(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월06일
(11) 등록번호 10-1071034
(24) 등록일자 2011년09월29일

(51) Int. Cl.
H01L 51/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7004561
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년09월04일
심사청구일자 2009년08월31일
(85) 번역문제출일자 2006년03월03일
(65) 공개번호 10-2007-0036014
(43) 공개일자 2007년04월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/009902
(87) 국제공개번호 WO 2005/024970
국제공개일자 2005년03월17일
(30) 우선권주장
103 40 711.1 2003년09월04일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020055425 A
JP2000077185 A
전체 청구항 수 : 총 23 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
파르함, 아미르
독일 프랑크푸르트 60435 암 도르프가르텐 36
팔코우, 아우렐리
독일 프랑크푸르트 60489 뢰델하이머 파크벡 18
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

심사관 : 김효욱

(54) 유기 반도체를 포함하는 전자 디바이스

(57) 요 약

본 발명은 최소한 하나의 첨가적인 가교 가능한 층을 삽입하는 것에 의해 유기 전자 디바이스 소자를 위한 새로운 디자인 원리를 설명한다. 이에 의해 전자 디바이스의 성능은 개선된다. 이러한 디바이스의 구축된 구축은 더욱 촉진된다.

(72) 발명자

호인, 수잔느

독일 바트 조덴 65812 암 카르루스바움 23

슈타이거, 위르겐

독일 프랑크푸르트 60489 암 알텐 제 16

미어홀츠, 클라우스

독일 뢰스라스 51503 임 코이엘헨 10에이

뮐러, 데이비드, 크리스토프

독일 뮌헨 80339 골리어플라츠 14

특허청구의 범위

청구항 1

최소한 하나의 전도성의 도핑된 중합체층 및 최소한 하나의 유기 반도체층을 포함하는 전자 디바이스에 있어서, 양이온적으로 중합가능하며 포토어시드 0.5% 이하가 첨가된 최소한 하나의 전도성 또는 반전도성의 유기 버퍼층이 상기 층들 사이에 삽입되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 버퍼층에 포토어시드가 첨가되지 않는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 버퍼층의 가교가 열에 의해 개시되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전자 디바이스는 유기 또는 고분자 발광 다이오드(OLEDs, PLEDs), 유기 태양전지(O-SCs), 유기 전계 효과 트랜지스터(O-FETs), 유기 회로 소자(O-ICs), 유기 전계 퀀치 디바이스(O-FQDs), 유기 광학 증폭기 또는 유기 레이저 다이오드(O-lasers)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 기판, 전극, 전도성의 도핑된 중합체 중간층, 양이온적으로 가교 가능한 전도성 또는 반전도성의 유기 버퍼층, 유기 반도체층 및 역전극(back electrode)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 6

제5항에 있어서, 알칼리 금속 불화물, 알칼리 토금속 불화물, 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물의 중간층이 금속 캐소드 전극 및 유기 반도체층 사이에 삽입되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 7

제5항에 있어서, 진공에 대하여 4.5eV 이상의 포텐셜(potential)을 가지는 어노드 물질이 사용되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전도성의 도핑된 중합체는 10^{-8}S/cm보다 큰 전도도 및 진공에 대하여 4 내지 6eV의 포텐셜(potential)을 가지는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 9

제8항에 있어서, 폴리티오펜 또는 폴리아닐린 유도체가 상기 전도성의 중합체로 사용되고, 상기 도핑은 중합체에 결합된 브뢴스테드 산을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 저분자량의 올리고머릭, 덴드리틱 또는 폴리머릭 반전도성 물질을 상기 유기 반도체로서 사용하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 유기 반도체는 컨쥬게이트된 중합체임을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 유기 반도체는 양이온적으로 가교 가능한 화합물인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 양이온적인 가교는 헤테로고리의 양이온 개환(ring-opening) 중합을 통해 일어나는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 양이온적인 가교는 포토어시드의 첨가에 의한 방사를 통해 가교될 수 있는 옥세탄기들을 통해 일어나는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 버퍼층은 가교 이전에 저분자량의 올리고머릭, 덴드리틱 또는 폴리머릭인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 버퍼층의 층 두께가 5 내지 300 ㎚의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 버퍼층의 포텐셜(potential)이 전도성의 도핑된 중합체층의 포텐셜(potential) 및 유기 반도체층의 포텐셜(potential) 사이에 있는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 양이온적으로 가교 가능한 정공-전도성 물질이 상기 유기 버퍼층에 사용되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 19

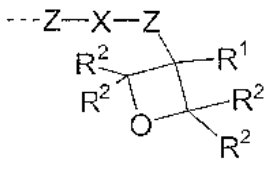
제18항에 있어서, 상기 유기 버퍼층으로 양이온적으로 가교 가능한 트리아릴아민계, 티오펜계 또는 트리아릴포스핀계 물질들을 사용하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 20

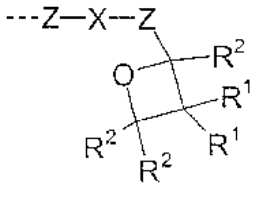
제1항 또는 제2항에 있어서, 양이온 개환(ring-opening) 중합에 의한 반응에 의해 최소한 하나의 수소 원자가 헤테로고리기로 치환된 물질이 상기 유기 버퍼층에 사용되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 21

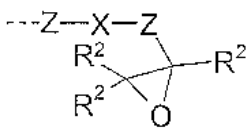
제20항에 있어서, 상기 헤테로고리기는 화학식(Ⅰ), (Ⅱ) 또는 (Ⅲ)인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스:



화학식(Ⅰ)



화학식(Ⅱ)



화학식(Ⅲ)

상기 식에서,

R^1은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 직쇄의, 분지된 또는 사이클릭 알킬, 4 내지 24개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기로서, 여기서 하나 또는 그 이상의 수소 원자는 Cl 및 F와 같은 할로겐 원자 또는 CN으로 치환될 수 있고, 하나 또는 그 이상의 이웃하지 않는 탄소 원자는 -O-, -S-, -CO-, -COO- 또는 -O-

CO-으로 치환될 수도 있으며; 다수의 R^1라디칼은 또한 서로 또는 R^2, R^3 및 R^4로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 함께 단일- 또는 다중고리 사이클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

R^2는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 직쇄의, 분지된 또는 사이클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 4 내지 24개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기로서, 여기서 하나 또는 그 이상의 수소 원자는 Cl 및 F와 같은 할로겐 원자 또는 CN으로 치환될 수 있고 하나 또는 그 이상의 이웃하지 않는 탄소 원자는 -O-, -S-, -CO-, -COO- 또는 -O-CO-으로 치환될 수도 있으며 ; 다수의 R^2 라디칼들은 또한 서로 또는 R^1, R^3 및 R^4로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 함께 단일- 또는 다중고리, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있으며;

X는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- 또는 2가의 $-(CR^3R^4)_n-$기이며;

Z는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 2가의 $-(CR^3R^4)_n-$기이며;

R^3 및 R^4는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 직쇄의, 분지의 또는 사이클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 4 내지 24개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기로서, 여기서 하나 또는 그 이상의 수소 원자가 Cl 및 F와 같은 할로겐 원자 또는 CN으로 치환될 수 있으며 ; 둘 또는 그 이상의 R^3 또는 R^4 라디칼들은 또한 서로 또는 R^1, R^2와 함께 고리 시스템을 형성할 수 있고;

n은 각각의 경우 동일하거나 상이하게 0과 20 사이의 정수이며;

이때 화학식(Ⅰ), 화학식(Ⅱ) 및 화학식(Ⅲ)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 기(group)의 수는 최대한 이용가능한, 즉 치환가능한 수소 원자들에 의해 제한되는 것을 조건으로 한다.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 헤테로고리기의 가교는 디바이스의 열처리에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 23

제22항에 있어서, 가교는 비활성 대기 내에서 80 내지 200℃의 온도에서 0.1 내지 120분 동안 일어나는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

명 세 서

발명의 상세한 설명

[0001] 유기, 금속 유기 또는 중합 반도체, 또는 이 그룹 중의 하나 이상의 화합물을 포함하는 전자 디바이스는 점점 더 자주 상업적인 상품에 사용되고 있거나, 시장에 곧 도입되어 질 것이다. 현존하는 상업 상품의 예는 복사기에 있는 유기물 기재의 전하 전달 물질(일반적으로 트리아릴아민에 기초한 정공 전달자)과 디스플레이 디바이스에 있는 유기 또는 중합체 빛 방사 다이오드 (OLED 또는 PLED)를 포함한다. 유기 태양 전지(O-SC), 유기 전계 효과 트랜지스터(O-FET), 유기 회로 원소(O-IC) 또는 유기 레이저 다이오드(O-laser)는 매우 고급 연구 단계에 있으며, 미래에 매우 중요하게 될 것이다.

[0002] 의도된 목적에 상관없이, 이러한 많은 장치들은 각각의 용도에 적합한 하기의 일반적인 층 구조를 가진다.

[0003] (1) 기판

[0004] (2) 제 1 접촉부(contacting): 전도성 물질, 제 1 전극; 종종 금속 또는 무기물뿐만 아니라 유기 또는 중합체의

전도성 물질

[0005] (3) 선택적으로 전하 주입층과 전극의 비평탄화를 상쇄(compensate)시키기 위한 중간층(평탄층), 종종 전도력이 있는 도핑된 중합체

[0006] (4) 유기 반도체

[0007] (5) 선택적으로 절연층

[0008] (6) 제 2 접촉부: (2)와 같음; 제 2 전극, (2)에서 언급된 것과 같은 물질들

[0009] (7) 상호 연결(interconnection)

[0010] (8) 캡슐화(encapsulation)

[0011] 특히 중합체 또는 덴드리틱(dendritic), 또는 올리고머릭(oligomeric) 반도체에 기초한, 이러한 많은 유기 디바이스들이 가지는 한가지 장점은, 그들이 일반적으로 낮은 분자량의 화합물로 수행되는 진공과정보다 기술을 덜 요하며 소비 비용도 덜 드는 용액으로부터 제조될 수 있다는 것이다. 예를 들어, 유색의 전자발광 디바이스는 용액으로부터 표면 코팅(예를 들어 스핀 코팅, 닥터 블래이드 기술(doctor blade technic) 등)에 의해 물질을 공정함으로써 상대적으로 단순하게 제조될 수 있다. 화소(image point)의 구동(driving)과 같은 구축은 여기에서는 보통 "리즈(leads)"에서 수행되는데, 즉 예를 들면 전극에서 수행된다. 예를 들면 이것은 형판 방식에서는 섀도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 수행될 수도 있다. 유기 회로의 구성과 부분적인 유기 태양 전지 패널(panel) 또는 레이저 배열(array)도 비슷하게 수행될 수 있을 것이다. 그러나 공업적인 대량 제조에 있어서 이들은 명백한 단점의 원인이 될 수 있다: 그것들이 한 번 또는 여러 번 사용된 후에, 마스크(mask)는 침전물 형성 때문에 사용할 수 없게 되고, 정교하게 재생되어야 한다. 그러므로 제조를 위해서는 섀도우 마스크를 필요로 하지 않고도 가능한 공정을 가지는 것이 바람직하다.

[0012] 게다가 섀도우 마스크에 의한 표면 코팅과 구성(structuring)은, 예를 들어 풀-컬러(full-colour) 디스플레이나 다른 회로 소자를 가진 유기 회로가 제조될 때, 쉽게 사용될 수 없다. 풀-컬러 디스플레이의 경우, 각각의 화소에서 세 가지 기본 색(적색, 녹색, 및 청색)은 서로 인접하여 높은 해상도를 가지고 사용되어야 한다. 비슷한 고찰이 다른 회로 소자를 가진 전자 회로에도 적용된다. 낮은 분자량의 증발가능한 분자들의 경우에는 섀도우 마스크를 사용하여 각 색을 증발시킴으로써 각 화소들이 제조될 수 있는 반면(이미 위에 언급된 어려움과 연관되어 있다), 이는 중합체 물질 및 용액으로 처리된 물질에 있어서는 가능하지 않고, 상기 구축은 더 이상 단순히 전극의 구축으로 수행될 수 없다. 이 경우 대안은 구축된 형태에 직접적으로 활성층(active layer)을 사용하는 것이다.(예: OLED/PLED에서 빛 방사 층; 비슷한 고찰이 모든 발명에서 레이저 또는 전하 전달 층에 사용될 수 있다.) 이것이 상당한 문제를 가져온다는 사실은 단순히 크기(dimemsion)로부터도 이해할 수 있다: 100 nm 미만으로부터 수 ㎛ 범위의 층 두께를 가진 수십 ㎛ 범위의 구조를 제공하는 것이 필수적이다. 이를 위해 특히 예를 들면, 잉크젯 프린팅, 오프셋 프린팅 등과 같은 다양한 프린팅 기술들이 최근에 고려되고 있다. 그러나 이들 프린팅 기술은 그 자체의 문제점을 가지며 그들 중 어떤 것도 아직 개선되지 않아서 대량 제조 공정의 경우에는 이용할 수 없다. 게다가 전술한 마스크 기술들이 여기기에서(OLED 분야에서) 전극에 사용된다. 여기서 다시, 이는 전술한 침전 형성의 문제들을 일으킨다. 그러므로 프린팅 기술에 의한 구축은 현재까지도 여전히 풀리지 않는 문제로 간주된다.

[0013] 구축에 대한 또 다른 접근은 WO 02/10129와 Nature 2003,421,829에서 제안되었다. 여기에 OLED, PLED, 유기레이저, 유기회로 원소 또는 유기 태양 전지 등과 같은 구축된 디바이스에 사용하기에 적당한 구축 가능한 물질들이 개시되어있다. 이들은 유기물, 특히 전자발광 물질로, 이들은 적어도 하나 이상의 가교(crosslinking) 가능한 옥세탄(oxetane)기를 포함하고 있으며, 이들의 가교 반응은 의도적으로 개시되고 조절될 수 있다. Macromol.Rapid Commun.1999,20,225는 옥세탄기로 작용하는 N,N,N',N'-테트라페닐벤지딘을 개시하는데, 이것은 광유도(photoinduced) 방식으로 가교될 수 있다. 이들 화합물 종류들은 유기 전자 장치의 어노드에 직접적으로 구축된 정공 전도체로써 사용된다. 적어도 하나의 광개시제(photoinitiator)가 가교를 위해 물질에 첨가된다. 화학선의 노출에 의해, 양이온의 개환(ring-opening) 중합에 의해 가교 반응을 개시하는 산(acid)이 발생된다. 따라서 가교된 물질을 가진 영역과 가교되지 않은(uncrosslink) 물질을 가진 영역의 패턴은 구축된 노출(exposure)에 의해 얻어진다. 따라서 가교되지 않은 물질을 가진 영역은 적당한 조작(예를 들면 적합한 용매로

세척)에 의해 제거될 수 있다. 이것이 바람직한 구축을 일으킨다. 따라서 이어지는 다양한 층(혹은 제 1 물질 가까이에 사용될 수 있는 다른 물질)의 사용도 가교가 완성된 후에 수행될 수 있다. 구축에 사용된 것처럼, 노출은 현대 전기학에서 표준 공정이고, 예를 들면, 레이저 또는 적당한 포토마스크(photomask)를 사용하는 표면 노출에 의해 수행될 수 있다. 이 마스크는 여기에서 침전의 위험을 포함하지 않는데, 왜냐하면 이 경우 오직 방사(radiation)만 있고, 마스크에 의해 물질 흐름의 한계가 정해지지 않기 때문이다. ChemPhysChem 2000, 207에서는 가교된 트리아릴아민 층이 전도성의 도핑된 중합체와 유기 발광 반도체 사이에 중간층으로 도입된다. 더 높은 효율이 이 경우에 얻어진다. 여기에서 다시, 포토어시드가 가교를 위해 사용된다. 이것은 트리아릴아민 층의 가교의 완성을 위해 필수적인 것으로 보인다. 그러나, 이 포토어시드 또는 그것의 반응 산물은 가교가 끝난 후에도 전자 디바이스에서 오염물로 남아있다. 일반적으로 유기와 무기 불순물 둘 다 유기 전자 장치의 작동을 교란한다는 것이 인정되고 있다. 이러한 이유 때문에, 가능한 한 포토어시드의 사용을 줄이는 것이 바람직하다.

[0014] EP 0637899는 적어도 한 층이 열 또는 방사 유도된 가교에 의해 얻어진 하나 또는 그 이상의 층을 가진 전자 발광장치를 제안하는데, 이 층은 적어도 하나의 방사층과 적어도 하나의 층당 전하 전달 단위를 포함한다. 가교는 라디칼적으로, 이온적으로, 양이온적으로 또는 광유도 고리 닫힘 반응을 통하여 일어날 수 있다. 언급된 한 가지 장점은 다수의 층이 그것에 의해 서로 형성되어 질 수 있다는 것과, 또는 층이 방사선-유도 방식으로 구축 될 수 있다는 것이다. 그러나 다양한 가교 반응 중 어떤 것이 적합한 디바이스를 제조하기 위해 사용될 수 있는지, 그리고 어떻게 가교 반응이 가장 잘 수행될 수 있는지에 대해 어떠한 가르침도 주어지지 않는다. 라디칼적으로 가교 가능한 단위 또는 광고리첨가(photocycloaddition) 가능한 그룹이 바람직하다는 것과 다양한 종류의 첨가기, 예를 들면 개시제(initiator)가 포함될 수 있다는 것, 그리고 필름은 열에 의해서가 아니라 바람직하게 화학 방사선(actinic rediation)에 의해 가교 된다는 것이 단순히 언급되었다. 적당한 디바이스 배치 또한 설명되어 있지 않다. 그러므로 얼마나 많은 층이 바람직하게 디바이스를 구성하는지, 또한 어떤 두께가 가교되는지, 어떤 물질 종류가 바람직하게 사용되는지, 그리고 그들 중 어떤 것이 가교 되는지 불명확하다. 그러므로 또한 당업자에게도 어떻게 기재된 발명이 실제로 성공적으로 이행될 수 있는지 명확하지 않다. 유기 전자 디바이스에서, 전도성이 있는 도핑된 중합체의 중간층은 종종 전극(특히 어노드)과 작용 물질 사이에 전하 주입층으로 주입된다(Appl. Phys.Lett.1977, 70, 2067-2069).

[0015] 대안적으로, 전도성이 있는 도핑된 중합체는 또한 직접적으로 어노드로 사용될 수 있다(또는 장치에 따라서는 심지어 캐쏘드로도). 이 중합체들 중 가장 흔한 것은 폴리티오펜(polythiophen) 유도체(예를 들면 폴리(에틸렌디옥시티오펜), PEDOT)와 그리고 폴리아닐린(PANI)인데, 이들은 일반적으로 폴리스타이렌 설폰산(polystylene sulfonic acid) 또는 다른 중합체 결합 브뢴스테드 산으로 도핑되어, 이에 따라 전도성 상태가 된다. 이어지는 발명에서, 이 특별한 이론에 한정되기를 바라지 않고, 우리는 디바이스가 작동하는 동안 양성자 또는 다른 불순물이 산 기(group)로부터, 그들이 상당히 디바이스의 기능을 교란시킬 수 있는 기능층(functional layer)으로 분산되는 것을 예상할 수 있다. 따라서 이들 불순물이 디바이스의 수명뿐만 아니라 효율 또한 줄일 수 있다는 것을 예상할 수 있다. 양성자 또는 다른 양이온 불순물들은 특히 이들 층 위에 사용된 기능한 반도체 층이 위에 언급된 것처럼 양이온적으로 가교 가능하고, 구축되도록 되어있을 때 특히 부정적인 영향을 준다. 우리는 예를 들어, 화학 방사선과 같이 가교를 통제할 기회를 제공하지 않고, 기능층이 양성자 또는 다른 양이온 불순물의 존재에 의해 이미 부분적으로 또는 완전히 가교된다는 것을 예상할 수 있다. 그러므로 통제된 구축의 장점은 없어진다. 양이온적으로 가교 가능한 물질은 그러므로 원칙적으로 구축의 가능성과 프린팅 기술의 대안을 제공한다. 그러나 이 물질들의 기술 이행은 도핑된 전하 주입층 위의 통제되지 않은 가교의 문제가 아직 해결되지 않았기 때문에 지금까지 가능하지 않다.

[0016] 놀랍게도, 지금 이 디바이스의 전자적 성질이 양이온적으로 가교 가능한 적어도 하나의 버퍼층이 도핑된 중간층과 기능성 유기 반도체 층 사이에 도입 될때 명백하게 향상될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 특히 좋은 성질은 버퍼층의 양이온적인 가교가 열에 의해, 즉 50 내지 250 ℃, 바람직하게는 80 내지 200 ℃로 온도 상승에 의해 도입될 때, 그리고 버퍼층에 포토어시드가 더해지지 않을 때 얻어진다. 이 버퍼층의 또 다른 장점은 양이온적으로 가교(crosslink) 가능한 반도체의 통제불가능한 가교(corsslinking)가 버퍼층의 사용에 의해 피해 질 수 있는데, 이 버퍼층은 최초로 반도체의 통제된 구축을 허락한다. 그러나 버퍼층의 가교의 또 다른 장점은 가교에 의해 물질의 유리전이온도와 그로 인한 층의 안정성이 증가한다는 것이다.

[0017] 그러므로 본 발명은 적어도 하나의 전도성의 도핑된 중합체를 포함하고 적어도 하나의 유기 반도체를 포함하는

전자 디바이스에 관한 것으로서, 적어도 하나의 전도성 또는 반전도성의 양이온적으로 중합가능하고, 0.5% 미만의 포토어시드가 첨가된 유기 버퍼층이 상기 층들 사이에 도입되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 어떤 포토어시드도 반도체의 유기 버퍼층에 더해지지 않는 것이 바람직하다.

[0019] 해당하는 디바이스 배열에서 유기 버퍼층의 가교가 예를 들어 포토어시드와 같은 다른 첨가물의 첨가 없이 열적으로, 즉 50-250 ℃, 바람직하게는 80-200 ℃의 온도 상승에 의해 유도되는 유기 버퍼층이 더 바람직하다.

[0020] 포토어시드는 화학 방사선에 노출될 때 광화학적 반응에 의해 양성자성 산을 내놓는 화합물이다. 포토어시드의 예는 예를 들어 EP 1308781에 설명된 것과 같은 4-(티오-페녹시페닐)-디페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트 또는 {4-[(2-히드록시테트라데실)-옥실]-페닐}-페닐아이오도늄 헥사플루오로안티모네이트 등이다. 포토어시드는 가교 반응을 위해 첨가될 수도 있는데, 이 경우 대략 0.5 내지 3 %의 비율(중량비)이 선행기술에 의해 바람직하게 선택된다.

[0021] 본 발명 명세서의 전자 디바이스는 유기 또는 중합체의 발광 다이오드(OLED, PLED, 예를 들어 EP 0676461, WO 98/27136), 유기 태양 전지(O-SC, 예를 들어 WO 98/48433, WO 94/05045), 유기 전계 효과 트랜지스터(O-FET, 예를 들어 US 5705826, US 5596208, WO 00/42668), 유기 전계 퀀치(field quench) 원소(FQD, 예를 들어 US 2004/017148), 유기 회로 원소(O-IC, 예를 들어 WO 95/31833, WO 99/10939), 유기 광학 앰플리파이어 또는 유기 레이저 다이오드(O-laser, WO 98/03566)이다. 본 발명 명세서의 유기는, 적어도 하나의 유기의 전도성있는 도핑된 중합체의 층, 적어도 하나의 전도성 또는 반전도성의 유기 버퍼층과 적어도 하나의 유기 반도체를 포함하는 적어도 하나의 층이 존재하는 것을 의미한다; 추가의 유기층(예를 들어 전극)이 또한 이에 더하여 존재할 수 있다. 게다가, 예를 들어 무기 중간층이나 전극과 같이 유기 물질에 기초하지 않은 층 또한 존재할 수 있다.

[0022] 단순한 경우에는 전자 디바이스는 기판(전통적으로 유리 또는 플라스틱 쉬트), 전극, 전도성의 도핑된 중합체의 가운데 층, 본 발명에 따른 가교 가능한 버퍼층, 유기 반도체와 역전극(back electrode)으로 구축된다. 이 디바이스는 따라서(장치에 따라서) 그런 디바이스의 수명이 급속하게 물 및/또는 공기의 존재하에 단축되기 때문에, 구축되고, 접촉되고 그리고 밀봉된다. 하나 또는 둘 모든 전극에 대한 전극 물질로서 전도성 있는 도핑된 중합체의 사용이 바람직하지만, 전도성 있는 도핑된 중합체의 중간층의 도입은 바람직하지 않다. O-FET 장치의 경우, 전극과 역전극(back electrode)(원천과 배출) 이외에도, 또한 구조가 일반적으로 높은 유전 상수를 가지는 절연층에 의해 유기 반도체로부터 분리되는 추가의 전극(게이트)을 포함하는 것이 필수적이다. 또한 디바이스에 또 다른 층을 도입하는 것이 더욱 유리할 수도 있다.

[0023] 전극은 최대한 효율적인 전자 또는 정공 주입을 보장하기 위해 주위 유기 층의 포텐셜(potential)과 가능한 한 잘 일치하도록 선택된다. 만약 캐쏘드가 예를 들어 OLED/PLED 또는 n-type 전도성의 O-FET의 경우에서처럼 전자를 주입한다면, 또는 예를 들어 O-SC의 경우처럼 수용 정공을 주입한다면, 그때 낮은 일함수를 가지는 금속, 금속 합금 또는 예를 들어 알칼리-토금속, 알칼리 금속, 주요 그룹의 금속 또는 란탄족 금속(예를 들면, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등)을 포함하는 다층 구조들이 캐쏘드로서 바람직하다. 다층 구조의 경우, 전에 언급된 금속 이외에도, 예를 들어 은과 같이 상대적으로 높은 일함수를 가지는 금속을 사용하는 것이 또한 가능한데, 이 경우 예컨대 Ca/Ag 또는 Ba/Ag와 같은 금속의 조합이 일반적으로 사용된다. 캐쏘드는 전통적으로 10에서 10,000nm, 바람직하게는 20에서 1000nm의 두께이다. 금속 캐쏘드와 유기 반도체(또는 선택적으로 존재할 수 있는 다른 기능의 유기 층) 사이에 높은 유전 상수(dielectric constant)를 가지는 금속의 얇은 중간층을 도입하는 것 또한 바람직하다. 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 불화물(fluoride) 또는 대안적으로 상응하는 산화물들이 이에 적합할 수 있다(예를 들면 LiF, Li_2O, BaF_2, MgO, NaF 등). 이 유전층(dielectric layer)의 두께는 바람직하게는 1과 10 nm 사이이다.

[0024] 높은 일함수를 가지는 금속은 어노드에서 정공이 주입되거나(OLED/PLED, p-type 전도성의 O-FET에 예에서

처럼) 또는 전자가 받아질때(O-SC의 예에서처럼) 어노드로서 바람직하다. 어노드는 진공에 대하여 4.5 eV 이상의 포텐셜(potential)을 가지는 것이 바람직하다. 반면에, 높은 산화 환원 포텐셜(potential)을 가지는 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 등이 이를 위해 적합하다. 금속/금속 산화물 전극(예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/Pt/PtO_x) 또한 바람직할 수 있다. 어노드는 또한 전도성의 유기 금속(예를 들어 전도성의 도핑된 중합체)으로 구성된다.

[0025] 몇몇 장치에 있어서, 적어도 하나의 전극은 유기 물질(O-SC)의 방사 또는 빛의 출력(OLED/PLED, O-laser, 유기 광학 앰플리파이어)을 허용하기 위해서 투명해야한다. 바람직한 구성은 투명한 어노드를 사용한다. 여기에서 바람직한 어노드 물질은 전도성의 혼합된 금속 산화물이다. 인듐-주석 산화물(ITO) 또는 인듐-아연 산화물(IZO)이 특히 바람직하다. 전도성의 도핑된 유기 물질들, 특히 전도성의 도핑된 중합체들이 더욱 바람직하다. 비슷한 구성이 또한 역으로 된 구조에 사용되는데, 이 구조에서 빛이 캐쏘드로부터 출력되거나 캐쏘드에 입사한다. 캐쏘드는 그때 바람직하게 금속이 매우 얇아서 투명하다는 차이점을 가진, 위에서 설명된 물질들로 구성된다. 캐쏘드의 층 두께는 바람직하게는 50 nm 미만이고, 특히 바람직하게는 30 nm 미만이고, 특별하게는 10 nm 미만이다. 더욱 투명한 전도성 물질, 예를 들어 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐-아연 산화물(IZO) 등이 그 위에 사용될 수 있다.

[0026] 다양한 유기 도핑된 전도성의 중합체들은 전도성이 있는 도핑된 중합체에 적합하다(전극의 비평탄화를 상쇄하여 짧은 회로를 최소화하기 위해, 전극으로서 또는 추가적인 전하 주입층으로서 또는 "평탄화층(planarization layer)"으로서). 장치에 따라 전도성이 10^{-8} S/cm보다 큰 중합체가 여기에서 바람직하다. 이 발명의 바람직한 구현예에서, 전도성의 도핑된 중합체들은 어노드 또는 직접적으로 어노드의 함수로서 사용된다. 여기에서, 층의 포텐셜(potential)은 바람직하게는 진공에 대하여 4 내지 6 eV가 바람직하다. 층의 두께는 10과 500 nm 사이가 바람직하고, 특히 20과 250 nm 사이가 바람직하다. 만약 전도성의 도핑된 중합체 그 자체가 전극이라면, 그때 층은 좋은 외부의 전기적 접속과 낮은 전기 용량의 임피던스를 보장하기 위해 일반적으로 더 얇다. 폴리티오펜(polythiophene)의 유도체들이 특히 바람직하게 사용된다(특히 바람직하게 폴리(에틸렌디옥시티오펜, PEDOT) 폴리아닐린(PANI)). 도핑은 일반적으로 산 또는 산화제를 사용하여 수행된다. 도핑는 바람직하게는 중합체와 결합된 브뢴스테드 산을 사용하여 수행된다. 일반적으로 중합체와 결합한 설폰산, 특히 폴리(스티렌 설폰산), 폴리(비닐 설폰산) 및 PAMPSA(폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-프로판 설폰산)가 이를 위해 바람직하다. 전도성의 중합체는 일반적으로 수용액 또는 분산액으로부터 사용되고, 유기 용매에 녹지 않는다. 따라서 차후의 층은 유기 용매로부터 쉽게 사용된다.

[0027] 낮은 분자량의 올리고머릭, 덴드리틱(dendritic) 또는 중합체 반전도성의 물질들은 원칙적으로 유기 반도체에 대해 적합하다. 이 발명의 명세서에서 유기 물질은 순수한 유기물질뿐만 아니라 또한 금속 유기 물질 그리고 유기 리간드를 가진 금속 배위 화합물을 의미하도록 되어 있다.

[0028] 올리고머릭, 덴드리틱, 또는 중합체의 물질들은 컨쥬게이트될 수 있고, 컨쥬게이트되지 않을 수도 있고, 또는 부분적으로 컨쥬게이트될 수도 있다. 본 발명의 명세서에서 컨쥬게이트된 중합체는 주로 sp^2 혼성화된 탄소를 주 사슬에 가지고 있는 중합체로서, 이는 상응하는 헤테로 원소로 치환될 수 있다. 가장 단순한 경우에, 이것은 주 사슬에 이중 결합과 단일 결합이 교대로 존재하는 것을 의미한다. '주로'는 컨쥬게이션을 방해하는 자연 발생 결점(defect)이 '컨쥬게이트된 중합체'라는 용어를 의미없게 하지 않는다는 것을 의미한다. 게다가 '컨쥬게이트된'이라는 용어는 마찬가지로 본 출원 명세서에서 주 사슬이 예를 들어 아릴아민 단위 및/또는 특정 헤테로원소(즉, N, O, S 원자들을 통해 결합) 및/또는 금속유기 복합체(즉, 금속 원소를 통한 결합)를 포함할 때도 사용된다. 그러나, 예를 들어 단순한 알켄 사슬, (티오)에테르 브리지(bridge), 에스터, 아마이드 또는 이미드 연결과 같은 단위는 컨쥬게이트 되지 않은 부분이라고 명백하게 규정할 수 있다. 게다가 '켠쥬게이트된 유기 물질'이라는 용어는 또한 유기 측기(side group)를 지니고 있는 시그마-컨쥬게이트된 폴리실란, -저밀렌(-germylene) 및 유사체를 포함하는 것을 의미하고, 따라서 예를 들어 폴리(페닐메틸실란)의 유기 용매로부터 사용될 수 있다. 컨쥬게이트되지 않은 물질은 주 사슬이나 덴드리머 백본(dendrimer backbone)에 긴 결합된 단위

가 없는 물질이다. 부분적으로 컨쥬게이트된 물질은 주 사슬이나 덴드리머 백본에 긴 결합된 부분을 가지고있고, 이것이 컨쥬게이트되지 않은 단위체에 의해 교상결합(bridge) 되거나 또는 측기에 긴 결합 단위를 포함하는 물질을 의미한다. 예를 들어 PLED 또는 O-SC에 사용된 것처럼 컨쥬게이트된 중합체의 전형적인 예는 폴리-파라-페닐렌비닐렌(PPV), 폴리플루오렌, 또는 폴리스피로비플루오렌 또는 가장 광범위한 의미에서 폴리-p-페닐렌(PPP)와 그 구조의 유도체에 기초한 시스템이다. 높은 전하 캐리어(carrier) 이동성을 가지는 물질은 O-FET의 사용에 있어 가장 중요하다. 이들은 예를 들면, 올리고- 또는 폴리(트리아릴아민), 올리고- 또는 폴리(티오펜) 그리고 이들 단위의 많은 비율을 포함하는 공중합체이다.

[0029] 이 유기 반도체의 층 두께는 장치에 따라 바람직하게는 10-500 nm, 특히 바람직하게는 20-250 nm이다.

[0030] 여기에서, "덴드리머(dendrimer)"라는 용어는 분지된 단량체(monomer)가 규칙적인 구조로 연결된 다기능의 중심(core)으로부터 구축된 많이 분지된 화합물을 의미하고, 따라서 나무 같은 구조가 얻어진다. 중심과 단량체 둘 다, 순수하게 유기 단위와 유기금속화합물 또는 배위화합물 둘 모두로 구성된 임의의 분지된 구조를 나타낼 수 있다. 여기에서 덴드리머는 예를 들어 M.Fisher, F.Vogtle, Angew Chem., Int ED 1999, 38, 885-905에 개시된 해석될 수 있다.

[0031] 전술한 다수의 유기 반도체를 서로 많은 광전자 장치(예를 들어 PLED)에 유용한 용액으로부터 사용할 수 있게 하기 위해서, 가교 가능한 유기층이 개발되었다(WO 02/10129). 가교 반응 후에 이들은 녹지 않고, 더 이상 추가 층의 사용 동안 용액에 의한 공격을 받지 않는다. 가교 가능한 유기 반도체는 또한 풀-컬러의 PLED의 구축에 이점을 갖는다. 그러므로 가교 가능한 유기 반도체의 사용은 더욱 바람직하다. 바람직한 가교 반응은 전자가 풍부한 올레핀 유도체, 또는 헤테로 원소 또는 헤테로기를 가진 헤테로핵 다중 결합, 또는 헤테로 원소(예를 들어 O, S, N, P, Si등)를 가진 고리에 기초한 양이온적 중합이다. 특히 바람직한 가교 반응은 헤테로 원자를 가진 고리에 기초한 양이온적 중합이다. 이러한 가교 반응이 본 발명에 따른 버퍼층을 위해 하기에 상세히 설명되어 있다.

[0032] 화학적으로 가교된 반전도성의 발광 중합체는 일반적으로 WO 96/20253에 나타나 있다. WO 02/10129에 개시된 옥세탄을 포함하는 반전도성 중합체가 특히 적합한 것으로 기재되어 있다. 그들은 의도적으로 그리고 포토어시드 와 방사(irradiation)를 첨가함으로써 통제된 방법으로 가교될 수 있다. 가교 가능한 낮은 분자량의 화합물은, 예를 들면 양이온적으로 가교 가능한 트리아릴아민을 첨가함으로써 더욱 적합할 수 있다(M.S.Bayer et al.,macromol.Rapid Commun.1999, 20, 224-228; D.C.Muller et al.,ChemPhysChem 2000, 207-211). 상기 기재들은 참조로써 본 발명에 포함되어 있다.

[0033] 특별한 이론에 한정되기를 바라지 않고, 우리는 전도성의 도핑된 중합체에 포함된 수소 원자 또는 다른 양이온 불순물이 양이온적으로 가교 가능한 반도체가 그 위에 사용될 때 이미 양이온 중합을 시작할 수 있다는 것을 추측할 수 있다. 그러므로, 후자의 구축을 불가능하게 만든다. 그러나 심지어 전도성의 도핑된 중합체 위에서 양이온적으로 가교 가능하지 않은 유기 반도체의 층은, 불순물과 도핑된 중합체 밖으로의 분산이 쉽게 전자 디바이스의 수명을 제한할 것 같기 때문에 문제가 된다. 게다가 유기 반도체에서 도핑된 중합체 밖으로의 정공주입은 종종 만족스럽지 못하다.

[0034] 그러므로, 본 발명에 따라서 전도성의 도핑된 중합체와 유기 반도체 사이에 도입되어지고 양이온적으로 가교 가능한 단위를 운반하는 버퍼층의 도입은, 따라서 그것이 낮은 분자량의 양이온 종류와 전도성의 도핑된 중합체 밖으로 분산될 수 있는 본질적인 양이온적 전하 캐리어를 흡수할 수 있게 한다. 가교 이전에 버퍼층은 낮은 분자량의 올리고머릭, 덴드리틱(dendritic) 또는 중합체일 수 있다. 층 두께는 5-300 nm의 범위가 바람직하고, 특히 10-200 nm의 범위가 바람직하다. 층의 포텐셜(potential)은 바람직하게는 전도성의 도핑된 중합체의 포텐셜(potential)과 유기 반도체의 포텐셜(potential) 사이에 놓인다. 이것은 버퍼층을 위한 물질의 적합한 선택과 물질의 적합한 치환에 의해 달성된다.

[0035] 버퍼층에 대한 바람직한 물질은 다른 장치에서 정공 전도체로 사용된 것과 같은 정공-전도성 물질로부터

얻어진다. 양이온적으로 가교 가능한 트리아릴아민에 기초한 물질, 싸이오펜에 기초한 물질 또는 트리아릴포스핀에 기초한 물질 또는 이들 시스템의 조합이 이것을 위해 특히 바람직하다. 예를 들어 이 정공 전도성 단위체의 높은 비율을 가진 플루오렌, 스피로비플루오렌 등 다른 단량체를 가진 공중합체가 또한 적합하다. 이 화합물들의 포텐셜(potential)은 적합한 치환에 의해 조정된다. 전자-끄는 치환체(예를 들어, F, Cl, CN 등)의 도입에 의해 낮은 HOMO(=highest occupied molecular orbital)를 가진 화합물을 달성하는 것이 가능하다. 반면에 높은 HOMO는 전자-미는 치환체(예를 들어, 알콕시 그룹, 아미노 그룹 등)의 도입에 의해 이루어진다.

[0036] 본 발명에 따른 버퍼층은 층에서 가교 가능하며, 따라서 녹지 않게 되는 낮은 분자량의 화합물을 포함한다. 이어지는 양이온 가교에 의해 녹지 않게 되는 올리고머릭, 덴드리틱 또는 중합체의 녹는 용액 또한 적합하다. 낮은 분자량의 화합물과 올리고머릭, 덴드리틱(dendritic) 및/또는 중합체 화합물들의 혼합물이 더 사용될 수 있다. 특별한 이론에 의해 한정되는 것 없이, 전도성의 도핑된 중합체 밖으로 분산되는 양이온 종은, 첫째로 사용된 도펀트(종종 중합체가 결합된 설폰산)로부터 근본적으로 기원한 양성자뿐만 아니라 편재한 물이다. 양이온 종류, 예를 들어 금속 이온들 또한 전도성의 중합체에서 (바람직하지 않은) 불순물들로 존재할 수 있다. 또 다른 가능한 양이온 종의 공급원은 전도성의 중합체가 사용되는 전극이다. 예를 들면, 인듐 이온은 ITO 전극으로부터 나타날 수 있고 디바이스의 활성층으로 분산될 수 있다. 존재할 수 있는 또 다른 낮은 분자량의 전도층 중합체의 양이온 종류는 모노머릭 및 올리고머릭 구축물인데, 양성자화(protonaion) 또는 다른 도핑에 의해 양이온 상태로 전환될 수 있다. 게다가 산화적 도핑에 의해 도입된 전하 캐리어가 반도체 층으로 분산되는 것이 가능하다. 양이온적으로 가교 가능한 버퍼층은 분산되는 양이온 종류를 잡을 수 있고, 따라서 가교 반응은 뒤이어 시작된다; 반면에 버퍼층은 동시에 가교에 의해 녹지 않게 되고, 따라서 전통적인 유기 용매로부터의 유기 반도체의 차후의 장치들은 문제가 없다. 가교된 버퍼층은 분산을 막는 추가의 장벽을 나타낸다.

[0037] 바람직한 양이온적으로 중합가능한 버퍼층은 아래의 작용기들이 있다;

[0038] 1) 전자가 풍부한 올레핀 유도체,

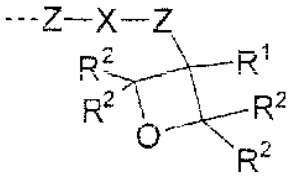
[0039] 2) 헤테로원소 또는 헤테로기를 가진 헤테로핵 다중 결합, 또는

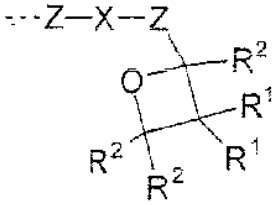
[0040] 3) 양이온 개환 중합에 의해 반응하는 헤테로원자(예를 들어, O, S, N, P, Si 등)를 가진 고리.

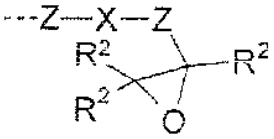
[0041] 양이온 개환 중합에 의해 반응하는 적어도 하나의 치환체를 나르는 유기 물질이 바람직하다. 일반적인 양이온 개환 중합은 예를 들어 E.J.Geothals et al., "Cationic Ring Opening Polymerzation"(New Methods Polym. Synth.1992, 67-109)에 의해 주어진다. 하나 이상의 고리 원자가 동일하게 또는 상이하게 O, S, N, P, 또는 Si 등인 비방향족 고리 시스템이 이를 위해 일반적으로 적합하다.

[0042] 1 내지 3개의 고리 원자가 동일하게 또는 상이하게 O, S, 또는 N인 3 내지 7개의 고리 원자를 가지는 사이클릭(cyclic) 시스템이 바람직하다. 이러한 시스템의 예는 상응하는 설퍼 유도체, 사이클릭 아세탈(예를 들어, 1,3-디옥소레인(1,3-dioxolane), 1,3-디옥세판(1,3-dioxepane), 트리옥산(trioxane)), 락톤, 사이클릭 카보네이트 뿐만 아니라 치환되지 않거나 치환된 사이클릭 아민(예를 들면, 아지리딘, 아제티신, 테트라히드로피롤, 피페리딘)), 사이클릭 에테르(예를 들어 옥시레인, 옥세탄, 테트라히드로퓨란, 피란, 디옥시레인), 또한 고리에 다른 헤테로원자를 포함하는 사이클릭 구조들, 예를 들면 옥사졸린(oxazoline), 디히드로옥사진(dihydroxazine) 또는 옥사졸론(oxazolone) 등이다. 4 내지 8개의 고리 원자를 가지는 사이클릭 실록산(siloxane)이 더욱 바람직하다.

[0043] 더 특별히 바람직한 것은 적어도 하나의 H 원소가 화학식 (Ⅰ), (Ⅱ), 또는 (Ⅲ)기에 의해 치환된 낮은 분자량의 올리고머릭 또는 중합체의 유기물질이다:







[0044]

[0045] 화학식(Ⅰ) 화학식(Ⅱ) 화학식(Ⅲ)

[0046] 상기 식에서,

[0047] R^1은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 직쇄의, 분지된 또는 사이클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 4 내지 24개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기로서, 여기서 하나 또는 그 이상의 수소 원자는 Cl 및 F와 같은 할로겐 원자 또는 CN으로 치환될 수 있고, 하나 또는 그 이상의 이웃하지 않는 탄소 원자는 -O-, -S-, -CO-, -COO- 또는 -O-CO-으로 치환될 수도 있으며 ; 다수의 R^1라디칼은 또한 서로 또는 R^2, R^3 및 R^4로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 함께 단일- 또는 다중고리 사이클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

R^2는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 직쇄의, 분지된 또는 사이클릭 알킬, 4 내지 24개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기로서, 여기서 하나 또는 그 이상의 수소 원자는 Cl 및 F와 같은 할로겐 원자 또는 CN으로 치환될 수 있고 하나 또는 그 이상의 이웃하지 않는 탄소 원자는 -O-, -S-, -CO-, -COO- 또는 -O-CO-으로 치환될 수도 있으며; 다수의 R^2 라디칼들은 또한 서로 또는 R^1, R^3 및 R^4로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 함께 단일- 또는 다중고리, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있으며;

X는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- 또는 2가의 $-(CR^3R^4)_n-$기이며;

Z는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 2가의 $-(CR^3R^4)_n-$기이며;

R^3 및 R^4는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 직쇄의, 분지의 또는 사이클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 4 내지 24개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기로서, 여기서 하나 또는 그 이상의 수소 원자가 Cl 및 F와 같은 할로겐 원자 또는 CN으로 치환될 수 있으며 ; 둘 또는 그 이상의 R^3 또는 R^4 라디칼들은 또한 서로 또는 R^1, R^2와 함께 고리 시스템을 형성할 수 있고;

n은 각각의 경우 동일하거나 상이하게 0과 20 사이의 정수이며; 바람직하게는 1과 10 사이의 정수, 더욱 바람직하게는 1과 6 사이의 정수이며;

이때 화학식(Ⅰ), 화학식(Ⅱ) 및 화학식(Ⅲ)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 기(group)의 수는 최대한 이용가능한, 즉 치환가능한 수소 원자들에 의해 제한되는 것을 조건으로 한다.

[0048] 삭제

[0049] 삭제

[0050] 삭제

[0051] 삭제

[0052] 삭제

[0053] 삭제

[0054] 이 단위체들의 가교는 바람직하게 이 단계에서 디바이스의 열 처리에 의해 수행된다. 비록 바람직하지는 않아도, 가교를 위해서 포토어시드를 더하는 것은 이것이 디바이스에 불순물을 더할 수 있기 때문에 필수적이지는 않다. 특별한 이론에 한정되는것을 바라지 않고, 우리는 버퍼층의 가교가 전도성의 도핑된 중합체로부터 나타난 양성자에 의해 시작될 수 있다는 것을 추측할 수 있다. 이 가교는 바람직하게는 80 내지 200 ℃에서, 0.1 내지 120분 동안 일어날 수 있고, 더 바람직하게는 1 내지 60분 동안, 특히 바람직하게는 1 내지 10분 동안 비활성의 대기에서 일어날 수 있다. 이 가교는 특히 바람직하게 100 내지 180℃에서 20 내지 40분 동안 비활성 대기에서 일어난다. 가교 동안, 포토어시드가 없지만, 가교를 촉진시킬 수 있는 다른 첨가물이 버퍼층에 더해지는 것이 유리하다. 전도성의 중합체 또는 예를 들어 나이트릴리움 또는 나이트로실리움염(NO^+,NO_2^+)과 같은 산화물질에 가교를 향상시키기 위하여 지지하는 전해질로서 더해지는 염, 특히 예를 들면 테트라부틸암모늄 헥사플루오로안티모네이트(hexafluoroantimonate)와 같은 무기염, 산, 특히 예를 들면 아세트 산, 또는 폴리스티렌 설폰산(polystyrene sulfonic acid)과 같은 유기산의 첨가가 이에 적합하다. 가교가 수행된 후, 이 첨가물은 쉽게 세척될 수 있고, 그러므로 필름에 오염물로서 남아있지 않다. 첨가물은 가교가 그것에 의해서 더 쉽게 수행되고 더 두꺼운 버퍼층이 그것에 의해 또한 제조되도록 하는 이점을 가진다.

[0055] 다음의 일반적인 방법은, 어떠한 추가적인 발명적 단계 없이 각 경우에 적절하게 적용될 수 있으며, 일반적으로 당해 디바이스의 제조에 사용된다.

[0056] · 기판(예를 들어 유리 또는 플라스틱)은 어노드(예를 들어 인듐-틴 옥사이드, ITO 등)으로 코팅된다. 이어서 상기 어노드가 (예를 들어 포토리소그래피(photolithography, 광식각)적으로) 구축되어 의도하는 용도에 따라 상호연결(interconnection)된다. 이 경우, 전체 기판 및 상응하는 상호연결은 첫째로 소위 활성 매트릭스 컨트롤(active matrix control)을 촉진하기 위해 매우 정교한 공정을 사용하여 제조된다. 어노드로 코팅된 전세정된(pre-cleaned) 기판은 오존 또는 산소 플라즈마로 처리하거나 또는 한동안 엑시머 램프에 노출시킨다.

[0057] · 전도성 중합체, 예를 들어 도핑된 폴리티오펜 유도체(PEDOT) 또는 폴리아닐린 유도체(PANI)는 그 후 스핀 코팅 또는 다른 코팅 방법들에 의해 ITO 기판 상에 보통 10과 500 nm 사이, 바람직하게는 30과 200 nm 사이의 층 두께를 갖는 박막형태로 도포된다.

[0058] · 본 발명에 따른 양이온적으로 가교 가능한 버퍼층이 상기 층 위에 사용된다. 이러한 목적으로, 해당 화합물은 첫째로 용매 또는 용매 혼합물에 용해되고 여과되어야한다. 유기 반도체 및 상기 층들의 모든 표면들은 때때로 산소 또는 다른 공기 구성성분에 의해 극도로 영향을 받으며, 보호 가스 하에 이러한 조작을 수행하는 것이 권장된다. 아미드, 예를 들어 NMP 또는 DMP 뿐만 아니라, 방향성 액체, 예를 들어 톨루엔, 자일렌(xylene), 아니솔, 클로로벤젠 및 그 유사물질, 예를 들어 사이클릭 에테르류(예를 들어 디옥산, 메틸 디옥산, THF), 뿐만 아니라 WO 02/072714 출원 명세서에 설명된 것과 같은 용매 혼합물이 방향성 화합물들에 대한 용매로서 적합하다. 사용된 화합물 종류의 기능에 따라 선택되는 다른 유기 용매들은, 또한 낮은 분자량 화합물에 적합하다. 이러한 용액들을 사용하여, 먼저 코팅된 지지체는 예를 들어 스핀 코팅 방법, 플로우 또는 웨이브 코팅 또는 닥터 블레이드(doctor blade) 기술에 의해 코팅 또는 전면(surface-wide)으로 코팅된다. 버퍼층의 가교는 이 단계에서 비활성 대기 내에서 디바이스를 가열함으로써 일어날 수 있다. 여기에서, 포토어시드를 첨가하는 것은 필수적이지 않고 바람직하지도 않다; 도핑된 중합체상의 버퍼층의 열처리는 가교 반응을 수행하기에 충분하다. 선택적으로 그 후에, 예를 들어 THF같은 용매로 세정할 수도 있다. 그 후 선택적으로 건조될 수 있다.

[0059] · 유기 반도체의 용액은 그 후에 사용된다. 반도체의 선택은 의도된 용도에 의존한다. 만약 가교 가능한 유기 반도체를 사용한다면, 이것은 조절된 가교에 의해 의도된 용도에 따라 구축될 수 있다. 양이온적으로 가교 가능한 반도체의 경우, 예를 들어 이것은 포토어시드의 첨가, 섀도우 마스크를 통한 노출 및 그 후의 열처리에 의해

이루어질 수도 있다. 밑에 있는 버퍼층이 산성이 아니기 때문에, 포토어시드의 사용은 여기에서 제외되지 않아야 한다. 반도체의 가교되지 않은 부분은 그 후에 반도체가 녹을 수 있는 유기 용매로써 세정할 수 있다. 이 공정은 서로 다른 물질들에 대해 반복될 수 있고, 그 결과 성공적으로 구축된 방법에서 다수의 물질들에 사용할 수 있다. 예를 들어, 서로 다른 발광색을 가지는 전자발광성 중합체들은 구축된 방법으로 성공적으로 풀-컬러 디스플레이에 사용될 수 있고, 상이한 기능을 갖는 유기 전계 효과 트랜지스터가 성공적으로 유기 회로에 사용될 수도 있다. 또한 상기 서로 다른 다수의 가교 가능한 층들에 사용하는 것도 가능하다.

[0060] · 추가의 기능성 층들은, 예를 들어 전하 주입 또는 수송 층, 추가된 방사층 및/또는 정공 차단 층들은 선택적으로, 예를 들어 버퍼층에 대해 설명된 것과 같은 방법뿐만 아니라 증착(evaporation)에 의해 용액으로부터 이들 중합체 층에 사용될 수 있다.

[0061] · 캐소드가 그 후에 사용된다. 이는 진공 공정에 의한 선행기술에 따라 수행되고, 예를 들어 열 증착 또는 플라즈마 분무(스퍼터링, sputtering)에 의해 이루어질 수도 있다. 캐소드는 표면 전체를 통해(surface-wide) 또는 구축된 마스크를 사용하여 적용된다. 전극들의 접촉은 그 후에 수행된다.

[0062] · 많은 장치들이 물, 수소 또는 다른 대기의 성분들에 민감하게 반응하기 때문에, 디바이스의 효율적인 캡슐화가 불가결하다.

[0063] · 상기에서 설명된 구조는 각각의 장치에 따라 적용되고, 일반적으로 유기 및 고분자 발광 다이오드, 유기 태양전지, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 회로 부품의 유기 광증폭기 또는 유기 레이저 다이오드같은 서로 다른 장치들을 위해 사용될 수 있다.

[0064] 놀랍게도, 이러한 가교 가능한 버퍼층은, 전도성의 도핑된 중합체 및 유기 반도체 사이에 삽입되며, 다음의 장점들을 제공한다 :

[0065] 1) 본 발명에 따라 가교 가능한 버퍼층을 삽입하는 것은 이러한 버퍼층을 포함하지 않는 디바이스들과 비교하여 광전자 성능들을 개선할 수 있다. 예를 들어, 감소된 작동 전압과 함께 고효율 및 연장된 수명이 관찰된다. 이 효과는 특히 버퍼층의 가교가 열에 의해 개시될 때 명백한 것으로 판명된다. 만약 포토어시드가 당해 문헌에 설명된 것처럼 가교를 위해 버퍼층에 첨가된다면, 수명은 사실상 변화하지 않는다.

[0066] 2) 버퍼층이 아마도 전도성의 도핑된 중합체에서 나타나는 양이온 종류들을 막기 때문에 그것들이 유기 반도체 내로 확산 되는 것을 막는다. 만약 유기 반도체가 양이온적으로 가교 가능한 화합물이라면, 그때 반도체의 원하지 않는 가교가 그것에 의해 회피된다. 이것은 처음으로 조절된 반도체의 구축을 가능하게 하는데, 이는 이러한 방법에서 이전에 가능하지 않았던 것이다.

[0067] 본 발명은 다음의 실시예들에 의해 더욱 자세하게 설명될 것이나, 이는 그것으로 한정하는 것을 의미하지 않는다. 오직 유기 및 고분자 발광 다이오드가 이러한 실시예에서 논의될 것이다. 그러나, 어떠한 발명적인 단계 없이도 당업자는 주어진 실시예를 기초로, 예를 들어 O-SCs, O-FETs, O-ICs, 광증폭기 및 O-lasers와 같이 단지 약간 추가된 장치들과 같은 다른 전자 디바이스를 제조할 수 있을 것이다.

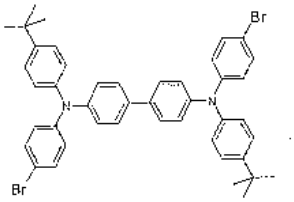
실 시 예

[0068] **실시예1 : 버퍼층으로서의 사용을 위한 양이온적으로 가교 가능한 화합물 P1의 합성**

[0069] a) 문헌에 개시된 전구체의 합성

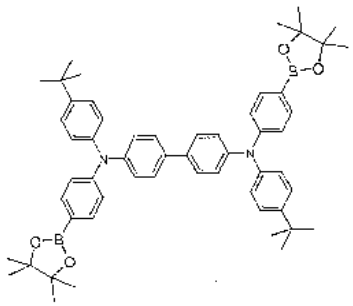
[0070] 3-에틸-3(아이오도메틸)옥세탄(WO 96/21657), 11-(4-브로모페녹시)-1-운데카놀(M.Trollsaas et al., Maromol. Chem. Phys. 1996, 197, 767-779) 및 N,N'-디페닐벤지딘(K-Wiechert et al.,Zeitschrift Chem. 1975, 15, 49-50)은 당해 문헌에 따라 합성한다.

[0071] b) N,N'-비스-(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-비페닐-4,4'-디아민(단량체 M1)의 합성

[0072] 

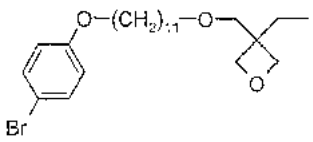
[0073] 단량체 M1의 합성은 WO 02/077060에 설명되어 있다.

[0074] c) N,N'-비스-(4-피나콜 보로네이트)페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-비페닐-4,4'-디아민(단량체 M2)의 합성

[0075] 

[0076] 단량체 M2의 합성은 비공개 출원 DE 10337077.3에 기재되어 있다.

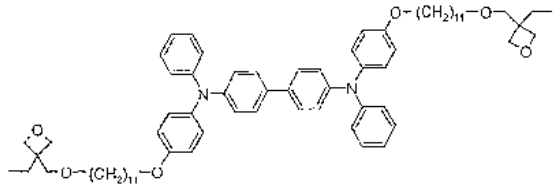
[0077] d) 3-(11-(4-브로모페녹시)-운데칸-1-옥시)메틸렌-3-에틸-옥세탄의 합성

[0078] 

[0079] NaH 1.6g(30mmol)을 건조된 DMF 70ml에 현탁하고 보호 가스하에 교반하였다. 이 용액에, DMF 25ml 내의 6.8g(20mmol)의 11-(4-브로모페녹시)-1-운데카놀 용액을 40℃에서 첨가하였다. 1시간 후 3-에틸-3-(아이오도메틸)옥세탄 2.96g(22mmol) 및 KI 0.166g(1.0mmol)을 첨가하고 40 ℃에서 24시간 동안 교반하였다. 실온으로 식힌 후, 물 200ml 및 CH_2Cl_2 200ml를 반응 혼합물에 첨가하고, 유기상을 분리하였으며, Mg_2SO_4로 건조시켜 용매는 진공에서 제거하였다. 그 생성물을 크로마토그래피로 정제하였다(실리카, 일루언트(eluent) 헥산). 수율은 3.2g(이론치의 89%)이고 순도는 98%(HPLC에 따라)였다.

[0080] ^{1}H-NMR($CDCl_3$, 500Mhz) : 1.45(t,J=7.3Hz, 3H), 1.45(m, 14H), 1.55(m, 2H), 1.75(m, 4H), 3.42(t,J=6.3Hz, 2H), 3.46(s, 2H), 3.85(t,J=6.3Hz, 2H), 4.39(d,J=5.9Hz, 2H), 4.44(d,J=5.9Hz, 2H), 6.75(d,J=9Hz, 2H), 7.35(d,J=9Hz, 2H).

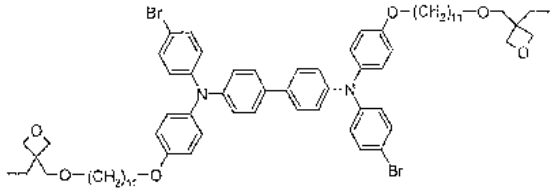
[0081] e) 옥세탄-치환된 N,N,N',N'-테트라페닐벤지딘의 합성

[0082] 

[0083] 톨루엔 250ml 내의 N,N'-디페닐벤지딘 5.1g(9.7mmol) 및 3-(11-(4-브로모페녹시)-운데칸-1-옥시)메틸렌-3-에틸-옥세탄 14g(21.4mmol)의 가스를 제거한 용액을 한시간 동안 N_2로 포화시켰다. 먼저 $P(^tBu)_3$ 0.12g(0.39mmol)을 상기 용액에 첨가한 후 $Pd(OAc)_2$ 69mg(0.19mmol)을 상기 용액에 첨가하였다. 이어서 고체 NaO^tBu 3.8g(50.4mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 5시간 동안 환류하에 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 0.85g의 NaCN 및 10ml의 물을 첨가하였다. 유기상을 물 4×50ml로 세척하고, Mg_2SO_4로 건조시키고, 그 용매는 진공상에서 제거하였다. 순수한 생성물을 디옥산으로부터 재결정에 의해 순도 99.2%(HPLC에 따라)로 얻었다. 수율은 12g(이론치의 75%)였다.

[0084] ^{1}H-NMR($CDCl_3$, 500Mhz) : 0.81(t,J=7.3Hz, 6H), 1.17(t,J=7.0Hz, 12H), 1.23-1.35(m, 28H), 3.94(t,J=6.3Hz, 4H), 4.03(t,J=6.3Hz, 8H), 4.21(d,J=5.9Hz, 4H), 4.29(d,J=5.9Hz, 4H), 6.91-7.01(m, 14H), 7.04(d,J=9Hz, 4H), 7.27(d,J=8Hz, 4H), 7.49(d,J=8.7Hz, 4H).

[0085] f) 옥세탄-치환된, 브로미네이트된 N,N,N',N'-테트라페닐벤지딘(단량체 M3)의 합성

[0086] 

[0087] 옥세탄-치환된 N,N,N',N'-테트라페닐벤지딘 45.72g(43.7mmol)을 THF 500ml 내에 준비하였다. THF 300ml 내의 NBS 15.15g(84.4mmol) 용액을 빛을 차단하면서 0℃에서 한 방울씩 첨가하였다. RT에 도달한 후 4시간 동안 교반하였다. 물 500ml를 첨가하고, 그 혼합물을 CH_2Cl_2로 추출하였다. 유기상을 Mg_2SO_4로 건조시키고 용매는 진공에서 제거하였다. 그 생성물을 헥산과 함께 교반하여 열 추출하고 흡인(suction)하였다. 반복하여 크로마토그래피로 정제(실리카, 헥산/에틸 아세테이트 4:1)하여, 순도 99.2%(HPLC에 따라)를 가지는 연한 갈색의 기름으로서 수율 44g(이론치의 85%)의 생성물을 얻었다.

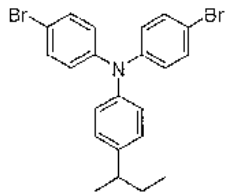
[0088] ^{1}H-NMR($DMSO-d_6$, 500Mhz) : 0.81(t,J=7.3Hz, 6H), 1.17(t,J=7.0Hz, 12H), 1.23-1.35(m, 28H), 3.94(t,J=6.3Hz, 4H), 4.03(t,J=6.3Hz, 8H), 4.21(d,J=5.9Hz, 4H), 4.29(d,J=5.9Hz, 4H), 6.91-7.02(m, 12H), 7.04(d,J=9Hz, 4H), 7.29(d,J=8Hz, 4H), 7.51(d,J=8.7Hz, 4H).

[0089] g) 중합체 P1의 합성

[0090] 단량체 M2 1.7056g(2mmol), 단량체 M1 0.9104g(1.2mmol), 단량체 M3 0.9723g(0.8mmol) 및 수화된 포타슘 포스페이트 2.03g(4.4mmol)을 톨루엔 12.5ml, 디옥산 12.5ml 및 물 12ml(모든 용매는 산소 제거되었다)에 용해시키고, 30분 동안 아르곤 기류(stream)를 사용하여 40℃에서 가스를 제거하였다. $Pd(OAc)_2$ 0.90mg 및 $P(o\text{-}tol)_3$ 6.30mg을 촉매로서 첨가하고 반응 혼합물을 3시간 동안 환류하에 가열하였다. 톨루엔 20ml 및 엔드 캡퍼(end-capper)로서 3,4-비스펜톡시벤젠보론산 12mg(0.04mmol)을 첨가하고, 1시간 동안 환류하에 가열한 후 3,4-비스펜톡시벤젠브로마이드 20ml(0.06mmol)을 첨가하고 1시간 동안 환류하에 가열하였다. 반응 용액을 65℃까지 식히고 4시간 동안 5% 강도의 수용성 소듐 N,N-디메틸디티오카바메이트 수용액 10ml와 함께 교반하여 추출하였다. 유기상을 물 3×80ml로 세척하고, 두 배 부피의 메탄올에 첨가하여 침전시켰다. 가공하지 않은 중합체를 클로로벤젠에 용해시키고, 셀라이트를 사용하여 여과시켜 두 배 부피의 메탄올을 첨가하여 침전시켰다. 중합체 P1 2.24g(이론치의 78%)을 얻었다.

[0091] **실시예2 : 버퍼층으로 사용하기 위한 양이온적으로 가교 가능한 중합체 P2의 합성**

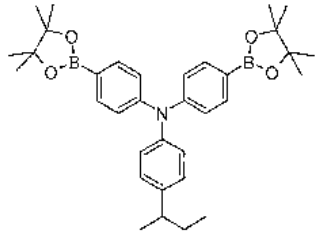
[0092] a) 비스-(4-브로모페닐)-(4-^{sec}부틸페닐)-아민 (단량체 M4)의 합성



[0093]

[0094] M4의 합성은 DE 19981010에서 유추하여 수행되었다.

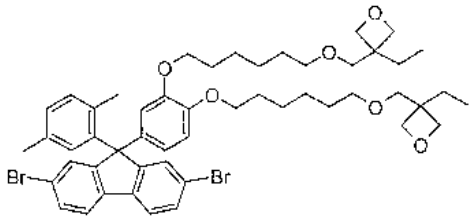
[0095] b) 비스-((4-피나콜 보로네이트)페닐)-(4-^{sec}부틸페닐)-아민 (단량체 M5)의 합성



[0096]

[0097] 단량체 M5의 합성은 비공개 출원 DE 10337077.3에 개시되어 있다.

[0098] c) 2,7-디브로모-(2,5-디메틸페닐)-9-(3,4-디(3-에틸(옥세탄-3-에틸옥시)-헥실옥시페닐)-플루오렌 (단량체 M6)

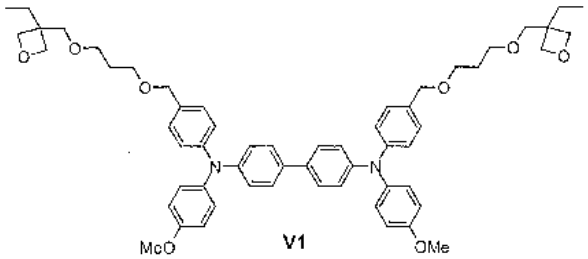


[0099]

[0100] d) 중합체 합성 : 중합체 P2의 합성

[0101] 단량체 M4 1.4695g(3.2mmol), 단량체 M5 2.2134g(4mmol), 단량체 M6 0.7463g(0.8mmol) 및 수화된 포타슘 포스페이트 4.05g(8.8mmol)을 톨루엔 25ml, 디옥산 25ml 및 물 25ml(모든 용매는 산소 제거되었다)에 용해시키고, 30분 동안 아르곤 기류(stream)를 사용하여 40℃에서 가스를 제거하였다. $Pd(OAc)_2$ 1.80mg 및 $P(o\text{-}tol)_3$ 14.61mg을 첨가하고 반응 혼합물을 10시간 동안 환류하에 가열하였다. $Pd(OAc)_2$ 및 $P(o\text{-}tol)_3$의 초기량을 각각 4시간 후, 5.5시간 후 및 8.5시간 후에 첨가하였다. 톨루엔 2ml를 8시간의 반응시간 후에 첨가하였다. 엔드 캡퍼(end-capper)로서 3,4-비스펜톡시벤젠보론산 24mg(0.08mmol)을 첨가하고, 2시간 동안 환류하에 가열한 후 3,4-비스펜톡시벤젠브로마이드 40ml(0.12mmol)을 첨가하여 1시간 동안 환류하에 가열하였다. 반응 용액을 65℃까지 식힌 후 4시간 동안 5% 강도의 소듐 N,N-디메틸디티오카바메이트 수용액 20ml를 사용하여 교반함으로써 추출하였다. 상을 분리하고, 유기상을 물 3×150ml로 세척하고, 두 배 부피의 메탄올에 첨가하여 침전시켰다. 가공하지 않은 중합체를 클로로벤젠에 용해시키고, 셀라이트를 사용하여 여과시켜 두 배 부피의 메탄올을 첨가하여 침전시켰다. 중합체 P2 1.84g(이론치의 64%)을 얻었는데, 이것은 클로로벤젠에는 녹으나 톨루엔, THF 또는 클로로포름에는 녹지 않는다.

[0102] **실시예3 : 버퍼층으로서 사용하기 위한 양이온적으로 가교 가능한 분자 V1의 합성**



[0103]

[0104] 양이온적으로 가교 가능한 분자 V1의 합성은 M.S.Bayer et al., Macromol. Rapid Commun. 1999, 20, 224-228에 개시되어 있다.

[0105] 버퍼층으로서 중합체 P1 및 P2 또는 분자 V1을 사용할 때 얻은 디바이스 결과가, 실시예 6 내지 8에 요약되어 있다.

[0106] **실시예4 : 추가의 버퍼층을 사용한 LEDs의 제조**

[0107] LEDs는 특정한 경우에 각각의 상태(예를 들어 용액 점도 및 장치의 기능층의 최적 층 두께)에 적용되는 일반적인 방법에 의해 제조된다. 아래에 설명된 LEDs는 각각 3층 시스템(3층의 유기층), 즉 기판//ITO//PEDOT//버퍼층//중합체//캐소드였다. PEDOT은 폴리티오펜 유도체이다(H.C.Stark, Goslar로부터 구입한 Baytron P4083). Aldrich로부터 구입한 바륨 및 Aldrich로부터 구입한 은을 모든 경우에 캐소드로 사용하였다. PLEDs를 일반적으로 제조되는 방법이 WO 04/037887 및 거기에 인용된 문헌에 상세히 기재되어 있다.

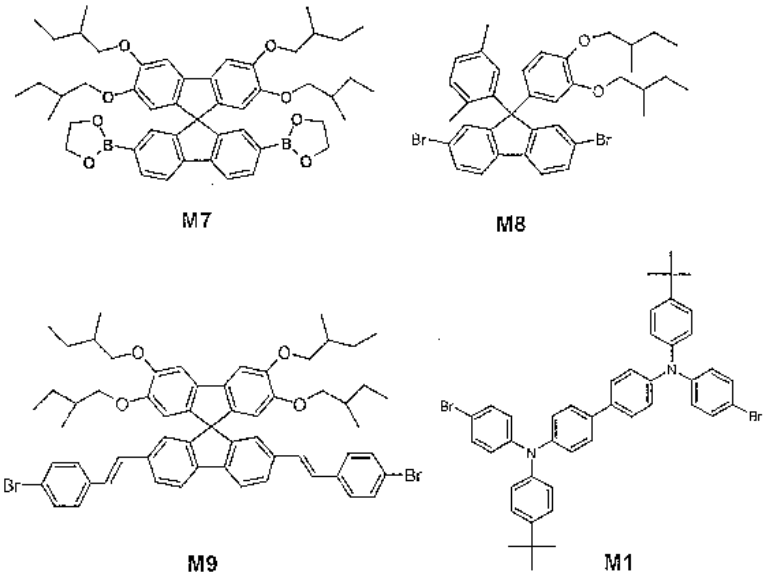
[0108] 이와 대조적으로, 양이온적으로 가교 가능한 반도체가 PEDOT층 위에 버퍼층으로 사용되었다. 여기에서, 가교 가능한 중합체 P1 및 P2 또는 가교 가능한 저분자 화합물 V1이 버퍼층을 위한 물질로서 사용되었다. 가교 가능한 물질의 용액(예를 들어 톨루엔, 클로로벤젠, 자일렌 등에 4 내지 25mg/ml 농도를 가짐)을 취하여 실온에서 교반하여 용해시켰다. 물질에 따라, 50 내지 70℃에서 얼마간 교반하는 것이 또한 유리할 수도 있다. 화합물이 완전히 용해된 후에, 5㎛ 필터를 통해 여과시켰다. 버퍼층을 그 후 비활성 대기 내에서 스핀 코팅기를 사용하여 다양한 속도(400-6000rpm)로 스핀 코팅하였다. 따라서 층 두께는 약 20 내지 300 nm의 범위로 다양해질 수 있다. 이어서 30분 동안 비활성 대기 내 핫 플레이트 상에서 180℃까지 디바이스를 가열하여 가교를 수행한 후, 유기 반도체 및 캐소드를 WO 04/037887 및 거기에 인용된 문헌에 기재된 것과 같이 버퍼층 위에 사용하였다.

[0109] **실시예5 : 추가의 버퍼층을 사용한 구축된 LEDs의 제조**

[0110] 구축된 LEDs는 실시예 4와 비슷한 방법으로, 버퍼층을 가교하는 단계까지, 이 단계를 포함하여 제조하였다. 다만 이와는 달리 유기 반도체에 양이온적으로 가교 가능한 반도체를 사용하였다. 이들은 폴리-스피로플루오렌에 기초한 적색, 녹색 및 청색 발광의 컨쥬게이트된 중합체들이었고, 이들은 옥세탄기를 사용하여 기능성으로 만들었다. 이들 물질 및 그들의 합성은 이미 문헌에 기재되어 있다(Nature 2003, 421, 829). 용액(예를 들어 톨루엔, 클로로벤젠, 자일렌 : 시클로헥사논 (4:1)에 일반적으로 4 내지 25mg/ml 농도를 가짐)을 취하여 상온에서 교반하여 용해시켰다. 물질에 따라, 50 내지 70 ℃에서 얼마간 교반하는 것이 또한 유리할 수도 있다. 약 0.5 중량%(중합체로 환산하여 표현됨)의 포토어시드 {4-[(2-하이드록시테트라데실)-옥실]-페닐}-페닐아이오도늄 헥사플루오로안티모네이트를 양이온적으로 가교 가능한 반도체 용액에 첨가하였다. 먼저 상기 양이온적으로 가교 가능한 반도체의 용액, 이어서 상기 포토어시드를 버퍼층과 거의 유사한 조건 하에 가교된 버퍼층 위에 스핀 코팅하였다. 필름을 건조시킨 후, 마스크를 사용하여 UV 램프(10W, 302nm, 5분)에서 노출시켜 구축된 가교를 수행하였다. 이어서 필름을 130 ℃에서 3분 동안 열처리한 후, THF 내의 10^{-4} 몰 농도의 $LiAlH_4$ 용액으로 처리하고 THF로 세척하였다. 이에 의해 필름 내의 가교되지 않은 위치를 씻어냈다. 이 공정을 다른 가교 가능한 유기 반도체의 용액을 가지고 반복하였고, 이에 의해 세 가지의 주 색이 구축된 방법에 따라 성공적으로 적용되었다. 이어서 전극의 증착 코팅 및 접촉이 상기에서 설명한 방법으로 수행되었다.

[0111] **실시예6 : 추가적인 버퍼층 P1을 사용한 LED의 수명 측정**

[0112] LED는 실시예 4와 동일한 방법으로 제조되었다. 20 nm의 PEDOT를 사용하였다. 20 nm 두께의 중합체 P1 층을 버퍼층으로서 사용하였으며, 이는 실시예 4에서 설명된 것처럼 열에 의해 가교하였다. 청색 발광 중합체를 반도체 중합체(구성: 단량체 M7 50 몰%, 단량체 M8 30 몰%, 단량체 M1 10 몰%, 단량체 M9 10 몰%)로 사용하였다. 단량체들을 하기에 나타냈으며 그들의 합성은 WO 03/020790에 설명되어 있다. 전자발광에서, 중합체는 실온에서 약 1600시간의 수명(초기 밝기의 반으로 밝기 감소) 및 300cd/m^2 의 초기 밝기를 나타내었다. 버퍼층이 없다는 점을 제외하고 동일한 조건 하에서 제조된 비교 LED에서, 중합체는 약 500시간의 수명을 나타냈다. 또한 LED의 버퍼층을 0.5 중량%의 {4-[(2-하이드록시테트라데실)-옥실]-페닐}-페닐아이오도늄헥사플루오로안티모네이트를 첨가하고 UV 방사(3초, 302 nm)한 후 30초 동안 90 ℃에서 가열함으로써 광화학적으로 가교시켜 제조하였다. 이어서 상기 버퍼층을 THF로 세척하고 5분간 180℃에서 가열시켰다. 이를 제외하고 동일한 조건 하에서 제조된 이 LED는 약 630시간의 수명을 가졌다.

[0113] 

[0114] **실시예7 : 추가적인 버퍼층 P2를 사용한 LED의 수명 측정**

[0115] 버퍼층으로서 P2 중합체를 사용한 것을 제외하고 실시예 6과 동일한 방법으로 측정을 반복하였다. 중합체는 버퍼층에 포토어시드의 첨가 없이 약 1500시간의 수명을 나타냈으며, 포토어시드를 첨가한 경우 약 600시간의 수명을 나타냈다.

[0116] **실시예8 : 추가적인 버퍼층 V1을 사용한 LED의 수명 측정**

[0117] 버퍼층으로서 V1 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시예 6과 동일한 방법으로 측정을 반복하였다. 중합체는 버퍼층에 포토어시드의 첨가 없이 약 1350시간의 수명을 나타냈으며, 포토어시드를 첨가한 경우 약 550시간의 수명을 나타냈다.