(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08J 5/18 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월16일
(11) 등록번호 10-0718035
(24) 등록일자 2007년05월08일

(21) 출원번호 10-2005-0002860
(22) 출원일자 2005년01월12일
심사청구일자 2005년01월27일

(65) 공개번호 10-2005-0074323
(43) 공개일자 2005년07월18일

(30) 우선권주장 10/755,426 2004년01월12일 미국(US)

(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 불라바아드 7201

(72) 발명자 지앙쉬에쭝
미국 펜실베니아주 18051 포겔스빌 모어 레인 8458

바스티안로이다니엘
미국 펜실베니아주 18017 베들레헴 리빙스톤 스트리트 1842

(74) 대리인 김진회
강승옥

(56) 선행기술조사문헌
Macromolecules, 2001, 34, 1817-1822 *
Macromolecules, 2002, 35, 7281-7286 *
EP 1300430 A
US 4639328 A
EP 1275651 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 박노춘

전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 광전자 소자용 전도성 중합체를 포함하는 분산액 및 필름

(57) 요약

본 발명은 분산액, 이 분산액으로부터 얻은 필름 및 광전자 소자에 관한 것이다. 상기 분산액은 입도가 450 nm 미만인 입자들을 함유하는 전도성 중합체를 포함하고, 상기 전도성 중합체는 티에노[3,4-b]티오펜의 치환 또는 비치환되고 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하며, 분산액으로부터 얻은 필름 드롭 캐스트의 전도율은 4점 탐침법을 이용하여 측정할 때 10^{-1}~10^{-6} S/cm이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

1종 이상의 폴리음이온 및 1종 이상의 전도성 중합체를 포함하는 분산액을 도포하여 얻어진 전도성 필름으로서, 상기 전도성 중합체는 티에노[3,4-b]티오펜의 치환 또는 비치환되고 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하고, 상기 필름의 전도율은 10^{-1}~10^{-6} S/cm인 필름.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 분산액의 입도는 200 nm 미만인 필름.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 필름의 전도율은 10^{-2}~10^{-6} S/cm인 필름.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 필름의 전도율은 10^{-2}~10^{-5} S/cm인 필름.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 폴리음이온은 중합체 카르복실산의 음이온 및 중합체 설폰산의 음이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 구성원을 포함하는 것인 필름.

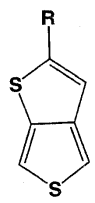
청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 폴리음이온은 폴리스티렌 설폰산 및 폴리설폰산 중 1 이상을 포함하는 것인 필름.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 전도성 중합체가 하기 화학식 1의 치환 또는 비치환되고 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하는 것인 필름:

화학식 1



상기 화학식 1에서, R이 수소, 치환 또는 비치환된 (C_1-C_{18})-알킬, (C_3-C_7)-시클로알킬, (C_1-C_{18})-알킬옥시, (C_2-C_{18})-알킬옥시 에스테르, 페닐, 치환된 페닐 또는 SF_5이다.

청구항 8.

1종 이상의 폴리음이온 및 입도가 450 nm 미만인 입자들을 함유하는 1종 이상의 전도성 중합체를 포함하는 분산액으로서, 상기 전도성 중합체는 티에노[3,4-b]티오펜의 치환 또는 비치환되고 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하는 것인 분산액.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 입도는 200 nm 미만인 분산액.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 폴리음이온은 중합체 카르복실산의 음이온 및 중합체 설폰산의 음이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 음이온을 포함하는 것인 분산액.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 폴리음이온은 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 폴리말레산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 구성원을 포함하는 것인 분산액.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 폴리음이온은 폴리스티렌 설폰산 및 폴리비닐 설폰산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 멤버를 포함하는 것인 분산액.

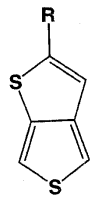
청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 폴리음이온은 폴리설폰산을 포함하는 것인 분산액.

청구항 14.

제8항에 있어서, 전도성 중합체가 하기 화학식 1의 치환 또는 비치환되고 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하는 것인 분산액:

화학식 1



상기 화학식에서, R이 수소, 치환 또는 비치환된 (C_1-C_{18})-알킬, (C_3-C_7)-시클로알킬, (C_1-C_{18})-알킬옥시, (C_2-C_{18})-알킬옥시 에스테르, 페닐, 치환된 페닐 또는 SF_5이다.

청구항 15.

1종 이상의 폴리음이온 및 1종 이상의 전도성 중합체를 포함하는 필름 포함의 광전자 소자로서, 상기 전도성 중합체는 티에노[3,4-b]티오펜의 치환 또는 비치환되고 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하고, 상기 필름의 전도율은 10^{-1}~10^{-6} S/cm인 것인 광전자 소자.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 소자는 발광 다이오드, 광전지 소자 및 레이저 다이오드로 구성된 군에서 선택되는 구성원을 포함하는 것인 광전자 소자.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 필름은 정공 주입층을 포함하는 것인 광전자 소자.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

제15항에 있어서, 상기 필름은 정공 운송층을 포함하는 것인 광전자 소자.

청구항 23.

제15항에 있어서, 상기 필름은 정공 주입층 및 정공 운송층을 포함하는 것인 광전자 소자.

청구항 24.

제15항에 있어서, 상기 필름의 전도율은 10^{-2}~10^{-6} S/cm인 광전자 소자.

청구항 25.

제15항에 있어서, 상기 필름의 전도율은 10^{-2}~10^{-5} S/cm인 광전자 소자.

청구항 26.

제7항에 있어서, R이 치환 또는 비치환된 (C_1-C_{10})-알킬인 필름.

청구항 27.

제26항에 있어서, R이 치환 또는 비치환된 (C_1-C_6)-알킬인 필름.

청구항 28.

제27항에 있어서, R이 t-부틸인 필름.

청구항 29.

제7항에 있어서, R이 (C_1-C_{10})-알킬옥시인 필름.

청구항 30.

제14항에 있어서, R이 치환 또는 비치환된 (C_1-C_{10})-알킬인 분산액.

청구항 31.

제30항에 있어서, R이 치환 또는 비치환된 (C_1-C_6)-알킬인 분산액.

청구항 32.

제31항에 있어서, R이 t-부틸인 분산액.

청구항 33.

제14항에 있어서, R이 (C_1-C_{10})-알킬옥시인 분산액.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전도성 중합체를 포함하는 필름, 분산액 및 광전자 소자에 관한 것이다.

광전자 소자는 광 및 전기의 상호전환을 특징으로 하는 소자이다. 광전자 소자는 작동시 광을 발생시키거나 광을 이용한다. 광전자 소자의 예에는 전기발광 어셈블리(예를 들어, 발광 다이오드), 레이저 다이오드 및 광전지 어셈블리(광다이오드, 광검출기 또는 태양 전지)가 포함된다.

전기발광은 비열적으로 전기 에너지를 광으로 전환시킨다. 전기발광("EL") 어셈블리는 전기적 포텐셜(또는 전압)을 가할 때의 광의 방출 및 전류의 흐름을 특징으로 한다. 이러한 어셈블리는 주입형 소자인 발광 다이오드("LED")를 포함한다. 유기 LED(OLED)는 공액된 저분자량 분자(소분자) 및 고분자량 중합체와 같은 유기 반도체를 포함한다.

유기 반도체, 특히 공액된 중합체는 가소성 물질의 가요성과 같은 기계적 강도 및 무기 반도체의 광학적 및 전기적 특성을 함께 가진다. 따라서, OLED는 다른 경쟁적인 기술에 비하여 많은 잇점을 가지므로 다수의 상이한 분야에서 사용할 수 있다. 예를 들어, OLED는 정보 디스플레이 및 일반적인 조명 제품에 사용될 수 있다.

광전지(PV) 소자는 광을 흡수하여 전기를 발생시킨다. 광의 흡수 및 전하의 분리는 PV 소자의 활성 재료에서 일어난다. 공액된 중합체 및 소분자와 같은 유기 재료를 PV 소자에서 활성 재료로 사용할 수 있다. 유기재료계 PV 소자는 태양 전지 및 광검출기와 같은 종래의 규소계 광전지 소자에 비하여 더 경제적일 수 있는 대안을 제공한다.

간단한 OLED는 두 전극 사이에 끼워진 전기발광 또는 발광 유기 재료(들)을 포함하고[J.H.Burroughes 등, Nature 347, 539(1990)], 두 전극 중 하나(흔하게는 음극)는 투명하여 광을 소자로부터 추출하여 디스플레이 또는 조명에 사용할 수 있다. 소자를 외부 전압/전류 공급원에 연결할 경우, 정공은 음극으로부터, 전자는 양극으로부터 발광층 내로 주입된다. 이후, 정공 및 전자는 가해진 전기장의 영향하에 반대 전극을 향해 이동한다. 유기층내 재조합 구역에서, 정공 및 전자는 서로 만난다. 이들의 분획이 재조합되어 엑사이톤 또는 여기된 부위를 형성한다. 이후 엑사이톤의 일부는 자발적인 방출에 의하여 기저 상태로 방사선 분해되어 광을 방출한다. 소자 성능을 개선시키기 위하여, 정공/전자의 유기층으로의 주입/수송을 도울 수 있는 추가의 층을 첨가할 수 있다. [C. W. Tang 등, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987); P. K. H. Ho 등, Nature 404,481(1998)].

다층 소자 형태는 각 층에 사용되는 재료의 특성을 최적화할 수 있는 잇점을 제공하며 재료의 특성에 따라 층 두께가 조절된다. 그러나, 제조와 관련된 비용은 층수에 따라 증가한다. 가이드로서 제조 가능한 소자 디자인으로, 2-층 디자인은 음극-이온 버퍼링 및 전하-담체 수송이 분화된 최소수의 층이 된다[M. T. Bernius 등, Adv. Mater. 12, 1737(2000)]. 더블층 소자에서, 각 층은 예를 들어 전하 주입/수송 또는 전하 수송/방출과 같은 다중 작용을 가진다.

정공 주입/운송층 용도에 대하여, 다수의 반도성 재료가 선행 기술에서 증명되었다. 폴리(N-비닐카르바졸)(PVK)은 소분자 OLED에서 정공 운송층으로서 사용되었다[X. Z. Jiang 등, Synth. Met. 87, 175(1997)]. 방향족 아민은 정공 운반층으로서 사용되었다[C. W. Tang 등, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987)]. 원위치에서 열적으로 중합된 퍼플루오로시클로부탄(PFCB)을 함유하는 일련의 트리아릴아민은 OLED에서 정공 주입/운송층으로서 보고되어 왔다. PFCB의 최고로 포화된 분자 오비탈(HOMO)은 -5.1～-5.3 eV 범위인데, 이것은 LED용 통상 사용되는 음극인 산화주석 인듐(ITO)의 워크 작용과 잘 맞는다. PFCB는 일단 중합되면, 대부분의 유기 용매에 불용성이 되는데, 이것이 다층 LED의 제작을 가능하게 한다[X. Z. Jiang 등, Adv. Funct. Mater. 12, 745(2002)]. 측쇄로서 트리페닐디아민을 갖는 고 유리 전이 온도(T_g)의 정공 수송 중합체를 사용하여, 발광 효율이 20 lm/W이고 외부 양자 효율이 14 cd/m^2에서 4.6%인 OLED를 얻었다. 상기 소자의 양자 효율은 정공 수송 부분의 부분적인 이온화를 조절함으로써 증가시킬 수 있다[G. E. Jabbour 등, IEEE Journal of Quantum Electronics 36(1), 12(2000)].

전도성 중합체는 OLED에서 정공 주입/수송 재료로서도 사용되어 왔다. Yang 등은 활성층으로서 폴리[2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)-1,4-페닐렌 비닐렌](MEH-PPV)과 중합체 LED의 수송 음극으로서 폴리아닐린(PANI) 또는 PANI와 ITO의 조합물의 사용을 개시하였다[Y. Yang 등, Appl. Phys. Lett. 64, 1245(1994)]. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)을 사용하여 정공 주입/수송을 촉진하였다(미국 특허 제6,391,481). Higgins 등은 정공 운송층으로서 폴리스티렌 설폰산으로 양자화된 에메랄딘계 PANI를 개시하였다[R. W. T. Higgins 등, Adv. Funct. Mater. 11(6), 407(2001)].

OLED는 대형 가요성 경중량 평패널 디스플레이 기술에서 촉망된다. 그러나, OLED 소자는 실제적인 사용을 위해 더 개선될 필요가 있다. 마찬가지로, 유기 광전지 소자의 성능도 실제적인 사용을 위해 더 증강될 필요가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 입도가 450 nm 미만인 입자들을 포함하는 분산액으로부터 도포된 전도성 중합체 포함의 필름에 관한 것이며, 여기서 전도성 중합체는 티에노[3,4-b]티오펜의 치환 또는 비치환되고 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하고, 필름의 전도율은 4점 탐침법을 이용하여 분산액의 드롭-캐스트 필름으로부터 측정할 때 10^{-1}~10^{-6} S/cm 또는 10^{-2}~10^{-6} S/cm 또는 10^{-2}~10^{-5} S/cm이다. 본 필름은 광전자 소자에서 특히 정공 주입층, 정공 운송층 또는 정공 주입층과 정공 운송층이 조합된 것으로서 유용하다.

티에노[3,4-b]티오펜의 중합 단위를 포함하는 필름은 팽윤 상태에서도 450 nm 미만 또는 200 nm 미만의 입도를 갖는 입자들을 포함하는 분산액으로부터 도포될 수 있다.

본 발명은 450 nm 미만의 입도를 갖는 입자들을 함유하는 전도성 중합체 포함의 분산액을 제공하는데, 여기서, 전도성 중합체는 티에노[3,4-b]티오펜의 치환 또는 비치환된, 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하고, 분산액으로부터 얻은 필름 드롭 캐스팅의 전도율은 4점 탐침법을 이용하여 측정할 때 10^{-1}~10^{-6} S/cm이다.

티에노[3,4-b]티오펜의 중합 단위를 포함하는 필름을 발광 다이오드 또는 광전지 다이오드와 같은 광전자 소자용 정공 주입층, 정공 운송층 또는 정공 주입/운송층으로 사용할 경우, 소자 성능을 개선시킬 수 있다. 본 발명은 또한 본 필름을 포함하는 광전자 소자도 제공한다.

발명의 구성

본 발명의 한 구체예는 450 nm 미만의 입도를 갖는 입자들을 함유하는 분산액으로부터 도포한 전도성 중합체 포함의 필름에 관한 것이며, 여기서, 전도성 중합체는 티에노[3,4-b]티오펜의 치환 또는 비치환된, 하전 또는 비하전된 중합 단위를 포함하고, 필름의 전도율은 10^{-1}~10^{-6} S/cm이다. 본 필름은 특히 정공 주입층, 정공 운송층 또는 정공 주입층과 정공 운송층이 조합된 것으로서 유용하다. 본 필름은 특히 광 및 전기의 상호전환이 가능한 광전자 소자에서 유용하다.

본원에서 분산액이란 매질 중의 분산상으로 이루어지는 계를 개시하기 위해 사용된다. 이것은 분산액, 용액, 콜로이드, 에멀션 등일 수 있다. 본 발명에서, 분산액은 전도성 중합체를 포함하는 필름을 형성하는 데 사용되는 재료를 개시하기 위하여 사용된다. 필름을 형성하는 데 사용되는 재료는 분산액, 용액, 콜로이드, 에멀션 등일 수 있는 것으로 이해된다.

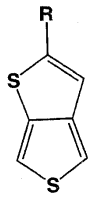
본원에서 사용되는 필름은 두께, 형태 또는 구조와 관계 없이 본 발명 필름의 임의의 코팅 또는 증착을 포함하는 것으로 광의로 정의된다. 특정한 구체예에서, 두께는 5 nm 이상이다. 필름은 조성물의 단분자층을 증착함으로써 형성할 수 있다. 몇몇의 동일하거나 상이한 조성물의 층도 본원에 포함된다.

본 발명의 티에노[3,4-b]티오펜은 폴리음이온의 존재하에 고도의 중합율로 중합하여, 바람직하게는 광전 제품에 요망되는 특성을 갖는 용매 중에서 안정한 조성물을 형성한다. 물 또는 저급 알콜(예, 메탄올, 에탄올, 부탄올 또는 이소프로판올)과 같은 유기 용매, 및 상기 저급 알콜 또는 기타 수혼화성 유기 용매(예, 아세톤)와 물의 혼합물이 조성물의 용매로서 적당하다. 바람직한 용매는 물 또는 물/알콜 혼합물이다. 본원에서 수성 매질이란 물 또는 분산액에 사용되는 1종 이상의 유기 용매 및 물의 혼합물을 포함할 경우의 용매를 일컫는 것으로 사용될 것이다.

분산액 입자의 평균 입경은 450 nm 미만, 바람직하게는 200 nm 미만이다.

따라서, 본 발명은 폴리음이온 존재하에 하기 화학식 1에 해당하는 구조적 단위를 포함하는 중합체의 분산액에 관한 것이다:

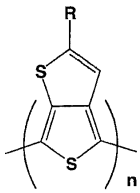
화학식 1



상기 화학식에서, R은 수소, 치환 또는 비치환된 (C_1-C_{18})-알킬, 바람직하게는 (C_1-C_{10})-알킬, 특히 (C_1-C_6)-알킬, 예를 들어, t-부틸, (C_3-C_7)-시클로알킬, (C_1-C_{18})-알킬옥시, 바람직하게는 (C_1-C_{10})-알킬옥시 또는 (C_2-C_{18})-알킬옥시 에스테르, 페닐, 치환된 페닐 또는 SF_5이다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 적당한 전도성 중합체는 하기 화학식 2에 도시된 중합체와 같은, 화학식 1의 단위를 포함하는 도핑된 또는 도핑되지 않은, 가용성 또는 불용성의 티에노[3,4-b]티오펜계 중합체를 포함한다:

화학식 2



상기 화학식에서,

n은 3~100의 정수이고

R은 수소, 치환 또는 비치환된 (C_1-C_{18})-알킬, 바람직하게는 (C_1-C_{10})-알킬, 특히 (C_1-C_6)-알킬, 예를 들어, t-부틸, (C_3-C_7)-시클로알킬, (C_1-C_{18})-알킬옥시, 바람직하게는 (C_1-C_{10})-알킬옥시 또는 (C_2-C_{18})-알킬옥시 에스테르, 페닐, 치환된 페닐 또는 SF_5이다.

R=H일 경우, 가교결합 구조는 R-결합된 탄소 부위를 통해서 가능하다. 폴리(티에노[3,4-b]티오펜)은 화학식 1에 해당하는 구조적 단위를 포함하는 공중합체 또는 단독중합체를 일컫는 것으로 사용될 것이다.

폴리음이온은 폴리스티렌 설폰산 및 폴리비닐 설폰산과 같은 중합체 설폰산, 및 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산과 같은 중합체 카르복실산의 음이온이다. 이들 폴리카르복실산 및 폴리설폰산은 또한 비닐 카르복실산 및 비닐 설폰산과 아크릴레이트 및 스티렌과 같은 다른 중합 가능한 단량체의 공중합체일 수도 있다.

폴리음이온을 공급하는 폴리산의 분자량은 바람직하게는 1,000~1,500,000, 더 바람직하게는 2,000~300,000, 가장 바람직하게는 20,000~260,000의 범위이다. 폴리음이온은 또한 폴리산의 알카리염에 의해 공급될 수도 있다. 폴리산 또는 이들의 알카리염은 예를 들어 폴리스티렌 설폰산 및 폴리아크릴산과 같이 시판되거나, 또는 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 폴리음이온 존재하에 전도성 중합체를 포함하는 분산액은 4~50℃, 바람직하게는 8~22℃, 더 바람직하게는 8~18℃의 온도에서 바람직하게는 수성 매질 중에서 폴리산의 존재하에 산소 또는 공기 및/또는 피롤의 산화 중합에 일반적으로 사용되는 산화제를 사용하여 화학식 1에 해당하는 단위의 산화 중합체 의하여 얻는다.

중합의 경우, 화학식 1에 해당하는 단량체, 폴리음이온(들) 및 산화제(들) 및 기타 임의의 성분들을 유기 용매 또는 바람직하게는 수성 매질에 용해 또는 분산시키고, 생성되는 반응 혼합물을 소정 중합 온도에서 교반한다. 산화제로서 공기 또는 산소를 사용할 경우, 전 중합 기간 동안 화학식 1의 단량체, 폴리산 및 임의로 촉매량의 금속염 또는 기타 성분을 함유하는 반응 혼합물에 공기 또는 산소를 도입한다.

중합 전에 및/또는 중합 동안 반응 혼합물을 혼합시킬 수 있다. 기계적 수단을 비롯한 몇가지 수단에 의하여 혼합을 실시할 수 있다. 바람직한 기계적 혼합은 고전단 혼합이다. 현재, 5000~24,000 rpm의 전단 혼합이 바람직하다. 10분 내지 24시간 동안, 바람직하게는 20분 내지 4시간 동안 중합을 실시할 수 있다. 반응 혼합물의 중합 시간은 반응 혼합물의 조성, 온도 및 혼합 속도에 따라 달라질 것이다. 얻어지는 분산액의 안정성은 중합 동안 또는 중합 후 설폰산도데실나트륨과 같은 분산제를 첨가함으로써 개선시킬 수 있다.

적당한 산화제는 예를 들어 J.Am.Soc.85, 454(1963)에 개시된 피롤의 산화 중합에 적당하다. 실제적인 이유에서, 예를 들어, 철(III)염[예, $FeCl_3$, $Fe(ClO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$] 및 유기 잔기를 함유하는 무기산 및 유기산의 철(III)염 뿐만 아니라 H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, 알카리 또는 암모늄 퍼설페이트, 알카리 퍼보레이트, 과망간산칼륨 및 구리염(예, 사불화붕산구리)과 같은 경제적이고 취급이 용이한 산화제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 임의로 촉매량의 금속 이온(예, 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴 및 바나듐 이온)의 존재하에 공기 및 산소를 산화제로서 유리하게 사용할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

유기 잔기를 함유하는 무기산 및 유기산의 철(III)염 및 과황산염의 사용은 이들이 부식성이 아니므로 주요한 적용 잇점을 가진다.

유기 잔기를 함유하는 무기산의 철(III)염의 예로는 예를 들어 황산라우릴의 철(III)염과 같은 C_{1-20} 알칸올의 황산 반에스테르의 철(III)염이 있다.

유기산의 철(III)염의 예로는 C_{1-30} 알킬 설폰산(예, 메탄 또는 도데칸 설폰산), 지방족 C_{1-20} 카르복실산(예, 2-에틸헥실 카르복실산), 지방족 퍼플루오로카르복실산(예, 트리플루오로아세트산 및 퍼플루오로옥탄산), 지방족 디카르복실산(예, 옥살산) 및 방향족, 임의로 C_{1-20}-알킬-치환된 설폰산(예, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산 및 도데실 벤젠설폰산)이 있다.

상기한 유기산의 철(III)염의 혼합물도 사용할 수 있다.

이론적으로, 화학식 1의 단량체 1 몰당 산화제 2 당량이 산화 중합에 요구된다. 그러나, 실제로 산화제는 예를 들어 단량체 1 몰당 0.1~2 당량의 과량과 같이 특정한 과량으로 사용한다.

산화 중합 반응에서, 본 발명에 사용되는 폴리음이온은 화학식 1에 해당하는 단량체 매 1 몰에 대하여 폴리음이온의 음이온기가 0.01~50, 바람직하게는 0.1~30 몰 존재하도록 하는 양으로 첨가한다.

산화 중합의 경우, 고체 함량이 0.05~50 중량%, 바람직하게는 0.5~5 중량%인 안정한 폴리(티에노[3,4-b]티오펜) 분산액이 얻어지도록 하는 양의 용매 중에 화학식 1에 해당하는 단량체 및 폴리음이온(들)을 용해시킨다.

기판에 대한 접착성이 양호한 필름을 얻기 위하여, 물에 가용성이거나 현탁 가능한 중합체 결합제, 예를 들어, 폴리비닐 알콜 또는 폴리비닐 아세테이트 분산액을 분산액에 첨가할 수도 있다. 암모니아 또는 아민을 첨가하여 중합 후 분산액을 중화시킬 수 있다. 중합 후, 용매 또는 공용매 또는 첨가제(예, 계면활성제)를 분산액에 첨가할 수도 있다.

폴리음이온(들)은 중합 전에 반응 혼합물에 첨가하거나 중합 후에 분산액에 첨가할 수 있다. 폴리음이온(들) 1 중량부를 기준으로 하여, 화학식 1의 단위를 포함하는 전도성 중합체를 0.5 중량부 미만으로 함유하는 분산액을 얻을 수 있다.

본 발명 필름을 형성하는 데 사용하는 분산액은 티에노[3,4-b]티오펜의 단위 및 다른 단량체의 단위를 포함하는 공중합체를 포함할 수 있다. 공중합체를 형성하는 데 유용한 단량체는 산화 중합을 통한 전도성 중합체, 특히 기타 티오펜 단량체를 형성하는 데 공지된 단량체를 포함한다. 분산액에 첨가할 수 있는 전도성 중합체를 형성하는 데 사용하기 유용한 단량체의 예는 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 미국 제5,300,575호 및 미국 제4,959,430호에 개시되어 있다. 사용되는

반응 혼합물에 다른 공지된 전도성 중합체를 형성하는 데 사용되는 단량체를 첨가하여 중합 전 또는 중합 동안에 분산액을 형성할 수 있다. 반응 혼합물에 첨가되는 화학식 1의 단량체를 비롯한 단량체의 총량은 분산액의 총 중량을 기준으로 하여 0.01~30 중량%일 수 있다.

전도성 중합체의 바람직한 분산액은 10 ppm 미만의 금속 이온 및/또는 10 ppm 미만의 무기산의 음이온을 함유한다. 1 ppm 미만의 금속 이온 및/또는 1 ppm 미만의 무기산의 음이온을 함유하는 전도성 중합체의 분산액이 특히 바람직하다.

전도율 및 필름-형성 특성을 조절하기 위하여 전도성 중합체를 포함하는 분산액에 전기적으로 비활성인 유기 중합체 및/또는 유기 저분자량 가교결합제를 첨가하는 것도 가능하다.

본원의 실시예에 나타낸 바와 같이, 분산액의 입도 및 분산액으로 제조한 필름의 전도율은 (예를 들어, 온도, 전단 속도 및 반응 시간을 조절함으로써) 분산액의 조성 및 제조 방법에 의하여 조절할 수 있다. 이것은, 필름의 표면 내성이 낮아 이웃하는 픽셀 간의 가교결합이 일어날 수 있으므로 광전자 소자, 예를 들어 매트릭스 디스플레이, 특히 패시브 매트릭스 디스플레이의 경우 중요하다. 이 점에서, 가교결합을 억제하는 데 필요한 표면 내성을 갖는 필름을 얻기 위해 요망되는 필름 두께에 맞게 필름의 전도율을 최적화할 수 있다.

본 발명가들은 분산액의 주어진 반응 온도에 대하여 생성되는 분산액으로부터 얻은 필름 캐스트의 전도율과 중합 반응 시간 간에 관계가 있음을 발견하였다. 도 1은 본 발명 필름 및 분산액을 제조하기 위하여 사용되는 9℃에서 반응 혼합물에 대한 중합 반응 시간과 (4점 탐침법을 사용하여 아르곤 글로브 박스 안에서 드롭 캐스트 필름으로부터 측정한) 드롭 캐스트 필름의 측정된 전도율 간의 관계를 나타내는 그래프이다. 중합 온도가 더 높으면, 10^{-1}~10^{-6} S/cm의 전도율을 얻는 데 요구되는 반응 시간이 단축될 것이다. 9℃ 미만의 중합 온도에서는, 10^{-1}~10^{-6} S/cm의 전도율을 얻는 데 요구되는 반응 시간이 길어질 것이다. 중합 반응 시간 및 온도 범위에 걸쳐 폴리음이온의 존재하에 티에노[3,4-b]티오펜의 산화 중합을 실시할 수 있다. 바람직한 중합 온도는 7℃ 내지 약 실온(22℃)이다, 더 바람직한 중합 온도는 8~18℃이다.

또한, 중합 온도 및 중합 반응 시간을 제어함으로써, 도핑된 전도성 중합체의 전도율 뿐만 아니라 산화 중합으로부터 생성된 수성 분산액의 여과능도 변화시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 8~18℃에서 생성되는 수성 분산액은 공극 크기가 450 nm 또는 200 nm인 필터를 통하여 여과할 수 있다. 본원에서 필터 크기에 대한 임의의 기준은 다른 지시가 없는 한 필터의 공극 크기를 의미한다. 여과능은 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산액을 스핀 캐스팅함으로써 제조된 균일한 (부드러운) 필름을 제조하는 데 중요한 작은 입도를 의미한다.

전도성 중합체의 분산액을 450 nm 이하의 공극 크기를 갖는 필터를 통하여 여과한 다음 상기 분산액을 사용하여 예를 들어 기판 또는 기타 물품 상에 코팅함으로써 필름을 형성하는 것이 바람직하다. 200 nm 이하의 공극 크기를 갖는 필터를 사용하여 용액 또는 분산액을 여과한 다음 상기 분산액을 사용하여 필름을 형성하는 것이 바람직하다.

본 발명 필름은 일반적으로 물품 상에 도포한다. 필름 도포 또는 제조 방법에는 스핀 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 잉크 젯 프린팅, 스크린 프린팅, 열전달 프린팅, 마이크로콘택트 프린팅 또는 디지탈 프린팅이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 필름의 두께는 2~1000 nm, 바람직하게는 20~500 nm 또는 더 바람직하게는 50~200 nm 범위일 수 있다. 분산액으로부터 필름을 증착시킨 다음, 필름을 50~250℃, 바람직하게는 100~200℃의 온도로 가열하여 잔류 용매 또는 기타 휘발성 물질을 비활성 대기 중으로 제거할 수 있다.

본 발명의 필름은 광전자 소자에서 층으로서 유용하다. 본 필름을 사용하여 광전자 소자 중에 정공 주입층, 정공 운송층 또는 정공 주입층과 정공 운송층이 조합된 것(이하 "정공 주입층/운송층"이라 할 수 있음)을 형성할 수 있다. 광전자 소자의 예에는 발광 다이오드 및 광전지 소자가 포함된다.

다층 LED 구조는 도 2에 도시되어 있다. (앞서 언급한 바와 같이, LED 100은 두 전극 간에 발광층을 갖도록 형성될 수 있는데, 발광층은 복수개의 작용을 한다). 도 2에 도시된 LED는 기판(101), 음극(102), 양극 주입층(103), 양극 운송층(104), 발광층(105), 전자 운송층(106), 전자 주입층(107) 및 양극(108)을 가진다. 디스플레이 또는 조명 소자 제조시, 음극(102) 및 양극(108) 중 적어도 하나는 투명하다. 소자는 수분/산소에 민감하므로, 상이한 용도에 대하여 소자를 밀봉 캡슐화하는 것이 통상적이다. 도 2에 도시된 LED는 한 구체예이다. 대안적인 구체예는 더 적거나 많은 층으로 이루어질 수 있다. 개별층이 더 적을 경우, 남아 있는 층 중 적어도 하나는 복수개의 작용을 한다.

소자의 층으로 고려될 수 있는 기판(101)으로 적당한 재료에는 유리, 금속 포일, 플라스틱[예, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리이미드, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아릴레

이트] 등이 포함된다. 도 2에 도시된 구체예에서, 광을 음극(102)을 통하여 소자로부터 추출할 경우 기판(101)은 투명할 것이다. 광을 양극(108)을 통하여 추출할 경우 투명한 양극을 사용하고 금속 포일과 같은 불투명 기판을 기판(101)으로서 사용할 수 있다. LED를 밀봉하기 위하여 캡슐화층(도시되지 않음)을 제공하는 것이 일반적이다. 광이 방출 또는 추출되는 층을 캡슐화층이 커버할 경우, 이러한 층은 투명층인 것이 바람직하다. 캡슐화층용으로 유리 및 금속판과 같은 유용한 재료가 업계에 공지되어 있다.

음극(102)에 적당한 음극 재료는 금속 산화물, 예를 들어, 산화주석, ITO, 산화아연, 도핑된 산화아연, 반투명 금속(예, Au, Pt, Cu 및 Ag 등) 박필름 또는 전도성 중합체, 예를 들어, 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 미국 제5,766,515호 및 미국 제6,083,635호, 폴리티오펜, 폴리피롤 등이 포함된다.

양극(108)은 발광층 안으로 전자를 주입할 수 있는 임의의 금속 또는 비금속을 포함하는 재료일 수 있다. 양극은 통상적으로 음극 재료보다 접촉 전위가 더 낮다. 양극(108)에 적당한 재료는 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 마그네슘, 은, 리튬 등과 같은 저 접촉 전위 금속, Mg:Ag와 같은 합금 및 LiF/Al, NaCl/Al 또는 LiF/Ca/Al 등과 같은 염 및 금속의 조합물이다. ITO와 조합된 상기한 금속의 매우 얇은 층과 같은 반투명 양극을 사용하여 양극을 통하여 광을 방출하는 OLED를 제조할 수 있다. 양극층은 열증착, 플라즈마 증착, e-빔 증착 또는 스퍼터링과 같은 물리적 증착 공정에 의하여 도포하는 것이 통상적이다.

광-방출층(105)은 임의의 유기 전자발광 재료를 함유할 수 있다. 발광층으로 적당한 재료에는 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 미국 특허 제5,247,190호(Friend 등), 미국 특허 제5,408,109호(Heeger 등), 미국 특허 제5,962,631호(Woo 등)에 개시된 것들, 폴리(페닐렌 비닐렌), 예를 들어, 폴리(2-메톡시, 5-(2'-에틸-헥실옥시)-p-페닐렌-비닐렌)(MEH-PPV) 및 Covion의 수퍼 옐로우, 폴리플루오렌, 예를 들어, 폴리(9,9-디알킬플루오렌), 폴리(9,9-디알킬플루오렌)-코-2,1,3-벤조티아디아졸, 폴리(9,9-디알킬플루오렌)-코-2,1,3-벤조티아디아졸-코-티오펜, 폴리(파라-페닐렌), 스피로-폴리플루오렌 등과 같은 중합체 재료; 소분자, 예를 들어, 8-히드록시퀴놀린 알루미늄(Alq_3), 레이저 염료, 유로퓸 착체 및 덴드리머[J. M. Lupton 등, Adv. Mater. 13(4), 258(2001)] 및 예를 들어 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 Tang의 미국 특허 제4,356,429호에 개시된 것들이 포함된다. 삼중선 엑사이톤을 사용할 수 있어 효율이 높은 발광 화합물, 예를 들어, 백금 옥타에틸 포르피린(PtOEP), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디네이토-N,$C^{3'}$)아세틸아세토네이트) 이리듐(III) 및 트리스(2-(4-톨릴)페닐피리딘) 이리듐(III)도 발광층(105)으로서 사용할 수 있다. 2 이상의 소분자 또는 중합체 발광 재료의 배합물 또는 혼합물도 사용할 수 있다. 소분자도 중합체와 배합되거나 도핑될 수 있다.

광-방출 재료를 다른 재료(들)의 매트릭스에 분산시킬 수 있다. 발광층은 일반적으로 두께가 40~400 nm이다.

발광층은 스핀-코팅, 잉크-젯 프린팅, 스크린 프린팅 또는 디지탈 프린팅과 같은 임의의 캐스팅 방법에 의하여 용액으로부터 (정공 운송층, 정공 주입층 또는 정공 주입/운송층 상에) 도포할 수 있다. 발광층도 열 전달 공정에 의하여 가할 수 있다. 소분자의 경우, 열적 증발 또는 저압 유기 증기상 증착에 의하여 층을 도포할 수 있다.

본 발명 필름은 정공 주입층(HIL)(103) 또는 정공 운송층(HTL)(104)으로 사용할 수 있거나, 단일 정공 주입/운송층(도시되지 않음)으로 도 2에 도시된 바와 같은 HIL(103) 및 HTL(104)를 대체할 수 있다. 한 구체예에서 정공 주입/운송층으로 사용될 때 본 발명 필름은 음극층(102) 및 발광층(105) 사이에 맑은 계면을 형성한다. 본원에 개시된 바람직한 구체예에서는, 본 발명 필름은 LED에서 HIL 및 HTL 양쪽으로 사용하나, 별도의 및/또는 상이한 HTL을 가지면서 HIL로서 사용할 수 있거나, 또는 별도의 및/또는 상이한 HIL을 가지면서 HTL로서 사용할 수 있다. 대안적인 구체예에서, 전자 차단층을 발광층 및 HIL 또는 HTL(이들 둘 또는 어느 하나는 본 발명 필름을 포함할 수 있음) 사이에 삽입하여 전자가 이들 층 중 하나 또는 둘다에 이르는 것을 막을 수 있다.

본 발명 필름은 통상적으로 사용되는 음극 재료 ITO에 비하여 더 선호적인 접촉 전위를 가질 수 있으므로, 이것은 LED 소자에서 정공의 주입을 개선시킬 수 있다. 본 발명 필름은 또한 발광 중합체층에 비하여 전도율이 높으므로, 정공 운송층으로서도 작용할 수 있다. 또한, 본 발명 필름은 필름내 전기장이 발광층에서보다 더 낮을 수 있으므로(이것은 In^{3+}와 같은 이온의 확산 속도를 낮출 것임) 완충층으로서 작용할 수 있다.

광전지(PV) 소자는 광을 흡수하여 전기를 발생시키는 소자이다. 도 3은 기판(201), 음극(202), 정공 운송층(203), 반전도성 정공 운송층(204), 반전도성 전자 운송층(205) 및 양극(206)을 포함하는 PV 소자의 한 구체예의 구조를 나타낸다. PV 소자의 대안적인 구체예는 도 3에 도시된 것보다 더 적거나 더 많은 층을 가질 수 있다. 벌크 이종접합 PV 소자의 경우, 층(204) 및 (205)를 반전도성 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료의 상호침투 네트워크의 층으로 치환하여 전하 분리가 일어나는 계면의 면적을 증가시킬 수 있다.

PV의 경우, 기판(201), 음극(202) 및 양극(206)은 각각 상기 LED의 경우의 기판(101), 음극(102) 및 양극(108)에 대해 개시된 것과 동일한 재료일 수 있다. 정공 운송층(203)은 본 발명 필름을 포함할 수 있다.

반전도성 정공 운송층(204)은 MEH-PPV(G.Yu 등, J. of Electronic Materials 23, 925(1994)), 프탈로시아닌 및 아릴 아민과 같은 정공 수송 특성을 갖는 소분자 또는 중합체로 제조할 수 있다.

반전도성 전자 운송층(205)은 CN-PPV(J.J.M. Halls 등, Nature 376, 498, 1995), N,N'-비스(2,5-디-t-부틸페닐-3,4,9,10-페릴렌디카르복스이미드 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실릭-4,4,9,10-이무수물(PTCDA)와 같은 전자 수송 특성을 갖는 소분자 또는 중합체로 제조할 수 있다. 반전도성 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료의 조합은 두 재료의 계면에서 하나의 또는 둘다의 재료에서 발생된 엑사이트론으로부터의 전하 분리가 용이하도록 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨 정렬을 기준으로 선택하여야 한다.

본 발명 발광 다이오드 또는 광전지 소자는 하기 실시예에 개시된 바와 같이 또는 당업자에 공지된 선행 기술에 개시된 방법에 의하여 제조할 수 있다.

실시예

실시예 1. 실온에서 제조된 폴리(티에노[3,4-b]티오펜):폴리(스티렌 설폰산)(PTT) 분산액, 필름 및 OLED(비교 실시예)

0.051 g(0.364 mmol)의 티에노[3,4-b]티오펜 및 Mw(중량평균분자량) 70,000의 0.424 g의 폴리(스티렌 설폰산) 용액(수중 30 중량%)을 10 ml의 2목 플라스크에 첨가하였다. 9.79 g의 탈이온수를 첨가한 다음 약 200 rpm에서 테플론 교반 막대로 교반하였다. 교반을 유지하면서 반응 플라스크에 0.160 g의 황산철 수화물을 첨가함으로써 중합시켰다. 22℃에서 24시간 동안 반응을 실시한 다음 5 g의 Amberlite IR-120 및 5 g의 IRA-900 이온 교환 수지에 순차적으로 통과시켜 혼합물을 정제하여 녹청색 수성 PTT 분산액을 얻었다. 이 분산액은 이하에서 분산액 1이라 한다. 분산액 1은 450 nm 필터로 여과할 수 없었다. 1"x1" 유리 기판 상에 0.5 mL의 분산액 1을 드롭 캐스팅함으로써 박필름을 제조하였다. 필름을 공기 중에서 건조시키고 질소 보호하에 30분 동안 160℃에서 어닐링하였다. 아르곤으로 충전된 글로브 박스에서 4점 탐침법으로 측정한 필름의 전도율은 1.60×10^{-3} S/cm였다.

4.25 g의 톨루엔 중에 25.6 mg의 MEH-PPV를 용해시킨 다음 1000 nm PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드) 필터로 여과하여 톨루엔중 MEH-PPV(American Dye Source, Inc.사의 ADS130RE)의 발광 중합체 용액을 제조하였다. 이하에서 상기 용액은 용액 A라 한다. 순차적으로 각각 5~10분 동안 세제, 탈이온수, 메탄올, 이소프로판올 및 아세톤에서 초음파로 ITO 피복 유리 기판(2.5 x 2.5 x 0.7 cm, 표면 내성 약 12Ω/스퀘어)을 세정하였다. 상이한 세정 용제 사이에 ITO 기판을 건조하였다. 이후, ITO 기판을 약 10분간 SPI Prep II 플라즈마 에칭기에서 산소 플라즈마로 처리하였다. 이후, ITO 기판을 800 rpm에서 2분간, 이어서 Laurel Model WS-400-N6PP 스핀기 상에서 2000 rpm에서 20초간 분산액 1로 스핀 코팅하여 HIL을 형성하였다. 분산액 1은 여과가 불가능하여 여과 없이 사용하였다. PTT 층의 두께는 약 30 nm였다. 이후 PTT 피복된 ITO 기판은 질소 보호 하에 15분간 180℃에서 어닐링하였다. 이후 두께 약 70 nm의 MEH-PPV의 층을 스핀 속도 1500 rpm에서 용액 A로부터 HIL 상에 스핀 코팅하였다. 이후 샘플을 진공 증발기실로 옮기고, 여기서 아르곤 대기 글로브 박스 내에 두었다. 두께 20 nm의 Ca 층을 1.5~2.0 Å/s의 속도에서 마스크를 통하여 1×10^{-7} Torr 이하로 진공 증착하고 두께 100 nm의 또다른 Ag 층을 보호층으로서 Ca의 상부에 진공 증착하였다. 소자의 활성 영역은 약 6.2 mm^2였다. 이후 LED 소자를 글로브 박스에서 꺼내어 실온의 공기 중에서 테스트하였다. 두께는 KLA Tencor P-15 프로필러 상에서 측정하였다. Keithley 2400 SourceMeter 상에서 측정하였다. Oriel InstaSpec IV CCD 카메라를 사용하여 소자의 전자발광(EL) 스펙트럼을 측정하였다. Si 광다이오드와 함께 Newport 2835-C 다작용성 광학 측정기를 사용하여 EL 방출의 동력을 측정하였다. 소자의 EL 스펙트럼 및 EL 전방 출력 동력을 사용하여 휘도를 산출하여 EL 방출의 Lambertian 분포를 가정한다. 소자는 누출 전류가 매우 높고 성능이 빈약하였다. 약 0.16%의 최대 외부 양자 효율에서 소자는 4V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서 소자의 휘도는 150 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서 소자의 휘도는 2000 cd/m^2에 지나지 않았다.

실시예 2. 실온에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

350 mL의 재킷 플로렌스 플라스크를 사용하여, 3.5 g의 Mw 244,000의 폴리(스티렌설폰산)을 원위치에서 대략 30 ml의 증류수에 용해시켰다. 0.98 g(6.99 mmol)의 티에노[3,4-b]티오펜, 이어서 충분한 증류수를 플라스크에 첨가하여 반응물

을 350 g이 되게 하였다. 11,000 rpm에서 IKA Turrax T-25 로터 스태터를 사용하여 교반하였다. 교반을 유지하면서 반응 플라스크에 3.37 g의 황산철 수화물을 첨가함으로써 중합을 일으켰다. 27℃에서 2 시간 동안 반응을 실시하였다. 반응 플라스크의 재킷을 입힌 부분에 항온처리된 재순환 유체를 통과시킴으로서 온도를 유지하였다. 반응 혼합물을 17.5 g의 Amberlite IR-120 및 17.5 g의 IRA-900 이온 교환 수지에 순차적으로 통과시킴으로써 정제하여 진한 녹청색 수성 PTT 수분산액을 얻었다. 이 분산액은 이하에서 분산액 2라 한다. 분산액 2는 450 nm 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 2의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 8.94×10^{-3} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 2를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 2는 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자는 0.55%의 최대 외부 양자 효율를 가지며 2.6 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 850 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 7,900 cd/m^2였다. 소자의 누출 전류는 비교적 높았다.

실시예 3. 실온에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

0.51 g(3.64 mmol)의 티에노[3,4-b]티오펜 및 4.33 g의 Mw 70,000인 폴리(스티렌 설폰산)의 수중 용액 30 중량%를 100 mL의 재킷을 입힌 2목 플라스크에 첨가하였다. 반응물이 100 g이 되도록 충분한 증류수를 첨가한 다음 12,000 rpm에서 IKA Turrax T8 로터 스태터를 사용하여 교반하였다. 교반을 유지하면서 반응 플라스크에 1.72 g의 황산철 수화물을 첨가함으로써 중합을 일으켰다. 22℃에서 1 시간 동안 반응을 실시하였다. 반응 플라스크의 재킷을 입힌 부분에 항온처리된 재순환 유체를 통과시켜 온도를 유지하였다. 반응 혼합물을 15 g의 Amberlite IR-120 및 15 g의 IRA-900 이온 교환 수지에 순차적으로 통과시킴으로써 정제하였다. 이렇게 얻은 분산액은 이하에서 분산액 3이라 한다. 분산액 3은 450 nm 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 3의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 1.82×10^{-2} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 3을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 3은 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자는 0.55%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.5 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,000 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 8,700 cd/m^2였다. 소자의 누출 전류는 비교적 높았다.

실시예 4. 4℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

1.73 g(12.34 mmol)의 티에노[3,4-b]티오펜 및 15.1 g의 Mw 70,000인 폴리(스티렌 설폰산)의 수중 용액 30 중량%를 350 mL의 재킷을 입힌 Florence 플라스크에 첨가하였다. 반응물이 350 g이 되도록 충분한 증류수를 첨가한 다음 11,000 rpm에서 IKA Turrax T25 로터 스태터를 사용하여 교반하였다. 교반을 유지하면서 반응 플라스크에 6.02 g의 황산철 수화물을 첨가함으로써 중합을 일으켰다. 4℃에서 1 시간 동안 반응을 실시하였다. 반응 플라스크의 재킷을 입힌 부분에 항온처리된 재순환 유체를 통과시켜 온도를 유지하였다. 반응 혼합물을 50 g의 Amberlite IR-120 및 50 g의 IRA-900 이온 교환 수지에 순차적으로 통과시킴으로써 정제하였다. 이렇게 얻은 분산액은 이하에서 분산액 4라 한다. 분산액 4는 200 nm 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 4의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 1.64×10^{-6} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 3을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 4은 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 20 nm였다. 소자는 0.58%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.5 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 830 cd/m^2였다. PTT의 전도율이 낮으므로, 소자의 휘도를 제한하였다. 소자의 최대 휘도는 11 V 및 260 mA/cm^2의 전류 밀도에서 1,700 cvd/m^2였다.

실시예 5. 9℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

9℃에서 2.5 시간 동안 반응을 실시한 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 절차를 사용하여 분산액을 제조하였다. 이 분산액은 이하에서 분산액 5라 한다. 분산액 5는 200 nm 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 5를 사용하여 박필름을 제조하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 2.16×10^{-3} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 5를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 5는 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자는 0.77%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.5 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,300 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 휘도는 9,280 cd/m^2였다.

실시예 6. 9℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

9℃에서 2.75 시간 동안 반응을 실시한 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 절차를 사용하여 분산액을 제조하였다. 이 분산액은 이하에서 분산액 6이라 한다. 분산액 6은 200 nm 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 6의 박필름을 제조하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 9.27 x 10^{-4} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 6을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 6은 스핀 코팅 전에 0.45 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자는 0.73%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.3 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,440 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 휘도는 11,550 cd/m^2였다.

실시예 7. 9℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

0.875 g(6.24 mmol)의 티에노[3,4-b]티오펜을 사용하고 9℃에서 2.75 시간 동안 반응을 실시한 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 절차를 사용하여 분산액을 제조하였다. 이 분산액은 이하에서 분산액 7이라 한다. 분산액 7은 200 nm 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 7의 박필름을 제조하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 3.24 x 10^{-3} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 7을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 7은 스핀 코팅 전에 450 nm PVDF 필터로 여과하였다. 0.76%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.2 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,360 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 휘도는 10,400 cd/m^2였다.

실시예 8. 9℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

3.5 g(24.96 mmol)의 티에노[3,4-b]티오펜 및 30.2 g의 Mw 70,000인 폴리(스티렌 설폰산)의 용액을 사용하고, 12.0 g의 황산철 수화물을 첨가하고, 9℃에서 2.5 시간 동안 반응을 실시하고, 100 g의 Amberlite IR-120 및 100 g의 IRA-900 이온 교환 수지를 사용하여 정제하는 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 절차에 따라 분산액을 제조하였다. 이 분산액은 이하에서 분산액 8이라 한다. 분산액 8의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 2.32 x 10^{-4} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 8을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 LED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 8은 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자는 0.69%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.1 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,330 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 9,070 cd/m^2였다.

실시예 9. 9℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED(비교 실시예)

0.46 g(3.28 mmol)의 티에노[3,4-b]티오펜 및 30.5 g의 Mw 70,000인 폴리(스티렌 설폰산)의 용액을 사용하고, 1.7 g의 황산철 수화물을 첨가하고, 9℃에서 3.5 시간 동안 반응을 실시하고, 15 g의 Amberlite IR-120 및 15 g의 IRA-900 이온 교환 수지를 사용하여 정제하는 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 절차에 따라 분산액을 제조하였다. 이 분산액은 이하에서 분산액 9라 한다. 분산액 9의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 5.85 x 10^{-4} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 9를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 9는 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자의 성능은 매우 빈약하였다. 매우 낮은 전류만이 소자를 통과할 수 있었다. 소자는 0.59%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 3.4 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. PTT 필름의 전도성이 낮아, 소자의 방출은 매우 약하였다. 최대 휘도는 11.9 V 및 51.5 mA/cm^2의 전류 밀도에서 150 cd/m^2였다.

실시예 10. 15℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

15℃에서 1 시간 동안 반응을 실시하는 것을 제외하고 실시예 3에서와 동일한 절차에 따라 분산액을 제조하였다. 이 분산액은 이하에서 분산액 10이라 한다. 분산액 10은 200 nm의 PVDF 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 10의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 8.10×10^{-4} S/cm였다.

2 시간 동안 60℃의 고온 플레이트 상에서 3.15 g의 톨루엔 중 22.5 mg의 MEH-PPV를 용해시킴으로써 톨루엔 중 MEH-PPV ADS130RE(Americal Dye사 제품)의 발광 중합체 용액을 제조한 다음 1000 nm 필터를 사용하여 여과하였다. 이하에서 이 용액은 용액 B라 한다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 10을 사용하고, 두께 70 nm의 MEH-PPV를 스핀 코팅(스핀 속도 2000 rpm)하는 데 용액 B를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 10은 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자는 1.35%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.2 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,780 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 휘도는 17,600 cd/m^2였다.

실시예 11. 15℃에서 고전단 혼합으로 제조한 PTT 분산액, 필름 및 OLED

20℃에서 20분 동안 반응을 실시하는 것을 제외하고 실시예 3에서와 동일한 절차에 따라 분산액을 제조하였다. 이 분산액은 이하에서 분산액 11이라 한다. 분산액 11은 200 nm의 필터로 여과할 수 있었다. 분산액 11의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 1.73×10^{-6} S/cm였다.

HIL을 스핀 코팅하는 데 분산액 11을 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. 분산액 11은 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PTT층의 두께는 약 30 nm였다. 소자는 1.15%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.4 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,590 cd/m^2였다. 최대 휘도는 9.5 V 및 520 mA/cm^2의 전류 밀도에서 5,160 cd/m^2였다.

실시예 12. PEDOT의 OLED 및 필름

일렉트로닉 그레이드 Baytron P Al 4083 PEDOT 분산액(Bayer Corp.사 제품)을 사용하여 PEDOT의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 1.83×10^{-3} S/cm였다.

2500 rpm의 스핀 속도에서 HIL을 스핀 코팅하는 데 Baytron P Al 4083 PEDOT 분산액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. PEDOT 분산액은 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PEDOT층의 두께는 약 40 nm였다. 소자는 0.63%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.1 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,260 cd/m^2였다. 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 10,400 cd/m^2였다.

실시예 13. PEDOT의 OLED 및 필름(비교 실시예)

일렉트로닉 그레이드 Baytron P CH8000 PEDOT 분산액(Bayer Corp.사 제품)을 사용하여 PEDOT의 박필름을 제조하고 실시예 1과 동일한 방식으로 필름의 전도율을 측정하였다. 전도율은 2.79×10^{-5} S/cm였다.

4000 rpm의 스핀 속도에서 HIL을 스핀 코팅하는 데 Baytron P CH8000 PEDOT 분산액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제조하고 테스트하였다. PEDOT 분산액은 스핀 코팅 전에 450 nm의 PVDF 필터로 여과하였다. PEDOT층의 두께는 약 45 nm였다. 소자는 0.64%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 2.2 V에서 1 cd/m^2에 이르렀다. 100 mA/cm^2의 전류 밀도에서, 소자의 휘도는 1,040 cd/m^2였다. 최대 휘도는 8.3 V 및 460 mA/cm^2의 전류 밀도에서 3,050 cd/m^2였다.

실시예 14. 삼중선 방출기 및 PTT계 OLED

63.0 mg의 폴리(N-비닐카르바졸)(Aldrich사 제품), 27.0 mg의 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(Aldrich사 제품), 4.8 mg의 삼중선 방출기 트리스(2-(4-톨릴)페닐피리딘) 이리듐(III)(American Dye Source, Inc.사 제품)을 4.0 g의 클로로벤젠에 용해시킴으로써 용액을 제조하였다. 이 용액은 200 nm의 필터로 여과하였고 이하에서는 용액 C라 한다.

1500 rpm에서 1분간 분산액 2(450 nm의 PVDF 친수성 필터로 여과된 후)를 스핀 코팅함으로써 HIL을 제조하고 질소 보호하에 200℃에서 5분간 어닐링하고 발광층(두께 135 nm)을 1000 rpm의 스핀 속도에서 용액 C로 스핀 코팅하였다. 소자는 4.5%의 최대 외부 양자 효율을 가지며 시작 전압은 13.0 V였고 최대 휘도는 28,400 cd/m^2였다.

LED 실시예에 대한 논의

표 1에 실시예 1~13의 전도율, 여과성 및 소자 성능을 요약되어 있다. 실시예 1, 9, 12 및 13은 비교 실시예이다. 표에서, V_{on}은 소자의 휘도가 1 cd/m^2에 이르는 전압이다. 더 낮은 V_{on}은 더 낮은 작동 전압과 더 높은 동력 효율을 의미하므로 바람직하다. 외부 양자 효율(EQE)은 주입된 전자당 방출되는 양자의 수이다. 소자의 최대 EQE도 리스트에 포함된다. 높은 효율이 바람직하다. 100 및 1000 mA/cm^2의 전류 밀도에서의 소자의 휘도도 열거되어 있으며, 수가 클수록 휘도가 높고 더 효율적인 소자임을 의미한다. ±5 V에서 정류비 R_5도 리스트에 포함된다. R_5는 -5 V에서의 소자 전류에 대한 +5 V에서의 소자 전류의 비이다. 누출 전류가 더 낮은 소자가 이상적이므로 R_5의 값은 큰 것이 이상적이다.

[표 1]

표 1. ITO/HIL/MEH-PPV/Ca/Ag 장치의 전도율 및 성능의 요약.

실시예		HIL	여과성	σ (S/cm) [b]	V_{on} (V) [c]	EQE_{max} [d]	B_{100} (cd/m^2) [e]	B_{1000} (cd/m^2) [f]	R_5 [g]
실시예	1	PTT	N/F [a]	1.60E-3	4.0	0.16%	150	2000	1.4
실시예	2	PTT	0.45 μm	8.94E-3	2.6	0.55%	850	7,900	75
실시예	3	PTT	0.45 μm	1.82E-2	2.5	0.55%	1,000	8,700	156
실시예	9	PTT	0.2 μm	5.85E-7	3.4	0.59%	N/A [h]	N/A [h]	22
실시예	4	PTT	0.2 μm	1.64E-6	2.5	0.58%	830	N/A [h]	740
실시예	11	PTT	0.2 μm	1.73E-6	2.4	1.15%	1590	N/A [h]	1750
실시예	5	PTT	0.2 μm	2.16E-3	2.5	0.77%	1,300	8,200	635
실시예	6	PTT	0.2 μm	9.27E-4	2.3	0.73%	1,440	11,550	1840
실시예	7	PTT	0.2 μm	3.24E-3	2.2	0.76%	1,360	10,400	380
실시예	8	PTT	0.2 μm	2.32E-4	2.1	0.69%	1,330	9,070	7130
실시예	10	PTT	0.2 μm	8.10E-4	2.2	1.35%	1780	17,600	6800
실시예	12	PEDOT	0.45 μm	1.83E-3	2.1	0.63%	1,260	10,400	2650
실시예	13	PEDOT	0.45 μm	2.79E-5	2.2	0.64%	1,040	N/A [h]	2310

[a] 0.45 μm 필터로 여과 불가; [b] 전도율; [c] 장치가 1cd/m^2 의 휘도에 이르는 전압; [d] 최대 외부 양자 효율;
[e] 100 mA/cm^2 의 전류 밀도에서의 휘도; [f] 1000 mA/cm^2 의 전류 밀도에서의 휘도 ; [g] ±5 V 에서 정류비;
[h] 소자는 특정 전류 밀도를 지지할 수 없었음.

실시예 1(비교 실시예)에서, 분산액은 450 nm 필터로 여과가 불가능하였고 LED는 작동 전압이 높고(4.0 V), 효율이 낮으며(0.16%) 누출 전류가 매우 높고 5 V까지(R_5=1.4) 정류를 거의 보이지 않았다. 본 발명 분산액은 450 nm 필터로 여과할 수 있었다. 그러나, 전도율이 너무 낮을 경우(< 1 x 10^{-6} S/cm), 소자가 PTT층의 전도율이 낮아 높은 전류 밀도를 지지할 수 없으므로 최대 휘도가 더 낮아지고 작동 전압이 더 높아져 소자 성능도 빈약하다. 또한 일부 PTT계 소자(실시예 5, 6, 7, 8, 10 및 11)은 PEDOT계 소자(실시예 12 및 13)보다 성능이 더 양호함을 발견한 것도 놀라운 것이었다.

또한, 실시예 14는 소분자 인발광기인 트리스(2-(4-톨릴)페닐피리딘) 이리듐(III)을 사용하여 제조한 본 발명 분산액, 필름 및 LED이다. 인발광기계 소자는 삼중선 엑사이톤을 사용하므로 소자의 효율이 더 높다(4.5%). 이 실시예는 인발광기계 OLED에 PTT 필름을 사용할 수 있음을 증명한다.

실시예 15. 정공 운송층(HTL)으로서 PTT를 사용하는 광전지 소자

8.2 mg의 N,N'-비스 (3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘(CAS # 65181-78-4, Aldrich사 제품), 7.6 mg의 N,N'-비스 (2,5-디-t-부틸페닐-3,4,9,10-페릴렌디카르복스이미드(CAS # 83054-80-2, Aldrich사 제품), 7.2 mg의 PAE-2[폴리(아릴렌 에테르)(미국 제5,658,994호)] 및 7.2 mg의 Ardel D100 폴리아릴레이트(PAL)를 1.53 g의 클로로벤젠에 용해시키고 0.2 ㎛ 필터로 여과하였다. 이 용액은 용액 D라 한다. ITO 기판을 세정하고 실시예 1에서와 같이 산소 플라즈마를 사용하여 처리하였다. 스핀 속도 1000 rpm에서 분산액 2로 ITO 기판을 스핀 코팅한 다음 질소 보호하에서 약 160℃에서

15분간 어닐링하였다. 용액 D를 스핀 속도 1000 rpm에서 PTT층 상에 도포하였다. 최종적으로, 샘플을 차폐하고 1.1 x 10^{-7} Torr의 압력에서 열 진공 증발을 통하여 두께 150 nm의 Al층을 증착하였다. 소자의 활성 영역은 약 7 mm^2였다. 피니쉬 처리된 소자를 Keithley 2400 SourceMeter에 연결하고(ITO면은 양극에, Al은 음극에), 암실 및 150 W Xenon 램프의 조사하에 전류-전압 곡선을 측정하였다. 0.6 V의 개방 회로 전압 및 15.8 μA의 단회로 전류가 얻어졌다. 전류-전압 특성은 도 4에 도시되어 있다.

실시예 16. HTL로서 PTT를 사용하는 광전지 소자

6.4 mg의 N,N'-비스 (3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘, 6.9 mg의 N,N'-비스 (2,5-디-t-부틸페닐-3,4,9,10-페릴렌디카르복스이미드, 3.8 mg의 MEH-PPV, 및 3.2 mg의 Ardel D100 폴리아릴레이트를 1.56 g의 클로로벤젠에 용해시키고 0.2 ㎛ 필터로 여과하였다. 이 용액은 용액 E라 한다. ITO 기판을 세정하고 실시예 1에서와 같이 산소 플라즈마를 사용하여 처리하였다. 스핀 속도 1000 rpm에서 분산액 2로 ITO 기판을 스핀 코팅한 다음 질소 보호하에서 약 160℃에서 15분간 어닐링하였다. 이후 용액 E를 스핀 속도 1000 rpm에서 PTT층 상에 도포하였다. 최종적으로, 두께 150 nm의 Al층을 증착시키고 실시예 15에서와 동일한 방식으로 소자를 테스트하였다. 0.4 V의 개방 회로 전압 및 11.0 μA의 단회로 전류가 얻어졌다. 전류-전압 특성은 도 5에 도시되어 있다. 비교를 위해 PTT층이 없는 대조군 소자를 사이드 바이 사이드로 제조하였다. 동일한 조사 조건하에서, 대조군 소자의 개방 회로 전압은 0.1 V 미만이었다.

상세한 설명으로부터 본 발명의 사상 및 범위내에서의 여러가지 변화 및 변형이 당업자에 명백할 것이므로 상세한 설명 및 특정 실시예는 본 발명의 바람직한 구체예를 나타내고 있으나 이것은 단지 예시로 주어진 것이다. 본원에 인용된 모든 특허 및 문헌은 참고문헌으로 전체가 본원에 포함되어 있다.

발명의 효과

본 필름은 광전자 소자에서 특히 정공 주입층, 정공 운송층 또는 정공 주입층과 정공 운송층이 조합된 것으로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 분산액을 형성하기 위한 9℃에서의 반응 시간과 분산액으로부터 얻은 필름 드롭 캐스트의 전도율 간의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 2는 유기 발광 다이오드(OLED)의 한 구체예에서의 층들을 도식적으로 나타낸다.

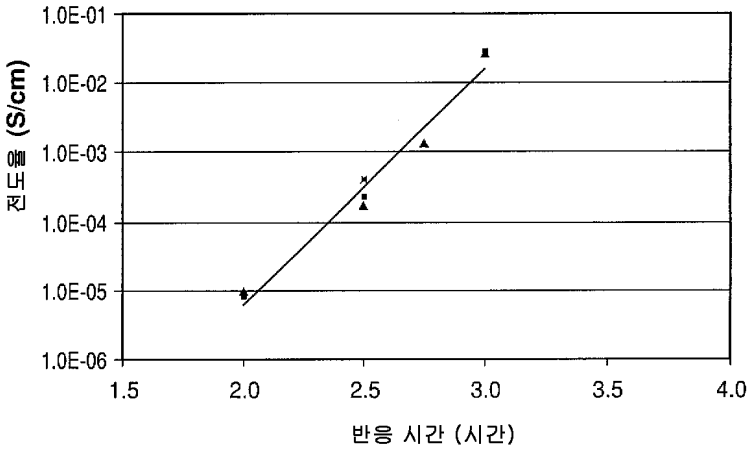
도 3은 광전지(PV) 소자의 한 구체예의 층들을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 15의 PV 소자에 대한 전류 대 전압의 그래프이다.

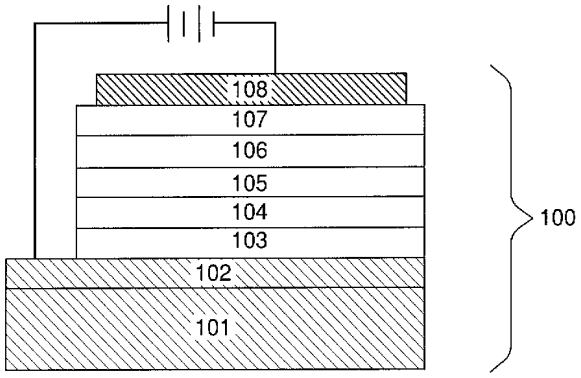
도 5는 실시예 16의 PV 소자에 대한 전류 대 전압의 그래프이다.

도면

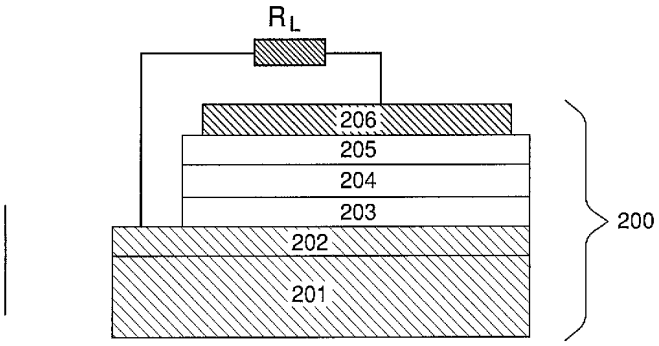
도면1


1.0E-01
1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
전도율 (S/cm)
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
반응 시간 (시간)

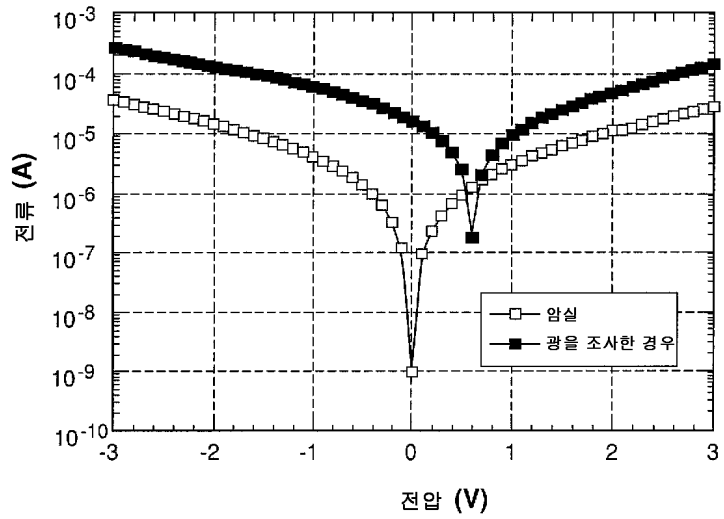
도면2


108
107
106
105
104
103
102
101
100

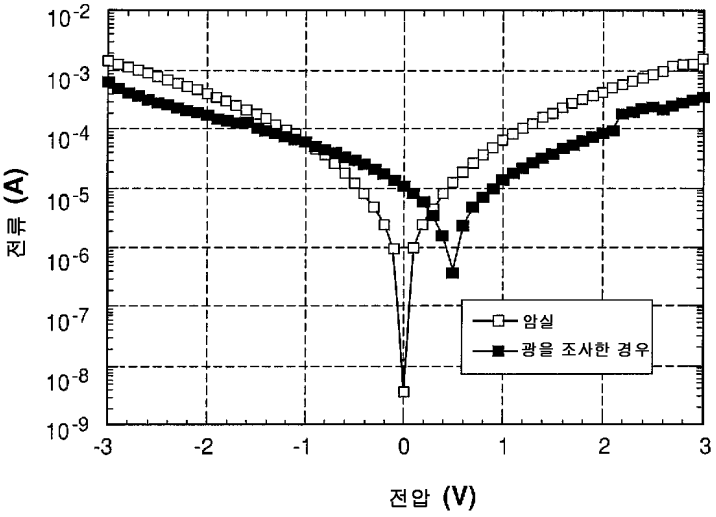
도면3


RL
206
205
204
203
202
201
200

도면4


10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
10-10
전류 (A)
-3
-2
-1
0
1
2
3
전압 (V)
암실
광을 조사한 경우

도면5


10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
전류 (A)
-3
-2
-1
0
1
2
3
전압 (V)
암실
광을 조사한 경우