



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월14일
(11) 등록번호 10-1418618
(24) 등록일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/54 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7004256
(22) 출원일자(국제) 2009년08월01일
심사청구일자 2012년08월01일
(85) 번역문제출일자 2009년02월27일
(65) 공개번호 10-2009-0035030
(43) 공개일자 2009년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2007/002922
(87) 국제공개번호 WO 2008/015426
국제공개일자 2008년02월07일
(30) 우선권주장
0615278.9 2006년08월01일 영국(GB)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US06736484 B2
US20030230967 A1
US20050239933 A1
전체 청구항 수 : 총 26 항

(73) 특허권자
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버
른 비지니스 파크 캄버른 빌딩 2020
(72) 발명자
고다르드 시몬
영국 캄버른 캠브릿지셔 씨비23 6디더블유 캄버른
비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테
크놀로지 리미티드 아이피 디파트먼트
월러스 폴
영국 캄버른 캠브릿지셔 씨비23 6디더블유 캄버른
비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테
크놀로지 리미티드 아이피 디파트먼트
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

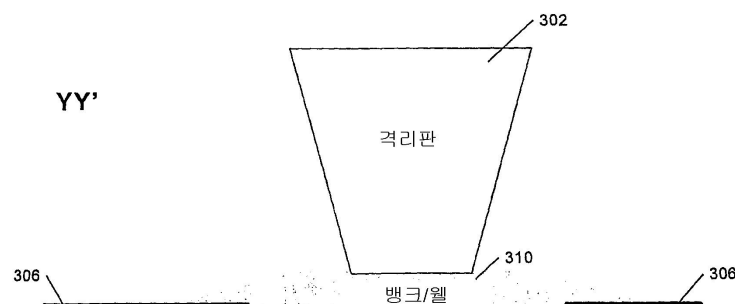
심사관 : 박성웅

(54) 발명의 명칭 광전기 소자 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 전도성 또는 반전도성 유기 물질, 용매, 및 170℃ 미만의 비점을 갖는 알콜 에터인 제 1 첨가제를 포함하는, 광전기(opto-electrical) 소자 제조용 조성물에 관한 것이다.

대표도



(30) 우선권주장

0615279.7 2006년08월01일 영국(GB)

0709430.3 2007년05월16일 영국(GB)

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 또는 반전도성 유기 물질, 용매, 170℃ 미만의 비점을 갖는 알콜 에터인 제 1 첨가제, 및 물보다 높은 비점을 갖는 고비점 용매인 제 2 첨가제를 포함하는, 광전기(opto-electrical) 소자 제조용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 분산액인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 용액인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 알콜 에터 첨가제가 160℃ 미만의 비점을 갖는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 알콜 에터 첨가제가 1-메톡시-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올 및 2-부톡시프로판올중 하나 이상으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 알콜 에터 첨가제가 조성물의 10부피% 미만의 양으로 조성물에 제공되는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 수성 조성물인 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 고비점 용매가 10 내지 50부피%의 양으로 조성물에 존재하는 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 첨가제의 비점이 110 내지 400℃, 110 내지 300℃, 150 내지 250℃, 또는 170 내지 230℃인 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 고비점 용매가 폴리올을 포함하는 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 고비점 용매가 에틸렌 글라이콜, 글라이세롤, 디에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 부테인 1,4-다이올, 프로페인 1,3-다이올, 다이메틸-2-이미다졸리딘온, N-메틸-2-피롤리돈 및 다이메틸설폭사이드중 하나 이상을 포함하는 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 전도율 조절제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 전도율 조절제가 조성물의 전도율을 낮추는 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 유기 물질이 중합체성인 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 유기 물질이 정공 주입 물질을 포함하는 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 정공 주입 물질이 전하-균형 대이온과 함께 PEDOT를 포함하는 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 PEDOT:대이온의 비가 1:10 내지 1:75, 1:20 내지 1:50, 1:25 내지 1:45 또는 1:30 내지 1:40인 조성물.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 대이온이 PSS인 조성물.

청구항 20

제 1 항 내지 제 7 항 및 제 9 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 잉크젯(ink jet) 인쇄함을 포함하는, 광전기 소자의 제조 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 7 항 및 제 9 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 사용하여 제조된 광전기 소자.

청구항 22

제 1 전극 층, 및 복수 개의 웰(well)을 한정하는 बैं크 구조체를 포함하는 기판을 제공하고;

상기 제 1 전극 상에 전도성 유기 층을 침착시키고;

상기 전도성 유기 층 상에 유기 발광 층을 침착시키고;

상기 유기 발광 층 상에 제 2 전극을 침착시킴

을 포함하는, 유기 발광 디스플레이의 제조 방법으로서,

상기 전도성 유기 층과 유기 발광 층중 하나 이상을, 상기 복수 개의 웰 내로 제 1 항 내지 제 7 항 및 제 9 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 잉크젯 인쇄시킴으로써 침착시키는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 조성물을 잉크젯 인쇄함으로써 상기 전도성 유기 층을 침착시키는 방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 디스플레이를 띠(swathe)로 인쇄하는 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

제 1 띠와 제 2 띠를 서로 인접하여 연속적으로 인쇄하되, 이 때 인쇄 속도가 제 2 띠의 인쇄를 완결하기 전에 제 1 띠가 유의하게(significantly) 건조되지 않도록 하는 속도인 방법.

청구항 26

제 22 항에 있어서,

상기 बैंक 구조체의 물질과 상기 전도성 중합체 층을 침착시키는데 사용되는 조성물을, 상기 조성물과 상기 बैंक 사이의 정적(static) 접촉각이 30 내지 110° 이도록 선택하는 방법.

청구항 27

제 22 항에 있어서,

상기 제 1 전극의 물질과 상기 전도성 중합체 층을 침착시키는데 사용되는 조성물을, 상기 조성물과 제 1 전극 사이의 정적 접촉각이 13.5° 미만이도록 선택하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 또는 반전도성 유기 물질용 조성물, 이들 조성물을 사용하여 제조되는 광전기(opto-electrical) 소자, 및 이들 광전기 소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광전기 소자의 한 부류는 발광(또는 광전지의 경우 검출 등)을 위해 유기 물질을 사용하는 것이다. 이들 소자의 기본적인 구조는 음전하 캐리어(전자)를 유기 층 내로 주입하기 위한 캐소드와 양전하 캐리어(정공)를 유기 층 내로 주입하기 위한 애노드 사이에 끼워진 발광성 유기 층, 예를 들어 폴리(p-페닐렌비닐렌)("PPV") 또는 폴리플루오렌이다. 전자와 정공은 유기 층 내에서 결합하여 여기자를 생성시키고, 이는 다시 방사성 감쇠되어 광을 제공한다(광 검출 소자에서는, 이 과정이 본질적으로 반대로 진행된다). WO 90/13148 호에서, 유기 발광성 물질은 중합체이다. US 4,539,507 호에서, 유기 발광성 물질은 (8-하이드록시퀴놀린) 알루미늄("Alq3") 같은

소분자 물질로 알려진 부류이다. 실제 소자에서, 전극중 하나는 투명하여 광자가 소자로부터 빠져나가게 한다.

- [0003] 전형적인 유기 발광 소자("OLED")는 산화주석인듐("ITO") 같은 투명한 애노드로 코팅된 유리 또는 플라스틱 기판 상에서 제조된다. 하나 이상의 전기 발광 유기 물질(본원에서는 유기 금속 물질 포함)의 박막 층이 제 1 전극을 덮는다. 마지막으로, 캐소드가 전기 발광 유기 물질 층을 덮는다. 캐소드는 전형적으로 금속 또는 합금이고, 알루미늄 같은 단일 층, 또는 칼슘과 알루미늄 같은 복수 개의 층을 포함할 수 있다.
- [0004] 적색, 녹색 및 청색 발광 화소의 군을 이용하여 다색 디스플레이를 구축할 수 있다. 소위 능동 매트릭스 디스플레이는 각 화소와 연결된 메모리 요소, 전형적으로는 저장 커패시터 및 트랜지스터를 갖는 반면, 수동 매트릭스 디스플레이는 그러한 메모리 요소를 갖지 않고 대신 반복적으로 스캔하여 정지 상의 효과를 제공한다.
- [0005] 도 1은 OLED 소자(100)의 일례를 통한 수직 단면도이다. 능동 매트릭스 디스플레이에서는, 화소 구역의 일부가 관련 드라이브 회로에 의해 점유된다(도 1에는 도시되지 않음). 소자의 구조는 예시 목적을 위해 다소 간략화되어 있다.
- [0006] OLED(100)는 그 위에 애노드 층(106)이 침착된 기판(102), 전형적으로는 0.7mm 또는 1.1mm 유리, 임의적으로는 투명한 플라스틱을 포함한다. 애노드 층은 전형적으로 약 150nm 두께의 ITO(산화주석인듐)를 포함하고, 그 위에는 때때로 애노드 금속으로 불리는 금속 접촉 층, 전형적으로는 약 500nm의 알루미늄이 제공된다. ITO 및 접촉 금속으로 코팅된 유리 기판은 미국 코닝(Corning)으로부터 구입할 수 있다. 접촉 금속(및 임의적으로는 ITO)은 디스플레이를 가리지 않도록 통상적인 사진 식판술 후 에칭 공정에 의해 목적하는 바대로 패터닝된다.
- [0007] 실질적으로 투명한 정공 주입 층(108a)이 애노드 금속 상에 제공되고, 이어 전기 발광 층(108b)이 제공된다. 예컨대 양성 또는 음성 포토레지스트 물질로부터 बैं크(112)가 기판 상에 형성되어, 이들 활성 유기 층이 예를 들어 소적 침착 또는 잉크젯 인쇄 기법에 의해 선택적으로 침착될 수 있는 웰(114)을 한정할 수 있다. 따라서, 웰은 디스플레이의 발광 구역 또는 화소를 한정한다.
- [0008] 이어, 소위 물리적 증착에 의해 캐소드 층(110)이 적용된다. 캐소드 층은 전형적으로 더 두꺼운 알루미늄 캡핑 층으로 덮이고 임의적으로는 전자 에너지 수준을 더 잘 맞추기 위하여 전기 발광 층에 바로 인접한 추가적인 층(예컨대, 플루오르화리튬 층)을 포함하는 칼슘 또는 바륨 같은 낮은 일 함수의 금속을 포함한다. 캐소드는 투명할 수 있다. 이는 기판을 통한 발광이 발광 화소 바로 아래에 위치하는 드라이브 회로에 의해 부분적으로 차단되는 능동 매트릭스 소자의 경우 특히 바람직하다. 투명한 캐소드 소자의 경우, 애노드가 반드시 투명할 필요는 없는 것으로 생각된다. 수동 매트릭스 디스플레이의 경우, 캐소드 격리판[도 3b의 요소(302)]을 사용함으로써 캐소드 선을 서로 전기적으로 단리할 수 있다. 전형적으로는, 단일 기판 상에 다수 개의 디스플레이를 제조하고, 제조 과정 후 기판에 선을 새기고 디스플레이를 분리한다. 유리 시트 또는 금속 같은 캡슐화재를 사용하여 산화 및 수분의 침입을 억제할 수 있다.
- [0009] 중합체, 덴드리머 및 소위 소분자를 비롯한 광범위한 물질을 사용하여 이 일반적인 유형의 유기 LED를 제조함으로써 변화하는 구동 전압 및 효율에서 광범위한 파장에 걸쳐 발광시킬 수 있다. 중합체를 기체로 하는 OLED 물질의 예는 WO 90/13148 호, WO 95/06400 호 및 WO 99/48160 호에 기재되어 있으며; 덴드리머를 기체로 하는 물질의 예는 WO 99/21935 호 및 WO 02/067343 호에 기재되어 있고; 소분자 OLED 물질의 예는 US 4,539,507 호에 기재되어 있다. 상기 중합체, 덴드리머 및 소분자는 단일항 여기자의 방사성 감쇠에 의해 발광한다(형광). 그러나, 여기자의 75%까지는 통상 비-방사성 감쇠되는 삼중항 여기자이다. 삼중항 여기자의 방사성 감쇠에 의한 전기 발광(인광)은 예를 들어 문헌["Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", 발도(M.A. Baldo), 라만스키(S. Lamansky), 부로우즈(P.E. Burrows), 톰슨(M.E. Thompson) 및 포레스트(S.R. Forrest), *Applied Physics Letters*, Vol. 75(1), pp.4-6, 1999년 7월 5일]에 개시되어 있다. 중합체를 기체로 하는 OLED의 경우, 층(108)은 정공 주입 층(108a) 및 발광 중합체(LEP) 전기 발광 층(108b)을 포함한다. 전기 발광 층은 예를 들어 약 70nm (건조) 두께의 PPV(폴리(p-페닐렌비닐렌))를 포함할 수 있고, 애노드 층과 전기 발광 층의 정공 에너지 수준을 맞추는데 도움이 되는 정공 주입 층은 예를 들어 약 50 내지 200nm, 바람직하게는 약 150nm (건조) 두께의 PEDOT:PSS(폴리스타이렌-설펜에이트-도핑된 폴리에틸렌-다이옥시티오펜)를 포함할 수 있다.
- [0010] 잉크젯 인쇄 기법을 이용한 유기 발광 다이오드(OLED)용 물질의 침착은 예를 들어 EP 0880303 호 및 문헌["Ink-Jet Printing of Polymer Light-Emitting Devices", 뒤네벨드(Paul C. Duineveld), 드 코크(Margreet M. de Kok), 부헬(Michael Buechel), 쎄펠(Aad H. Sempel), 뮈처즈(Kees A.H. Mutsaers), 반 드 웨이저(Peter van de Weijer), 캠프스(Ivo G.J. Camps), 반 덴 비글라(Ton J.M. van den Biggelaar), 루빈(Jan-Eric J.M. Rubingh)

및 하스칼(Eliav I. Haskal), Organic Light-Emitting Materials and Devices, 카파피 편집, Proceedings of SPIE Vol. 4464 (2002)]을 비롯한 다수의 문서에 기재되어 있다. 잉크젯 기법을 이용하여 가용성 유기 물질의 임의의 형태(소분자 및 중합체 LED 포함)를 위한 물질을 침착할 수 있다.

- [0011] 도 2는 활성 색상 층중 하나를 침착한 후 3색 능동 매트릭스 화소를 갖는 OLED 디스플레이(200)의 일부를 위에서 본(즉, 기판을 통하지 않음) 도면이다. 도면은 디스플레이의 화소를 한정하는 बैं크(112)와 웰(114)의 어레이를 도시한다.
- [0012] 도 3a는 수동 매트릭스 OLED 디스플레이를 잉크젯 인쇄하기 위하여 기판(300)을 위에서 본 도면이다. 도 3b는 선(Y-Y')을 따라 취한 도 3a의 기판을 통한 단면을 도시한다.
- [0013] 도 3a 및 도 3b를 보면, 기판에는 복수 개의 캐소드 언더컷(undercut) 격리판(302)이 제공되어 인접한 캐소드 선(이는 영역(304)에 침착될 것임)을 분리시킨다. 각 웰(308)의 둘레 주위에서 웰의 기부에 노출되는 애노드 층(306)을 남기고 구축되는 बैं크(310)에 의해 복수 개의 웰(308)이 한정된다. बैं크의 가장자리 또는 표면은 도시된 바와 같이 이전까지는 10 내지 40°의 각도로 기판의 표면 상으로 테이퍼진다. बैं크는 침착되는 유기 물질의 용액에 의해 습윤되지 않아 웰 내에 침착되는 물질을 함유하는데 도움이 되도록 하기 위해 소수성 표면을 제공한다. EP 0989778 호에 개시되어 있는 바와 같이 O_2/CF_4 플라스마로 폴리이미드 같은 बैं크 물질을 처리함으로써 이를 달성한다. 다르게는, WO 03/083960 호에 개시되어 있는 바와 같이 플루오르화된 폴리이미드 같은 플루오르화된 물질을 사용함으로써 플라스마 처리 단계를 피할 수 있다.
- [0014] 이미 언급한 바와 같이, बैं크 및 격리판 구조체는 레지스트 물질로부터, 예를 들어 बैं크의 경우 양성(또는 음성) 레지스트를 사용하여, 또한 격리판의 경우 음성(또는 양성) 레지스트를 사용하여 제조될 수 있으며; 이들 레지스트는 둘 다 폴리이미드를 기계로 할 수 있으며, 기판 상으로 스핀 코팅될 수 있거나, 또는 플루오르화되거나 또는 플루오르화된 것과 유사한(fluorinated-like) 포토레지스트를 사용할 수 있다. 도시된 예에서, 캐소드 격리판은 높이가 약 $5\mu m$ 이고 폭이 약 $20\mu m$ 이다. बैं크는 일반적으로 폭이 20 내지 $100\mu m$ 이고, 도시된 예에서는 각각의 가장자리에서 $4\mu m$ 의 테이퍼를 갖는다(बैं크가 약 $1\mu m$ 의 높이를 갖도록). 도 3a의 화소는 약 $300\mu m$ 의 정사각형이지만, 나중에 기재되는 바와 같이 화소의 크기는 의도되는 용도에 따라 상당히 변할 수 있다.
- [0015] 이들 소자는 디스플레이 및 조명용으로 큰 잠재성을 갖는다. 그러나, 몇 가지 중요한 문제가 있다. 하나는 특히 소자의 외부 동력 효율 및 외부 양자 효율에 의해 측정할 때 소자를 효율적으로 만드는 것이다. 또 하나는 피크 효율이 얻어지는 전압을 최적화(예컨대, 감소)시키는 것이다. 또 하나는 소자의 전압 특성을 시간 경과에 따라 안정화시키는 것이다. 또 다른 하나는 소자의 수명을 증가시키는 것이다.
- [0016] 이를 위하여, 이들 문제중 하나 이상을 해결하고자 상기 기재된 기본적인 소자 구조에 많은 변형을 가했다.
- [0017] 이러한 변형중 하나는 발광성 유기 층과 전극중 하나 사이에 전도성 중합체의 층을 제공하는 것이다. 이러한 전도성 중합체 층의 제공은 턴-온(turn-on) 전압, 낮은 전압에서의 소자의 밝기, 소자의 효율, 수명 및 안정성을 개선할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 전도성 중합체의 예는 폴리(에틸렌 다이옥시테오펜) 같은 폴리티오펜 유도체, 또는 폴리아닐린 유도체를 포함한다. 몇몇 소자 배열에서 전도성 중합체의 전도율이 너무 높지 않도록 하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 소자에 복수 개의 전극이 제공되지만 모든 전극에 걸쳐 연장되는 전도성 중합체의 연속 층이 하나만 존재하는 경우에는, 너무 높은 전도율로 인해 측방향 전도[크로스-토크(cross-talk)로 알려짐]가 야기될 수 있다. 뿐만 아니라, 전도성 중합체가 전도성 중합체와 캐소드 사이의 유기 물질의 상부 층(들)으로 덮이지 않는 경우에는, 전도성 중합체와 캐소드 사이에서 단락(shorting)의 위험이 있다.
- [0018] 전도성 중합체 층은 또한 정공 또는 전자 주입을 돕고/돕거나 정공 또는 전자를 차단하는데 도움을 주기에 적합한 일 함수를 갖도록 선택될 수 있다. 따라서, 다음과 같은 2개의 핵심적인 전기적 특징이 있다: 전도성 중합체 조성물의 전체 전도율; 및 전도성 중합체 조성물의 일 함수. 조성물의 안정성 및 소자의 다른 성분과의 반응성도 실제 소자에 허용가능한 수명을 제공하는데 중요하다. 조성물의 가공성은 제조의 용이성 면에서 중요하다.
- [0019] 전도성 중합체 배합물은 본 출원인의 이전 출원인 WO 2006/123167 호에 논의되어 있다. 발광 층 및 전도성 중합체 층 둘 다에서 이들 소자에 사용되는 유기 배합물을 최적화시키고, 특히 이들 조성물의 잉크젯 성능 및 습윤 특성을 개선할 필요가 여전히 존재한다.
- [0020] 유기 광전기 소자용 물질의 잉크젯 인쇄와 관련된 문제는 인쇄 공정이 잉크의 줄(또는 띠)(잉크젯 헤드 폭에 상

응함)을 인쇄함(이는 건조 환경에서 불가결한 비대칭을 야기함)을 포함한다는 것이다. 구체적으로, 때 가장자리에서는 기판 위의 대기중 용매 농도가 인쇄된 면보다 더 낮기 때문에 인쇄되지 않은 면 상에서 더 많은 건조가 이루어진다. 인쇄되지 않은 면 상에서 더 많은 증발이 이루어지면 이 면 상에 더 많은 용질이 침착되고 막(film) 프로파일이 비대칭적으로 되어, 생성되는 디스플레이에 눈에 보이는 불균일을 생성시킨다.

[0021] 상기 논의된 것과 같은 유기 광전기 소자의 잉크젯 인쇄와 관련된 다른 문제는 생성되는 소자에서 유기 정공 주입 층이 위에 놓인 유기 반전도성 층을 지나 연장되어 웰의 가장자리에서 캐소드와 애노드 사이에 단락 경로를 제공한다는 것이다. 이 문제는 전도성 유기 조성물과 बैंक 물질의 접촉각이 지나치게 작은 경우 더 나빠진다. 유기 정공 주입 층의 전도율이 지나치게 높은 경우에는 이 문제가 더욱 나빠진다. 이 문제에 대한 하나의 해결책은 बैंक 구조를 변경하는 것이다. 그러나, 더 복잡한 बैंक 구조 제공은 비용이 많이 들고 소자의 제조 방법의 복잡함을 증대시킨다.

[0022] 잉크젯 인쇄를 이용하여 종래 기술의 조성물을 침착시키는 전술한 문제에 덧붙여, 전도성 및 반전도성 유기 물질을 포함하는 일부 조성물은 스핀-코팅 같은 다른 방법에 의해 침착시키기가 곤란하거나 또는 실제로 불가능한 것으로 밝혀졌다. 이로써, 본 발명의 목적은 예컨대 스핀 코팅 및 잉크젯 인쇄를 비롯한 임의의 용액 가공 방법에 의해 침착시키기가 더욱 용이한 조성물을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명자들은 조성물, 구체적으로는 전도성 또는 반전도성 유기 물질을 포함하는 잉크젯 인쇄용 조성물을 개작함(adapting)으로써 상기 개괄적으로 기재된 문제를 해결하거나 또는 적어도 감소시키고자 한다. 이들 개작된 조성물은 발광 소자의 제조에 특히 유용하다.

[0024] WO 2004/063277 호는 수용액으로부터 제조되는 막의 전도율을 증가시키기 위하여 수성 PEDOT/PSS에 다양한 보조 용매를 첨가함을 개시한다. 이들 조성물의 잉크젯 인쇄는 개시되어 있지 않다.

[0025] 본 발명의 실시양태는 때 접합부(swath join)를 둘러싸는 화소 내에서 또한 화소 사이에서 유기 층의 프로파일의 급속한 변화와 관련된 문제를 해결하고자 한다.

[0026] 잉크젯 인쇄를 이용하여 종래 기술의 조성물을 침착시키는 상기 문제에 덧붙여, 전도성 및 반전도성 유기 물질을 포함하는 일부 조성물은 스핀-코팅 같은 다른 방법에 의해 침착시키기가 곤란하거나 또는 실제로 불가능한 것으로 밝혀졌다. 이로써, 본 발명의 목적은 예컨대 스핀 코팅 및 잉크젯 인쇄를 비롯한 임의의 용액 가공 방법에 의해 침착시키기가 더욱 용이한 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0027] 본 발명의 제 1 양태에 따라, 전도성 또는 반전도성 유기 물질; 용매; 및 제 1 첨가제를 포함하는, 광전기 소자 제조용 조성물이 제공되는데, 이 때 상기 제 1 첨가제는 170°C 미만의 비점을 갖는 알콜 에터이다.

[0028] 용매는 전도성 또는 반전도성 유기 물질을 용해시킬 수 있거나, 또는 용매 및 전도성 또는 반전도성 유기 물질은 함께 분산액을 형성할 수 있다. 예를 들어, PEDOT/PSS의 수성 조성물은 분산액의 형태이다. 바람직하게는, 조성물은 분산액이다. 바람직하게는, 용매는 수성 용매이다. 바람직하게는, 유기 물질은 전도성이다.

[0029] 조성물이 전도성 유기 물질을 포함하는 경우, 이 물질은 바람직하게는 다중 양이온(polycation) 및 전하 균형 다중 음이온(polyanion), 예를 들어 PSS 같은 다중 음이온과 함께 PEDOT를 포함한다. 다른 예는 다중 음이온과 함께 폴리티에노티오펜이다.

[0030] 놀랍게도, 170°C 미만의 비점을 갖는 알콜 에터 첨가제를 제공하면 훨씬 더 우수한 잉크젯 방향성을 갖는 조성물을 생성시키는 것으로 밝혀졌다. 즉, 잉크젯 인쇄에 의해 침착되는 조성물의 소적의 퍼짐각(spreading angle)이 첨가제의 존재에 의해 감소된다. 이는 특히 예컨대 유기 발광 디스플레이의 화소 크기가 매우 작을 때 이러한 디스플레이의 잉크젯 인쇄에 크게 유리하다. 본 발명은 잉크가 잘못된 잉크-웰에 침착될 가능성 또는 중심이 아니라 잉크-웰의 가장자리에 침착될 가능성을 감소시킨다. 이론에 얽매이지 않으면서, 잉크젯 방향성의 개선은 잉크젯 인쇄 헤드와 조성물의 접촉각 변화에 기인하는 것으로 생각된다.

[0031] 또한, 170°C 미만의 비점을 갖는 알콜 에터 첨가제를 포함하는 조성물로부터 제조되는 막은 이러한 첨가제를 갖지 않는 상응하는 조성물로부터 제조되는 막보다 더 매끈한 것으로 밝혀졌다.

[0032] 또한, 170°C 미만의 비점을 갖는 알콜 에터 첨가제를 제공하면 스핀-코팅에 의해 침착시키기가 더 용이한 조성물을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 실제로, 이러한 첨가제를 제공하면 이전에는 스핀 코팅할 수 없었던 조성물을

스핀 코팅할 수 있다. 이로써, 본 발명은 유기 광전기 소자에 사용할 수 있는 완전히 새로운 범위의 조성물을 개발하였다. 이들 조성물중 일부는 우수한 전기적 특성 및 광학 특성을 갖지만, 용액 가공 기법에 의해 용이하게 침착되지 못했다는 사실 때문에 이전에는 무용지물이었다.

[0033] 본 발명의 중요한 특징은 알콜 에터 첨가제가 170℃ 미만의 비점을 갖는다는 것이다. 이의 이유는, 알콜 에터가 전도성 또는 반전도성 유기 물질을 포함하는 조성물의 용액 가공 특성을 개선한 것으로 밝혀지기는 했지만, 알콜 에터가 생성되는 막에 잔류한다면 막의 광학 특성 및 전기적 특성이 변화될 수 있기 때문이다. 이는 막이 배치되는 생성되는 광전기 소자의 기능적 특성 및 수명에 유해할 수 있다. 170℃ 미만의 비점을 갖는 알콜 에터 첨가제를 제공함으로써, 첨가제가 조성물의 막을 침착시킬 때 용액 가공성을 개선하지만, 알콜 에터가 최종적으로 생성되는 막에 거의 또는 전혀 잔류하지 않도록 막으로부터 증발해버리는 것으로 밝혀졌다. 이로써, 최종 막의 전도율 같은 광학 특성 및 전기적 특성이 최초 조성물에 휘발성 알콜 에터를 제공함에 의해서 크게 영향을 받지 않는다. 실제로, 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 제조된 광전기 소자는 막의 화학적 조성에 유해한 변화를 주지 않음으로써 그에 배치되는 막의 광학 특성 및 전기적 특성에 부정적인 영향을 끼치지 않으면서 더 매끈한 막의 생성이라는 긍정적인 효과로 인해 종래 기술의 소자에 비해 개선된 기능적 특성 및 수명을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0034] 바람직하게는, 알콜 에터 첨가제는 160℃ 미만, 더욱 바람직하게는 150℃ 미만의 비점을 갖는다. 알콜 에터의 비점이 낮을수록 알콜 에터가 생성되는 막으로부터 더욱 용이하게 증발한다. 그러나, 용매의 비점이 너무 낮아지면 조성물을 저온에서 유지시키지 않는 한 침착시키기 전에 용매가 조성물로부터 너무 쉽게 증발해버릴 수 있다. 따라서, 알콜 에터 첨가제의 비점이 100℃보다는 높은 것이 유리하다.

[0035] 바람직한 알콜 에터 첨가제는 1-메톡시-2-프로판올(비점 119℃), 2-메톡시에탄올(비점 124℃), 2-에톡시에탄올(비점 135℃) 및 2-부톡시프로판올(비점 144℃)을 포함한다.

[0036] 본 발명의 조성물에 의해 생성되는 막에 알콜 에터 첨가제가 거의 또는 전혀 잔류하지 않기 때문에, 첨가제는 조성물의 미량 첨가제 성분으로서가 아니라 비교적 다량으로 조성물에 제공될 수 있다. 따라서, 첨가제는 40부피% 이하, 바람직하게는 5 내지 40%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20% v/v의 양으로 조성물에 제공될 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 알콜 에터 첨가제가 낮은 부피 농도에서도, 구체적으로는 10부피% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 가장 바람직하게는 0.1 내지 2부피%의 농도에서도 조성물의 습윤성 및 분사성(jettability)을 개선할 수 있음을 발견하였다.

[0037] 유기 물질의 용해도, 가공성 및 기능적 특성은 용매의 변화에 매우 민감할 수 있다. 따라서, 유기 물질이 안정한 용매 부분을 보유하는 것이 유리하다. 이로써, 용매는 전형적으로 우수한 용해도, 가공성 및 전도성 특징을 달성하기 위하여 유기 물질에 사용되는 통상적인 용매이다. 비-극성 유기 물질에 적합한 용매는 모노- 또는 폴리알킬화된 벤젠, 예를 들어 자일렌을 포함한다. 물은 일부 유기 물질, 구체적으로는 도핑된 PEDOT 같은 전도성 유기 물질에 적합한 용매일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 조성물은 알콜 에터 첨가제에 덧붙여 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 조성물은 물보다 더 높은 비점을 갖는 고비점 용매인 제 2 첨가제를 추가로 포함한다. 고비점 용매를 제공하면 조성물의 건조 시간을 증가시킨다. 따라서, 잉크젯 인쇄 동안, 인접한 띠의 침착 사이의 시간에 발생하는 증발량이 감소되어 건조의 균일성이 더 커지고 띠 접합부 둘레에서 더욱 대칭적인 막이 생성된다. 다른 바람직한 실시양태에서는, 전도성 또는 반전도성 유기 물질이 산성인 경우(예를 들어, PEDOT/PSS)에 제 2의 염기성 첨가제를 사용한다. 이 경우, 염기성 첨가제는 조성물을 덜 부식성으로 만들고/만들거나 조성물의 비저항을 증가시키는 역할을 할 수 있다. 바람직하게는, 사용되는 경우 염기성 첨가제는 조성물의 pH를 8 이상으로 증가시킨다. 바람직한 염기성 첨가제는 유기 염기, 더욱 바람직하게는 모노-, 다이- 또는 트라이-알킬 아민 같은 임의적으로 치환되는 유기 아민이다. 존재하는 경우 바람직한 치환기는 하이드록시, 티오 및 아미노기, 바람직하게는 하이드록시기를 포함한다.

[0039] 전형적으로, 잉크젯 인쇄할 때 다음 띠가 인쇄될 때까지는 수초가 걸린다. 그러나, 잉크의 높은 표면 대 부피비 때문에 건조 시간은 초의 수준이다. 그 결과, 인접한 띠가 침착되기 전에 건조가 상당히 이루어질 수 있다. 높은 비점의 용매를 사용함으로써, 이 시간에 일어나는 증발량을 감소시킬 수 있다. 인접한 띠가 침착된 후에는 건조 환경이 대칭성이 되어 띠 접합부 둘레에서 대칭적인 층 프로파일이 생성된다.

[0040] 조성물에 첨가되는 고비점 용매의 양 및 유형은 얼마나 많은 건조 시간 감소가 요구되는지에 따라 달라질 것이다. 이는 인접한 띠를 인쇄하는데 걸리는 시간에 따라 달라질 것이다. 따라서, 보다 느린 인쇄 시간의 경우,

보다 느리게 건조되는 조성물이 바람직하고, 더 큰 부피 및/또는 더 높은 비점의 용매가 요구될 것이다. 그러나, 너무 더 높은 비점의 용매 또는 잘못된 유형의 용매를 첨가하면 아래 논의되는 바와 같은 몇 가지 문제되는 효과를 가질 수 있다.

- [0041] 사용되는 용매의 양 및/또는 유형은 잉크젯 인쇄의 속도(연속적인 띠를 인쇄하는데 걸리는 시간)에 따라 달라질 것이다. 용매의 양 및/또는 유형은 또한 잉크 소적의 표면 대 부피 비에 따라 달라질 것이다. 더 큰 잉크 소적의 경우에는 증발이 더 느릴 것이고, 소정 인쇄 속도에서는 더 작은 소적을 사용하는 계획에 비해 더 낮은 비점의 용매가 요구될 것이다. 본 발명의 실시양태의 한 가지 핵심적인 특징은 첫번째 띠와 두번째 띠가 서로 인접하여 연속적으로 인쇄될 때 두번째 띠의 인쇄가 완결되기 전에 첫번째 띠가 유의하게(significantly) 건조되지 않도록 하는 인쇄 속도를 갖도록 인쇄 속도, 소적 크기/웰 크기, 및 용매의 비점을 선택한다는 것이다.
- [0042] 바람직하게는, 고비점 용매는 10 내지 50부피%, 20 내지 40부피%, 또는 약 30부피%의 양으로 조성물에 존재한다. 바람직하게는, 용매의 비점은 110 내지 400℃, 150 내지 250℃, 또는 170 내지 230℃이다.
- [0043] 고비점 용매를 포함하는 조성물은 잉크젯 인쇄 및 스펀-코팅하기 어려울 수 있는 것으로 밝혀졌다. 휘발성 알콜 에터 첨가제의 첨가는 고비점 용매를 포함하는 조성물에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0044] 작은 화소의 경우, 더 높은 고형분 함량이 통상적으로 이용된다. 보다 큰 화소의 경우, 더 낮은 고형분 함량이 이용된다. 보다 큰 화소의 경우에는, 조성물의 농도를 감소시켜 우수한 막 특성을 달성한다.
- [0045] 용매가 매우 점성인 경우에는, 조성물을 잉크젯 인쇄하기가 어려워질 수 있다. 조성물의 점도가 너무 높으면, 인쇄 헤드를 가열하지 않고서는 잉크젯 인쇄에 적합하지 못하다. 본 발명의 실시양태는 바람직하게는 조성물을 잉크젯 인쇄하기 위해 인쇄 헤드를 가열할 필요가 없도록 하는 점도이다.
- [0046] 뿐만 아니라, 용매와 बैं크 물질 사이의 접촉각이 너무 크면, बैं크가 충분히 습윤될 수 없다. 반대로, 용매와 बैं크 사이의 접촉각이 너무 작으면, बैं크가 조성물을 함유할 수 없어 웰이 범람할 수 있다.
- [0047] 그러므로, 임의적인 고비점 용매를 선택하면 조성물의 습윤 특징을 변화시킬 수 있다. 예를 들어, 조성물과 बैं크 사이의 접촉각이 너무 크면 건조시에 막이 얇은 가장자리를 가져 불균일한 발광을 나타내게 된다. 다르게는, 조성물과 बैं크 사이의 접촉각이 너무 작으면 웰이 범람하게 된다. 이러한 배치에서는, 건조시, 전도성/반전도성 유기 물질이 बैं크 구조체 위에 침착되어 단락의 문제를 야기하게 된다.
- [0048] 바람직하게는, 조성물은 बैं크를 습윤시키지만 웰 밖으로 범람하지 않도록 하는 बैं크와의 접촉각을 가져야 한다. 이러한 배치에서는, 건조시 커피 링(coffee ring) 효과가 일어나 가장자리를 두껍게 한다. 더욱 균일한 막 형태가 생성되어 최종 마무리된 소자에서 더욱 균일한 발광이 이루어진다.
- [0049] 전기 발광 물질과 전도성 물질 사이의 접촉각이 너무 크면, 전도성 물질이 전기 발광 물질에 의해 충분히 습윤되지 않는다.
- [0050] 범람 문제에 대한 한 가지 해결책은 용매가 웰에 적절하게 함유되도록 하기에 충분한 접촉각을 갖는 고비점 용매를 선택하는 것이다. 반대로, बैं크의 불충분한 습윤 문제에 대한 한 가지 해결책은 웰의 기부의 물질과 높은 접촉각을 갖지 않고 너무 높은 बैं크와의 접촉각을 갖지 않는 고비점 용매를 선택하는 것이다.
- [0051] 웰이 범람 없이 충분히 습윤되도록 접촉각을 변경시키기에 적합한 첨가제를 첨가함으로써 불충분한 습윤 또는 범람의 문제를 제어할 수 있다. 이러한 첨가제를 제공하면 또한 더 편평한 막 형태가 생성될 수 있다. 본 발명의 알콜 에터 첨가제는 이러한 기능을 제공할 수 있다. 본 발명의 알콜 에터 첨가제가 비교적 낮은 비점을 갖기 때문에, 이들은 막으로부터 증발해버리고 막의 기능적 특성에 영향을 주지 않는다. 이로써, 생성되는 막의 기능적 특성에 유해한 영향을 주지 않으면서 조성물의 접촉각을 조정하기 위하여 다양한 양의 알콜 에터 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [0052] 상기에 비추어, 바람직하게는 बैं크 구조체의 물질과 상기 전도성 중합체 층을 침착시키는데 사용되는 조성물을, 상기 조성물과 상기 बैं크 사이의 정적(static) 접촉각이 30 내지 110°, 65 내지 80°, 바람직하게는 약 70° 이도록 선택한다.
- [0053] 바람직하게는, 제 1 전극과 전도성 중합체 층을 침착시키는데 사용되는 조성물 사이의 정적 접촉각이 13.5° 미만, 더욱 바람직하게는 10° 미만인 제 1 전극의 물질 및 상기 조성물을 선택한다.
- [0054] 점도는 또한 고형분 함량에 따라 달라질 것이다(점도는 고형분 함량에 따라 증가한다). 점도는 조성물이 분사될 수 있을 정도이어야 한다. 조성물의 고형분 함량은 0.5 내지 6%, 1 내지 4%, 1 내지 2%이고, 일부 경우 바

람직하게는 1.5%이다. 고형분 함량은 또한 건조 후 막의 형태에도 영향을 준다. 고형분 함량이 너무 높으면 막이 돔 형상을 형성하는 반면, 고형분 함량이 너무 낮으면 과도한 커피 링 효과가 일어난다.

[0055] 고비점 용매를 사용하는데 있어서의 다른 문제는 조성물의 전도율이 고비점 용매에 의해 변경될 수 있다는 것이다. 이 문제에 대한 한 가지 해결책은 조성물의 전도율을 상당히 변경시키지 않는 용매를 선택하는 것이다. 다르게는, 또는 그에 덧붙여, 전도율 조절제를 조성물에 포함시켜 고비점 용매에 의해 야기되는 전도율에서의 임의의 변화를 보상할 수 있다. 예를 들면, 고비점 용매를 포함시키면 조성물의 전도율을 증가시킴으로써, 전극 사이의 단락으로 인한 문제가 야기된다. 따라서, 하나의 계획에서는, 조성물의 전도율을 감소시키기 위하여 조성물에 전도율 조절제를 포함시킨다. 전도율 조절제의 일례는 과량의 PSS이다. 그러나, 조성물로부터 제조되는 막의 전도율을 변화시키는 다른 물질을 사용할 수도 있다.

[0056] 상기에 따라, 유기 광전기 소자에서의 특별한 문제는 전도성 유기 정공 주입 층이 위에 놓이는 유기 반전도성 층을 넘어 연장되어 그 위에 침착된 캐소드와 아래에 놓인 애노드 사이에 단락 경로를 제공할 수 있다는 것이다. बैं크 물질과 전도성 유기 조성물의 접촉각이 너무 낮으면 이 문제가 악화된다. 유기 정공 주입 층의 전도율이 높으면 이 문제가 더 악화된다. 전도성 층과 전기 발광 조성물의 접촉각이 너무 크면 이 문제가 또한 악화된다.

[0057] 이 문제에 대한 한 가지 해결책은 예를 들어 단락 경로의 길이를 증가시키는 계단식(steppped) बैं크 구조체를 제공하여 경로의 저항을 증가시킴으로써 단락을 감소시키는 것이다. 그러나, 더 복잡한 बैं크 구조체의 제공은 비용이 비싸고 소자 제조 방법의 복잡성을 증가시킨다.

[0058] 따라서, 아래에 놓인 층이 그 위에 침착된 층을 넘어 연장되지 않고 전극 사이에 단락 경로를 제공하지 않도록 웰에 침착되는 조성물을 조정함(tailoring)으로써 복잡한 बैं크 구조체를 필요로 하지 않으면서 이 문제를 해결하는 것이 유리하다. 예를 들어 전도성 중합체 조성물과 बैं크 물질 사이의 접촉각이 너무 작지 않도록 전도성 유기 조성물을 조정하고/하거나 전도성 유기 조성물의 전도율이 너무 높지 않도록 상기 조성물을 조정하고/하거나 전기 발광 조성물과 전도성 조성물 사이의 접촉각이 너무 높지 않도록 전기 발광 조성물 및/또는 전도성 조성물을 조정함으로써 이를 달성할 수 있다.

[0059] 락 접합부에서의 비대칭 건조도 또한 락 접합부에서 단락 경로가 생성되도록 할 수 있다. 따라서, 비대칭 건조를 경감시키는 고비점 용매의 사용은 또한 불량한 막 형태에 의해 야기되는 단락 문제를 감소시킨다. 본 출원인은 일부 경우에서 정반대의 효과가 발생하는(즉, 고비점 용매의 첨가가 락 접합부에서 단락을 증가시키는) 것을 발견하였다. 이는 전도성 중합체 막의 전도율 증가에 기인한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이러한 경우에는 전도율 조절제를 사용하여 전도율을 감소시킬 수 있다.

[0060] 고비점 용매는 에틸렌 글라이콜, 글라이세롤, 다이에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 부테인 1,4-다이올, 프로페인 1,3-다이올, 다이메틸-2-이미다졸리딘온, N-메틸-2-피롤리돈 및 다이메틸설폭사이드중 하나 이상을 단독으로 또는 블렌드로 포함할 수 있다.

[0061] 고비점 용매는 바람직하게는 폴리에틸렌(예를 들어, 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 글라이세롤)이다. 이들 용매는 화소 내에서 또한 락 접합부를 가로질러 막 균일성을 개선하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 이들은 잉크 성능의 다른 양태를 희생시키지 않는다.

[0062] 사용되는 용매가 더욱 "유기"(덜 극성)일 때, 즉 상기 용매가 하이드록실기를 적게 가질 때, 조성물이 बैं크에서 더 큰 습윤능을 갖는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 다이올은 트라이올보다 더 높은 습윤능을 가질 것이다.

[0063] 본 발명에 따른 조성물에 반전도성 유기 물질을 포함하는 조성물로서 발광 층을 침착시킬 수 있다. 바람직하게는, 유기 물질은 중합체를 포함하고, 가장 바람직하게는 중합체는 완전히 또는 부분적으로 공액된다.

[0064] 본 발명에 따른 조성물에 전도성 유기 물질을 포함하는 조성물로서 전하 주입 층을 침착시킬 수 있다. 바람직하게는, 유기 물질은 중합체를 포함하고, 가장 바람직하게는 유기 물질은 적합한 다중 음이온, 예컨대 PSS와 함께 PEDOT를 포함한다.

[0065] 본 발명의 실시양태는 화소 내에서 또한 락 접합부를 가로질러 막 균일성을 개선하기 위한 신규 PEDOT 잉크 배합물에 관한 것이다. 잉크 성능의 다른 양태를 희생시키지 않는 더 느리게 건조하는 잉크를 배합하였다. 이는 매우 느린 인터레이싱(interlacing)에 대한 대안을 제공한다.

[0066] 본 출원인은 PEDOT에서의 막 불균일성 문제가 소자 성능에 매우 중요함을 발견하였다. 소자 성능은 PEDOT 막의 두께에 의해 직접적으로 크게 영향을 받지 않을 수 있다. 그러나, PEDOT 막의 균일성은 위에 놓이는 전기 발광

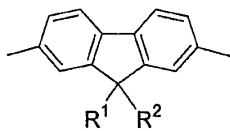
층의 균일성에 영향을 준다. EL 층은 두께 변화에 매우 민감하다. 따라서, 본 출원인은 균일한 EL 프로파일을 달성하기 위하여 PEDOT 프로파일의 균일한 막을 성취하는 것이 중요함을 발견하였다.

- [0067] PEDOT:대이온 조성물에 존재하는 대이온의 양은 적어도 PEDOT 상의 전하와 균형을 맞추기에 충분하고, PEDOT:대이온 비는 1:10 내지 1:30, 더욱 바람직하게는 1:15 내지 1:20이다. 바람직하게는, 대이온은 폴리설포산[예를 들어, PSS 또는 나피온(Nafion)] 또는 폴리아크릴산 같은 중합체 산이다. 가장 바람직하게는, 대이온은 PSS이다.
- [0068] 임의의 용액 가공 방법, 예컨대 잉크젯 인쇄, 스핀-코팅, 침지-코팅, 롤-인쇄 또는 스크린 인쇄에 의해 본 발명의 조성물을 침착시킬 수 있다. 잉크젯 인쇄용 조성물의 점도는 바람직하게는 20℃에서 2 내지 30mPa, 2 내지 20mPa, 4 내지 12mPa, 더욱 바람직하게는 6 내지 8mPa, 가장 바람직하게는 약 8mPa이다. 다른 용액 가공 방법에는 더 높은 점도가 적합할 수도 있다.
- [0069] 본 발명의 조성물이 잉크젯 인쇄되는 경우, 잉크젯 인쇄 헤드로부터의 조성물의 누출을 피하기 위하여 조성물은 35mN 이상의 표면 장력을 갖는 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명의 조성물은 조성물의 특성을 최적화하기 위하여 하나보다 많은 알콜 에터 첨가제를 포함할 수 있다. 뿐만 아니라, 조성물의 특성을 조정하기 위하여 본 발명의 알콜 에터 첨가제를 다른 비-알콜 에터 첨가제와 함께 사용할 수 있다. 다른 첨가제의 예는 다중산, 예를 들어 PSS 또는 나피온(등록상표) 같은 폴리설포산, 또는 폴리아크릴산; 및 알콜, 특히 에틸렌 글라이콜 같은 폴리올을 포함한다.
- [0071] PEDOT의 경우, 락 접합부 효과가 PEDOT/대이온의 비에 민감한 것으로 밝혀졌다. 더 많은 대이온을 갖는 조성물은 문제를 감소시킨다. 바람직하게는, PEDOT:대이온의 비는 1:20 내지 1:75, 1:20 내지 1:50, 1:25 내지 1:45 또는 1:30 내지 1:40이다.
- [0072] 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 1:20의 PEDOT:PSS 조성물은 불량한 락 접합부를 제공하고, 1:30의 조성물은 우수한 락 접합부를 제공하며, 1:40의 조성물은 락 접합부 효과를 완전히 없앤다. PSS의 증가는 조성물의 전도율을 감소시킨다. 따라서, 과량의 PSS(1:20 초과)는 절연 물질/전도를 조절제로서 작용한다. PSS는 또한 표면 에너지를 증가시켜 습윤을 돕는다.
- [0073] 본 발명의 다른 양태에 따라, 본 발명에 따른 조성물을 잉크젯 인쇄함으로써 광전기 소자를 제조하는 방법, 예를 들어 PEDOT(또는 가능하게는 다른 정공 주입 물질) 및 고비점 용매(물보다 더 높음)를 포함하는 배합물을 잉크젯 인쇄함으로써 소자를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0074] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 본 발명에 따른 조성물을 스핀-코팅함으로써 광전기 소자를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0075] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 본원에 기재된 조성물을 사용하여 제조되는 광전기 소자가 제공된다.
- [0076] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 제 1 전극 층, 및 복수 개의 웰을 한정하는 बैं크 구조체를 포함하는 기판을 제공하고; 제 1 전극 위에 전도성 중합체 층을 침착시키고; 전도성 중합체 층 위에 유기 발광 층을 침착시키며; 유기 발광 층 위에 제 2 전극을 침착시킴을 포함하되, 본원에 기재된 바와 같은 조성물을 복수 개의 웰 내로 잉크젯 인쇄함으로써 상기 전도성 중합체 층과 유기 발광 층중 적어도 하나를 침착시키는, 유기 발광 디스플레이를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0077] [도면의 간단한 설명]
- [0078] 이제 본 발명의 실시양태를 첨부 도면을 참조하여 예로서 기재한다.
- [0079] 도 1은 OLED 소자의 일례를 통한 수직 단면도이다.
- [0080] 도 2는 3색 화소를 갖는 OLED 디스플레이의 일부를 윗쪽에서 본 도면이다.
- [0081] 도 3a 및 도 3b는 각각 수동 매트릭스 OLED 디스플레이를 윗쪽에서 본 도면 및 상기 디스플레이의 단면도이다.
- [0082] 바람직한 실시양태의 상세한 설명
- [0083] 일반적인 소자 구조는 도 1에 도시되어 있고 상기 기재된 바 있다.

[0084] 소자는 바람직하게는 캡슐화제(도시되지 않음)로 캡슐화되어 수분 및 산소의 침입을 방지한다. 적합한 캡슐화제는 유리 시트, 예컨대 WO 01/81649 호에 개시되어 있는 중합체와 유전체의 교대 적층체(stack) 같은 적합한 차단 특성을 갖는 막, 또는 예컨대 WO 01/19142 호에 개시되어 있는 기밀 용기를 포함한다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 침투할 수 있는 임의의 대기중 수분 및/또는 산소를 흡수하기 위한 게터(getter) 물질을 기판과 캡슐화제 사이에 배치할 수 있다.

[0085] 전하 수송 및 발광에 적합한 중합체는 아릴렌 반복 단위, 구체적으로는 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시되어 있는 1,4-페닐렌 반복 단위; EP 0842208 호에 개시되어 있는 플루오렌 반복 단위; 예를 들어 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시되어 있는 인데노플루오렌 반복 단위; 및 예를 들어 EP 0707020 호에 개시되어 있는 스피로플루오렌 반복 단위로부터 선택되는 제 1 반복 단위를 포함할 수 있다. 이들 반복 단위는 각각 임의적으로 치환된다. 치환기의 예는 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시 같은 가용화 기; 플루오르, 나이트로 또는 사이아노 같은 전자 회수 기; 및 중합체의 유리 전이 온도(Tg)를 증가시키기 위한 치환기를 포함한다.

[0086] 특히 바람직한 중합체는 임의적으로 치환되는 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 하기 화학식의 제 1 반복 단위를 포함한다:



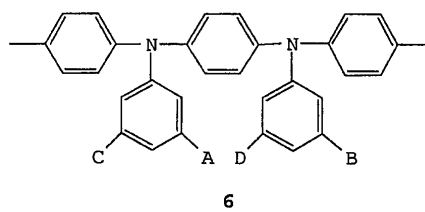
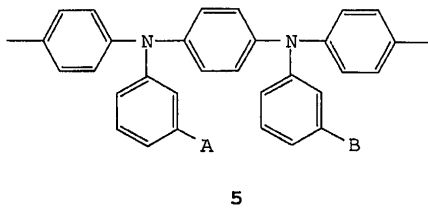
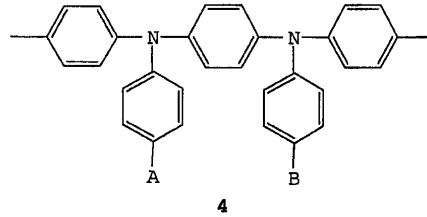
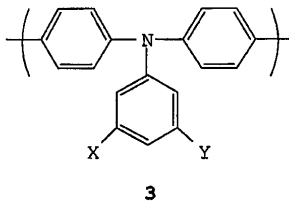
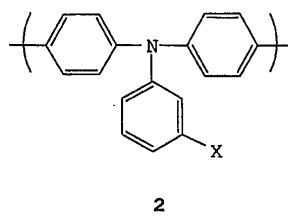
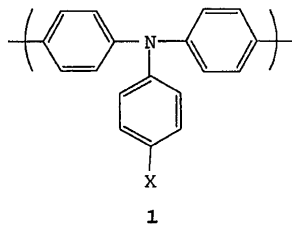
[0087] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 수소 또는 임의적으로 치환되는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0089] 더욱 바람직하게는, R^1 과 R^2 중 적어도 하나는 임의적으로 치환되는 C_4-C_{20} 알킬 또는 아릴기를 포함한다.

[0090] 제 1 반복 단위를 포함하는 중합체는 소자의 층층 이것이 사용되는 층 및 공동-반복 단위의 특성에 따라 정공 수송, 전자 수송 및 발광중 하나 이상의 기능을 제공할 수 있다.

[0091] 구체적으로는, 9,9-다이알킬플루오렌-2,7-다이일의 단독중합체 같은 제 1 반복 단위의 단독중합체를 사용하여 전자 수송을 제공할 수 있거나; 제 1 반복 단위와 트리아릴아민 반복 단위를 포함하는 공중합체를 사용하여 정공 수송 및/또는 발광을 제공할 수 있거나; 또는 제 1 반복 단위와 헤테로아릴렌 반복 단위를 포함하는 공중합체를 사용하여 전하 수송 또는 발광을 제공할 수 있다.

[0092] 특히 바람직한 트리아릴아민 반복 단위는 하기 화학식 1 내지 6의 임의적으로 치환되는 반복 단위로부터 선택된다:



[0093]

[0094]

상기 식에서, X, Y, A, B, C 및 D는 H 또는 치환기로부터 독립적으로 선택된다.

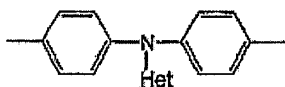
[0095]

더욱 바람직하게는, X, Y, A, B, C 및 D중 하나 이상은 임의적으로 치환되는 분지형 또는 선형 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 사이아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 및 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는, X, Y, A 및 B는 C₁₋₁₀ 알킬이다. 중합체 주쇄의 방향족 고리는 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자, 특히 산소 같은 가교 헤테로원자에 의해 연결될 수 있다.

[0096]

또한, 트리아릴아민 반복 단위로서 특히 바람직한 것은 하기 화학식 6a의 임의적으로 치환되는 반복 단위이다:

화학식 6a



[0097]

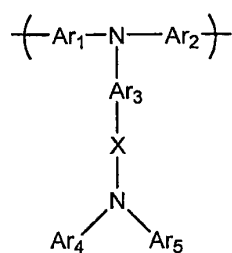
[0098]

상기 식에서, Het는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0099]

다른 바람직한 정공 수송 물질은 하기 화학식 6aa의 반복 단위를 포함한다:

화학식 6aa



[0100]

[0101]

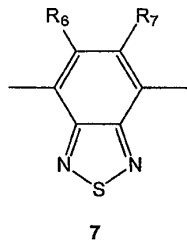
상기 식에서,

[0102]

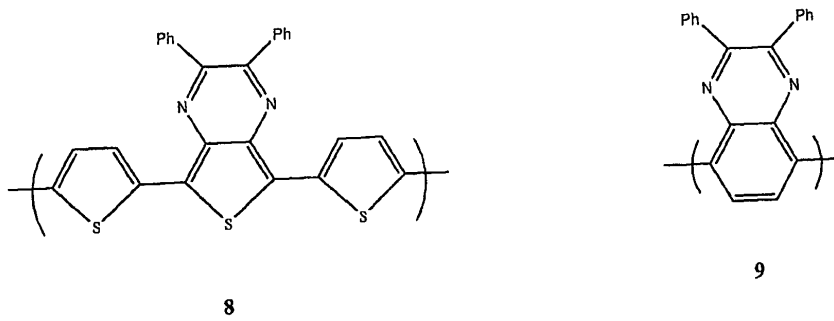
Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타내고,

[0103] X는 임의적인 이격기를 나타낸다.

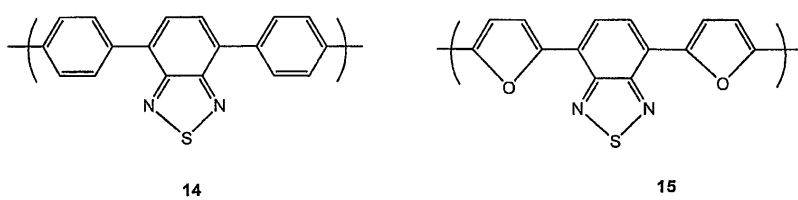
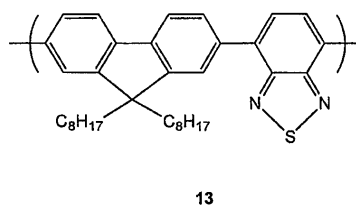
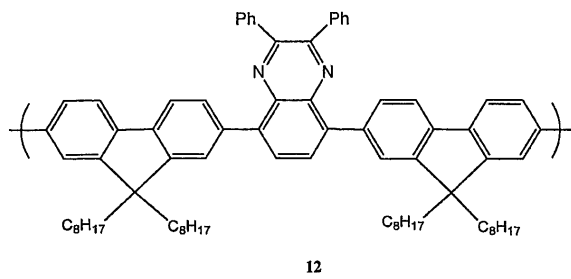
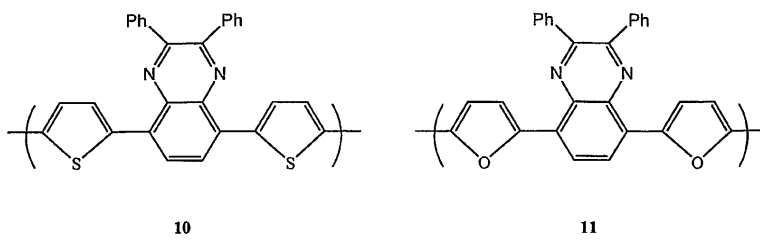
[0104] 바람직한 헤테로아릴렌 반복 단위는 하기 화학식 7 내지 21로부터 선택된다:



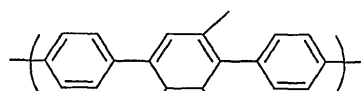
[0105]



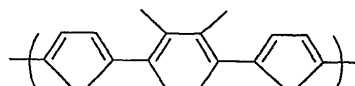
[0106]



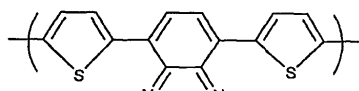
[0107]



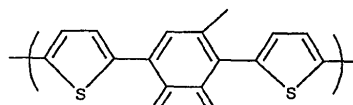
16



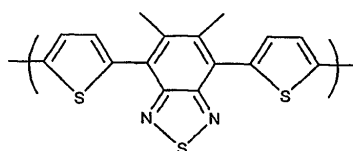
17



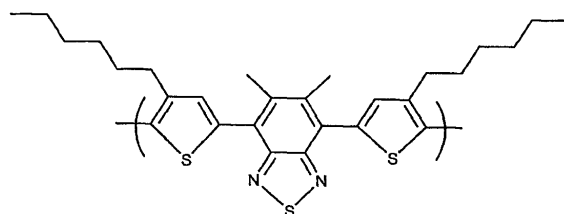
18



19



20



21

[0108]

[0109]

상기 식에서, R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 치환기, 바람직하게는 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 사이아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬이다.

[0110]

제조 용이성을 위해, R₆ 및 R₇은 바람직하게는 동일하다. 더욱 바람직하게는, 이들은 동일하고 각각 페닐기이다.

[0111]

전기 발광 공중합체는 예를 들어 WO 00/55927 호 및 US 6353083 호에 개시되어 있는 바와 같이 전기 발광 영역 및 정공 수송 영역과 전자 수송 영역중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 정공 수송 영역과 전자 수송 영역중 하나만이 제공되는 경우, 전자 발광 영역은 또한 정공 수송 기능과 전자 수송 기능중 다른 하나를 제공할 수 있다.

[0112]

이러한 중합체 내에서의 상이한 영역은 US 6353083 호에 따르면 중합체 주쇄를 따라, 또는 WO 01/62869 호에 따르면 중합체 주쇄로부터의 펜던트기로서 제공될 수 있다.

[0113]

이들 중합체의 바람직한 제조 방법은 예를 들어 WO 00/53656 호에 기재되어 있는 스즈키(Suzuki) 중합, 및 예컨대 야마모토(T. Yamamoto)의 문헌["Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기재되어 있는 야마모토 중합이다. 이들 중합 기법은 둘 다 금속 착체 촉매의 금속 원자가 단량체의 아릴기와 이탈기 사이에 삽입되는 "금속 삽입"을 통해 작용한다. 야마모토 중합의 경우에는 니켈 착체 촉매를 사용하고, 스즈키 중합의 경우에는 팔라듐 착체 촉매를 사용한다.

[0114]

예를 들면, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에 있어서는, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체를 사용한다. 유사하게, 스즈키 중합 방법에 따라, 하나 이상의 반응성 기는 보론산 또는 보론산 에스터 같은 붕소 유도체 기이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드, 가장 바람직하게는

브롬이다.

- [0115] 따라서, 본원 전체에서 예시되는 아릴기를 포함하는 반복 단위 및 말단기는 적합한 이탈기를 갖는 단량체로부터 유도될 수 있는 것으로 생각된다.
- [0116] 스즈키 중합을 이용하여 입체 규칙적인 공중합체, 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다. 구체적으로는, 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 붕소 유도체 기인 경우 단독중합체 또는 랜덤 공중합체가 제조될 수 있다. 다르게는, 제 1 단량체의 반응성 기가 둘 다 붕소이고 제 2 단량체의 반응성 기가 둘 다 할로젠인 경우에는 블록 공중합체 또는 입체 규칙적인 공중합체, 특히 AB 공중합체가 제조될 수 있다.
- [0117] 할라이드에 대한 대안으로서, 금속 삽입을 담당할 수 있는 다른 이탈기는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.
- [0118] 단일 중합체 또는 복수 개의 중합체를 용액으로부터 침착시켜 층(5)을 생성시킬 수 있다. 폴리아릴렌, 특히 폴리플루오렌에 적합한 용매는 톨루엔 및 자일렌 같은 모노- 또는 폴리-알킬벤젠을 포함한다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은 스핀-코팅 및 잉크젯 인쇄이다.
- [0119] 스핀-코팅은 전기 발광 물질의 패터화가 불필요한 소자(예를 들어, 조명 용도 또는 간단한 단색 구획 디스플레이)에 특히 적합하다.
- [0120] 잉크젯 인쇄는 정보 함량이 높은 디스플레이, 특히 천연색(full color) 디스플레이에 특히 적합하다. OLED의 잉크젯 인쇄는 예컨대 EP 0880303 호에 기재되어 있다.
- [0121] 일부 경우, 상이한 방법에 의해 소자의 개별 층을 형성시킬 수 있는데, 예를 들면 정공 주입 및/또는 수송 층은 스핀-코팅에 의해 형성시킬 수 있고 발광 층은 잉크젯 인쇄에 의해 침착시킬 수 있다.
- [0122] 용액 가공에 의해 소자의 다중 층을 생성시키는 경우, 당해 분야의 숙련자는 예를 들어 후속 층을 침착시키기 전에 하나의 층을 가교결합시키거나, 또는 이들 층중 제 1 층을 형성하는 물질이 제 2 층을 침착시키는데 사용되는 용매에 불용성이도록 인접 층의 물질을 선택함으로써, 인접한 층의 혼합을 방지하는 기법을 알 것이다.
- [0123] 이카이(Ikai) 등의 문헌[Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156]에 개시되어 있는 CBP로 공지된 4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐 및 TCTA로 알려져 있는 4,4',4"-트리스(카바졸-9-일)트라이페닐아민; 및 MTDATA로 공지된 트리스-4-(N-3-메틸페닐-N-페닐)페닐아민 같은 트리아릴아민 등의 "소분자" 호스트를 비롯하여 다수의 호스트가 종래 기술에 기재되어 있다. 중합체, 구체적으로는 예컨대 문헌[Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280]에 개시되어 있는 폴리(비닐 카바졸); 문헌[Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206; 및 Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006]에 개시되어 있는 폴리플루오렌; 문헌[Adv. Mater. 1999, 11(4), 285]에 개시되어 있는 폴리[4-(N-4-비닐벤질옥시에틸, N-메틸아미노)-N-(2,5-다이-3급-부틸페닐나프탈리미드)]; 및 문헌[J. Mater. Chem., 2003, 13, 50-55]에 개시되어 있는 폴리(파라-페닐렌) 같은 단독중합체도 호스트로서 공지되어 있다. 공중합체도 또한 호스트로 공지되어 있다.
- [0124] 발광 화합물은 금속 착체일 수 있다. 금속 착체는 하기 화학식 22의 임의적으로 치환되는 착체를 포함할 수 있다:

화학식 22

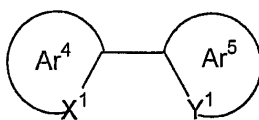
- [0125] $ML_qL_r^2L_s^3$
- [0126] 상기 식에서,
- [0127] M은 금속이고;
- [0128] L^1 , L^2 및 L^3 은 배위 기이며;
- [0129] q는 정수이고;
- [0130] r 및 s는 각각 독립적으로 0 또는 정수이고;
- [0131] (a.q)+(b.r)+(c.s)의 합은 M 상에서 이용가능한 배위 부위의 수인데, 이 때 a는 L^1 상의 배위 부위의 수이고, b는 L^2 상에서의 배위 부위의 수이며, c는 L^3 상의 배위 부위의 수이다.

[0132] 중질 원소 M은 강한 스핀-궤도 커플링을 유도하여 신속한 계간 전이 및 삼중항 상태로부터의 발광(인광)을 가능케 한다. 적합한 중금속 M은 세륨, 사마륨, 유로퓸, 터븀, 디스프로슘, 툴륨, 에르븀 및 네오디뮴 같은 란타늄 금속; 및 d-블록 금속, 특히 2열 및 3열의 금속, 즉 원소 39 내지 48 및 72 내지 80, 구체적으로는 루테튬, 로듐, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금을 포함한다.

[0133] f-블록 금속에 적합한 배위 기는 카복실산, 1,3-다이케톤에이트, 하이드록시 카복실산, 아실 페놀을 비롯한 시프(Schiff) 염기 및 이미노아실기 같은 산소 또는 질소 공여자 시스템을 포함한다. 알려져 있는 바와 같이, 발광성 란타늄 금속 착체는 금속 이온의 제 1 여기 상태보다 더 높은 삼중항 여기 에너지 수준을 갖는 감광(sensitizing) 기(들)를 필요로 한다. 발광은 금속의 f-f 전이로부터 이루어지고, 따라서 발광 색상은 금속의 선택에 의해 결정된다. 뚜렷한 발광은 일반적으로 좁아서, 디스플레이 용도에 유용한 순수한 색상의 발광을 야기한다.

[0134] d-블록 금속은 폴피린 또는 하기 화학식 VI의 2좌 리간드 같은 탄소 또는 질소 공여자와 유기 금속 착체를 형성한다:

화학식 VI



[0135]

[0136] 상기 식에서,

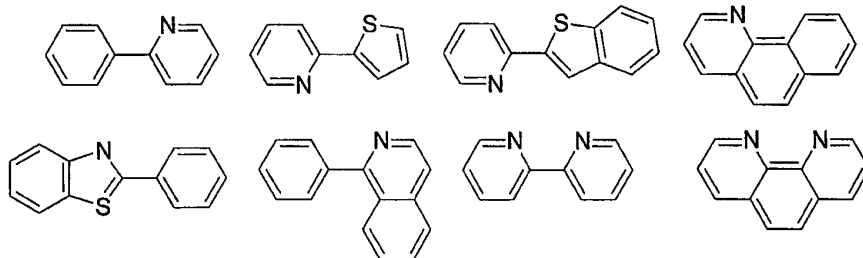
[0137] Ar^4 및 Ar^5 는 동일하거나 상이할 수 있고, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고;

[0138] X^1 및 Y^1 은 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소 또는 질소로부터 독립적으로 선택되며;

[0139] Ar^4 및 Ar^5 는 함께 융합될 수 있다.

[0140] X^1 이 탄소이고 Y^1 이 질소인 리간드가 특히 바람직하다.

[0141] 2좌 리간드의 예가 아래에 예시된다:



[0142]

[0143] Ar^4 및 Ar^5 는 각각 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. 특히 바람직한 치환기는 WO 02/45466 호, WO 02/44189 호, US 2002-117662 호 및 US 2002-182441 호에 개시되어 있는 바와 같이 착체의 발광을 청색-이동시키는데 사용될 수 있는 플루오르 또는 트라이플루오로메틸; JP 2002-324679 호에 개시되어 있는 알킬 또는 알콕시기; WO 02/81448 호에 개시되어 있는 바와 같이 발광 물질로서 사용될 때 착체의 정공 수송을 보조하는데 사용될 수 있는 카바졸; WO 02/68435 호 및 EP 1245659 호에 개시되어 있는 바와 같이 추가적인 기의 부착을 위해 리간드를 작용화시키는 역할을 할 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드; 및 WO 02/66552 호에 개시되어 있는 바와 같이 금속 착체의 용액 가공성을 수득하거나 향상시키는데 사용될 수 있는 덴드론을 포함한다. d-블록 원소와 함께 사용하기에 적합한 다른 리간드는 다이케톤에이트, 특히 아세틸아세톤에이트(acac); 트리아릴포스핀 및 피리딘을 포함하며, 이들은 각각 치환될 수 있다.

[0144] 주족 금속 착체는 리간드에 기초한 발광 또는 전하 이동 발광을 나타낸다. 이들 착체에 있어서, 발광 색상은 리간드 및 금속의 선택에 의해 결정된다.

[0145] 호스트 물질과 금속 착체를 물리적 블렌드의 형태로 합칠 수 있다. 다르게는, 금속 착체를 호스트 물질에 화학적으로 결합시킬 수 있다. 중합체 호스트의 경우에는, 금속 착체를 중합체 주쇄에 부착되는 치환기로서 화학적으로 결합시키거나, 중합체 주쇄에 반복 단위로서 혼입시키거나, 또는 예컨대 EP 1245659 호, WO 02/31896 호, WO 03/18653 호 및 WO 03/22908 호에 개시되어 있는 바와 같이 중합체의 말단기로서 제공할 수 있다.

[0146] 광범위한 형광성 저분자량 금속 착체가 알려져 있으며, 유기 발광 소자에서 입증되었다[예를 들어, Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48, US-A 5,150,006 호, US-A 6,083,634 호 및 US-A 5,432,014 호 참조]. 2가 또는 3가 금속에 적합한 리간드는 예를 들어 산소-질소 또는 산소-산소 공여 원자, 통상적으로는 산소 원자 치환기를 갖는 고리 질소 원자, 또는 산소 원자 치환기를 갖는 질소 원자 또는 산소 원자 치환기를 갖는 옥시노이드, 예컨대 8-하이드록시퀴놀레이트 및 하이드록시퀴놀살린올-10-하이드록시벤조(h) 퀴놀리네이트(II), 벤즈아졸(III), 시프 염기, 아조인돌, 크로몬 유도체, 3-하이드록시플라본, 및 살리실레이트 아미노 카복실레이트 및 에스터 카복실레이트 같은 카복실산을 포함한다. 임의적인 치환기는 발광 색상을 변경할 수 있는 (헤테로) 방향족 고리 상의 할로젠, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 사이아노, 아미노, 아미도, 설폰일, 카본일, 아릴 또는 헤테로아릴을 포함한다.

실시예

[0147] 조성물 제조 절차

[0148] 간단히 알콜 에터 첨가제를 전도성 또는 반전도성 유기 물질과 블렌딩함으로써 본 발명에 따른 조성물을 제조할 수 있다.

[0149] 도핑된 PEDOT의 경우에는, 도핑된 PEDOT의 시판중인 수성 분산액, 예를 들어 독일 레버쿠젠 소재의 에이치 씨 스타크(H C Starck)에서 베이트론(Baytron) P(등록상표)로 판매중인 PEDOT:PSS와 알콜 에터 첨가제를 블렌딩할 수 있다. 분산액의 분사성, 건조 특징 및 비저항 같은 분산액의 특성을 최적화시키고/시키거나 최종 소자의 성능을 개선하기 위하여, 추가적인 용매 및/또는 첨가제를 또한 첨가할 수 있다. 예시적인 추가의 첨가제는 중합체 산, 예컨대 과량의 PSS를 포함하고, 예시적인 추가의 용매는 알콜, 구체적으로는 에틸렌 글라이콜 같은 폴리올을 포함한다.

[0150] 본 발명에 따른 예시적인 조성물은 과량의 PSS, 에틸렌 글라이콜 및 알콜 에터 첨가제가 첨가된 시판중인 베이트론 P VP AI4083을 포함한다.

[0151] 소자 제조 절차

[0152] 절차는 아래 개략적으로 기재된 단계를 따른다:

[0153] 1) 본 발명에 따른 PEDOT/PSS 조성물을 스핀 코팅에 의해, 유리 기판[미국 콜로라도주 소재의 어플라이드 막스(Applied Films)에서 구입가능함] 상에 지지된 산화주석인듐 상으로 침착시킴.

[0154] 2) 2% w/v의 농도를 갖는 자일렌 용액으로부터 스핀 코팅시킴으로써 정공 수송 중합체의 층을 침착시킴.

[0155] 3) 불활성(질소) 대기 중에서 정공 수송 물질의 층을 가열함.

[0156] 4) 임의적으로는 자일렌 중에서 기판을 스핀-세정하여, 임의의 잔류하는 가용성 정공 수송 물질을 제거함.

[0157] 5) 호스트 물질 및 유기 인광성 물질을 포함하는 유기 발광성 물질을 자일렌 용액으로부터 스핀-코팅에 의해 침착시킴.

[0158] 6) 유기 발광성 물질 위에 금속 화합물/전도성 물질 2층 캐소드를 침착시키고, 새스 게터즈 에스피에이(Saes Getters SpA)에서 시판중인 기밀 금속 봉입제를 사용하여 소자를 캡슐화시킴.

[0159] 천연색 디스플레이 제조 절차

[0160] 표준 석판술 기법을 이용하여 적색, 녹색 및 청색 부화소용 웰을 형성하고; 각각의 부화소 웰 중으로 PEDOT/PSS를 잉크젯 인쇄한 다음; 정공 수송 물질을 잉크젯 인쇄하고; 각각 적색, 녹색 및 청색 부화소용 웰 중으로 적색, 녹색 및 청색 전기 발광 물질을 잉크젯 인쇄함으로써 EP 0880303 호에 기재되어 있는 방법에 따라 천연색 디스플레이를 제조할 수 있다.

[0161] 샘플 실험 결과

[0162] 1. 전도율

[0163] 베이트론 P CH8000은 에이치 씨 스택에서 시판중인 PEDOT:PSS 조성물이다. 이는 1:20의 PEDOT:PSS 비 및 20 내지 30nm의 입자 크기를 갖는다. 베이트론 P CH8000을 포함하는 조성물을 다양한 양의 알콜 에터 첨가제를 함유하도록 조합하고 침착시켜 막을 형성하였다.

[0164] PEDOT-PSS의 막을 교차-연결된(inter-digitated) 시험 구조체 상에 10마이크론[덱탁(DekTak) 장치를 사용하여 측정함]의 두께로 스핀시키고, PEDOT 막의 바닥을 가로지르는 측방향 비저항을 기록하기 위하여 변형 4-점 프로브를 사용함으로써 전도율 측정치를 수집하였다. 벌크 PEDOT 막의 비저항은 동일한 것으로 가정한다.

[0165] 결과가 표 1에 기재된다. 다양한 양의 1-메톡시-2-프로판올의 첨가는 고비점 다이에틸렌 글라이콜 같은 다른 첨가제가 조성물에 포함되는 경우에도 생성되는 막의 비저항을 크게 변화시키지 않음을 볼 수 있다.

[0166] 2. 소자 수명

[0167] 앞서 기재된 방법에 따라 유기 전기 발광 소자를 제조하였다. PEDOT:PSS 조성물 중에 알콜 에터 첨가제를 사용하거나 사용하지 않고 소자를 제조하였다.

[0168] 표 2는 PEDOT:PSS 조성물에 알콜 에터 첨가제를 사용하지 않은 유사한 소자와 비교한, 20% 부톡시프로판올을 포함하는 PEDOT:PSS 조성물을 사용하여 제조된 소자의 수명 측정 결과를 나타낸다.

[0169] 표 3은 PEDOT:PSS 조성물에 알콜 에터 첨가제를 사용하지 않은 유사한 소자와 비교한, 20% 메톡시프로판올을 포함하는 PEDOT:PSS 조성물을 사용하여 제조된 소자의 수명 측정 결과를 나타낸다.

[0170] 표 2 및 표 3에서, 온도는 °C 단위이고, 초기 휘도는 cd/m^2 단위이며, 수명은 시간 단위이다.

[0171] 휘발성 알콜 에터 첨가제를 포함하는 조성물에 PEDOT:PSS를 침착시킴으로써 소자의 수명이 증가되거나 또는 적어도 감소되지 않음을 볼 수 있다.

[0172] 3. 가공성

[0173] 본 발명에 따른 배합물은 낮은 농도(0.1 내지 2부피%)에서도 개선된 잉크젯 특징 및 표면 습윤 특징을 제공한다.

표 1

PEDOT/PSS	1-메톡시-2-프로판올, 부피%	다른 첨가제	비저항, $\Omega\text{-cm}$	
베이트론 CH8000	P 0	0	100000	
베이트론 CH8000	P 10	0	103000	메톡시프로판올의 첨가는 CH8000의 막 비저항을 변화시키지 않았음
베이트론 CH8000	P 0	다이에틸렌 글라이콜 PSS	60	
베이트론 CH8000	P 5	다이에틸렌 글라이콜 PSS	80	
베이트론 CH8000	P 10	다이에틸렌 글라이콜 PSS	46	메톡시프로판올의 첨가는 다른 첨가제의 존재하에서 막 비저항을 변화시키지 않았음

표 2

	온도	초기 휘도	최대 수명	평균 수명	시험 시간
PEDOT:PSS	23.000	3996.500	117.790	102.726	167.823
PEDOT:PSS+20% 부톡시프로판올	23.000	4003.067	157.862	147.775	217.020

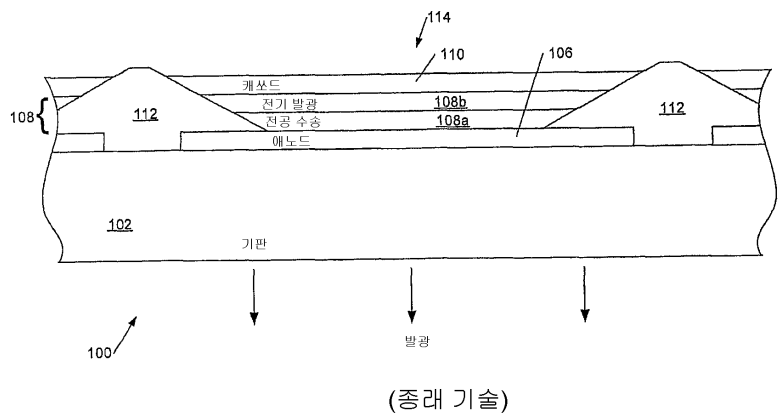
표 3

[0176]

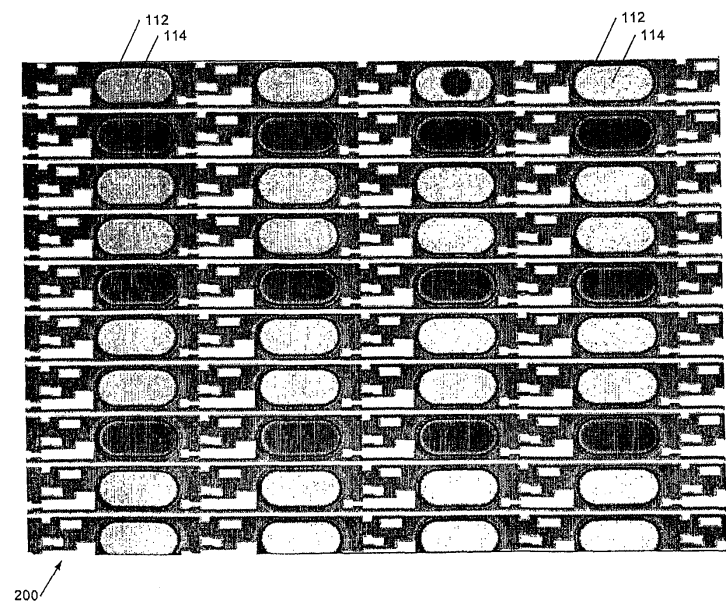
	온도	초기 휘도	최대 수명	평균 수명	시험 시간
PEDOT:PSS	23.000	801.150	51.561	28.358	64.548
PEDOT:PSS+20% 메톡시프로판올	23.000	804.723	51.575	30.611	55.442

도면

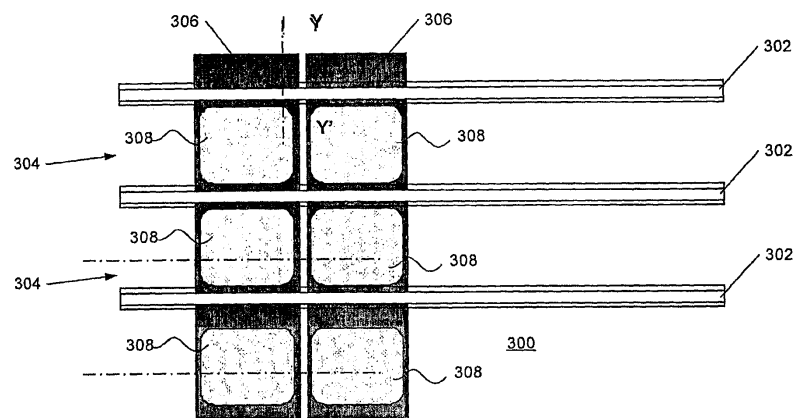
도면1



도면2



도면3a



도면3b

