(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월06일
(11) 등록번호 10-1261633
(24) 등록일자 2013년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H05B 33/26* (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0053408
(22) 출원일자 2005년06월21일
심사청구일자 2010년06월21일
(65) 공개번호 10-2006-0046494
(43) 공개일자 2006년05월17일
(30) 우선권주장
10/874,099 2004년06월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001332390 A*
JP2003045675 A*
JP2003109775 A*
KR1020040038672 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**제너럴 일렉트릭 캄파니**
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드
(72) 발명자
**리우 지**
미국 뉴욕주 12309 니스카유나 세이지몬트 코트 1265
**듀갈 애닐 라지**
미국 뉴욕주 12309 니스카유나 알곤킨 로드 2322
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**제일특허법인, 장성구**

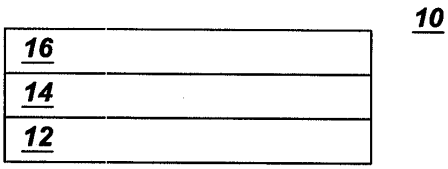
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 추장희

(54) 발명의 명칭 **유기 전자 장치를 위한 금속 화합물-금속 다층 전극**

## (57) 요 약

본 발명은 (i) (a) 버스(bus)로서 전기적으로 연결된 전도층, (b) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층, 및 (c) 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층을 포함하는 다층 캐소드; (ii) 하나 이상의 전자-활성 유기층; 및 (iii) 상기 전도성 금속층에 전기적으로 연결된 애노드를 포함하는 유기 전자 장치를 제공한다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**헬러 크리스챤 마리아 안톤**

미국 뉴욕주 12203 알바니 테라스 애비뉴 58

**루이스 래리 네일**

미국 뉴욕주 12302 스코티아 하비스트 드라이브 7

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

(a) 전도층;

(b) M과 X의 화합물인 금속 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층; 및

(c) 하나 이상의 전도성 금속 종(species)을 포함하는 전도성 금속층

을 포함하는 다층 캐소드로서,

상기 M이 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 란타나이드 금속 이온 또는 이들의 조합이고, 상기 X가 하이드록사이드, 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드, 텔루라이드, 설파이트, 바이설파이트, 설페이트, 바이설페이트, 포스파이트, 하이드로젠포스파이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이트, 퍼클로라이트, $BF_4^-$, $PF_6^-$, 포스폰에이트, 설폰에이트, 보론에이트, 카본에이트, 바이카본에이트 및 유기 카복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 음이온인,

다층 캐소드.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

전도층 (a)가 인듐-주석 옥사이드, 금, 은, 알루미늄, 백금, 크롬, 팔라듐 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함하는, 다층 캐소드.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

전도성 금속층 (c)가 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 팔라듐, 백금, 은, 금, 수은, 코발트, 구리, 니켈, 갈륨, 탄소 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함하는, 다층 캐소드.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

층 (b)가 전도성 금속층 (c)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속을 추가로 포함하는, 다층 캐소드.

**청구항 6**

(b) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 란타나이드 금속 이온의 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층;

(c) 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층; 및

(b') 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 란타나이드 금속 이온의 공급원 중 하나 이상, 및 상기 전도성 금속층 (c)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속을 포함하는 층

을 포함하는 다층 캐소드로서,

상기 층 (b) 및 (b')에 각각 존재하는 상기 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 란타나이드 금속 이온의 공급원이 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 공급원이 M과 X의 화합물이고, 상기 M이 각각 독립적으로 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 란타나이드 금속 이온 또는 이들의 조합이고, 상기 X가 각각 독립적으로 하이드록사이드, 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드, 텔루라이드, 설파이트, 바이설파이트, 설페이트, 바이설페이트, 포스파이트, 하이드로젠포스파이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레

이트, 퍼클로라이트, $BF_4^-$, $PF_6^-$, 포스폰에이트, 설폰에이트, 보론에이트, 카본에이트, 바이카본에이트 및 유기 카복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 음이온인,

다층 캐소드.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

전도성 금속층 (c)가 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 팔라듐, 백금, 은, 금, 수은, 코발트, 구리, 니켈, 갈륨, 탄소 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함하는 다층 캐소드.

**청구항 9**

(i) (a) 전도층,

(b) M과 X의 화합물인 금속 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층, 및

(c) 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층

을 포함하는 다층 캐소드;

(ii) 하나 이상의 전자-활성 유기층; 및

(iii) 상기 전도성 금속층 (c)에 전기적으로 연결된 애노드

를 포함하는 유기 전자 장치로서,

상기 M이 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 란타나이드 금속 이온 또는 이들의 조합이고, 상기 X가 하이드록사이드, 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드, 텔루라이드, 설파이트, 바이설파이트, 설페이트, 바이설페이트, 포스파이트, 하이드로젠포스파이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이트, 퍼클로라이트, $BF_4^-$, $PF_6^-$, 포스폰에이트, 설폰에이트, 보론에이트, 카본에이트, 바이카본에이트 및 유기 카복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 음이온인,

유기 전자 장치.

**청구항 10**

(i) (a) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 란타나이드 금속 이온의 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층,

(b) 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층, 및

(c) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 란타나이드 금속 이온의 공급원 중 하나 이상, 및 상기 전도성 금속층 (b)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속을 포함하는 층

을 포함하는 다층 캐소드;

(ii) 하나 이상의 전자-활성 유기층; 및

(iii) 상기 전도성 금속층 (b)에 전기적으로 연결된 애노드

를 포함하는 유기 전자 장치로서,

상기 층 (a) 및 (c)에 각각 존재하는 상기 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 란타나이드 금속 이온의 공급원이 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 공급원이 M과 X의 화합물이고, 상기 M이 각각 독립적으로 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 란타나이드 금속 이온 또는 이들의 조합이고, 상기 X가 각각 독립적으로 하이드록사이드, 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드, 텔루라이드, 설파이트, 바이설파이트, 설페이트, 바이설페이트, 포스파이트, 하이드로젠포스파이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이

트, 퍼클로라이트, $BF_4^-$, $PF_6^-$, 포스폰에이트, 설폰에이트, 보론에이트, 카본에이트, 바이카본에이트 및 유기 카복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 음이온인,

유기 전자 장치.

# 명 세 서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0021] 본 발명은 유기 전자 장치에 관한 것이다. 더욱 특별히, 본 발명은 유기 전자 장치를 위한 금속 화합물-금속 다층 전극에 관한 것이다.

[0022] 유기 전자 장치의 효율적인 조작은 여러 요소 중에서 전극과 인접 매질 사이의 전하의 효율적인 운반에 좌우된다. 유기 전자 장치는 전기를 빛으로 및/또는 빛을 전기로 변환하는 것에 근거한 몇몇의 용도로 사용된다. 유기 또는 무기 장치로서 분류되는, 예시적인 전자-활성 장치는 그래픽 디스플레이 및 영상 분야에 공지되어있다. 전자-활성 장치는 많은 용도에서 다양한 모양 및 크기로 생산되어져왔다. 그러나 무기 전자-활성 장치는 전형적으로 높은 활성 전압 및 낮은 휘도를 필요로 한다. 한편으로, 최근에 더욱 개발된 유기 전자-활성 장치는 낮은 활성 전압 및 높은 휘도와 더불어 단순한 제조로 인해 보다 넓은 용도가 예측된다는 장점을 제공한다.

[0023] 유기 전자 장치는 전형적으로 유리 또는 투명한 플라스틱과 같은 기판에 형성된 박막 구조이다. 전자-활성층 및 임의의 인접 유기 반도체층이 캐소드 및 애노드 사이에 끼어있다. 유기 반도체층은 정공 (양 전하)-주입 또는 전자 (음 전하)-주입층 중 하나일 수 있으며, 또한 유기 물질을 포함한다. 전자-활성 유기층은 그 자체가 다수의 하위층(sublayer)으로 구성될 수 있으며, 하위층 각각은 상이한 전자-활성 유기 물질을 포함한다.

[0024] 전자-활성 유기층 및 전극 사이의 전하 이동성을 위해, 배리어의 감소 또는 제거가 유기 전자 장치의 효율을 증진하는데 대단히 기여한다. 알칼리 및 알칼리 토금속과 같은 낮은 일 함수를 가지는 금속이 종종 캐소드 물질로 사용되어 전자 주입을 촉진시킨다. 그러나, 이러한 물질은 환경에 노출시 분해되기 쉽다. 그러므로, 캐소드 물질로서 이러한 금속을 사용한 장치는 정밀한 캡슐화가 요구된다. 게다가 이러한 금속은 인접 전자-활성 유기층내로 빠르게 확산되어 장치의 성능을 감쇠시킬 수 있다.

[0025] 따라서, 전자-활성 유기층 및 전극 사이의 보다 큰 전하 이동성을 제공하는 것이 바람직하다. 또한 전자-발광 및 다른 전자-활성 장치(예, 광전지)가 활성층 및 인접 캐소드 사이의 계면을 가로질러 전자를 운반하는데 더욱 낮은 배리어를 준다는 장점이 있다. 그러므로, 전극 및 인접층 사이로 보다 용이하게 전하를 효율적으로 움직이도록 하는 캐소드 어셈블리 및 물질을 제공하는 것이 바람직하다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0026] 본 발명은 (i) 버스(bus)로서 전기적으로 연결된 전도층; (ii) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층; 및 (iii) 하나 이상의 전도성 금속 종(species)을 포함하는 전도성 금속층을 포함하는 다층 캐소드를 제공함으로써 상기 및 기타 필요성을 만족시킨다.

[0027] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는 (i) (a) 버스로서 전기적으로 연결된 전도층, (b) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층, 및 (c) 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층을 포함하는 다층 캐소드; (ii) 하나 이상의 전자-활성 유기층; 및 (iii) 상기 전도성 금속층에 전기적으로 연결된 애노드를 포함한 유기 전자 장치가 제공된다.

[0028] 본 발명의 상기 기재한 것 및 여러 양상, 장점, 및 두드러진 특징은 하기 상세한 설명, 첨부한 도면, 및 첨부한 청구 범위에 따라 명백해질 것이다.

## 발명의 구성 및 작용

[0029] 전형적인 유기 전자 장치, 예컨대 유기 전자-활성 장치는 (a) 애노드, (b) 캐소드, (c) 애노드 및 캐소드 사이에 배열한 전자-발광 유기층, 및 (d) 캐소드 및 전자-발광 유기층 사이에 배열한 전자 이동-촉진층을 포함한다. 전자 이동 촉진층은 전자 주입층, 정공 블로킹층 및 이들의 조합 중 하나 이상일 수 있다.

[0030] 유기 전자-발광 물질은, 전압이 애노드 및 캐소드 사이에 인가될 때 빛을 방출한다. 전자 이동-촉진 물질은 유기 전자-활성 물질과 뚜렷한 계면을 형성하거나 또는 실질적으로 순수한 전자 이동 촉진 물질로부터 실질적으로 순수한 유기 전자-활성 물질로 변화하는 조성을 갖고 연속적인 천이 영역을 제공할 수 있다. 전자 주입층은 회전 코팅, 분무 코팅, 딥 코팅, 롤러 코팅 또는 잉크-제트 프린팅으로 이루어진 군에서 선택된 방법에 의해 하부 물질에 증착될 수 있다.

[0031] 캐소드는 음 전하 캐리어(전자)를 전자-활성 유기층으로 주입하도록 설계되고 작은 일함수(예, 약 4eV 미만)를 지닌 물질로 제조된다. 캐소드로서 사용하기에 적합한 작은-일함수 물질은 K, Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ag, In, Sn, Zn, Zr, Sc, Y, 란타나이드 계열 원소, 이들의 합금, 또는 이들의 조합이다. 캐소드층의 제조에 적합한 합금 물질은 Ag-Mg, Al-Li, In-Mg, 및 Al-Ca 합금이다. 알루미늄 또는 칼슘과 같은 몇몇 다른 금속의 더 두꺼운 층으로 피복되는 Ca(약 1 내지 약 10nm의 두께)와 같은 금속 또는 LiF와 같은 비-금속의 박층과 같은 다층 비-합금 구조가 또한 가능하다. 캐소드는 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착 또는 스퍼터링에 의해 하부 요소에 증착될 수 있다. 또한, 캐소드의 일함수를 낮춰서, 전자-발광 유기층으로 전자를 주입 및/또는 운반하기 위한 배리어를 감소시키는 신규한 전자-주개(electron-donating) 물질이 개발되어 왔다. 본 발명의 하나의 실시양태는 다수의 캐소드 성분 층을 포함하는 다층 캐소드를 제공한다. 또 다른 실시양태에서, 캐소드는 이중층 캐소드이다. 제 3 실시양태에서, 캐소드는 삼중층 캐소드이다.

[0032] 도면들, 특히 도 1를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시양태가 예시되며, 이러한 예시는 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아님을 이해할 것이다.

[0033] 도 1에 도시된 본 발명의 제 1 양상에서, 본 발명은 (i) 버스로서 전기적으로 연결된 전도층(12); (ii) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층(14); 및 (iii) 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층(16)을 포함하는 다층 캐소드 (10)을 제공한다.

[0034] 때때로 계면 버스(interface bus)라 지칭되는 버스는 두 개의 계면 전자 소자 사이의 전기 전도성(또는 전자 이동 대역폭)을 증진시키는 전자 장치이다. 계면 버스는 선 또는 면을 따라 전도성을 증진시킬 수 있다. 다층 캐소드는 얇은 금속 및 금속 화합물층을 포함하기 때문에, 버스의 존재로 인해 다층 캐소드의 평면 내(in-plane) 전도성이 향상될 것이다.

[0035] 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 란타나이드 이온 공급원은 하기 화학식을 갖는다:

[0036] $M_nX_m$

[0037] 상기 식에서,

[0038] M은 각각 독립적으로 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 또는 란타나이드 금속 이온이고, X는 각각 독립적으로 하이드록사이드, 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드, 텔루라이드, 설파이트, 바이설파이트, 설페이트, 바이설페이트, 포스파이트, 하이드로젠포스파이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이트, 퍼클로라이트, $BF_4^-$, $PF_6^-$, 포스폰에이트, 설폰에이트, 보론에이트, 카본에이트, 바이카본에이트 및 유기 카복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 음이온이고, n 및 m은 독립적으로 1 내지 약 20의 정수이다.

[0039] 본 발명의 하나의 실시 양태에서, 전도층(12)은 인듐-주석 옥사이드, 금, 은, 알루미늄, 백금, 크롬, 팔라듐, 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 전도성 금속층(16)은 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 팔라듐, 백금, 은, 금, 수은, 코발트, 구리, 니켈, 갈륨, 탄소, 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함한다.

[0040] 도 2에 도시된 본 발명의 제 2 양상에서, 층(14)는 층(16)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속(15)을 추가로 포함한다.

[0041] 도 3에 도시된 본 발명의 제 3 양상에서, 다층 캐소드(10)은 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나

이드 이온 공급원 중 하나 이상 및 층(16)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속을 포함하는 층(15)를 추가로 포함한다.

[0042] 도 4에 도시된 본 발명의 제 4 양상에서, 다층 캐소드(10)은 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상을 포함한 층(14); 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층(16); 및 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상 및 층(16)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속을 포함하는 층(15)를 포함한다.

[0043] 도 5에 도시된 본 발명의 제 5 양상에서, 본 발명은 유기 트랜지스터(FET) 또는 센서와 같은 유기 전자 장치(20)을 제공한다. 유기 전자 장치(20)은 (i) (a) 버스로서 전기적으로 연결된 전도층(12), (b) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층(14), 및 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층(16)을 포함하는 다층 캐소드(10); (ii) 하나 이상의 전자-활성 유기층(22) 및 (iii) 전도성 금속층(16)에 전기적으로 연결된 애노드(24)를 포함한다.

[0044] 하나의 실시양태에서, 전자-활성 유기층(22)은 빛을 흡수한다. 또 다른 실시양태에서, 전자-활성 유기층(22)는 빛을 방출한다. 제 3 실시양태에서, 유기 전자 장치(20)은 기판(26)을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 기판(26)은 장치의 한쪽 끝 부분에 위치해있다. 또 다른 실시양태에서, 기판(26)은 장치의 양 끝 부분에 위치해있다. 하나의 실시양태에서, 기판(26)은 세라믹, 유리, 복합물, 플라스틱, 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 기판(26)은 폴리카본에이트, 폴리에스터, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0045] 본 발명의 애노드(24)는 예컨대 약 4.4eV 초과(예컨대, 약 5eV 내지 약 7eV)의 높은 일함수를 지니는 물질을 포함한다. 인듐 주석 옥사이드("ITO")가 전형적으로 이러한 목적으로 사용되었다. ITO는 실질적으로 광투과성으로 투명하고 전자-활성 유기층(22)로부터 방출된 빛이 ITO 애노드층을 통해 심한 감쇠 없이 전파되도록 한다. 용어 "실질적으로 투명한"은, 가시광선 파장대 범위의 빛의 50% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 및 보다 바람직하게는 90% 이상이 10° 이하의 입사각에서 약 0.5㎛의 두께를 지니는 막에 투과됨을 의미한다. 애노드층으로서 사용하기 적합한 다른 물질은 주석 옥사이드, 인듐 옥사이드, 아연 옥사이드, 인듐 아연 옥사이드, 아연 인듐 주석 옥사이드, 안티몬 옥사이드, 및 이들의 혼합물이다. 애노드층은 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착, 또는 스퍼터링에 의해 하부 요소로 증착될 수 있다. 상기와 같은 전기적으로 전도성 옥사이드를 포함한 애노드의 두께는 약 10nm 내지 약 500nm, 바람직하게는 약 10nm 내지 약 200nm, 및 보다 바람직하게는 약 50nm 내지 약 200nm의 범위일 수 있다. 또한 얇고, 실질적으로 투명한 금속층은 예컨대, 약 50nm 미만, 바람직하게는 약 20nm 미만의 두께를 가지는 층이 적합하다. 애노드(24)의 적합한 금속은 약 4.4eV 초과와 같은 높은 일함수를 가지는 것들이다(예컨대, 은, 구리, 텅스텐, 니켈, 코발트, 철, 셀레늄, 저마늄, 금, 백금, 알루미늄, 크롬, 팔라듐, 또는 이들의 혼합물 또는 이들의 합금). 하나의 실시양태에서, 유리 또는 중합체 물질을 포함하는 것과 같은, 실질적으로 투명한 기판에 애노드를 배치하는 것이 바람직하다.

[0046] 하나의 실시양태에서, 유기 전자 장치(20)은 애노드(24) 및 전자-활성 유기층(22)사이에 위치한 정공 주입층(28)을 추가로 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 유기 전자 장치(20)은 전자-활성 유기층(22) 및 전도성 금속층(16) 사이에 위치한 전자 주입층(30)을 추가로 포함한다.

[0047] 정공 주입층(28)은, 정공 및 전자가 전자-활성 유기층(22)에서 최적으로 조합되도록 정공을 운반하고 전자의 운반을 막는 기능을 지닌다. 정공 주입층에 적합한 물질은 아미노 기를 지니는 트라이아릴다이아민, 테트라페닐다이아민, 방향족 3차 아민, 하이드라존 유도체, 카바졸 유도체, 트라이아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 옥사다이아졸 유도체 및 미국 특허 제 6,023,371 호에 개시된 폴리티오펜이다. 바람직한 실시양태에서, 정공 주입층(28)은 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) 또는 PEDOT, 폴리(3,4-프로필렌다이옥시티오펜) 또는 PProDOT, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 포함한다.

[0048] 전자 주입층(30)은 전자-활성 유기층(22)으로 전자의 운반을 향상시키는 기능을 가진다. 전자 주입층에 적합한 물질은 미국 특허 제 6,023,371 호에 개시된, 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄, 옥사다이아졸 유도체, 퍼릴렌 유도체, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 다이페닐퀴논 유도체, 및 나이트로-치환된 플루오렌 유도체와 같은 금속 유기 착체이다.

[0049] 본 발명의 전자-활성 유기층(22)은 폴리(n-비닐카바졸)("PVK"), 폴리플루오렌, 폴리(알킬플루오렌), 폴리(파라페닐렌), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리실레인, 폴리티오펜, 폴리(2,5-티에닐렌 비닐렌), 폴리(피리딘 비닐렌), 폴리퀴녹살린, 폴리퀴놀린, 1,3,5-트리스{n-(4-다이페닐아미노페닐) 페닐아미노}벤젠, 페닐안트라센, 테트라아릴에텐, 쿠마린, 루브렌, 테트라페닐뷰타다이엔, 안트라센, 퍼릴렌, 코로넨, 및 이들의 유도체, 알루미늄-아세

틸아세톤에이트, 갈륨-아세틸아세톤에이트, 및 인듐-아세틸아세톤에이트, 알루미늄-(피콜릴메틸케톤)-비스{2,6-다이(t-뷰틸)페녹사이드}, 스칸듐-(4-메톡시-피콜릴메틸케톤)-비스(아세틸아세톤에이트), 8-하이드록시퀴놀린의 유기-금속 착체, 및 8-하이드록시퀴놀린의 유기-금속 착체의 유도체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0050] 전자-활성 유기층(22)은 정공 및 전자 둘 다에 대한 운반 매질로서 역할을 한다. 이러한 층에서 여기 종은 조합되어 낮은 에너지 준위로 떨어지면서, 동시에 가시광선 범위로 전자기 방사선을 방출한다. 원하는 파장대에서 활성화시킬 수 있는 유기 전자-활성 물질이 선택된다. 전자-활성 유기층(22)의 두께는 바람직하게 약 100 내지 300nm의 범위로 유지된다. 전자-활성 유기층(22)은 중합체, 공중합체, 중합체의 혼합물, 또는 불포화 결합을 지닌 낮은 분자량의 유기 분자일 수 있다. 이러한 물질은, 높은 이동성을 지닌 양전하 및 음전하 캐리어를 지지하는 능력을 중합체 사슬 또는 유기 분자에 제공하는, 비편재화된 π-전자 시스템을 지닌다. 적합한 전자-활성 중합체는 폴리(n-비닐카바졸)("PVK", 약 380 내지 500nm의 파장대에서 자색 내지 청색 빛을 방출함) 및 이의 유도체; 폴리플루오렌 및 이의 유도체, 예컨대 폴리(알킬플루오렌)(예, 폴리(9,9-다이헥실플루오렌) (410 내지550nm), 폴리(다이옥틸플루오렌) (436nm의 EL 방출 피크의 파장대) 또는 폴리{9,9-비스(3,6-다이옥사헵틸)-플루오렌-2,7-다이일} (400 내지 550nm)); 폴리(파라페닐렌)("PPP") 및 이의 유도체, 예컨대 폴리(2-데실옥시-1,4-페닐렌) (400 내지 550nm) 또는 폴리(2,5-다이헵틸-1,4-페닐렌); 폴리(p-페닐렌 비닐렌)("PPV") 및 이의 유도체, 예컨대 다이알콕시-치환된 PPV 및 시아노-치환된 PPV; 폴리티오펜 및 이의 유도체, 예컨대 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(4,4'-다이알킬-2,2'-바이오티오펜), 폴리(2,5-티에닐렌 비닐렌); 폴리(피리딘 비닐렌) 및 이의 유도체; 폴리퀴녹살린 및 이의 유도체; 및 폴리 퀴놀린 및 이의 유도체이다. 하나 이상의 이러한 중합체 및 기타 중합체에 근거한 상기 중합체 또는 공중합체의 혼합물은 방출된 빛의 색깔을 조절하는데 사용될 수 있다.

[0051] 하나 이상의 전자-활성 유기층은 또한 연속적으로 중첩되어 형성되며, 각 층은 상이한 파장대에서 방출되는 상이한 전자-활성 유기 물질을 포함한다. 이러한 어셈블리는 전체 전자-활성 장치로부터 방출된 빛의 색깔의 조절을 용이하게 한다.

[0052] 도 6에 도시된 본 발명의 유기 전자 장치(20)의 제 6 양상에서는, 층(14)가, 층(16)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속(15)을 추가로 포함한다.

[0053] 도 7에 도시된 본 발명의 유기 전자 장치(20)의 제 7 양상에서는, 다층 캐소드(10)이, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상, 및 층(16)의 전도성 금속 종과 동일하거나 상이한 하나 이상의 전도성 금속을 포함하는 층(15)을 추가로 포함한다.

[0054] 도 8에 도시된 본 발명의 제 8 양상에서, 유기 전자 장치(20)은 (i) (a) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상을 포함하는 층(14), (b) 하나 이상의 전도성 금속 종을 포함하는 전도성 금속층(16), 및 (c) 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 란타나이드 이온 공급원 중 하나 이상, 및 층(16)의 전도성 금속 종과 동일한 하나 이상의 전도성 금속을 포함하는 층(15)를 포함하는 다층 캐소드(10); (ii) 하나 이상의 전자-활성 유기층(22); 및 (iii) 전도성 금속층(16)에 전기적으로 연결된 애노드(24)를 포함한다.

[0055] 하기 실시예는 본 발명의 다양한 특징 및 장점을 예시한 것으로, 이것으로 본 발명이 한정되는 것을 의도하지 않는다.

[0056] 실시예

[0057] 실시예 1: 이중층 및 삼중층 캐소드와 유기 전자 장치의 제조

[0058] 두 개의 유기 발광 장치를 하기 과정에 따라 제조하였다. 상기 장치는 인듐 주석 옥사이드(또는 ITO)(막에 도포됨)로 예비-코팅된 유기 기판 상에서 제조하였다. 약 65nm 두께의 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜/폴리스티렌 설폰에이트 (PEDOT)(베이어 코포레이션(Bayer Corporation))의 층을 회전-코팅을 통해 자외선-오존 처리된 ITO 기판에 증착시켰다. 상기 층을 30분 동안 180℃에서 공기 중에 소성시켰다. PEDOT 코팅된 ITO 기판을 1ppm 미만의 습기 및 산소를 갖는 기압 조절된 글러브 박스로 옮겼다. 청색 발광 중합체(캐나다 퀘백 소재의 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이션(American Dye Source, Inc.)으로부터 입수 가능한 ADS329BE)의 약 70nm 두께의 층을 PEDOT 층에 회전-코팅시켰다. 캐소드 물질을 $2\times10^{-6}$토르의 진공에서 열-증발시켰다. 하나의 경우에서, 캐소드는 4nm NaF 및 연이은, 100nm Al로 구성되어 이중층 캐소드를 생성하고; 또 다른 경우, 캐소드

는 4nm NaF 및 연이은, 1:2의 비의 NaF 및 Al의 혼합물을 약 30nm의 두께로 구성되고 연이어 Al의 100nm 두께 층으로 캡핑되는 것으로 구성되어 삼중층 캐소드를 생성하였다. 상기 장치는 에폭시로 밀봉된 유리 슬라이드를 사용하여 캡슐화되었다. 유기 발광 장치의 전류-전압 특성치는 프로그램화된 케이슬리(Keithley)236 소스 측정 단위로 측정되었다. 휘도는 미놀타(Minolta) 휘도계(모델 LS-110)로 측정되었다. 삼중층 캐소드 장치는 이중층 캐소드의 장치와 비교시 유사한 전류-전압 특성치 및 효율을 가짐이 입증되었다. 이중층 캐소드에서 필수적인 엄밀한 두께 조절이 삼중층 캐소드에서는 필수 요건이 아님을 알 수 있었다. 또한 이중층 및 삼중층 캐소드를 형성하는 화합물 및 금속에서, 작용 기작은 (i) 상기 금속이 화학적으로 화합물(제 1 층 및/또는 혼합물)을 환원시켜 중성 Na를 방출하여, 유기 물질을 도핑시키고 (ii) 또한 상기 제 1 화합물층은 하부 유기 물질을 보호하고 알루미늄과 같은 반응성 금속에 의해 야기된 어떠한 손상 가능성을 줄이는 것으로 명백히 결론지어졌다.

[0059] 본 발명의 특정 특징만을 본원에서 예시하고 기재하였으나, 당해 분야의 전문가에 의해 많은 수정과 변화가 있을 수 있다. 그러므로, 첨부된 청구 범위는 모든 이러한 수정과 변화를 본 발명의 진정한 범주로 포함하는 것이다.

## *발명의 효과*

[0060] 본 발명에 따라, 다층 캐소드 및 낮은 활성 전압, 높은 휘도, 단순한 제조 방법 및 다양한 용도로의 활용도를 지닌 유기 전자 장치를 제조할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0001] 도 1은 본 발명에 따른 다층 캐소드의 제 1 실시양태의 개략도이다.

[0002] 도 2는 본 발명에 따른 다층 캐소드의 제 2 실시양태의 개략도이다.

[0003] 도 3은 본 발명에 따른 다층 캐소드의 제 3 실시양태의 개략도이다.

[0004] 도 4는 본 발명에 따른 다층 캐소드의 제 4 실시양태의 개략도이다.

[0005] 도 5는 본 발명에 따른 유기 전자 장치의 제 1 실시양태의 개략도이다.

[0006] 도 6은 본 발명에 따른 유기 전자 장치의 제 2 실시양태의 개략도이다.

[0007] 도 7은 본 발명에 따른 유기 전자 장치의 제 3 실시양태의 개략도이다.

[0008] 도 8은 본 발명에 따른 유기 전자 장치의 제 4 실시양태의 개략도이다.

[0009] * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

[0010] 10 다층 캐소드

[0011] 12 전도층

[0012] 14 이온 공급원을 포함하는 층

[0013] 15 이온 공급원 및 전도성 금속을 포함하는 층

[0014] 16 전도성 금속층

[0015] 20 유기 전자 장치

[0016] 22 전자-활성 유기층

[0017] 24 애노드

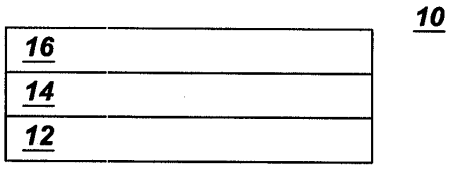
[0018] 26 기판

[0019] 28 정공 주입층

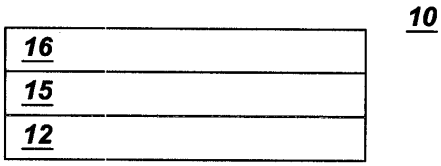
[0020] 30 전자 주입층

## 도면

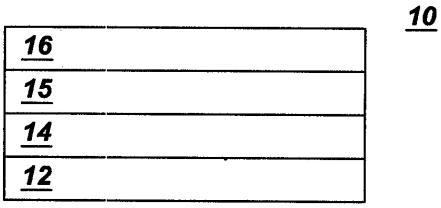
### 도면1



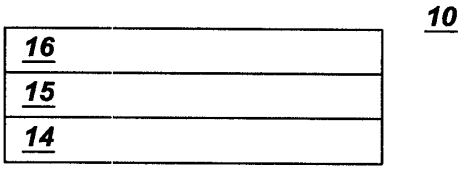

### 도면2



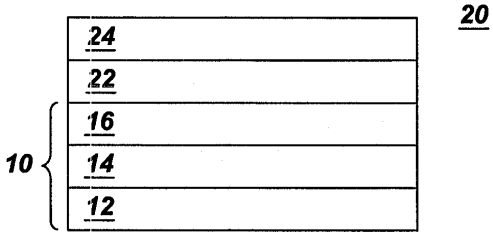

### 도면3



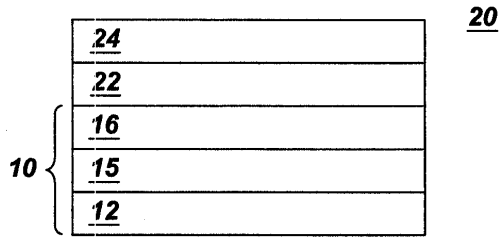

### 도면4



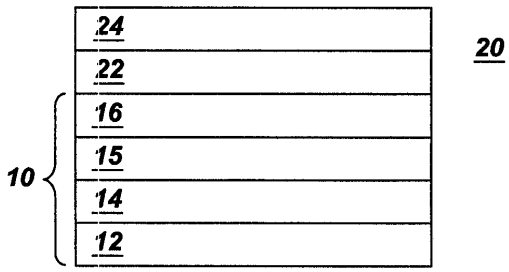

### 도면5



도면6




도면7




도면8

