대응된다.

[0010] 본 발명의 또다른 측면에 따르면, 본원에 개시된 방법 및 소자는 2 이상의 결정질 유기 재료의 2 이상의 박막 층을 포함할 수 있고, 여기서 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내에 있으며 이에 의해 결정질 유기 재료의 모든 2 이상의 박막 층은 인접한 결정질 유기 박막 층과 유사-에피택셜 관계를 제시한다. 바람직하게는, 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 30\%$ , 더욱 바람직하게는  $\pm 15\%$ , 더욱 바람직하게는 서로  $\pm 10\%$  또는  $\pm 5\%$  내에 있도록 대응된다.

[0011] 본원에 사용된 용어 "유사-에피택시"는 에피택시에서와 같이 엄격한 격자 정합은 아니지만 여전히 증착된 층과 하부 층 사이에 상당히 바람직한 정렬을 갖는 박막 성장을 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "정류하는"은 특히 계면이 비대칭 전도 특성을 갖는데, 즉 계면은 바람직하게는 한 방향으로 전자 전하 수송을 지지하는 것을 의미한다.

## 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1(a)에는 구체예에 따르면 정렬된 다층 유기 박막 구조의 개략적인 단면도가 도시된다.

도 1(b)에는 또다른 구체예에 따른 베이스 기판 상에 형성된 정렬된 다층 유기 박막 구조의 개략적인 단면도가 도시된다.

도 1(c)에는 구체예에 따른 다층 결정질 유기 박막 구조의 개략적인 결정 구조 모델이 도시된다.

도 1(d)에는 OVPD에 의해 단결정 KBr 기판 상에 성장한 NTCDA/DB-TCNQ 막의 고압-반사 고에너지 전자 회절(HP-RHEED) 패턴이 도시된다.

도 2에는 도 1의 성장을 위한 NTCDA의 제1 층(11) 및 DB-TCNQ의 제2 층(22)에 대한 HP-RHEED 패턴이 도시된다.

도 3에는 NTCDA 및 DB-TCNQ의 단일층 및 다층에 대한 X-선 회절 패턴이 도시된다.

도 4(a) 및 4(b)에는 단위 격자 내 분자를 포함(b) 그리고 불포함(a)하도록 다이어그램화된 KBr 상의 DB-TCNQ 및 NTCDA에 대한 실제-공간 덧층 정렬 모델이 도시된다. 도 4(a) 및 4(b)는 일정한 비례로 그려졌다.

도 5(a)에는 수용액 에칭을 통해 KBr 기판에서 전사된 NTCDA/DB-TCNQ 이중층으로부터의 투과 전자 현미경(TEM) 회절 패턴이 도시된다.

도 5(b)에는 측정된 상호 격자 맵으로 덧쳐진 도 5(a)로부터의 TEM 회절 패턴이 도시된다.

도 6(a) 및 6(b)에는 본 발명의 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 혼입시킨 감광 소자의 예가 도시된다.

도 6(c)에는 도 6(b)의 소자에 대한 개략적인 에너지 수준의 다이어그램이 도시된다.

도 7(a), 7(b), 7(c)에는 본 발명의 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 혼입시킨 OLED 소자의 예가 도시된다.

도 7(d)에는 도 7(c)의 소자에 대한 개략적인 에너지 수준의 다이어그램이 도시된다.

도 7(e)에는 구체예에 따른 OLED 소자의 또다른 예가 도시된다.

도 7(f)에는 도 7(e)의 소자에 대한 개략적인 에너지 수준의 다이어그램이 도시된다.

도 8은 본 발명의 또다른 측면에 따른 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 혼입시킨 광전자 소자를 제조하는 방법을 예시하는 순서도이다.

도 9(a) ~ 9(f)에는 본 발명의 다층 결정질 유기 박막 구조가 광전자 소자에 혼입될 수 있는 방법의 예가 도시된다.

언급된 것을 제외하고는, 모든 도면은 개략적이고 일정한 비례로 그려진 것이 아니며 반드시 실제 치수를 전달하기 위한 것이 아니다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 결정질 배열 및 배향은 유기 결정질 박막의 전자 및 광학 특성 모두에 영향을 미친다. 정렬된 결정질 유기 층의 성장은 유기 광전자 소자 성능을 향상시키는 수단으로서 오랜 관심사였다. 본 발명자들은 표면 에너지와 가깝게 대응하는 결정질 유기 재료가 이용되는 유기 기상 증착(OVPD)을 통해 2 이상의 결정질 유기 반도체 재료의 박막 층을 증착시킴으로써 유사-에피택셜 결정질 배열을 갖는 다층화된 구조가 실현될 수 있다는 것을 입증할 수 있었다. 결정질 유기 재료의 박막 층은 다결정일 수 있지만, 바람직한 구체예에서, 이는 단결정 박막 층이다. 일례로, 본 발명자들은 표면 에너지와 가깝게 대응하는 2개의 유기 반도체를 선택하여 단결정질 유기 박막의 교차하는 유사-에피택셜 다중층을 성공적으로 증착시켰다.

[0014] 종래 기술 분야 지식으로는 본 발명자들에 의해 실현된 성공적인 결과를 예측하지 못하였는데, 그 이유는 결정질 무기 에피택셜 헤테로구조 및 양자 우물이 최첨단 광전자 소자의 유비쿼터스 특징이 있지만, 인접한 층의 표면 에너지의 대응은 무기 반도체의 다층을 헤테로에피택셜하게 증착시키는 것의 인정된 기준이 아니기 때문이다. 따라서, 본 발명의 방법은 다층에 대한 표면 에너지와 가깝게 대응하는 결정질 유기 재료를 사용하여 유사-에피택셜 결정질 배열을 유지하면서 결정질 유기 층의 다층을 증착시키는 것이 가능하다.

[0015] 무기 기관 상의 유기 에피택시에 대한 다수의 예가 있지만, 유기-유기 에피택시의 결정질 정렬에 대해서는 훨씬 덜 알려져 있다. 부분적으로는, 이는 고도로 정렬된 유기-유기 헤테로접합의 성장과 관련된 어려움 때문이다. 아마도 증착-순서 이방성으로 인해 정렬된 다층 헤테로에피택셜 성장의 지속적인 관찰은 드물게 되었다.

[0016] 도 1(a)에는 2층 이상의 박막 결정질 유기 재료 I 및 II를 연속하여 증착시킴으로써 형성되는 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조(100A)의 개략적인 단면도가 도시되고, 여기서 박막 결정질 유기 재료 I 및 II는 표면 에너지와 가깝게 대응한다. 제1 결정질 유기 재료 I 및 제2 결정질 유기 재료 II는 표면 에너지와 가깝게 대응하도록 선택되어 두 유기 재료 I, II가 유사-에피택셜 관계를 제시하는 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하도록 한다. 다층 결정질 유기 박막 구조에서 층들 사이에 최적의 유사-에피택셜 관계를 위해, 박막 층 I, II의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내, 바람직하게는  $\pm 30\%$  내, 더욱 바람직하게는  $\pm 15\%$  내, 더욱 더 바람직하게는  $\pm 5\%$  내에 있다.

[0017] 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조는 베이스 기관 상에 형성될 수 있다. 도 1(b)에는 베이스 기관(10) 상에 두 결정질 유기 재료 I 및 II의 2 이상의 박막 층을 연속하여 증착시킴으로써 상기 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조(100B)의 개략적인 단면도가 도시된다. 베이스 기관(10)은 성장하는 유기 박막 층과 약하게 상호작용하는 무기 또는 유기 재료일 수 있다. "약하게 상호작용하는"이란 베이스 기관 상에 성장한 박막 층이 최저 에너지 결정질을 형성하는 것, 즉 이면의 기관 재료와 공유 결합보다는 단지 반 데르 발스 결합을 형성하는 것을 의미한다. 베이스 기관 재료는 결정질이고 바람직하게는 단결정 재료이다. 베이스 기관용 재료의 예로는 결정질 KBr, KCl, KI, 결정질 산화물, 예컨대 코르덴( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 사파이어 및 결정질 유기 재료, 예컨대 하기 표 1에 나열되는 것이다.

[0018] 또다른 구체예에 따르면, 베이스 기관은 증착되는 결정질 유기 박막을 구조적으로 주형화하는 재료일 수 있다. "구조적으로 주형화하는"이란 베이스 기관 재료의 분자가 특정한 정렬된 분자 배열을 제시하고 결과적으로 증착되는 결정질 유기 박막을 유발하여 베이스 기관 재료의 기본적인 정렬된 분자 배열에 따르도록 하는 효과를 지칭한다.

[0019] 초기에 언급하였듯이, 제1 결정질 유기 재료 I 및 제2 결정질 유기 재료 II는 표면 에너지와 가깝게 대응하도록



선택되어 두 유기 재료 I, II가 유사-에피택셜 관계를 제시하는 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하도록 한다.

[0020] 이렇게 예시된 예에서, 2 이상의 박막 층은 베이스 기판(10) 상에 증착되는 두 결정질 유기 재료 I 및 II의 5쌍 A, B, C, D 및 E에 의해 형성된다. 이러한 유사-에피택셜 다층 구조를 형성하기에 적절한 결정질 유기 재료를 선택함으로써, 유기 소자를 개선하기 위해 유리한 전기적 특성을 갖는 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 결정질 유기 재료 I 및 II의 박막 층은 단결정 층으로서 증착된다.

[0021] 일 구체예에서, 두 결정질 유기 재료 I 및 II 중 하나는 정공 전도성 재료이고 두 결정질 유기 재료 중 다른 하나는 전자 전도성 재료이며 이에 따라 다층 결정질 유기 박막 구조 내 정공 전도성 재료와 전자 전도성 재료 사이에 정류 정합을 형성한다. 정공 전도성 재료가 전자 도너 재료이고 전자 전도성 재료가 전자 억셉터 재료인 경우, 두 재료는 도너-억셉터 헤테로접합을 형성하고 생성된 소자는 감광 소자이다. 예를 들면, 일 구체예에서, 제1 결정질 유기 재료 I은 NTCDA이고 제2 결정질 유기 재료 II는 DB-TCNQ이며 이들은 표면 에너지와 가깝게 대응한다. NTCDA 및 DB-TCNQ의 2 이상의 결정질 박막을 포함하는 다층 결정질 유기 박막 구조는 단결정 KBr 베이스 기판 상에서 성장할 수 있고 제1 NTCDA 층은 KBr 베이스 기판(10) 상에서 직접 성장한다. 이러한 방법은 박막 층이 유사-에피택셜 정렬을 갖는 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성시키는 데 2 또는 그 이상, 또는 2 이상의 결정질 유기 재료를 사용하여 확장시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

[0022] 도 1(c)에는 베이스 기판(10) 상에 성장하는 2층 이상의 단결정 NTCDA 및 DB-TCNQ 박막에 의해 형성되는 다층 결정질 유기 박막 구조(100)의 개략적인 결정 구조 모델이 도시되고 제1 NTCDA 층(11)은 KBr 베이스 기판(10) 상에서 직접 성장한다. NTCDA 및 DB-TCNQ의 추가의 층(11, 21, 12, 22, 13, 및 23)이 도시된다. 도 1(d)에는 KBr 기판(10) 및 각각의 결정질 유기 층(11, 21, 12, 22, 13, 및 23)의 HP-RHEED 패턴이 도시된다. 각각의 NTCDA 및 DB-TCNQ 층은 5 nm 두께이었다. 도면에서, "N"은 NTCDA를 의미하고 "D"는 DB-TCNQ를 의미한다. 제1 NTCDA 층(11)은 KBr 기판과 수직인 이(100)의 평면을 갖는 KBr 베이스 기판(10) 상에서 성장한다. NTCDA(100)의 경우, 분자는 평면내 헤럴본 무늬 구조의 KBr 기판과 세로로 접촉하여 배치된다.

[0023] DB-TCNQ 층(21, 22, 23)의 일치하는 성장은  $T_{\text{sub}} = 25^{\circ}\text{C}$  및  $r_{\text{dep}} = 0.15 \text{ nm/s}$ 에서 성장한 NTCDA 층(11, 12, 13)의 층의 이어지는 층 상에서  $T_{\text{sub}} = 0^{\circ}\text{C}$  및  $r_{\text{dep}} = 0.4 \text{ nm/s}$ 로 성장한다. 회절 줄무늬(streak)의 위치는 백색 파선에 의해 강조된다. DB-TCNQ 층(21, 22, 23)의 중앙의 줄무늬는 층의 수가 증가함에 따른 표면 거칠기를 가리키는 다중 줄무늬로 분리된다는 것을 주목한다. 전자 빔 에너지 및 전류는 각각 20.0 keV이고  $< 0.1 \mu\text{A}$ 이다.

[0024] 구체예에 따르면, 본 발명자들은 OVPD를 통해 결정질 기판 상에 성장하는 단결정 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실산-이무수물(NTCDA), 및 단결정 디벤조테트라티아폴발렌-테트라시아노퀴노디메탄(DB-TCNQ)의 유사-에피택셜 정렬된 다층을 이룰 수 있었다. 다중 유사-에피택셜 층은 단결정 KBr 기판 상에 형성되었다. 단결정 NTCDA와 DB-TCNQ 층의 지속적인 정렬은 다층 결정질 유기 박막 구조로 인접한 단결정 층 사이에 명확한 유사-에피택셜 관계를 갖는 10 이상의 층으로 유지된다. 본 발명자들은 이러한 대칭적 성장-배열 현상이 NTCDA와 DB-TCNQ 사이의 결정-표면 에너지 대응에 크게 기여할 수 있을 것으로 생각한다.

[0025] NTCDA는 넓은-광학적 밴드갭(3.1 eV)의 소분자량 반도체이고, DB-TCNQ는 비교적 작은 광학적 밴드갭(광학적 분광기에 의해 측정된  $\sim 0.6 \text{ eV}$ )을 갖는 반도체성 전하 수송 복합체이다. 윤기나는 흑색의 결정이 침전된 DB-TCNQ는 고온 용액의 테트라히드로푸란과 (DB 대 TCNQ의 몰비가 1 : 1인) 용해된 DB 및 TCNQ를 혼합시킴으로써 제조되었다. DB-TCNQ는 추가 정제없이 사용되었지만, 구입 가능한 NTCDA는 구배 승화에 의해 2회 정제되었다.

[0026] 계내 고압 반사 고에너지 전자 회절(HP-RHEED)이 구비된 멀티-배럴 OVPD 시스템 내 개별 보트로 각 재료를 적재하였다. HP-RHEED는 다음 층에 매장되기 전에 결정 구조 및 각 층의 품질을 모니터링하는데 유용하다.

[0027] 성장 전에 분해된 단결정 KBr 기판 상에서 모든 층은 질소 배경 압력 10 mTorr 및 소스 유동 속도 25 seem(1분당 표준 입방 센티미터)으로 성장하였다. 기판 온도는  $-40^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 에서 다양하였고, 증착 속도는  $0.05 \sim 0.4 \text{ nm/s}$ 이었다. 20 keV 및  $< 0.1 \mu\text{A}$ 의 빔 에너지 및 전류로 계내 HP-RHEED를 통한 리얼-타임에서 결정질 성장을 모니터링하여 빔 손상을 방지하였다. 기준물로서 초기 KBr 회절 패턴을 사용하여 HP-RHEED 패턴으로부터 평면내 격자 상수를 측정하였다. 배향 행렬에 대한 불확실성은 측정된 격자 간격 및 회전 각의 불확실성으로부터 전파되었다. CuK $\alpha$  소스에 의해 회전 애노드 회절계에서 계외 Bragg-Brentano X-선 회절 측정을 수행하여 평면의 분자 결정 간격 및 배향을 결정하였다. 이면의 KBr 기판의 수성 용해 후 Cu 그리드 상에 장착된 유기 층에 의해 300 keV에서 구동되는 JEOL 3011 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 선택된 면적 전자 회절(SAED) 패턴을 취하였다. 성장 조건에 대해 각 층의 성장을 최적화하여 가장 잘 규정되고 가장 긴 RHEED 줄무늬 패턴을

유도하였다. NTCDA에 대한 최적의 성장 조건은 10℃~35℃의 기판 온도, 0.05 nm/s~0.15 nm/s의 성장 속도이었지만, DB-TCNQ에 대한 최적의 성장 조건은 -10℃~10℃, 0.15 nm/s~0.4 nm/s이었다. 기판 온도를 변화시키기 위해서는 각 층의 성장 사이에 수분의 멈춤이 필요하였다.

**[0028]** 도 2에서, 단결정 NTCDA의 제1 층(도 1(b)에서 층 11) 및 단결정 DB-TCNQ의 제2 층(도 1(b)에서 층 22)의 HP-RHEED 패턴은 다양한 순환이 도시된다. 도 2(a), (b), (c)는 제1 층 NTCDA에 대한 HP-RHEED 패턴이고 도 2(d), (e), (f)는 제2 층 DB-TCNQ에 대한 HP-RHEED 패턴이다. NTCDA에 대해 측정된  $d$ -간격은 각각 (a) (10), (20), (30) = 0.491 nm, 0.332 nm, 0.250 nm이고, 각각 (b) (02), (04) = 0.652 nm, 0.331 nm이고, 각각 (c) (12), (13), (22), (24) = 0.492 nm, 0.393 nm, 0.240 nm, 0.203 nm이다. TCNQ에 대해 측정된  $i$ -간격은 각각 (d) (10), (30) = 0.849 nm, 0.272 nm이고, 각각 (e) (01), (03) = 0.984 nm, 0.323 nm이며, 그리고 (f) (11) = 0.805 nm이다. (a)에서 제1-배열 Laue 구역으로부터의 회절 스템밍(stemming)은 NTCDA에서 관찰될 수 있음을 유념한다. NTCDA 정렬은  $[10]_N//[100]_{KBr}$ ,  $[01]_N//[010]_{KBr}$ , 및  $[12]_N//[110]_{KBr}$ 이고 DB-TCNQ 정렬은  $[10]_D//[130]_{KBr}$ ,  $[01]_D//[010]_{KBr}$ ,  $[11]_D//[320]_{KBr}$ 이다.

**[0029]** 회절 패턴은 NTCDA 격자에서 기판( $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$ )을 가로지르는 단결정질 정렬된 성장을 나타내는 상이한 결정 방향에 상응하는 상이한 방위각을 따라 달라진다. 추가적으로, 회절 패턴은 본 발명자들이 층간(layer-by-layer) 성장 모드로 추론하는 평면을 나타내는 긴 끊어지지 않는 줄무늬를 제시한다. NTCDA(100)의 벌크 격자는  $b_1 = 1.257 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 0.531 \text{ nm}$ , 및  $\beta = 90^\circ$ 의 유닛 메쉬 치수를 갖는다. HP-RHEED 데이터로부터, 본 발명자들은 벌크 위상으로부터 약간 재구성되지만 고도로 정렬된 열분해 흑연(HOPG) 상의 결정질 PTCDA 상에 성장한 NTCDA(100)에 대해 관찰된 바와 거의 동일한 제1 층에 대해  $b_1 = 1.31(\pm 0.01) \text{ nm}$ , 및  $b_2 = 0.497(\pm 0.005) \text{ nm}$ 를 측정한다.

**[0030]** 도 3에는 NTCDA 및 DB-TCNQ의 단일 층 및 다층에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴이 도시된다. 다층 구조에서 회절 피크는 NTCDA 및 DB-TCNQ에 대한 단일 층에서 보이는 (100) 및 (001) 피크의 단일 주름이다. 따라서, 상기 두 격자의 정방향 정렬은  $(100)_N/(001)_D$ 이다. 다중 회절 배열(n00) 및 (00n)이 각각 NTCDA 및 DB-TCNQ에 대해 관찰되고, KBr (002) 피크가  $2\theta = 27.80^\circ$ 에서 확인되는 것을 유념한다.

**[0031]** XRD 데이터로부터, 본 발명자들은  $d(100) = 0.751(\pm 0.001) \text{ nm}$ 의 벌크 간격과 비교하였을 때 사각 뒤틀림을 나타내는 약간 압착되는  $d(100) = 0.745(\pm 0.003) \text{ nm}$ 의 평면의  $d$ -간격을 측정한다. 평면내 NTCDA 격자 상수는 100 nm 이하의 두께의 단독-막 성장에 따라 달라지는 것이 발견되지 않았으며, 격자가 재구성되지 않지만, 이는 큰 변형 누적을 초래하지 않는 것을 시사한다. KBr과 NTCDA 격자( $a_{KBr} = M \cdot b_{NTCDA}$ ) 사이의 에피택셜 관계는

$$M = \begin{pmatrix} 1.985 \pm 0.014 & 0 \pm 0.009 \\ 0 \pm 0.012 & 0.753 \pm 0.008 \end{pmatrix}$$
인 것으로 측정된다. 이러한 이유로, 대략 일치하는 ( $M_{ij}$ 의 모든 대략적인 합리적인 값), 또는 유사-에피택셜 구조는 측정된 표면 메쉬의 오차 내에서 관찰된다.

**[0032]** KBr의 막 유닛 메쉬 배향은 도 4에 개략적으로 도시된다. 한정된 불확실성이 있는 임의의 제시된 배향 행렬의 경우, 이러한 불확실성 내에 있는 유리수를 찾는 것이 거의 항상 가능하다는 것을 유념한다. 즉, 충분히 큰 "초전지"에 대해, 임의의 격자가 일치하는 것으로 보일 것이다. 이러한 이유로, 본 발명자들은 "일치하는-에피택시"보다 "유사-에피택시"라는 용어의 사용을 유지하였다. 도 4(a)에는 단위 격자에 분자 없이 다이어그램화된 KBr 상의 DB-TCNQ 및 NTCDA에 대한 실제 공간 덧층 정렬의 모델이 도시된다. 도 4(b)에는 단위 격자에 분자를 포함한 모델이 도시된다. 도 4(a) 및 (b)은 일정한 비례로 그려진다. 도 4(a)에는, NTCDA 및 DB-TCNQ 사이의 거의 일치하는 덧층 정렬이 분명하다. 도 4(b)에서, 단위 격자 내 분자 정렬은 벌크 위상 결정 구조로부터 추정된다. 칼륨 이온은 브롬 이온보다 약간 작고, KBr 단위 격자는 표시된 바와 같다. 또한 역격자 벡터( $b^*$ )가 NTCDA 및 DB-TCNQ에 대해 강조된다.

**[0033]** DB-TCNQ의 경우, KBr의 (001) 배향은 교차하는 평행한 열에서 기판에 대해 세로로 놓이는 DB 및 TCNQ 분자를 갖는다. 가장 주목할만한 점은 이러한 데이터가 III족-V족 및 II족-VI족의 2원 반도체 합금에서 관찰된 것과 유사한 DB 및 TCNQ의 2가지 요소의 성장이 가장 완벽하게 합동인 것을 강력하게 시사한다는 사실이다. 생성된 DB-TCNQ 구조는 도 4에 또한 도시된다. DB-TCNQ(001)의 벌크 격자 표면 메쉬는  $b_1 = 0.922 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 1.064 \text{ nm}$ ,  $\beta = 67.66^\circ$ 이다. HP-RHEED 데이터로부터, 본 발명자들은 벌크 위상 치수의 오차 내에 있는 KBr 상에서 성장한 층에 대해  $b_1 = 0.91(\pm 0.01) \text{ nm}$ ,  $b_2 = 1.056(\pm 0.01) \text{ nm}$ , 및  $\beta = 67(\pm 1.5)^\circ$  (TEM 데이터로부터  $\beta = 66.5(\pm$



0.5)° 임이 확인되었음을 유념함)를 측정한다. XRD로부터, 본 발명자들은 또한  $d_{(100)} = 0.633(\pm 0.001)$  nm의 벌크값의 오차 내에 있는  $d_{(001)} = 0.631(\pm 0.002)$  nm의 평면외 간격을 측정하였다. 즉, NTCDA 격자는 재구성되지만, DB-TCNQ 격자는 그렇지 않다. 측정된 격자 배치는 NTCDA 상에 성장한 DB-TCNQ의 제1 층에서 측정된 것과 (오차 내에서) 동일하다. KBr과 DB-TCNQ 격자 사이의 관계는 변환 행렬에 의해 설명될 수 있다.

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1.379 \pm 0.015 & 0 \pm 0.017 \\ 0.625 \pm 0.025 & 1.473 \pm 0.016 \end{pmatrix}$$

[0034]

[0035]

HP-RHEED 데이터로부터 결정된 격자 정렬은 도 5(a) 및 5(b)에 도시된 이중층 구조 상의 TEM 회절에 의해 확인된다. 도 5(a)는 수용액 에칭을 통해 KBr 기판으로부터 전사된 NTCDA/DB-TCNQ 이중층으로부터의 투과 전자 현미경(TEM) 회절 패턴이다. NTCDA/DB-TCNQ 이중층은 Cu 그리드로 전사되어 TEM 회절을 실시하였다. 이중층/KBr 구조의 NTCDA/DB-TCNQ 이중층 면을 Cu 그리드 상에 가압하여 이중층의 Cu 그리드로의 기계적 접촉으로 전사가 이루어졌다. 그리고 나서 수중에 KBr 기판을 용해시켰다. 전자 빔은 이중층 표면 및 (001)KBr/(100)N/(001)D으로 배향되는 것이 정상이다. 도 5(b)는, 도 5(a)의 TEM 패턴이 측정된 역격자 맵에 의해 덧씌워진 것이다. 이러한 맵은 NTCDA의 2개의 순환은 나머지보다 훨씬 더 낮고 90° 회전된 회절 강도 중 하나가 관찰된다는 것을 제외하고는 HP-RHEED로부터 얻은 사진과 일치한다. [01]D/[01]N 및 (001)D/(100)N의 배열은 또한 도 3의 XRD 데이터와 일치한다. 회절 스폿은 단사정계/삼사정계(*hkl*) 역격자 점이 약간 평면외에 놓이기 때문에 (또한 비교적 낮은 회절 강도를 유도하여) 표면 배치의 *d*-간격을 얻는다는 것을 유념한다. TEM 회절 데이터는 300 keV의 빔 에너지에서 얻어졌다.

[0036]

비록 HP-RHEED에서 NTCDA에 대해 단 하나의 배향만이 관찰되었지만, TEM 회절 패턴에서 90°로 회전시켜 2개의 배향을 발견하였고, 회전 중 하나는 매우 낮은 강도를 나타내었다. KBr 격자 주변의 NTCDA 층의 이러한 배향은 에너지적으로 동등하고, 하나는 양쪽에 대해 동일한 분포를 제시하는 것을 제외할 수 있다. 하지만, 단계 경계 핵형성과 함께 OVPD의 확산성 성장 조건은 바람직한 단일 정렬의 존재를 설명할 수 있다. 그럼에도 불구하고,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0.695 \pm 0.009 & 0 \pm 0.017 \\ 0.315 \pm 0.024 & 1.956 \pm 0.041 \end{pmatrix}$$

정확한 정렬은 HP-RHEED 데이터로부터의 값의 확인하는 이러한 데이터로부터 추정될 수 있다.

[0037]

도 1(b) 및 1(c)로 돌아가서, 본 발명자들은 KBr 상의 NTCDA 및 DB-TCNQ의 첫번째 2개의 층 너머에 추가 층을 성장시킴으로써, 다층 결정질 유기 박막 구조에 걸쳐 배향 및 배열을 유지된다는 것을 관찰하였다. 도 2에 도시된 방위각 의존성은 10층 이상의 (5 nm) NTCDA 및 (5 nm) DB-TCNQ에서 관찰된다. 본 발명자들은 KBr 기판 상의 초기 층에 대해 NTCDA와 DB-TCNQ 사이의 선택이 다층 결정질 유기 박막 구조를 통해 정렬된 결정질 성장을 계속하는 능력에 영향을 미치지 않는다는 것을 발견하였다. 하지만, 초기 층으로서 NTCDA로 출발할 경우, (HP-RHEED 줄무늬 연속성에 의해 관찰된 바와 같이) 층 조도가 최소화되어 다수의 쌍으로 결정질 정렬을 유지하게 되었다. 10층을 초과하여 성장할 수 있지만, 스폿형 피쳐(예, 도 1(e), 1(g))로 HP-RHEED 줄무늬 길이의 감소는 적어도 일부 표면 거칠기의 발달을 가리킨다.

[0038]

HP-RHEED 데이터로부터, 본 발명자들은 NTCDA  $b_1$  격자 매개변수가 제1 층의  $0.497(\pm 0.005)$  nm에서, 제2 층의  $0.482(\pm 0.005)$  nm, 및 제3 층의  $0.473(\pm 0.005)$  nm로 단조롭게 감소된다는 것을 밝혔다. 그에 반해, DB-TCNQ 격자는 제1 층에서  $b_1 = 0.910(\pm 0.010)$  nm, 제2 층에서  $0.908(\pm 0.01)$  nm, 그리고 제3 층에서  $0.905(\pm 0.01)$  nm로 변화하지 않고 유지된다. 흥미롭게도, NTCDA 격자는 벌크 위상으로부터 각 후속 층에 의해 더욱 뒤떨어진다. 이러한 양상은 격자 상수가 일정하게 유지되는 KBr 상의 NTCDA의 단일 층 성장과 대조된다. 따라서, 본 발명자들은 에피택셜 구조가 KBr과 비교하였을 때 DB-TCNQ의 존재 하에 상이할 수 있는 에너지 랜즈스케이프 생성과 관련된다는 것을 발견하였다.

[0039]

표면 에너지는 습윤 현상에 대단히 중요하다. 하기 표 1에는 다양한 결정질 배향 및 재료에 대한 반 데르 발스 표면 에너지의 계산 결과가 제시된다. OVPD에 의해 KBr(001) 상에 성장한 NTCDA 및 DB-TCNQ는 둘다 각각 (100) 및 (001)의 최저 에너지 결정질 표면을 형성한다. 이는 각 층과 기판 사이, 그리고 2개의 유기 층 사이에는 단지 약한 상호작용만이 있다는 것을 나타낸다. NTCDA(100) 및 DB-TCNQ(001)의 표면 에너지를 비교하면, 본 발명자들은 각각  $0.121 \text{ kcal/mol-}\text{\AA}^2$  및  $0.125 \text{ kcal/mol-}\text{\AA}^2$ 의 밀접한 허용, 즉 둘 간의 약 3% 차이를 발견하였다.

표 1

DB-TCNQ 및 NTCDA를 포함한  
다양한 유기결정의 계산된 표면에너지

재료	결정면	표면 에너지 (kcal/mol-Å <sup>2</sup> )
NTCDA	(001)	0.211
NTCDA	(202)	0.160
NTCDA	(100) <sup>a)</sup>	0.121
DB-TCNQ	(210)	0.212
DB-TCNQ	(010)	0.136
DB-TCNQ	(001) <sup>a)</sup>	0.125
안트라센	(001) <sup>a)</sup>	0.149
테트라센	(001) <sup>a)</sup>	0.146
펜타센	(001) <sup>a)</sup>	0.149
루브렌	(200) <sup>a)</sup>	0.129
코로넨	(101) <sup>a)</sup>	0.092
NPD	(101) <sup>a)</sup>	0.178
C <sub>60</sub>	(111) <sup>a)</sup>	0.146

a) 최저 에너지 표면

[0040]

[0041]

표 1에 나열된 것 이외의 다양한 다른 유기 결정의 표면 에너지가 각종 문헌에서 밝혀지거나 당업자에게 잘 공지된 방법을 사용하여 결정될 수 있다. 다른 인자들이 정렬된 다층 결정질 성장을 유도할 수 있지만, 본 발명자들은 표면 에너지 대응이 습윤을 유도하고 이에 따라 표면 에너지의 다층이 유기 반도체 재료에 대응되지만 평활하고 정렬된 결정질 막을 얻기에 필요한 이중계면을 가로지르는 정렬된 성장을 유도하는 것이 중요한 인자라는 것을 제시하였다.

[0042]

표 1에 제공된 표면 에너지 값을 기준으로, OPV 소자의 광활성 영역의 도너 엑셉터 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 데 사용될 수 있는 가깝게 대응하는 표면 에너지를 갖는 다른 쌍의 재료의 예로는 테트라센/펜타센(0.146/0.149 kcal/mol-Å<sup>2</sup>), 펜타센/C<sub>60</sub>(0.149/0.146 kcal/mol-Å<sup>2</sup>) 및 테트라센/C<sub>60</sub>(0.146/0.146 kcal/mol-Å<sup>2</sup>)이 있다. OLED의 발광 영역을 형성하는 데 사용될 수 있는 가깝게 대응하는 표면 에너지를 갖는 방출성 재료 쌍의 재료 및 수송/차단 재료의 예로는 안트라센/테트라센(0.149/0.146 mol-Å<sup>2</sup>), 테트라센/루브렌(0.146/0.129 mol-Å<sup>2</sup>), 및 안트라센/루브렌(0.149/0.129 mol-Å<sup>2</sup>)이 있다.

[0043]

일례로, 본 발명자들은 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 데 다층의 단결정 유기 박막 층을 성장시키는 베이스 기판으로서 단결정 KBr 기판을 사용하였다. 하지만, 상기 논의된 바에 따르면, 성장하는 유기 박막 층과 약하게 상호작용하는 다른 무기 또는 유기 결정질 재료는 또한 베이스 기판으로서 사용될 수도 있다. "약하게 상호작용하는"이란 베이스 기판 상에 성장한 박막 층이 최저 에너지 결정질을 형성할 것이며, 즉 이면의 기판 재료와 공유결합보다는 단지 반 데르 발스 결합을 형성한다는 것을 의미한다.

[0044]

본원에 기술된 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조는 본질적으로 양자 우물이다. 따라서, 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조는 광전자 소자 내 활성 영역/층으로서 이용될 수 있다. 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조는 OPV 소자와 같은 감광 소자 내 광활성 영역을 형성할 수 있거나 또는 OLED 내 발광 영역을 형성할 수 있다.

[0045]

도 6(a)에 따르면, 구체예에 따른 유기 소자(200a)의 예는 제1 전극(예, ITO)(210), 제2 전극(250), 및 2개의 전극(들) 사이에 배치된 광활성 영역(230)을 포함할 수 있다. 광활성 영역(230)은 가깝게 대응되는 표면 에너지를 갖고 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 2 이상의 단결정 유기 재료 I, II(예, 각각 NTCDA(100) 및 DB-TCNQ(001))의 2 이상의 박막 층을 포함한다. 결정질 유기 재료 I는 정공 전도성 재료이고 다른 결정질 유기 재료 II는 전자 전도성 재료이며 재료는 그 사이에 정류 접합을 형성한다. 유기 박막 층 I, II의 표면 에너지는 서로 ±50% 내, 바람직하게는 ±30% 내, 더욱 바람직하게는 ±15% 내, 더욱 바람직하게는 ±10% 내 또는 ±5% 내에 있으며, 이에 따라 광활성 영역(230) 내 임의의 2개의 인접한 결정질 유기 박막 층은 유사-에피택셜 관계

를 나타낸다. 구체예에서, 유기 소자(200a)는 감광 소자이고 정공 전도성 재료 I은 도너 재료이며 전자 전도성 재료 II는 억셉터 재료이다. 이러한 감광 소자에서, 결정질 유기 재료 층 I 및 II는 다층 결정질 유기 박막 구조 내에 도너-억셉터 헤테로접합을 형성한다. 바람직한 구체예에서, 결정질 유기 재료 층 I 및 II는 소자의 최적의 전기적 성능을 위한 단결정 층이다.

[0046] 도 6(b)에는 소자(200b)가 전극(210)과 광활성 영역(230) 사이에 제공된 추가 층, 즉 선택적 애노드 평활 층(220)에 의해 형성되는 또다른 구체예에 따른 유기 감광 소자(200b)가 도시된다. 추가적으로, 여기자 차단 층(240)은 광활성 영역(230)과 제2 전극(250) 사이에 제공될 수 있다. 도 6(c)에는 도 6(b)의 유기 감광 소자(200b)에 대한 개략적인 에너지 준위 다이어그램이 도시된다. 다층 결정질 유기 박막 구조(230) 내 도너 I 및 억셉터 II 재료는 일련의 II형 헤테로 접합을 형성한다.

[0047] 도 7(a)에 따르면, 유기 발광 소자(OLED)(300)의 예가 도시된다. OLED(300)는 적당한 기관(305), 애노드(310), 정공 주입 층(320), 정공 수송 층(HTL)(322), 전자 차단 층(324), 방출성 영역(330), 정공 차단 층(340), 전자 수송 층(342), 전자 주입 층(344) 및 캐소드(350)를 포함할 수 있다.

[0048] 이러한 구체예에서, 방출성 영역(330)은 무정형 재료 층이고 방출성 영역(330) 및 애노드(310) 사이에 제공된 층은 가깝게 대응되는 표면 에너지를 갖는 결정질 층이며 이에 의해 결정질 층은 이들 사이에 유사-에피택셜 관계를 갖는다. 유사하게, 방출성 영역(330)과 캐소드(350) 사이의 층은 가깝게 대응하는 표면 에너지를 갖는 결정질 층이며 이에 의해 결정질 층은 이들 사이에 유사-에피택셜 관계를 갖는다. 결정질 층은 다결정일 수 있고, 바람직한 구체예에서, 결정질 층은 소자의 최적의 전기적 성능을 위한 단결정 층이다.

[0049] 이러한 구체예에서 방출성 영역(330)은 애노드(310) 및 캐소드(350) 사이에 전류가 이동할 때 발광할 수 있는 유기 재료를 포함할 수 있는 무정형 층이다. 바람직하게는, 방출성 영역(330)은 적당한 호스트 재료에 분산된 인광성 또는 형광성 방출성 도펀트 재료를 함유한다. 인광성 재료는 더 높은 발광 효율로 인해 바람직하다.

[0050] 무정형 방출성 영역(330)과 2개의 전극 사이의 각 균의 유사-에피택셜 결정질 층은 도 1(b)의 유사-에피택셜 다층 결정질 층의 형성과 관련하여 상기 기술된 베이스 기관 상의 다층 결정질 유기 박막 구조로서 형성된다. 따라서, 방출성 영역(330)과 애노드(310) 사이의 결정질 층: 정공 주입 층(320), 및 정공 수송 층(322), 및 전자 차단 층(324)은 베이스 기관 상의 유사-에피택셜 다층 결정질 유기 박막 구조로서 우선 형성되고 그리고 나서 상기 기술된 스텝핑 공정에 의해 애노드(310)의 정상부 상에 전사된다. 다음으로, 무정형 방출성 영역(330)은 유사-에피택셜 다층 결정질 유기 박막 구조의 정상부 상에 증착된다. 그리고 나서, 정공 차단 층(340), 전자 수송 층(342) 및 전자 주입 층(344)을 포함하는 다음 유사-에피택셜 다층 결정질 유기 박막 구조는 스텝핑 공정에 의해 방출성 영역(330)의 정상부 상에 걸쳐 전사된다.

[0051] 도 7(b)에 따르면, 구체예에 따른 유기 발광 소자(OLED)(400a)의 예는 제1 전극(410), 제2 전극(450), 및 2개의 전극 사이에 배치된 발광 영역(430)을 포함할 수 있다. 발광 영역(430)은 2 이상의 결정질 유기 재료 I, II의 2 이상의 박막 층을 포함하는 다층 결정질 유기 박막 구조이고 여기서 결정 유기 재료 I, II는 가깝게 대응하는 표면 에너지를 갖는다. 이러한 예에서, 제1 결정질 유기 재료 I는 비방출성 수송/차단 층(BL)이고 제2 결정질 유기 재료 II는 방출성 층(EL) 재료이다. 2 이상의 박막 층의 표면 에너지는 서로 적어도  $\pm 50\%$  내, 바람직하게는  $\pm 30\%$  내, 더욱 바람직하게는  $\pm 15\%$  내, 더욱 바람직하게는  $\pm 10\%$  내 또는  $\pm 5\%$  내에 있으며, 이에 의해 발광 영역(430) 내 모든 결정질 유기 박막 층은 유사-에피택셜 관계를 제시한다. BL 층은 정공과 전자를 수송할 수 있고 또한 에너지 차단벽을 제공하여 발광 영역(430) 내에 여기자를 한정할 수도 있다. 바람직한 일 구체예에서, 결정질 유기 재료 I 및 II는 단결정 유기 재료이다.

[0052] 도 7(c)에는 제1 전극(410)(애노드)과 발광 영역(430) 사이에 제공되는 선택적 추가의 HTL(420), 및 EL I과 독립적이고 발광 영역(430)과 제2 전극(450)(캐소드) 사이에 제공되는 전자 수송 층(ETL)(440)으로 구성되는 OLED(400b)의 또다른 구체예가 도시된다. 도 7(d)에는 도 7(c)의 OLED(400b)를 위한 개략적인 에너지 준위 다이어그램이 도시된다. 에너지 준위 다이어그램에 의해 예시된 바와 같이, 수송/차단 층(BL)은 인접한 방출성 층보다 더 넓은 밴드갭을 갖고 발광 영역(430) 내 여기자를 한정시킬 수 있다.

[0053] 또다른 구체예에 따른 도 7(e)에 도시된 OLED(400c)에 따르면, 방출성 층(EL) 재료인 제2 결정질 유기 재료 II는 비방출성 수송/차단 층 I 사이에 복수의 불연속 아일랜드를 포함하는 불연속 층으로서 증착될 수 있다. OLED(400c)는 애노드(410) 및 캐소드(450)를 포함하고 다층 결정질 유기 박막 구조(430)는 2개의 전극 사이에 배치되는 발광 영역을 형성한다. 발광 영역(430)은 가깝게 대응되는 표면 에너지를 갖고 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조를 형성하는 2 이상의 결정질 유기 재료 I, II의 2 이상의 박막 층을 포함하며, 제1 결정질 유기

재료 I은 비방출성 수송/차단 층이고 제2 결정질 유기 재료 II는 EL 재료이다. EL 재료 II는 선행하는 인접한 비방출성 수송/차단 층 I 상에 복수의 아일랜드를 형성하는 불연속 층으로서 증착된다. 생성된 다층 결정질 유기 박막 구조(430)(발광 영역)가 통상적인 방출성 영역의 무정형 조성물을 갖지않지만, 비방출성 재료 층 I 사이에 샌드위치화된 EL 재료 II의 불연속 층은 EL 재료 II가 다층 결정질 유기 박막 구조(430) 전반에 걸쳐 분산되고 발광 영역(430)이 무정형 호스트/도펀트 구조와 유사하게 작용하는 구조를 제공한다. 도 7(f)에는 도 7(e)의 OLED(400c)를 위한 개략적인 에너지 준위 다이어그램이 도시된다.

[0054] EL 재료 II는 증착 공정 동안 박막 성장의 열역학 및 동역학의 상호작용을 제어하는 공정 매개변수를 적절하게 제어함으로써 불연속 결정질 층으로서 증착될 수 있다. 예를 들어, 문헌[Oura, K., V.G. Lifshits, A. A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama, SURFACE SCIENCES: AN INTRODUCTION, Berlin: Springer (2003), pp. 357-374]에는 박막 성장 동안 불연속 아일랜드의 형성이 박막 에피택시의 일반적으로 허용된 3가지 모드 중 하나인 것이 설명된다. 3가지 모드는 (a) 아일랜드 또는 볼머-웨버, (b) 층-플러스-아일랜드 또는 스트랜스키-크랜스타노브, 및 (c) 층간 또는 프랑크 반 더 머버 모드이다. 이러한 3가지 모드는 주요한 박막 성장 공정으로 당업계에 인식되고 이해된다. 층간, 또는 프랑크 반 더 머버 모드에서, 각 층은 다음 층이 성장하기 시작하기 전에 완전하게 완료된다. 아일랜드, 또는 볼머-웨버 모드에서, 증착된 원자는 3차원 아일랜드 내에 핵을 발생시키고 기판 표면 상에서 직접 성장한다.

[0055] 각각 도 7(b), 7(c) 및 7(e)의 OLED 구체에 400a, 400b 및 400c에서, 방출성 층 II는 결정질 박막이다. OLED에 사용된 방출성 재료가 통상적으로 무정형을 가지고 있지만, 최근 연구는 결정질, 본질적으로 단결정의 재료에서 광발광 양자 수율은 무정형/폴리 결정질 막에서보다 더 클 수 있고 이에 따라 방출성 층이 결정질 박막일 수 있다는 것이 확인되었다. 개시된 구체에서 결정질 방출성 층 II에 대한 상기 결정질 재료의 예로는 문헌[Ryota Kabe, Jajime Nakanotani, Tomo Sakanoue, Masayuki Yahiro and Chihaya Adachi, *Effect of Molecular Morphology on Amplified Spontaneous Emission of Bis-Styrylbenzene Derivatives*, Adv. Mater., 21, 4034-4038 (2009)]에 개시된 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠(o-MSB) 및 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠(p-MSB)이 있다.

[0056] 다층 결정질 유기 박막 구조(230, 330, 430)를 포함하는 유기 광전자 소자(200a, 200b, 300, 400a, 400b, 400c)를 제작하기 위해, 다층 결정질 유기 박막 구조(230, 330, 430)는 도 1(a)의 예와 유사한 KBr과 같은 베이스 기판 상에서 성장시킨 후, 전구체인 적절한 구조 호스트 기판 상에 전사하여 특정 광전자 소자(200a, 200b, 300, 400a, 400b, 400c)를 형성하고 광전자 소자의 제작을 완료할 필요가 있다. 초반에 언급한 바와 같이, 본원에 개시된 다층 결정질 유기 박막 구조를 포함하는 결정질 유기 박막 층은 바람직하게는 단결정 유기 재료이다.

[0057] 도 8에 도시된 순서도(500)에 따르면, 이러한 방법은 KBr 기판과 같은 베이스 기판을 제공하는 단계(501 블록 참조) 및 OVPD와 같은 증착 방법에 의해 베이스 기판 상에 2 이상의 결정질 유기 재료 I, II를 포함하는 2 이상의 박막 층을 증착시키고(502 블록 참조) 이에 따라 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조(100)를 형성하는 단계로서, 여기서 2층 이상의 박막 결정질 층의 표면 에너지는 서로  $\pm 50\%$  내에 있는 것인 단계를 포함할 수 있다. 이는 다층 결정질 유기 박막 구조 내 모든 박막 층이 인접한 결정질 유기 박막 층과 유사-에피택셜 관계를 제시하는 구조를 유도한다. 다음으로, 베이스 기판으로부터 다층 결정질 유기 박막 구조(100)를 또다른 기판, 즉 광전자 소자를 형성하기 위한 전구체인 구조적 호스트 기판 상에 전사하고(503 블록 참조), 광전자 소자를 위한 나머지 층을 형성시킨다.

[0058] 베이스 기판으로부터 정렬된 다층 결정질 유기 박막 구조(100)의 전사는 스탬핑 또는 습윤 전사 공정에 의해 이루어질 수 있다. 도 9(a) ~ 9(f)에 따르면, 베이스 기판으로부터 다층 결정질 유기 박막 구조(100)를 전사하는 습윤 전사 공정의 예는 통상 다음의 단계를 수반할 것이다. 도 9(a)에는 베이스 기판(10) 상에 성장한 다층 결정질 유기 박막 구조(100)가 도시된다. 전사 촉진 층으로서 Ag의 얇은 층(30)을 다층 결정질 유기 박막 구조(100)의 정상부 상에 증착시킨다. (도 9(b) 참조). 그리고나서 다층 결정질 유기 박막 구조(100)를 베이스 기판(250), 이 경우에는 Ag 기판 상에 가압시킨다. (도 9(c) 참조). 냉간 용접으로 베이스 기판(250)에 전사 층(30)을 압착시키고 전사 층(30)을 베이스 기판(250)에 융합시킨다. (도 9(d) 참조). 다음으로, 베이스 기판(10)을 용해시키는 물 중에 구조물을 침지시킴으로써 습윤 공정에 의해 베이스 기판(10)을 제거하여 Ag 기판(250)으로 전사된 유사-에피택셜하게 성장한 다층 결정질 유기 박막 구조(100) 뒤에 잔류시킬 수 있다. (도 9(e) 참조). 다음으로, 애노드 층(210)(예, ITO)을 다층 결정질 유기 박막 구조(100) 상에 증착시켜서, 다층 결정질 유기 박막 구조(100)가 애노드(210)와 캐소드(250) 사이에 OPV의 광활성 영역(230)을 형성하는 OPV 전지를 유도한다. (도 9(f) 참조).

[0059] 상기 논의된 바와 같이, 광전자 소자가 유기 광전자 (OPV) 전지와 같은 감광 소자인 경우, 2개의 단결정 유기

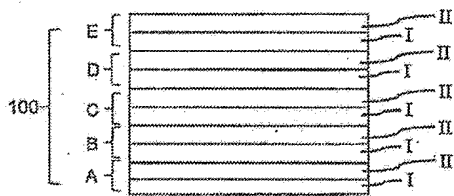


재료는 도너 및 억셉터 재료이고 다층 결정질 유기 박막 구조는 유기 감광 소자의 광활성 영역을 형성한다. 광전자 소자가 OLED인 경우, 2가지 단결정 유기 재료 중 하나는 호스트 재료이고 2가지 단결정 유기 재료 중 다른 하나는 도펀트 재료이며 다층 결정질 유기 박막 구조는 OLED의 발광 영역을 형성한다.

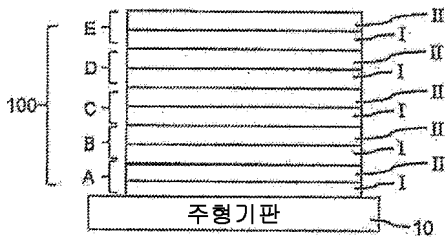
[0060] 전술된 설명 및 실시에는 본 발명을 단지 예시하기 위해 제시되었으며 제한하려는 의도가 아니다. 개시된 측면 및 본 내용의 구체에 각각은 개별적으로 또는 본 발명의 다른 측면, 구체에 및 변형예와 조합하여 고려될 수 있다. 추가적으로, 달리 특정하지 않는 한, 본 내용의 방법의 단계는 모두 성능의 특정한 순서로 한정하지 않는다. 본 발명의 취지 및 물질을 혼입한 개시된 구체예의 변형예는 당업자에게 발생할 수 있고 그러한 변형예는 본 발명의 범위 내에 있다.

## 도면

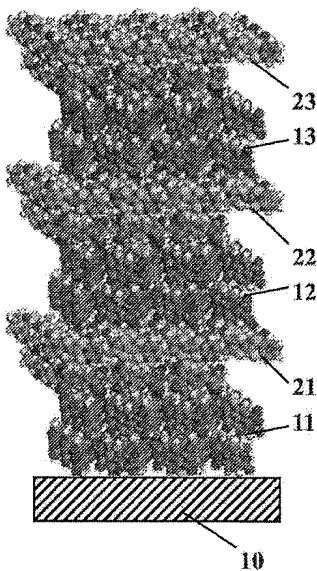
### 도면1a



### 도면1b

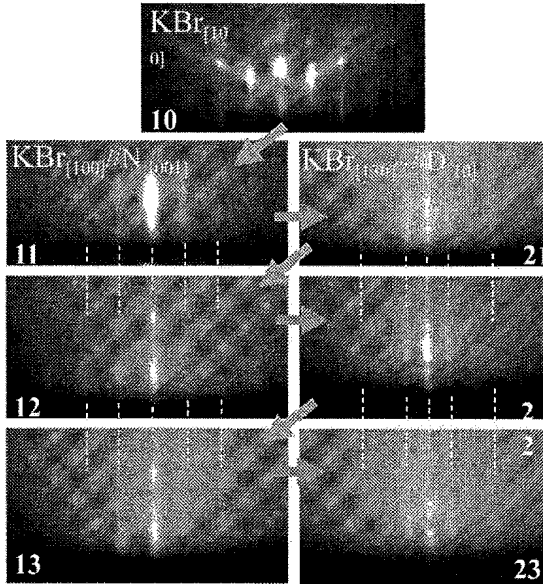


### 도면1c

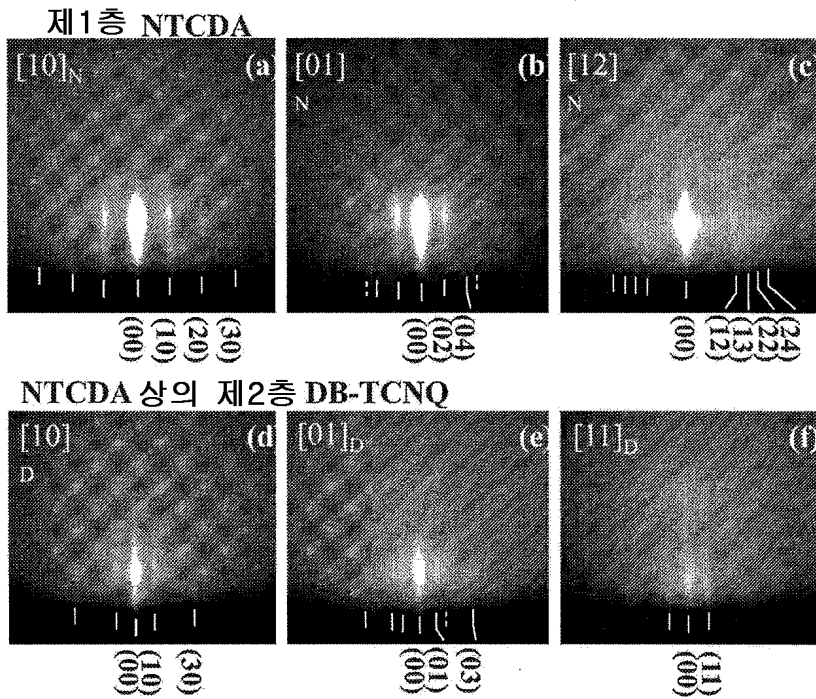




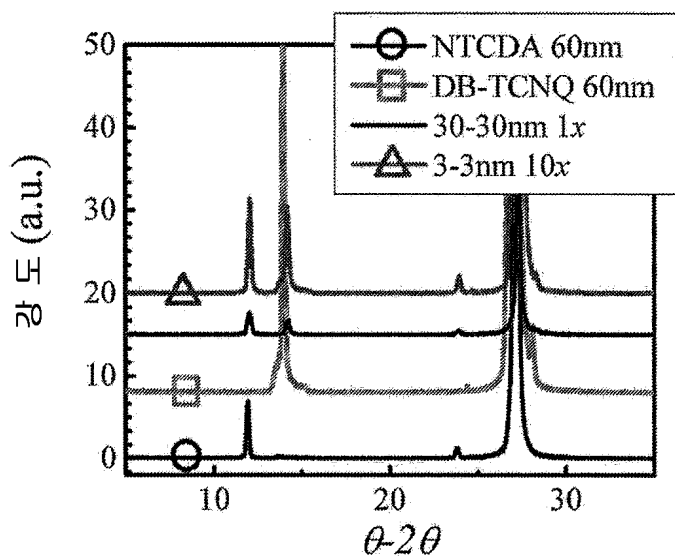
도면1d



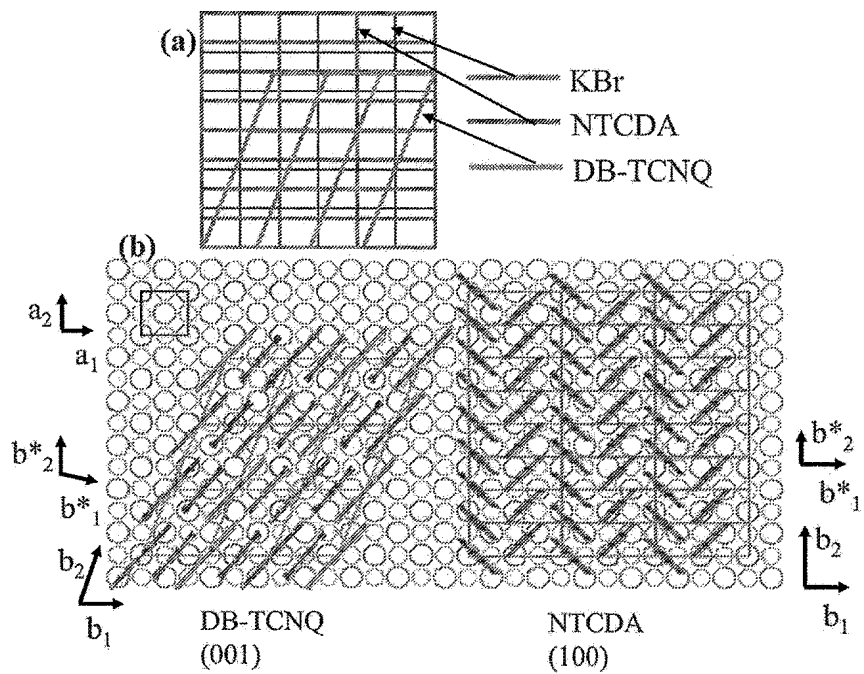
도면2



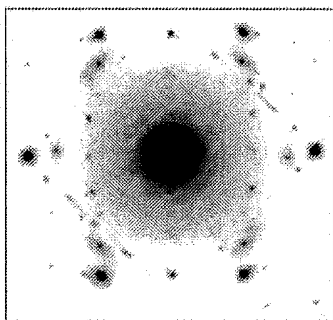
도면3



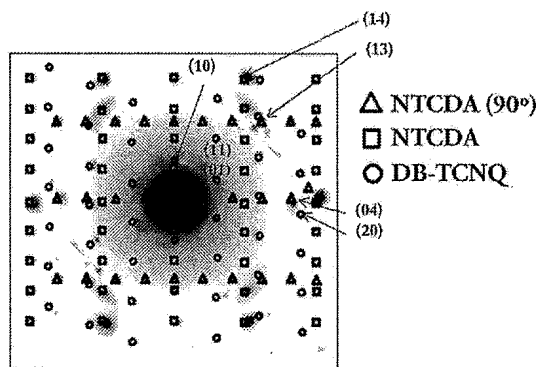
도면4



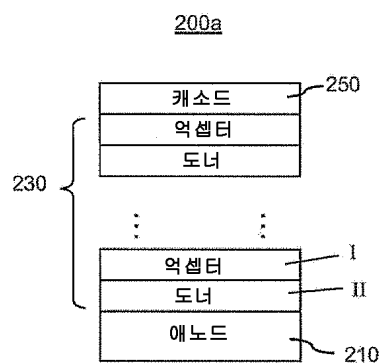
도면5a



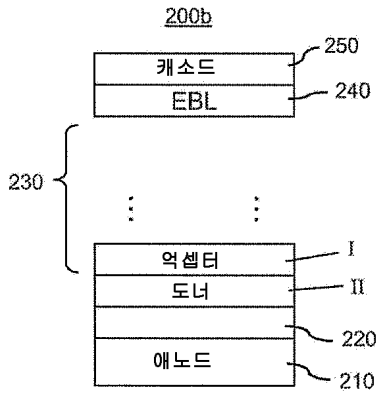
도면5b



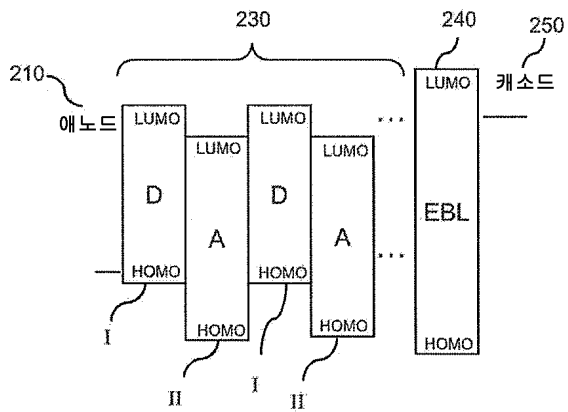
도면6a



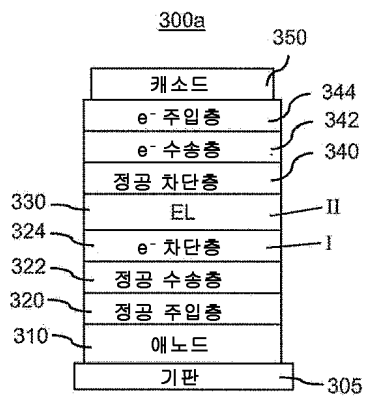
도면6b



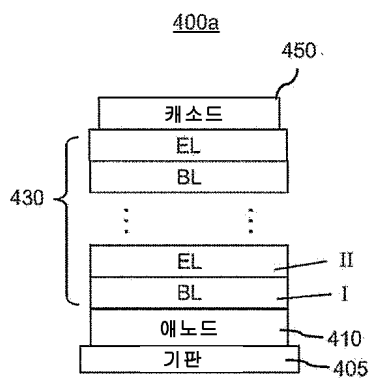
도면6c



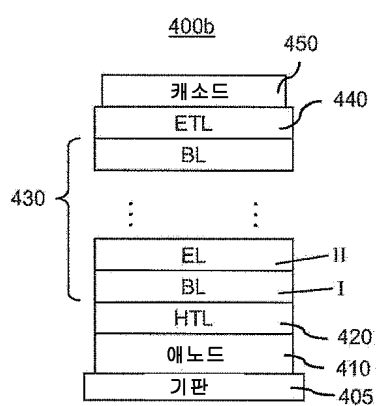
도면7a



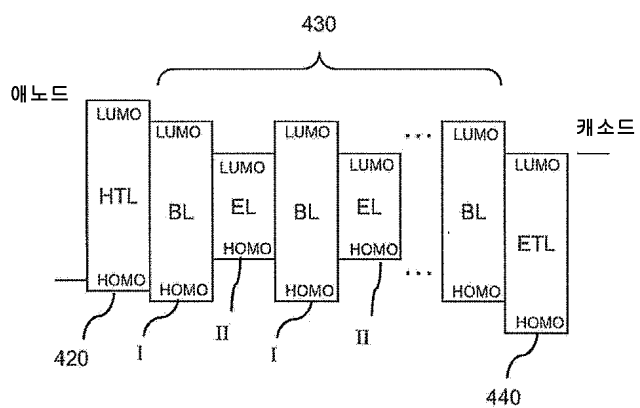
도면7b



도면7c

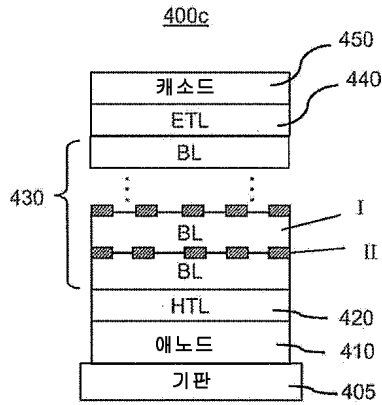


도면7d

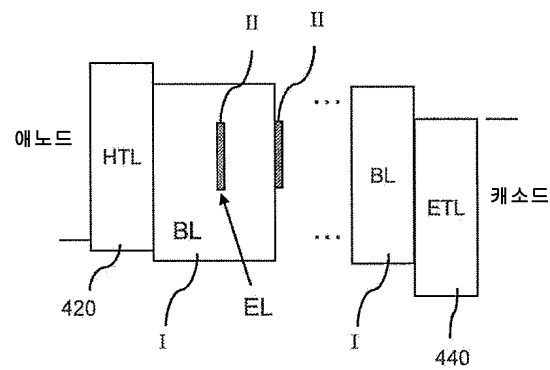




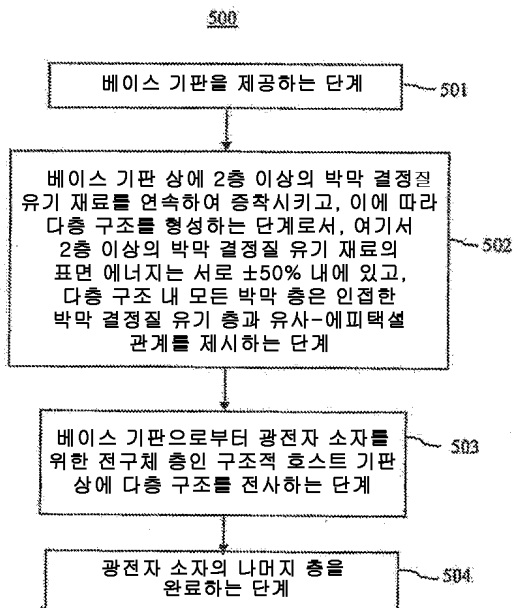
도면7e



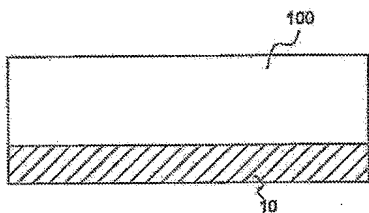
도면7f



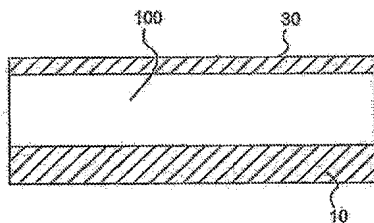
도면8



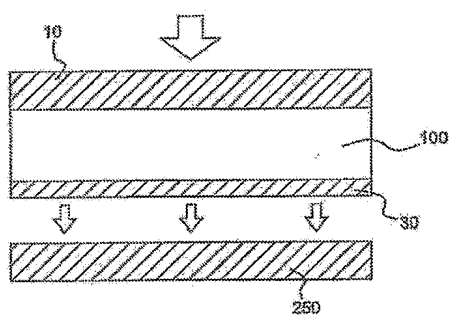
도면9a



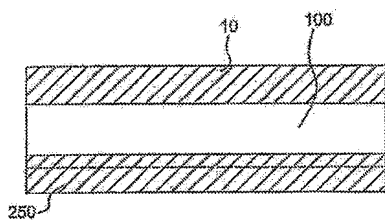
도면9b



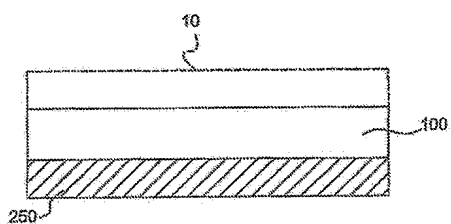
도면9c



도면9d



도면9e



도면9f

