



등록특허 10-2197160



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월31일

(11) 등록번호 10-2197160

(24) 등록일자 2020년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 1/12 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01B 1/122 (2013.01)

H01B 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7036679

(22) 출원일자(국제) 2014년05월09일

심사청구일자 2019년05월07일

(85) 번역문제출일자 2015년12월24일

(65) 공개번호 10-2016-0014682

(43) 공개일자 2016년02월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/001256

(87) 국제공개번호 WO 2014/191076

국제공개일자 2014년12월04일

(30) 우선권주장

13002741.0 2013년05월27일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011515562 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 조현주

(54) 발명의 명칭 유기 전자 소자용 전자 주입층에 사용하기 위한 개선된 전자 수송 조성물

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물을 포함하는 신규한 전자 수송 조성물, 상기 전자 수송 조성물의 유기 전자 소자, 특히 포토다이오드에서의 용도뿐만 아니라, 상기 유기 전자 소자, 특히 포토다이오드에 관한 것이다.

(72) 발명자

멜란드라키 안드로마치

영국 에스오15 2엘에이치 사우샘프턴 노스랜즈 로드 78

비르쵸비에츠 피오토르

영국 에스오16 4알지 사우샘프턴 세인트 에드먼즈 로드 32 리전츠 코트 9 플랫 9

백룬드 토마스

영국 에스오15 2비에이 사우샘프턴 오드너스 로드 12 플랫 2

(56) 선행기술조사문현

KR1020120000113 A*

JP2007281039 A

JP2009076461 A

JP2013008935 A

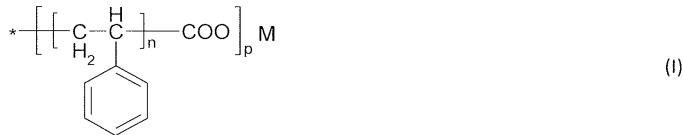
*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

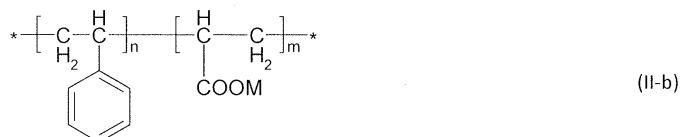
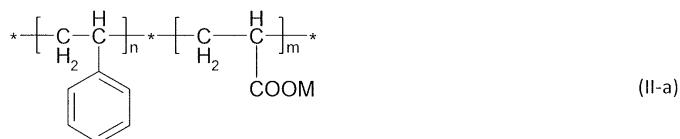
청구범위

청구항 1

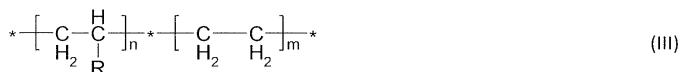
하나 이상의 금속 카르복실레이트를 포함하는 전자 수송 조성물로서, 금속 카르복실레이트가 하기로 구성된 군으로부터 선택된 전자 수송 조성물.



(식중, n 은 적어도 1 이고, p = 1 및 M = Cs⁺, 또는 p = 2 및 M = Ba²⁺ 임),



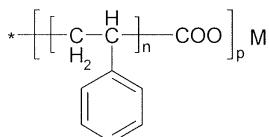
(식중, n 은 적어도 1 이고, m 은 적어도 1 이고 M = Cs⁺ 또는 0.5 Ba²⁺ 임), 및



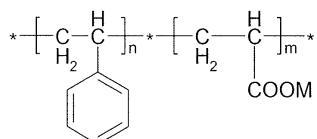
(식중, n 은 적어도 1 이고, m 은 적어도 1 이고 R 은 적어도 하나의 COOM 기로 치환된 폐닐기 또는 적어도 하나의 COOM 기로 치환된 알킬기이고, M = Cs⁺ 또는 0.5 Ba²⁺ 임)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 금속 카르복실레이트가 하기로 구성된 군으로부터 선택된 전자 수송 조성물.



(식중, n 은 적어도 1 이고, p = 1 및 M = Cs⁺), 및



(식중, n 은 적어도 1 이고, m 은 적어도 1 이고 M = Cs⁺ 임)

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전자 수송 조성물이 Cs₂CO₃ 를 추가로 포함하는 전자 수송 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 반도체, 전하 수송, 정공/전자 수송, 정공/전자 차단, 전기 전도, 광전도 또는 발광 특성을 갖는 하나 이상의 화합물 또는 중합체를 추가로 포함하는 전자 수송 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 중합체가 올레핀 및 플루오르화 올레핀, 아크릴산, 비닐, 디엔 (또는 부타디엔), 스티렌, 메타크릴산 및 이들의 유도체로 구성된 비-제한적 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함하는 전자 수송 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 전자 수송 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제제.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 하나 이상의 용매가 물, 알콜 및 이들의 블렌드로 구성된 군으로부터 선택된 제제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 광학, 전기광학, 전자, 전계발광 또는 광발광 부품 또는 소자에서 전하 수송, 반도체, 전기 전도, 광전도 또는 발광 재료로서 사용되는 전자 수송 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 전자 수송 조성물로 구성된 전자 수송층을 포함하는 유기 전자 부품 또는 소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 유기 전자 부품 또는 소자가 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 박막 트랜지스터 (TFT), 집적 회로(IC), 로직 회로, 캐패시터, 무선 주파수 식별(RFID) 태그, 소자 또는 부품, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 평판 디스플레이, 디스플레이의 백라이트, 유기 광전 소자 (OPV), 유기 태양 전지 (O-SC), 포토다이오드, 레이저 다이오드, 포토컨덕터, 유기 광검출기 (OPD), 전자사진 장치, 전자사진 기록 장치, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 중합체 발광 다이오드 (PLED) 의 전하 주입층, 전하 수송층 또는 중간층, 쇼트키 다이오드, 평탄화 층, 대전방지 막, 중합체 전해질 멤브레인 (PEM), 도전성 기판, 도전성 폐턴, 전지의 전극 재료, 배향막, 바이오 센서, 바이오 칩, 보안 표시, 보안 장치, 및 DNA 서열 검출 및 식별을 위한 부품 또는 소자로 구성된 군으로부터 선택된 유기 전자 부품 또는 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 유기 전자 부품 또는 소자가 포토다이오드, 유기 발광 다이오드 (OLED), 포토컨덕터 및 유기 광전 소자로 구성된 군으로부터 선택된 유기 전자 부품 또는 소자.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 유기 전자 부품 또는 소자가 포토다이오드인 유기 전자 부품 또는 소자.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물을 포함하는 신규한 전자 수송 조성물, 유기 전자 소자, 특히 포토다이오드에서의 상기 전자 수송 조성물의 용도뿐만 아니라, 상기 유기 전자 소자, 특히 포토다이오드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근, 유기 화합물은 유기 전자장치 (OE), 예컨대 예를 들어 포토다이오드, 포토컨덕터, 유기 발광 다이오드 (OLED) 및 유기 광전지 (OPV)에 사용하기 위해 학계뿐만 아니라 산업계 연구 그룹에서 광범위하게 주목을 받고 있다.

[0003]

이러한 분야에서 유기 화합물은 중간 및 최종 제품뿐만 아니라 제조를 위한 많은 장점을 제공한다. 몇몇 장점들만을 들자면, 유기 화합물은 예를 들어 인쇄법을 이용함으로써, 경량화, 가요성 및 대량 생산의 용이성을 제공한다.

[0004]

또한, 치환기의 도입은 유기 화합물의 용이한 변형을 가능하게 하여, 의도된 분야의 요건에 맞춰 그들의 특성을 미세 조정하는 것을 가능하게 한다.

[0005]

문헌 [Chen et al., J. Appl. Phys. 103, 103721 (2008)]은, 고분자 태양전지 소자용 캐소드 계면에서 기능성 중간층으로서 탄산 세슘을 개시한다.

[0006]

KR-A-20090013388는 발광층 상에 형성되고, 금속염 도핑 전자 수송 재료로 이루어지는 전자 주입 층을 갖는 유기 발광 소자를 개시한다.

[0007]

문헌 [Xu et al., Materials Science and Engineering C 32 (2012) 685-691]는, 전극으로서 탄산 세슘 개질된 인듐 주석 산화물 기판 및 애노드로서 몰리브덴 트리옥사이드 개질된 알루미늄을 이용하여 제조된 인버티드 고분자 태양 전지를 개시한다.

[0008]

문헌 [Wu et al., Appl. Phys. Lett. 88, 152104 (2006)]는 유기 발광 소자를 위한 탄산 세슘-혼입 캐소드 구조의 전자 구조 및 전자 주입 메커니즘에 대해 설명한다.

[0009]

문헌 [Huang et al., Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 1966-1973]는 용액 처리 및 열증착된 탄산 세슘 나노스케일 층에 의해 형성된 낮은 일함수 표면을 개시한다.

[0010]

문헌 [Li et al., Appl. Phys. Lett. 88, 253503 (2006)]는 고분자 태양 전지의 성능에 대한 계면 베퍼층 - 산화 바나듐 (V_2O_5) 및 탄산 세슘 (Cs_2CO_3) -의 효과를 개시한다.

[0011]

US-A-2011/057920는 전자 주입층이 적어도 하나의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 포함할 수 있는 유기 전계 발광 표시 장치를 개시한다.

[0012]

그러나, 포토다이오드에서의 사용은, 역 바이어스 하에서 전극으로부터의 주입 전류가 가능한 한 작게 존재하고, 불순물이 가능한한 방지되어야 해서 빈번하게 클린룸 환경에서 포토다이오드를 제조할 것을 필요로 하는 점에서, 유기 화합물에 대해 매우 고도의 요건을 제기한다.

[0013]

많은 진전이 이루어졌지만, 특정 분야에서 유기 화합물의 성능을 향상시키고 또한 특정 분야에 사용가능한 화합물 및 조성물의 풀(pool)을 확장할 여지가 여전히 존재한다. 본 발명의 추가의 장점은 하기 설명 및 실시예로

부터 명백해질 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0014] 놀랍게도, 개시된 본 전자 수송 조성물은 우수한 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- [0015] 따라서 본 출원은 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물을 포함하는 전자 수송 조성물을 제공한다.
- [0016] 본 발명은 추가로, 본 발명에 따른 전자 수송 조성물을 포함하는 제제(formulation), 및 선택적으로, 바람직하게는 유기 용매로부터 선택되는 하나 이상의 용매에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명은 또한, 전자 수송층을 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 상기 전자 수송 층은 본 발명의 전자 수송 조성물을 포함한다.
- [0018] 본 발명은 또한, 전자 수송층의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 전자 수송층은 본 발명의 전자 수송 조성물을 포함한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 전하 수송, 반도체, 전기 전도, 광전도 또는 발광 재료로서, 또는 광학, 전기 광학, 전자, 전계발광 또는 광발광 소자에서, 또는 상기 소자의 부품에서 또는 상기 소자 또는 부품을 포함하는 어셈블리에서의, 본 발명에 따른 전자 수송 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른, 전자 수송 조성물 또는 제제 또는 혼합물 또는 블렌드를 포함하거나, 전하 수송, 반도체, 전기 전도, 광전도 또는 발광 재료를 포함하는, 광학, 전기 광학, 전자, 전계발광 또는 광발광 소자 또는 그의 부품, 또는 상기 소자 또는 부품을 포함하는 어셈블리에 관한 것이다.
- [0021] 광학, 전기 광학, 전자, 전계발광 및 광발광 소자는, 이제 제한됨이 없이, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 광전 소자 (OPV), 유기 광검출기 (OPD), 유기 태양 전지, 레이저 다이오드, 쇼트키 다이오드, 포토컨덕터, 및 포토다이오드를 포함한다. 바람직하게는, 본 소자는, 유기 발광 다이오드, 유기 발광 트랜지스터, 유기 광전 소자, 유기 광검출기, 포토컨덕터 및 포토다이오드로 구성된 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 본 소자는 포토다이오드, 유기 발광 다이오드, 유기 광전 소자 및 포토컨덕터로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 본 소자는 포토다이오드이다.
- [0022] 상기 소자의 부품은, 이에 제한됨이 없이, 전하 주입층, 전하 수송층, 중간층, 평탄화 층, 대전방지 막, 고분자 전해질 멤브레인 (PEM), 도전성 기판 및 도전성 패턴을 포함한다.
- [0023] 상기 소자 또는 부품을 포함하는 어셈블리는, 이에 제한됨이 없이, 집적 회로 (IC), 무선 주파수 식별 (RFID) 태그 또는 보안 표시 또는 이들을 포함하는 보안 장치, 평판 디스플레이 또는 그의 백라이트, 전자사진 장치 (electrophotographic devices), 전자사진 기록 장치 (electrophotographic recording devices), 유기 메모리 소자, 센서 소자, 바이오 센서 및 바이오 칩, 비접촉 스크린 또는 디지털 x-선 플레이트를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1a 는 어둠 (실선) 에서뿐만 아니라 950 nm 광의 조사 (파선) 하에서의 실시예 1의 포토다이오드에 대한 IV 곡선을 도시한다.
- 도 1b 는 어둠 (실선) 에서뿐만 아니라 950 nm 광의 조사 (파선) 하에서의 실시예 2의 포토다이오드에 대한 IV 곡선을 도시한다.
- 도 1c 는 어둠 (실선) 에서뿐만 아니라 950 nm 광의 조사 (파선) 하에서의 실시예 3의 포토다이오드에 대한 IV 곡선을 도시한다.
- 도 2 는 어둠 (채워진 마커) 에서뿐만 아니라 950 nm 광의 조사 (채워지지 않은 마커) 하에서의 실시예 1, 2 및 3의 3개의 포토다이오드에 대한 전류 대 시간의 전개를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

정의

[0025] 본 출원의 목적에 있어서, 별표 ("*")는 인접한 단위 또는 기에 대한 연결을 나타내며, 중합체의 경우 이는 인접한 반복 단위 또는 중합체 사슬의 말단 기에 대한 연결을 나타낼 수 있다. 별표는 또한, 방향족 또는 헤테로방향족 고리가 다른 방향족 또는 헤테로방향족 고리에 축합된 고리 원자를 나타내기 위해 사용될 수 있다.

[0026] 본원에서 사용되는 용어 "중합체"는 높은 상대 문자 질량의 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 그의 구조는 필수적으로, 실제로 또는 개념적으로 낮은 상대분자 질량의 분자로부터 유래된 복수의 반복 단위를 포함한다 (Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291). 용어 "올리고머"는 중간 상대 문자 질량의 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 그의 구조는 필수적으로, 실제로 또는 개념적으로 낮은 상대분자 질량의 분자로부터 유래된 작은 복수의 단위를 포함한다 (Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291). 본원에 사용된 바람직한 의미에서, 중합체는, > 1 반복 단위, 즉 적어도 2개의 반복 단위, 바람직하게는 ≥ 5 반복 단위를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이고, 올리고머는 > 1 및 < 10 , 바람직하게는 < 5 반복 단위를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0027] 또한, 본원에 사용되는 용어 "중합체"는 하나 이상의 개별 종류의 반복 단위 (분자의 최소 구성 단위)의 백본 (backbone) ("주체"로도 지칭됨)을 포함하고 통상적으로 공지된 용어 "올리고머", "공중합체", "단독중합체" 등을 포함하는 문자를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 또한, 용어 중합체는 중합체 자체에 추가하여, 개시제, 촉매 및 상기 중합체의 합성에 수반되는 다른 원소로부터의 잔기를 포함하는 것으로 이해될 것이며, 상기 잔기는 그에 공유 혼입되지 않는 것으로 이해된다. 또한, 상기 잔기 및 다른 원소들은 후-중합 경제 공정 동안 통상적으로 제거되지만, 용기를 사이 또는 용매들 사이 또는 분산 매질 사이에 이송될 경우 일반적으로 중합체와 함께 잔류하도록 통상적으로 중합체와 섞이거나 혼합된다.

[0028] 본원에서 사용되는 용어 "반복 단위", "반복되는 단위" 및 "단량체 단위"는 상호교환적으로 사용되며, 반복 단위가 규칙적인 거대분자, 규칙적인 올리고머 분자, 규칙적인 블록 또는 규칙적인 사슬을 구성하는, 최소 구성 단위인 구성 반복 단위 (CRU)를 의미하는 것으로 이해될 것이다 (Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291). 본원에 추가로 사용된 용어 "단위(unit)"는 고유의 반복 단위일 수 있거나 다른 단위와 함께 구성 반복 단위를 형성할 수 있는 구조 단위를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0029] 본원에 사용된 "말단기"는 중합체 주체를 종결하는 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다. "주체 말단 위치에"와 같은 표현은 한 측이 상기 말단 기로 연결되고 다른 측이 다른 반복 단위에 연결된 2가의 단위 또는 반복 단위를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 그러한 말단기는 엔드캡(endcap) 기, 또는 중합 반응에 참여하지 않은 중합체 주체를 형성하는 단량체에 부착된 반응성 기, 예를 들어 하기 정의된 R^5 또는 R^6 의 의미를 갖는 기를 포함한다.

[0030] 본원에 사용된 바와 같이, 다르게 명시되지 않으면, 문자량은, 테트라히드로 푸란, 트리클로로메탄(TCM, 클로로포름), 클로로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠과 같은 용리액 용매에서 폴리스티렌 표준에 대해 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정한 수평균 분자량 (M_n) 또는 중량평균 분자량 (M_w)으로 제시된다. 다르게 명시되지 않으면, 1,2,4-트리클로로벤젠이 용매로서 사용된다. 반복 단위의 총 수, n 으로도 지칭되는 중합도는 $n = M_n/M_w$ 으로 제시된 수평균 중합도를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 상기에서 M_n 은 중합체의 수평균 분자량이고 M_w 은 단일 반복 단위의 분자량이다. 문헌 [J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991] 참조.

[0031] 본원의 전자 수송 조성물은 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물을 포함한다. 용어 "금속 이온 함유 화합물"은 하나 이상의 금속 이온을 함유하는 화합물을 나타내기 위해 사용된다. 바람직한 금속 이온은 세슘 이온, 바륨 이온 및 이들의 블렌드로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0032] 바람직한 전자 수송 조성물은 금속 산화물, 금속 탄산염, 금속 수산화물, 및 금속 카르복실레이트로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물을 포함한다.

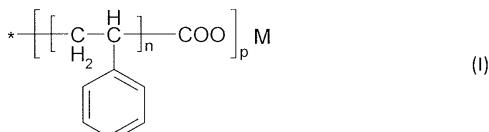
[0033] 더 바람직한 전자 수송 조성물은 Cs_2O , Cs_2CO_3 , $CsOH$, $Ba(OH)_2$, BaO , $BaCO_3$, Cs-카르복실레이트, Ba-카르복실레이트, Cs 또는 Ba 이온을 포함하는 무기염 또는 화합물, 및 이들중 임의의 블렌드로 구성된 군으로부터 선택된, 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물을 포함한다.

[0035] 가장 바람직한 전자 수송 조성물은, Cs_2CO_3 , CsOH , 및 Cs -카르복실레이트로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물을 포함하는 것들이다.

[0036] 금속 카르복실레이트의 바람직한 예는 적어도 하나의 $-\text{COOM}$ 기(식중, $M = \text{Cs}^+$ 또는 $M = 0.5 \text{ Ba}^{2+}$ 임)를 포함하는 유기 화합물이다. 금속 카르복실레이트의 더 바람직한 예는 적어도 하나의 $-\text{COOM}$ 기(식중, $M = \text{Cs}^+$ 또는 $M = 0.5 \text{ Ba}^{2+}$ 임)를 포함하는 중합체이다. 적합한 금속 카르복실레이트는 예를 들어 적어도 하나의 $-\text{COOM}$ 기 (식중, $M = \text{Cs}^+$ 또는 $M = 0.5 \text{ Ba}^{2+}$ 임)를 포함하는 유기 중합체이다.

[0037] 상기 $-\text{COOM}$ 기는 말단 또는 비-말단일 수 있다. $-\text{COOM}$ 기가 말단인 경우, 상기 기는 주 중합체 사슬상의 말단 기로 간주된다. 주 중합체 사슬이 중합체 주쇄로도 지칭될 수 있음을 주목한다. 상기 $-\text{COOM}$ 기가 비-말단인 경우, 상기 기는 예를 들어, 주 중합체 사슬의 일부를 형성하는 원자에 결합될 수 있거나, 이와 달리, 측쇄의 일부를 형성하는 원자에 결합될 수 있다. 용어 "측쇄"는 동일한 중합체 분자이지만 중합체 주쇄보다 짧은 중합체 사슬을 나타내기 위해 사용된다.

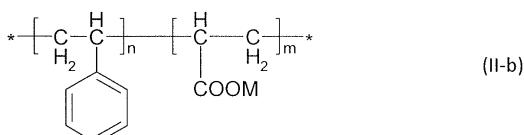
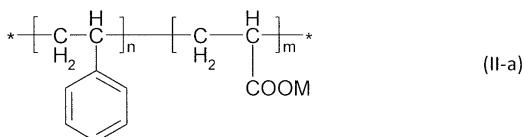
[0038] 적합한 중합체의 예는 하기 일반식 (I)으로 나타낸다.



[0039]

[0040] 식중, $p = 1$ 및 $M = \text{Cs}^+$, 또는 $p = 2$ 및 $M = \text{Ba}^{2+}$ 이다. 파라미터 n 은 하기 정의된 바와 같다. 특히 적합한 것은 $p = 1$ 및 $M = \text{Cs}^+$ 인 일반식 (I)의 중합체이다.

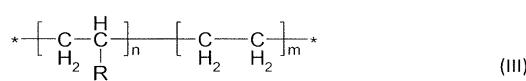
[0041] 적합한 중합체의 추가 예는 하기 일반식 (II-a) 또는 (II-b)로 나타낸다.



[0042]

[0043] 식중, m 은 적어도 1이고 $M = \text{Cs}^+$ 또는 $M = 0.5 \text{ Ba}^{2+}$ 이다. 파라미터 n 은 하기 정의된 바와 같다. 특히 적합한 것은 m 이 적어도 1이고 $M = \text{Cs}^+$ 인 일반식 (II-a) 또는 (II-b)의 공중합체이다.

[0044] 적합한 중합체의 추가 예는 하기 일반식 (III)으로 나타낸다.



[0045]

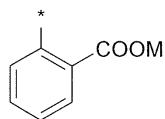
[0046] 식중, n 은 적어도 1이고, R 은 적어도 하나의 COOM 기로 치환된 폐닐기 또는 적어도 하나의 COOM 기로 치환된 알킬기이다.

[0047] R 이 폐닐기 인 경우, 이는 1, 2, 3, 4 또는 5 개의 COOM 기로 치환될 수 있다. 파라미터 m 은 하기 정의된 바와 같다.

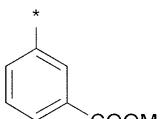
[0048] 이와 달리, R 은 또한, 하나 이상의 5-원 또는 6-원 방향족 또는 비-방향족 고리가 어닐링될 수 있는 폐닐일 수 있다. 예는 나프탈렌 및 인덴이다.

[0049]

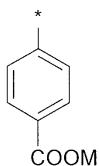
R은 예를 들어 하기중 하나로부터 선택될 수 있다.



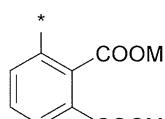
(III-a)



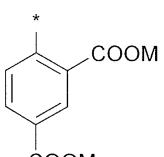
(III-b)



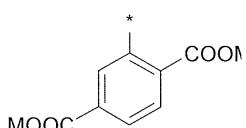
(III-c)



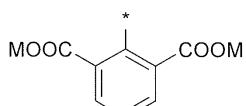
(III-d)



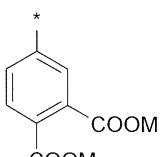
(III-e)



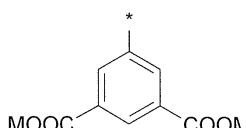
(III-f)



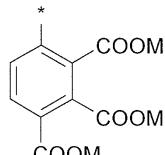
(III-g)



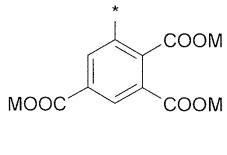
(III-h)



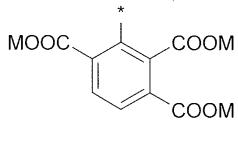
(III-i)



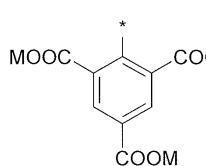
(III-k)



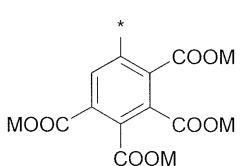
(III-m)



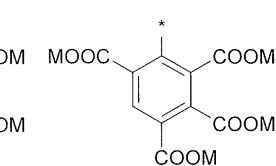
(III-n)



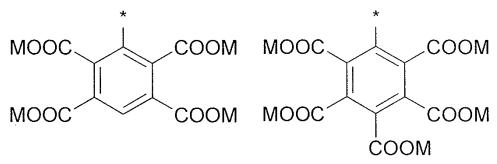
(III-o)



(III-p)



(III-q)



(III-r)



(III-s)

[0050]

[0051]

[0052]

식중, $M = Cs^+$ 또는 $M = 0.5 Ba^{2+}$ 이다. 바람직한 R기는 최대한 4개의 COOM기를 갖는다. 더 바람직한 R기는 최대한 3개의 COOM기를 갖는다. 더욱 바람직한 R기는 최대한 2개의 COOM기를 갖는다. 가장 바람직한기는 하나의 COOM기를 갖는다.

[0053]

일반식 (III-a) 내지 (III-r)에서, 페닐 고리상의 수소 원자 중 임의의 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환될 수 있다. 상기 알킬기는 선형 또는 분지쇄일 수 있다. 탄소수 1 내지 10의 상기 알킬기의 적합한 예로는 메틸, 애틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 테실이다. 최대한 하나의 수소 원자가 상기 알킬기로, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환되는 것이 바람직하다. 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬기의 바람직한 예로는 메틸, 애틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸,

이소-부틸, tert-부틸, 및 펜틸이다. 상기 알킬기는 하나 이상의 COOM 기 ($M = Cs^+$ 또는 $M = 0.5 Ba^{2+}$)로 치환될 수 있다.

[0054] R은 또한, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지쇄 알킬기일 수 있다. 이들은 다수의 COOM 기로 치환될 수 있고, 상기 숫자는 적어도 1이며 최대한 상기 알킬기의 탄소 원자 수이다. 상기 알킬기의 적합한 예는, 적어도 하나의 수소가 COOM 기로 치환된, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실이다.

[0055] 금속 이온 함유 화합물과 배합되는 중합체의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 하지만, 금속 이온 함유 화합물과 배합되는 중합체(들)은 금속 이온 함유 화합물과 동일한 용매 또는 용매 블렌드에 용해될 수 있는 것이 바람직하다. 적합한 중합체의 예는, 예를 들어, 이온-전도성 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체의 예는, 예를 들어, 올레핀 및 불소화 올레핀, 아크릴산, 비닐, 디엔(예컨대 부타디엔), 스티렌, 메타크릴산 및 이들의 유도체로 구성된 비-제한적(non-exhaustive) 기 중에서 선택된 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체의 바람직한 예는 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 및 각각의 공중합체를 포함한다. 적합한 중합체의 보다 바람직한 예로는 폴리(t-부틸 아크릴레이트-co-에틸 아크릴레이트-co-메타크릴산), 폴리(스티렌-co-메타크릴산) 및 폴리(4-비닐페놀)이 포함되며, 폴리(4-비닐페놀)이 가장 바람직하다.

[0056] 올레핀의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥тен, 및 4-메틸-1-펜텐이다.

[0057] 불소화 올레핀의 예는 적어도 하나, 바람직하게는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵텐 및 옥텐이다.

[0058] 디엔의 예는 1,3-부타디엔이다.

[0059] 비닐의 예는 α -비닐나프탈렌, 4-비닐톨루엔, 비닐시클로헥산, 비닐신나메이트, 4-비닐비페닐이다.

[0060] 일반식 (I), (II-a), (II-b) 및 (III)의 n 및 m 값은 바람직하게는, 중합체 또는 공중합체의 중량 평균 분자량 M_w가 100 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 범위이도록 선택된다. 일반식 (II)의 공중합체의 m 및 n에 대한 상대 값에 있어서, 이들은 각 블록이 5:95 내지 95:5의 중량비를 갖도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0061] 특별히 한정되지는 않지만, 본원의 전자 수송 조성물에서 금속 이온의 농도는 전자 수송 조성물의 g 당 적어도 0.01 mmol인 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 농도는 적어도 0.02 mmol 또는 0.03 mmol 또는 0.04 mmol 또는 0.05 mmol 또는 0.06 mmol 또는 0.07 mmol 또는 0.08 mmol 또는 0.09 mmol 또는 0.1 mmol 또는 0.2 mmol 또는 0.3 mmol 또는 0.4 mmol 또는 0.5 mmol 또는 0.6 mmol 또는 0.7 mmol 또는 0.8 mmol 또는 0.9 mmol 또는 1.0 mmol일 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 본원의 전자 수송 조성물에서 금속 이온의 농도는 전자 전달 조성물의 g 당 최대 1.0 mol인 것이 바람직하다. 예를 들어, 금속 이온의 상기 농도는 전자 수송 조성물의 g 당 최대 0.5 mol 또는 0.1 mol 또는 0.05 mol 또는 0.04 mol 또는 0.03 mol 또는 0.02 mol 또는 0.01 mol 또는 0.009 mol 또는 0.008 mol 또는 0.007 mol 또는 0.006 mol 또는 0.005 mol 또는 0.004 mol 또는 0.003 mol 또는 0.002 mol일 수 있다.

[0062] 하나 이상의 금속 이온 함유 화합물이 중합체인 경우, 전자 수송 조성물은 상기 전자 수송 조성물의 총 중량에 대해 적어도 40 중량%, 예를 들어 적어도 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량% 또는 90 중량%의, 일반식 (I), (II-a), (II-b) 또는 (III)의 하나 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 이와 달리, 전자 수송 조성물은 상기 중합체로 구성될 수 있다. 따라서 금속 이온 농도는 상기 정의된 범위 이내가 되도록 맞춰질수 있다.

[0063] 일반식 (I), (II-a), (II-b) 및 (III)에서 m 및 n의 값은 유리하게는, 본원의 전자 수송 조성물의, 중합체의 목적 분자량 M_w 뿐만 아니라 금속 이온의 목적 농도에 도달하도록 선택된다. 일반식 (I)에 있어서, n은 바람직하게는 적어도 1의 정수이고, 보다 바람직하게는 예를 들어 1 내지 10,000의 범위에서 선택될 수 있다. 일반식 (II-a) 및 (II-b)에 있어서, n은 바람직하게는 0이거나 적어도 1의 정수이고, 더 바람직하게는 예를 들어 0 내지 10,000의 범위에서 선택될 수 있고, m은 예를 들어 1 내지 10,000의 범위에서 선택될 수 있다. 일반식 (III)에 있어서, m은 바람직하게는 0이거나 적어도 1의 정수이고, 더 바람직하게는 예를 들어 0 내지 10,000의 범위에서 선택될 수 있으며, n은 바람직하게는 1 내지 10,000의 범위에서 선택될 수 있다.

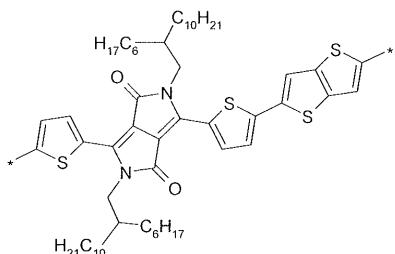
[0064] 본 발명의 제제는 본 발명에 따른 전자 수송 조성물, 및 선택적으로 하나 이상의 용매를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 제제는 전자 수송 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함한다. 바람직한 용매는 물 및 유기 용매로부터 선택된다. 바람직한 유기 용매의 예는 알코올, 케톤, 에테르 및 방향족 용매이다.

- [0065] 특히 적합한 알코올은 일반식 $R_1\text{-OH}$ (식중, R_1 은 탄소수 1 내지 20의 분자쇄 또는 선형 알킬기임)를 갖는다. 적합한 알콜의 구체적인 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 및 2-에톡시에탄올이다. 이들 중에서, 메탄올 및 2-에톡시에탄올이 더욱 바람직하다. 메탄올이 특히 적합하다.
- [0066] 특히 적합한 케톤은 일반식 $R_1\text{-C}(=\text{O})\text{-R}_2$ (식중, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20 의 분자쇄 또는 선형 알킬기임)을 갖는다. 적합한 케톤의 구체적인 예는 아세톤 및 에틸메틸케톤이다.
- [0067] 특히 적합한 에테르는 일반식 $R_1\text{-O-R}_2$ (식중, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20 의 분자쇄 또는 선형 알킬기임)을 갖는다. 적합한 에테르의 구체적인 예는 디메틸에테르 및 디에틸에테르이다.
- [0068] 구체적으로, 방향족 용매의 적합한 예는 툴루엔 및 자일렌이다. 이들중 툴루엔이 바람직하다.
- [0069] 이와 달리, 에틸렌 글리콜을 사용하는 것도 가능하다.
- [0070] 본 발명에 따른 전자 수송 조성물 및 제제는 추가로, 예를 들어 표면 활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수화제, 점착제, 유동 개선제, 소포제, 탈기제(deaerators), 반응성 또는 비반응성일 수 있는 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료, 증감제, 안정화제, 또는 나노입자 또는 억제제로부터 선택된 하나 이상의 추가 성분 또는 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0071] 바람직한 구현예에서, 본원의 전자 수송 조성물은 바인더를 추가로 포함한다. 바인더의 종류는 특별히 한정되지 않으며; 당업자에게 공지된 임의의 바인더를 사용할 수 있다. 하지만, 본 발명에 따른 제제에 함유된 용매에 가용성인 방식으로 바인더가 선택되는 것이 바람직하다. 상기 바인더는 바람직하게는 폴리스티렌(PS), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 그의 블랜드로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0072] 본원의 전자 수송 조성물 또는 제제는 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 전자 수송층 내에 처리될 수 있다;
- [0073] (i) 지지층 상에 전자 수송 조성물 또는 제제를 증착하는 단계; 및
- [0074] (ii) 예를 들어 증발에 의해, 바람직하게는 적어도 부분적으로 감압하에 및/또는 상승된 온도 하에서 용매 또는 용매들을 제거하여 전자 수송층을 수득하는 단계.
- [0075] 선택적으로, 상기 공정은 상기와 같이 수득된 전자 수송층을 바람직하게는 적어도 부분적으로 감압 하에서 및/ 또는 상승된 온도 하에서 건조시키는 추가의 단계 (iii)를 포함할 수 있다. 상기 건조 단계는 예를 들어 에어블레이드(air blade)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0076] 본 발명의 전자 수송 조성물 및 제제는 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 진공 증착 기술보다 소자의 액체 코팅이 더 바람직하다. 용액 증착법이 특히 바람직하다. 본 발명의 제제는 다수의 액체 코팅 기술의 사용을 가능하게 한다. 바람직한 증착 기술은, 이에 제한되지 않지만, 딥 코팅, 스픬 코팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 활판 인쇄(letter-press printing), 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 닉터 블레이드 코팅, 롤러 인쇄, 리버스-롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 인쇄, 건조 오프셋 리소그래피 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 웹 인쇄, 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 브러시 코팅, 슬롯 다이 코팅 또는 패드 인쇄를 포함한다.
- [0077] 고해상도 층 및 소자를 제조할 필요가 있을 경우 잉크젯 인쇄가 특히 바람직하다. 본 발명의 선택된 제제는 잉크젯 인쇄 또는 마이크로디스펜싱(microdispensing)에 의해 사전제작된 소자 기판에 도포될 수 있다. 바람직하게는, 이에 제한되지는 않지만 Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar에 의해 공급되는 것들과 같은 공업용 압전 프린트 헤드를 사용하여 유기 반도체 층을 기판에 도포할 수 있다. 또한, Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments, Toshiba, TEC 사제와 같은 준-공업용(semi-industrial) 헤드, 또는 Microdrop 및 Microfab 사제와 같은 단일 노즐 마이크로디스펜서를 사용할 수 있다.
- [0078] 사용되는 지지층의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 본원의 전자 수송 제제가 그 위에 증착될 수 있는 적합한 지지층의 예는 금속 산화물 기판 및 벌크 헤테로접합 층이다.
- [0079] 본 발명의 제제는 바람직하게는 용액으로부터 가공된다. 이러한 가공 기술의 바람직한 예는 스픬 코팅 및 인쇄 기술이다. 이들 중에는 인쇄 기술이 바람직하다. 잉크젯 인쇄 또는 마이크로디스펜싱에 의해 도포되기 위해서, 화합물 또는 중합체는 먼저 적절한 용매에 용해되어야 한다. 용매는 상기 서술된 요건을 충족해야 하며 선택한 프린트 헤드에 어떤 악영향도 갖지 않아야 한다.

- [0080] 전자 수송층을 형성하는 공정은 바람직하게는 적어도 10 °C 및 최대한 150 °C의 기판 온도에서 수행된다.
- [0081] 본 발명의 조성물 또는 제제는, 광학, 전기 광학, 전자, 전계발광 또는 광 발광 부품 또는 소자의 전자 수송 재료로서 유용하다. 바람직하게는, 상기 소자는 포토다이오드, 유기 발광 다이오드, 유기 광전 소자 및 포토컨덕터로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 상기 소자는 포토 다이오드이다. 이들 소자에서, 본 발명의 조성물 또는 제제는 통상적으로 박층 또는 막으로서 도포된다.
- [0082] 따라서, 본 발명은 또한 전자 장치에서의 본 발명의 조성물 또는 제제의 용도, 또는 본 발명에 따른 전자 수송 조성물 또는 제제를 포함하는 전자 소자를 제공한다.
- [0083] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 전자 수송 조성물 또는 제제를 포함하는 전자 소자를 제공한다. 특히 바람직한 소자는 OFET, 박막 트랜지스터, IC, 로직 회로, 커패시터, RFID 태그, OLED, OLET, OPV, OPD, 태양 전지, 레이저 다이오드, 포토컨덕터, 광검출기, 전자사진 장치, 전자사진 기록장치, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 전하 주입 층, 쇼트키 다이오드, 평탄화 층, 대전방지 막, 도전성 기판 및 도전성 패턴이다. 보다 바람직하게는, 상기 소자는 포토다이오드, 유기 발광 다이오드, 유기 광전지 및 포토컨덕터로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 상기 소자는 포토다이오드이다.
- [0084] 본 발명에 바람직한 소자는, 예를 들어, 아래에서 위의 순서로 나열된 하기 층들을 포함한다:
- [0085] (i) 선택적으로 기판;
- [0086] (ii) 애노드로서 작용하는, 바람직하게는 금속 산화물, 예컨대 예를 들어 인듐 주석 산화물 (ITO)을 포함하는 높은 일함수 전극;
- [0087] (iii) 본 발명에 따른 전자 수송 조성물을 포함하는 전자 수송층;
- [0088] (iv) n-형 및 p-형 유기 반도체의 블렌드, 또는 하나는 n-형 유기 반도체를 포함하고, 바람직하게는 그로 구성되고, 다른 하나는 p-형 유기 반도체를 포함하고, 바람직하게는 그로 구성되어 벌크 헤테로접합(BHJ) 층을 형성하는 2개의 개별 층 중 어느 하나일 수 있는 활성층, 예를 들어 광활성층;
- [0089] (v) 선택적으로, 바람직하게는 유기 중합체 또는 중합체 블렌드, 예를 들어 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리(스티렌술포네이트)의 블렌드("PEDOT:PSS"로 자주 지칭됨)를 포함하는 전도층 또는 정공 수송층; 및
- [0090] (vi) 바람직하게는 예를 들어 은을 포함하는 캐소드.
- [0091] 본 발명에 따른 바람직한 다른 소자는, 예를 들어 아래에서 위의 순서로 나열된 하기 층을 포함한다:
- [0092] (i) 선택적으로 기판;
- [0093] (ii) 애노드로서 작용하는, 바람직하게는 금속 산화물, 예컨대 예를 들어 인듐 주석 산화물 (ITO)을 포함하는 높은 일함수 전극;
- [0094] (iii) 선택적으로, 바람직하게는 유기 중합체 또는 중합체 블렌드, 예를 들어 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리(스티렌술포네이트)의 블렌드("PEDOT:PSS"로 자주 지칭됨)를 포함하는 전도층 또는 정공 수송층;
- [0095] (iv) n-형 및 p-형 유기 반도체의 블렌드, 또는 하나는 n-형 유기 반도체를 포함하고, 바람직하게는 그로 구성되고, 다른 하나는 p-형 유기 반도체를 포함하고, 바람직하게는 그로 구성되어 벌크 헤테로접합(BHJ) 층을 형성하는 2개의 개별 층 중 어느 하나일 수 있는 활성층, 예를 들어 광활성층;
- [0096] (v) 본 발명에 따른 전자 수송 조성물을 포함하는 전자 수송층; 및
- [0097] (vi) 바람직하게는 예를 들어 은을 포함하는 캐소드.
- [0098] 유기 광전지 또는 유기 광검출기 소자에 사용하기 위해, p-형 (일반적으로 전자 도너이지만 반드시 그렇지는 않음) 반도체 및 n-형 (일반적으로 전자 억셉터이지만 반드시 그렇지는 않음) 반도체를 포함하거나, 함유하고, 더 바람직하게는 그로 필수적으로 구성되고, 매우 바람직하게는 그로 단독으로 구성된 활성층이 사용된다.
- [0099] p-형 반도체는 중합체 및/또는 금속 산화물을 포함할 수 있거나, 바람직하게는 그로 구성될 수 있다. p-형 반도체성 중합체는, 예를 들어 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리비닐카르바졸, 폴리페닐렌, 폴리페닐비닐렌, 폴리실란, 폴리티에닐렌비닐렌, 폴리이소티아-나프타넨, 폴리시클로펜타디티오펜, 폴리실라시클로펜타디티오펜, 폴리시클로펜타디티아졸, 폴리티아졸로티아졸, 폴리티아졸, 폴리벤조-티아디아졸, 폴리(티오펜 산화물), 폴리(시클로펜타디티오펜 산화물), 폴리티아디아졸로퀴녹살린, 폴리벤조이소티아졸, 폴리벤조티아졸, 폴리티에노티오펜,

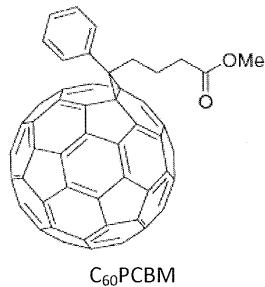
폴리(티에노티오펜 산화물), 폴리디티에노티오펜, 폴리(디티에노티오펜 산화물), 폴리테트라히드로이소인돌, 및 그의 공중합체로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. p-형 반도체는 진성 p-형 반도체인 금속 산화물일 수 있다. 이러한 진성 p-형 반도체 금속 산화물의 예는 구리 산화물, 스트론튬 구리 산화물 및 스트론튬 티타늄 산화물이다. 이와 달리, p-형 반도체는 도편트로 도핑된 후에 p-형 반도체를 형성하는 금속 산화물일 수 있다. 그의 예는 p-도핑 아연 산화물 또는 p-도핑 티탄 산화물을 포함한다. 유용한 도편트의 예는 불화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물의 염 또는 산을 포함한다.

[0100] 특히 적합한 중합체의 예는 PDPPT-TT이며, 이는 하기 단량체 단위를 포함한다.



[0101]

n-형 반도체는 무기 재료, 예컨대 아연 산화물 (ZnO_x), 아연 주석 산화물 (ZTO), 티탄 산화물 (TiO_x), 몰리브데늄 산화물 (MoO_x), 니켈 산화물 (NiO_x) 또는 카드뮴 셀레나이드 ($CdSe$), 또는 유기 재료, 예컨대 그라핀, 또는 폴리렌 또는 치환된 폴리렌, 예컨대 ICBA 와 같은 인텐- C_{60} -폴리렌 비스부가물 (bisaduct), 또는 [G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science 1995, Vol. 270, p. 1789 ff]에 개시되어 있고 이하에 제시된 구조를 갖는, "PCBM- C_{60} " 또는 " C_{60} PCBM" 으로도 알려져 있는 (6,6)-페닐-부티르산 메틸 에스테르 유도체 화 메타노 C_{60} 폴리렌, 또는 예를 들어 C_{61} 폴리렌 기, C_{70} 폴리렌 기 또는 C_{71} 폴리렌 기와 구조적으로 유사한 화합물, 또는 유기 중합체 (예를 들어, Coakley, K. M. and McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533 참조) 일 수 있다.



[0103]

[0104] 바람직하게는 활성층은, OPV 또는 OPD 소자에서 활성층을 형성하기 위해, n-형 반도체, 예컨대 폴리렌 또는 치환된 폴리렌, 예를 들어 PCBM- C_{60} , PCBM- C_{70} , PCBM- C_{61} , PCBM- C_{71} , 비스-PCBM- C_{61} , 비스-PCBM- C_{71} , ICMA- C_{60} ($1',4'$ -디히드로-나프토[$2',3':1,2$][5,6]풀리렌- C_{60}), ICBA- C_{60} , oQDM- C_{60} ($1',4'$ -디히드로-나프토[$2',3':1,9$][5,6]풀리렌- C_{60} -Ih), 비스-oQDM- C_{60} , 그라핀, 또는 금속 산화물, 예를 들어 ZnO_x , TiO_x , ZTO, MoO_x , NiO_x , 또는 양자점, 예를 들어 CdSe 또는 CdS 를 포함한다. 소자는 바람직하게는 활성층 한 쪽 상의 투명 또는 반투명 기판 상에 제 1 투명 또는 반투명 전극, 및 활성층 다른 쪽 상에 제 2 금속성 또는 반투명 전극을 추가로 포함한다.

[0105]

또한 바람직하게는 OPV 또는 OPD 소자는 활성층과 제 1 또는 제 2 전극 사이에 정공 수송층 및/또는 전자 차단층 (이는 금속 산화물과 같은 재료, 예를 들어, ZTO, MoO_x , NiO_x , 공액 중합체 전해질, 예를 들어 PEDOT:PSS, 공액 중합체, 예를 들어 폴리트리아릴아민 (PTAA), 유기 화합물, 예를 들어 N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)(1,1'-비페닐)-4,4'디아민 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'디아민 (TPD) 을 포함함) 으로서, 또는 이와 달리 정공 차단층 및/또는 전자 수송층 (이는 금속 산화물과 같은 재료, 예를 들어, ZnO_x , TiO_x , 염, 예를 들어 LiF, NaF, CsF, 공액 중합체 전해질, 예를 들어 폴리[3-(6-트리메틸암모늄헥실)티오펜], 폴리(9,9-비스(2-에틸헥실)-플루오렌]-b-폴리[3-(6-트리메틸암모늄헥실)티오펜], 또는 폴리[(9,9-비스(3'-

(N,N-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-a1t-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)] 또는 유기 화합물, 예를 들어 트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(III) (Alq_3), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린을 포함함)으로서 작용하는 하나 이상의 부가적 베피충을 포함한다.

[0106] BHJ OPV 또는 OPD 소자에 박층을 제조하기 위해, 본 발명의 화합물, 중합체, 중합체 블렌드 또는 제제는 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 소자의 액체(용액) 코팅은 전공 증착 기술보다 더 바람직하다. 용액 증착법이 특히 바람직하다. 본 발명의 제제는 다수의 액체 코팅 기술의 사용을 가능하게 한다. 바람직한 증착기술은, 이에 제한되지 않지만, 딥 코팅, 스펀 코팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 활판 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 인쇄, 리버스-롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 인쇄, 건조 오프셋 리소그래피 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 웹 인쇄, 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 브러시 코팅, 슬롯 다이 코팅 또는 패드 인쇄를 포함한다. OPV 소자 및 모듈의 제조를 위해서는, 플랙시블 기판과 양립성이 있는 면적 인쇄법(area printing method), 예를 들어 슬롯 다이 코팅, 스프레이 코팅 등이 바람직하다.

[0107] OPV 소자는 예를 들어 문헌으로부터 공지된 임의의 종류일 수 있다 (예를 들어, Waldauf et al., Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 233517 참조).

[0108] 본 발명에 따른 첫째로 바람직한 OPV 소자는 하기 층들(아래에서 위의 순서로)을 포함한다:

- 선택적으로 기판,

- 애노드로서 작용하는, 바람직하게는 금속 산화물, 예를 들어 ITO를 포함하는 높은 일함수 전극,

- 바람직하게는 유기 중합체 또는 중합체 블렌드, 예를 들어 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌슬포네이트)), 또는 TBD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민), 또는 NBD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민)를 포함하는, 선택적인 전도성 중합체 층 또는 정공 수송층,

- 예를 들어 p-형/n-형 이중층으로서, 또는 개별 p-형 및 n-형 층으로서, 또는 p-형 및 n-형 반도체의 블렌드로서 존재하여 BHJ 를 형성할 수 있는, p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는, "활성층"으로도 지칭되는 층,

- 선택적으로, 예를 들어 LiF 를 포함하는, 전자 수송 특성을 갖는 층,

- 캐소드로서 작용하는, 바람직하게는 금속, 예를 들어 알루미늄을 포함하는 낮은 일함수 금속,

[0115] 상기에서, 전극들 중 적어도 하나, 바람직하게는 애노드는 가시광에 투명하다.

[0116] 본 발명에 따른 바람직한 제2 OPV 또는 OPD 소자는 인버티드 OPV 소자이며, 하기의 층들을 포함한다 (아래에서 위의 순서로):

- 선택적으로, 기판,

- 캐소드로서 작용하는, 예를 들어 ITO를 포함하는 높은 일함수 금속 또는 금속 산화물 전극,

- 바람직하게는 금속 산화물, 예컨대 TiO_x 또는 Zn_x 을 포함하는, 정공 차단 특성을 갖는 층,

- 예를 들어 p-형/n-형 이중층으로서, 또는 개별 p-형 및 n-형 층으로서, 또는 p-형 및 n-형 반도체의 블렌드로서 존재하여 BHJ 를 형성할 수 있는, 전극들 사이에 위치하는, p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는 활성층,

- 바람직하게는 유기 중합체 또는 중합체 블렌드, 예를 들어 PEDOT:PSS 또는 TBD 또는 NBD 를 포함하는, 선택적인 전도성 중합체 층 또는 정공 수송층,

- 애노드로서 작용하는, 예를 들어 은과 같은 높은 일함수 금속을 포함하는 전극,

[0123] 상기에서 전극들 중 적어도 하나, 바람직하게는 캐소드는 가시광에 투명하다.

[0124] 본 발명의 OPV 또는 OPD 소자에서, p-형 및 n-형 반도체 재료는 바람직하게는, 상술한 바와 같이 중합체/플러렌 시스템과 같은 재료로부터 선택된다.

[0125] 활성층이 기판 상에 증착될 경우, 이는, 상이 나노스케일 수준으로 분리되는 BHJ를 형성한다. 나노스케일 상분리에 대한 논의는 문헌 [Dennler et al., Proceedings of the IEEE, 2005, 93 (8), 1429 또는 Hoppe et al., Adv. Func. Mater., 2004, 14(10), 1005]을 참조한다. 이어서, 블렌드 형태 및 결과적으로 OPV 및 OPD 소자 성능을 최적화하기 위해 선택적인 어닐링 단계가 필요할 수 있다.

- [0126] 소자 성능을 최적화하기 위한 또 다른 방법은 제제가 올바른 방식으로 상분리를 촉진하는 고비점 첨가제를 포함할 수 있는, OPV (BHQ) 소자의 제조를 위한 제제를 제조하는 것이다. 고효율 태양 전지를 수득하기 위해 1,8-옥탄디티올, 1,8-디요오도옥탄, 니트로벤젠, 클로로나프탈렌, 및 기타 첨가제가 사용되었다. 예는 문헌 [J. Peet, et al, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 497 or Frechet et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 7595-7597]에 개시된다.
- [0127] 본 발명의 화합물, 중합체, 제제 및 층은 또한 반도체 채널로서 OFET에 사용하기에 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 게이트 전극, 절연 (또는 게이트 절연체) 층, 소스 전극, 드레인 전극, 및 소스 및 드레인 전극을 연결하는 유기 반도체 채널을 포함하는 OFET를 제공하며, 상기에서 유기 반도체 채널은 본 발명에 따른 화합물, 중합체, 중합체 블랜드, 제제 또는 유기 반도체 층을 포함한다. OFET의 다른 특징은 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0128] N-형 전계 효과 트랜지스터에 있어서, 본원의 전자 수송층은 또한 소스/드레인 전극의 일함수를 감소시키기 위한 표면 처리 물질로 사용될 수 있다.
- [0129] OSC 재료가 게이트 유전체와 드레인 및 소스 전극 사이에 얇은 막으로서 배치되는 OFET는 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들어, US 5,892,244, US 5,998,804, US 6,723,394 및 배경기술 부분에 인용된 참고 문헌에 기재된다. 본 발명에 따른 화합물의 용해도 특성을 이용한 저가의 생산 및 이에 따른 대면적 가공성과 같은 장점으로 인해, 상기 FET의 바람직한 응용은 예컨대 집적 회로, TFT 디스플레이 및 보안 분야이다.
- [0130] OFET 소자의 게이트, 소스 및 드레인 전극, 및 절연층 및 반도체층은 임의의 순서로 배열될 수 있으며, 단 소스 및 드레인 전극은 절연층에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 게이트 전극 및 반도체층 모두 절연층과 접촉하고, 소스 전극 및 드레인 전극 모두 반도체 층과 접촉한다.
- [0131] 본 발명에 따른 OFET 소자는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0132] - 소스 전극,
 - [0133] - 드레인 전극,
 - [0134] - 게이트 전극,
 - [0135] - 전자 수송층,
 - [0136] - 반도체 층,
 - [0137] - 하나 이상의 게이트 절연체 층, 및
 - [0138] - 선택적으로, 기판.
- [0139] OFET 소자는 상부 게이트 소자 또는 하부 게이트 소자일 수 있다. OFET 소자의 적합한 구조 및 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 문헌, 예를 들어 US 2007/0102696 A1에 기재되어 있다.
- [0140] 게이트 절연체 층은 바람직하게는 플루오로중합체, 예를 들어 시판되는 Cytop 809M[®] 또는 Cytop 107M[®] (Asahi Glass사제)를 포함하며, 바람직하게는, 게이트 절연체 층은, 절연체 재료, 및 하나 이상의 불소 원자를 갖는 하나 이상의 용매(플루오로용매), 바람직하게는 퍼플루오로용매(perfluorosolvent)를 포함하는 제제로부터, 예를 들어 스픬 코팅, 닥터 블레이딩, 와이어 바 코팅, 스프레이 또는 딥 코팅 또는 다른 공지된 방법에 의해 종착된다. 적합한 퍼플루오로용매는 예를 들어 FC75[®] (Acros 사제, 카탈로그 번호 12380)이다. 기타 적합한 플루오로중합체 및 플루오로용매는 종래 기술에 공지되어 있으며, 예를 들어 퍼플루오로중합체 Teflon AF[®] 1600 또는 2400 (DuPont사제) 또는 Fluoropel[®] (Cytonix 사제) 또는 퍼플루오로용매 FC 43[®] (Acros, No. 12377)이다. 특히 바람직한 것은, 예를 들어 US 2007/0102696 A1 또는 7,095,044에 개시된 바와 같은, 1.0 내지 5.0, 매우 바람직하게는 1.8 내지 4.0의 낮은 유전율(또는 유전상수)을 갖는 유기 유전체 재료("저 k 재료")이다.
- [0141] 보안 분야에서, 귀중 서류, 예컨대 지폐, 신용 카드 또는 ID 카드, 국가 ID 문서, 라이센스, 또는 통화 가치를 갖는 임의의 제품, 예컨대 우표, 티켓, 주식, 수표 등의 인증 및 위조 방지를 위한 RFID 태그 또는 보안 표시를 위해 본 발명에 따른 반도체 재료를 갖는 OFET 및 기타 소자, 예를 들어 트랜지스터 또는 다이오드가 사용될 수 있다.
- [0142] 이와 달리, 본 발명에 따른 재료는 OLED에서, 예를 들어 평판 디스플레이 분야에서 액티브 표시 재료로서, 또

는 평판 디스플레이, 예를 들어 액정 디스플레이의 백라이트로서 사용될 수 있다. 보통의 OLED는 다중층 구조를 사용하여 구현된다. 발광층은 일반적으로 하나 이상의 전자 수송층 및/또는 정공 수송층 사이에 개재된다. 전압을 인가함으로써, 전자 및 정공이 전하 캐리어로서 방출층을 향해 이동하고, 거기서 그들의 재조합은 여기를 초래하고 따라서 발광층에 포함된 발광단(lumophor) 단위의 발광을 초래한다. 본 발명의 화합물, 재료 및 막은 그들의 전기적 특성에 상응하는 하나 이상의 전하 수송층에 사용될 수 있다. OLED에 사용하기 위한 적절한 단량체, 올리고머 및 중합체 화합물 또는 재료의 선택, 특성해석(characterization)뿐만 아니라 가공은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 [Muller et al., *Synth. Metals*, 2000, 111-112, 31-34, Alcala, J. *Appl. Phys.*, 2000, 88, 7124-7128] 및 본원에 인용된 문헌을 참조한다.

[0143] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명에 따른 화합물의 산화 및 환원된 형태 모두에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 획득은 고도의 비편제화 이온 형태의 형성을 초래하며, 이는 고도의 전도성이다. 이는 일반적인 도편트에 노출시 발생할 수 있다. 적합한 도편트 및 도핑 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659에 공지되어 있다.

[0144] 도핑 공정은 통상적으로, 적용된 도편트로부터 유래된 상응하는 반대 이온(counterion)을 갖는, 재료의 비편제화 이온 중심을 형성하기 위해 반도체 재료를 산화환원 반응의 산화제 또는 환원제로 처리함을 의미한다. 적절한 도핑 방법은, 예를 들어 대기압 또는 감압에서 도핑 증기에 노출시키고, 도편트를 함유하는 용액에서 전기화학 도핑하고, 도편트를 열화산되는 반도체 재료와 접촉시키고, 도편트를 반도체 재료에 이온주입하는 것을 포함한다.

[0145] 전자가 캐리어로서 사용될 경우, 적합한 도편트는 예를 들어 할로겐(예를 들어, I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스산(예를 들어, PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BC₁₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 프로톤산, 유기산, 또는 아미노산(예를 들어, HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H 및 C₁SO₃H), 전이금속 화합물(예를 들어, FeCl₃, FeOC₁, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WC₁₆, UF₆ 및 LnCl₃(식중, Ln은 란타노이드임), 음이온(예를 들어, Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 및 각종 술폰산, 예컨대 아릴-SO₃⁻의 음이온)이다. 정공이 캐리어로서 사용된 경우, 도편트의 예는 양이온(예를 들어, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리 금속(예를 들어, Li, Na, K, Rb, 및 Cs), 알칼리 토금속(예를 들어, Ca, Sr, 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃·6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺, (R은 알킬기임), R₄P⁺(R은 알킬기임), R₆As⁺(R은 알킬기임), 및 R₃S⁺(R은 알킬기임)이다.

[0146] 본 발명의 화합물의 도전성 형태는, 이에 제한되지는 않지만, OLED 분야에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화 층, 평판 디스플레이 및 터치스크린용 막, 대전방지 막, 인쇄 도전성 기판, 인쇄 회로 기판 및 콘텐서와 같은 전자 분야에서의 패턴 또는 트랙트(tracts)를 포함하는 분야에서 유기 "금속"으로서 사용될 수 있다.

[0147] 본 발명에 따른 화합물 및 제제는 또한, 예를 들어 문헌 [Koller et al., *Nat. Photonics*, 2008, 2, 684]에 기재된 바와 같이, 유기 플라즈몬-방출 다이오드(OPED)에 사용하기 적합할 수 있다.

[0148] 다른 용도에 따라, 본 발명에 따른 재료는, 예를 들어 US 2003/0021913에 기재된 바와 같이, LCD 또는 OLED 소자에서 배향막에 또는 배향막으로서 단독으로 또는 다른 재료와 함께 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 전하 수송 화합물의 사용은 배향막의 전기 전도도를 증가시킬 수 있다. LCD에 사용되는 경우, 상기 증가된 전기 전도도가 스위칭가능 LCD 셀에서의 잔류 DC 부작용(adverse residual dc effects)을 감소시키고 예를 들어 강유전성 LCD에서 잔상(image sticking)을 억제할 수 있으며, 강유전성 LC의 자발적 편극 전하의 스위칭에 의해 생성된 잔류 전하를 감소시킬 수 있다. 배향막 상에 제공되는 발광 재료를 포함하는 OLED 소자에 사용되는 경우, 상기 증가된 전기 전도도는 발광 재료의 전계 발광을 향상시킬 수 있다. 메소제닉(mesogenic) 또는 액정 특성을 갖는 본 발명에 따른 화합물 또는 재료는 상술한 바와 같이 배향된 이방성 막을 형성할 수 있고, 이는 상기 이방성 막 상에 제공된 액정 매질의 배향을 유도하거나 향상시키기 위한 배향막으로서 특히 유용하다. 본 발명에 따른 재료는 또한 US 2003/0021913 A1에 기재된 바와 같이 광배향층에서 또는 광배향층으로서 사용하기 위해서 광이성질(photoisomerisable) 화합물 및/또는 크로모포(chromophores)와 함께 조합될 수도 있다.

- [0149] 다른 용도에 따라서, 본 발명에 따른 재료들, 특히 그의 수용성 유도체들 (예를 들어 극성 또는 이온성 측기들을 가짐) 또는 이온성으로 도핑된 형태들은 DNA 서열들을 검출 및 식별하기 위한 화학적 센서 또는 재료로서 사용될 수 있다. 이러한 용도는 예를 들어 문헌 [L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl 및 D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999, 96, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan 및 A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze 및 J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537]에 기재되어 있다.
- [0150] 문맥상 명확히 다르게 나타내지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 용어의 복수 형태는 단수 형태를 포함하는 것으로 해석되며 그 반대도 마찬가지이다.
- [0151] 본 명세서의 상세한 설명 및 청구항에 걸쳐, 단어 "포함하다 (comprise)" 및 "함유하다 (contain)" 및 이 단어들의 변형, 예를 들어, "포함하는 (comprising)" 및 "포함하다 (comprises)"는 "포함하지만 이에 한정되지 않는다"는 것을 의미하고, 다른 구성요소들을 배제하는 것으로 의도되지 않는다(그리고 배제하지 않는다).
- [0152] 본 발명의 상기 구현예들은 여전히 본 발명의 범위 이내에 속하는 한 이들에 대한 변형이 이루어질 있다는 것이 이해될 것이다. 본 명세서에 개시된 각각의 특징은, 다르게 언급되지 않는 한, 동일하거나, 균등하거나 또는 유사한 목적을 제공하는 다른 특징들로 대체될 수 있다. 즉, 다르게 언급되지 않는 한, 개시된 각각의 특징은 균등하거나 유사한 특징들의 포괄적인 시리즈의 일 예시일 뿐이다.
- [0153] 본 명세서에 개시된 모든 특징들은, 이러한 특징들 및/또는 단계들의 적어도 일부가 상호 배타적인 조합을 제외하고, 임의의 조합으로 조합될 수도 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징들은 본 발명의 모든 양태에 적용 가능하며 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 마찬가지로, 비필수적인 조합으로 기재된 특징들은 (조합하지 않고) 별개로 사용될 수도 있다.
- [0154] **실시예**
- [0155] 본 발명의 장점들은 하기 비-제한적 실시예에 의해 추가로 예시된다.
- [0156] 실시예에 사용된 모든 재료는 시판 원료로부터 구입하였다. 폴리렌, 예컨대
- [0157] ([6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스테르)PCBM는 Nano-C에서 구입하였다. PDPPT-TT, 폴리-4-비닐페놀 (PVP) 및 Cs₂CO₃는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. PEDOT:PSS는 Heraeus 사에서 Clevios P VP Al 4083 (ca. 1.5 wt % 용액)으로 구입하였다.
- [0158] PEDOT:PSS 용액은 탈 이온수 및 1 %의 계면활성제로 50 %로 희석하였다. 총 고형물 농도가 mL 당 고형분 30mg 이도록 PDPPT-TT 및 PCBM을 1 내지 1.5의 비로 디클로로벤젠에 용해시켰다. 10 % Cs₂CO₃ 및 10 % PVP의 용액을 메탄올 또는 2-에톡시에탄올에서 따로 제조하였다. 1 % 폴리(스티렌-b-아크릴산) 세슘 염 및 1 % 카르복시 말단 폴리스티렌 세슘염 용액을 용매로서 툴루엔 중에서 제조하였다.
- [0159] **소자 제조 및 측정**
- [0160] 하기 세정 절차를 이용하여 ITO 유리 기판을 세정하였다:
- [0161] Dycon 90 용액 중에서 30 분간 초음파 배스(bath), 이어서 탈이온수로 3 회 세척하고 탈이온수 중에서 추가 30 분 초음파 배스. 이어서, ITO 기판을 포토리소그래피로 패터닝하여 50 mm² 크기의 도트 형성, 이어서 세척 단계.
- [0162] 두께를 감소시키기 위해 메탄올에서 추가로 20 배 희석된 Cs₂CO₃:PVP (0.5:1 중량비) 용액으로 스판 코팅하여 Cs₂CO₃:PVP를 증착한 다음, 핫 플레이트 상에서 10 분간 120 °C로 어닐링하여 제1 전자 수송층 (ETL)을 제조하였다. 상기 층의 두께는 3 nm 미만이다. 2번째 종류의 전자 수송층 (ETL)은 스판 코팅법에 의해 1% 툴루엔 용액으로 증착된 폴리(스티렌-b-아크릴산) 세슘염이었다. 제3 전자 수송층 (ETL)은 툴루엔 중 1% 용액으로 카르복시 말단 폴리스티렌 세슘염을 증착함으로써 제조되었다.
- [0163] 상부에, PDPPT-TT:PCBM(1:1.5 중량비) 층 및 PEDOT-PSS 층을 순차적으로 블레이트 코터 (K101 Control Coater System)로 70 °C의 온도에서 증착하였다. 블레이드와 기판 간의 거리는 15–50 μm로 설정하였고, 속도는 0.2 m/min.로 설정하였다. PEDOT-PSS 및 PDPPT-TT:PCBM의 막 두께는 각각 100 nm 및 200 nm 였다. 상부 Ag 금속

전극은 세도우 마스크를 통해 열증착하였고; 금속 도트는 하부 ITO 도트와 일치하였다. 상부 Ag 전극 두께는 50 nm 였다. 3가지 종류의 포토다이오드의 층 구조는 표 1에 열거된다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3
캐소드	Ag	Ag	Ag
도전층	PEDOT-PSS	PEDOT-PSS	PEDOT-PSS
활성층	PDPPT-TT:PCBM	PDPPT-TT:PCBM	PDPPT-TT:PCBM
ETL	Cs ₂ CO ₃ : PVP	카르복시 말단 폴리스티렌 세슘염	폴리(스티렌- <i>b</i> - 아크릴산)세슘염
애노드	ITO	ITO	ITO
기판	유리	유리	유리

[0165]

3가지 소자 모두 전자 수송층 (ETL)이 ITO에 직접 부착된 소위 인버티드 구조를 갖는다. 전류-전압(IV) 곡선은 Keithley 4200 Semiconductor Characterization System에서 측정하였다. 광전류 측정을 위한 광원은 13 mW의 출력 전력을 갖는 950 nm 발광 다이오드였다. 50 % 초파의 광이 포토다이오드의 표면에 도달하도록 측정 설정이 조정되었다.

[0166]

실시예 1, 2 및 3의 3개의 포토다이오드의 IV 곡선은 어두운 조건 하에서 양호한 성능을 나타냈다. 순방향 전류가 역방향 전류보다 2 또는 3 초파의 자리수 만큼 더 커졌다. 테스트한 3개의 포토다이오드 중에서, 실시예 1은 순방향 전류가 다른 2개의 포토다이오드보다 1 초파의 자리수만큼 더 높은 한편, 실시예 1 내지 3의 역방향 전류는 비슷하다는 점에서 실시예 1이 최상의 성능을 나타냈다.

[0167]

950 nm의 광 조건하에서, 3개의 모든 소자는 유사한 역방향 전류를 가졌다. 하지만, 실시예 1의 순방향 전류는 암전류와 동일하였고, 실시예 2 및 3의 순방향 전류는 그들의 암전류보다 5-6 배 더 높았다. 3개 소자 모두 전자 수송층 (ETL)을 제외하고는 동일한 기능성 층을 갖고 Cs₂CO₃:PVP의 일함수가 다른 2개의 일함수보다 0.1 eV 낮은 점을 고려하면, 결과는, 이론에 결부되거나 제한되는 의도없이, 실시예 2 및 3에서의 주입 전하가 ETL/Ag에서의 에너지 장벽에 의해 제한되고 광자 유도 캐리어가 순방향 전류에 상당히 기여하고 있음을 시사했다.

[0168]

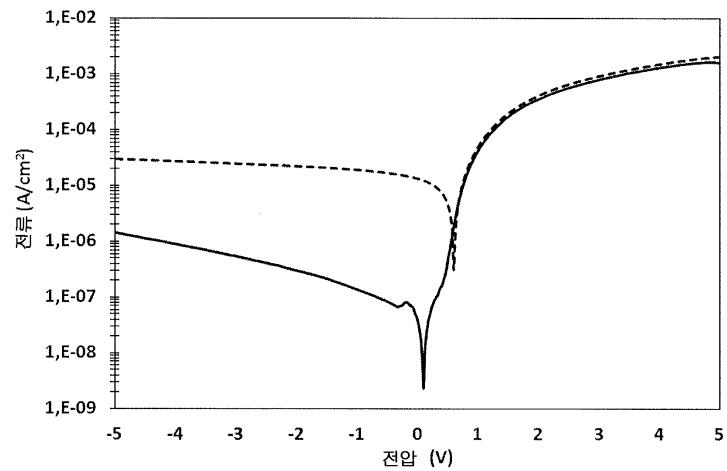
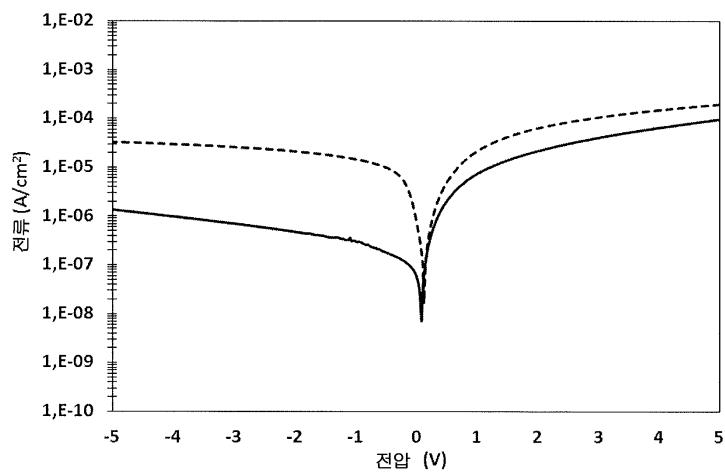
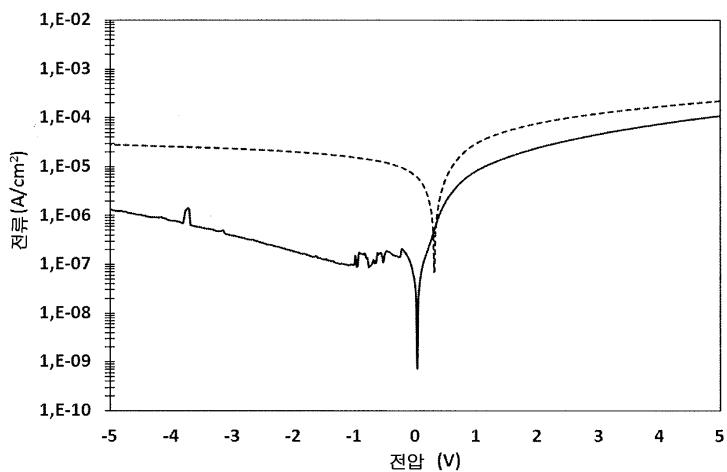
안정성 측정

[0169]

측정들 사이에 글로브 박스 내에 질소 하에서 보관한 비-캡슐화 소자에 대해 소자 안정성을 테스트하였다. 측정을 위해 소자를 글로브 박스 외부로 이동시키고 단일 측정에 대략적으로 필요한 시간인 약 1 시간 동안 주위 조건에 노출시켰다. 측정이 완료된 후, 소자를 글로브 박스내로 재도입하였다. 도 2는 어둠 및 광전류 대 글로브 박스 내의 저장 시간을 나타낸다. 전류는 어둠에서뿐만 아니라 950 nm 조사 (13 mW) 하에서 -4 V에서 측정하였다.

[0170]

도 2에 나타낸 바와 같이, 3개의 광 다이오드는 모두 측정 기간에 걸쳐 매우 양호한 우수한 장기 안정성을 나타냈다. 실시예 2의 암전류는 심지어, 비록 현재는 그러한 거동의 이유가 명백하지 않지만, 90 시간의 저장 시간 후에 증가하기 시작했다.

도면**도면 1a****도면 1b****도면 1c**

도면2

