



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0096696
(43) 공개일자 2011년08월31일

(51) Int. Cl.

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0016072

(22) 출원일자 2010년02월23일

심사청구일자 2010년02월23일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

권장혁

경기도 용인시 기흥구 마북동 삼성래미안 113동 103호

박태진

서울특별시 동대문구 회기동 103-193

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김희곤, 김인한, 박용순

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 유기반도체소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 제 1정공수송층과 제 2정공수송층 사이에 전자수송층이 형성된 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자 및 제 1전자수송층과 제 2전자수송층 사이에 정공수송층이 형성된 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자와 이들 각각의 제조 방법에 관한 것이다. 이에 의해, 전극에서 정공 및 전자가 원활히 이동하고 고 이동도의 특성을 가지며 소자의 제작에 있어 재현성을 매우 우수하게 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전우식

서울특별시 성북구 장위동 68-1029 3층

유재형

서울특별시 동대문구 회기동 103-193

특허청구의 범위

청구항 1

제 1정공수송층과 제 2정공수송층 사이에 전자수송층이 형성된 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2정공수송층의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 레벨은 상기 전자수송층의 LUMO (lowest occupied molecular orbital) 에너지 레벨보다 높은 것을 특징으로 하는 유기 반도체 소자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 정공수송층의 HOMO 에너지 레벨과 상기 전자수송층의 LUMO 에너지 레벨의 차이는 $-1.0 \text{ eV} +$ 이상 1.0 eV 이하인 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자.

청구항 4

제 1전자수송층과 제 2전자수송층 사이에 정공수송층이 형성된 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2전자수송층의 LUMO (lowest occupied molecular orbital) 에너지 레벨은 상기 정공수송층의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 레벨보다 낮은 것을 특징으로 하는 유기 반도체 소자.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 전자수송층의 LUMO 에너지 레벨과 상기 정공수송층의 HOMO 에너지 레벨의 차이는 $-1.0 \text{ eV} +$ 이상 1.0 eV 이하인 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자.

청구항 7

(a) 애노드 전극상에 제 1정공수송층을 형성하는 단계;

(b) 상기 제 1정공수송층상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 전자수송층상에 제 2정공수송층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자 제조 방법.

청구항 8

- (a) 캐소드 전극상에 제 1전자수송층을 형성하는 단계;
- (b) 상기 제 1전자수송층상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 정공수송층상에 제 2전자수송층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기반도체 소자 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기반도체 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 정공수송층들 사이에 전하이동층을 형성하거나 전하이동층들 사이에 정공수송층을 형성하여 전하이동특성을 개선한 유기반도체 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기반도체 소자로는 유기발광다이오드(OLED: organic light emitting diode), 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기센서 등이 있다. 이러한 유기 반도체 소자에 있어 전하의 이동속도를 개선하는 기술은 저 구동전압을 실현하거나 고속 응답속도를 실현하는 등의 이유로 매우 중요한 기술이 된다. 유기반도체에 있어 고 전하이동을 실현하기 위해서는 금속과 유기물의 접촉부분을 에너지 장벽이 없도록 해주고 고 전하 이동특성의 물질을 사용하는 방법이 있다. 이러한 기술로는 전극 유기물의 에너지 차이를 없도록 금속 (Metal)의 페르미 준위 (Fermi Level) 유기물의 HOMO(highest occupied molecular orbital)를 맞추어 정공의 이동을 원활히 해주는 방법과 금속의 페르미 준위와 유기물의 LUMO (lowest occupied molecular orbital)를 맞추어 전자의 이동을 원활히 해주는 방법이 있다. 이와 더불어 사용하는 고 전하 이동도의 특성이 있는 유기물이 사용하여 전하이동을 원활히 하는 것이 필요하다. 전자의 경우는 물질사이의 계면에 대해 접촉면을 좋게 하는 것이고 두 번째의 기술은 물질의 이동특성이 좋은 것을 사용하는 것이다. 이는 이미 기 공지된 기술이며 많이 활용되는 기술이다.

[0003] 지금까지 언급된 기술에 추가하여 특성을 더 좋게 하는 기존의 기술로는 유기물에 p, n 도핑을 이용하여 전극과 유기물의 계면에 장벽을 없도록 하며 반도체 도핑의 효과에 의한 고 이동도 특성을 활용하는 방법이 널리 알려져 있다. 이때 사용하는 n 도핑물질로는 전자가 풍부한 유기물이나 무기물이 사용되고 p 도핑물질로는 전자를 잘 받아들이는 유기물이나 무기물이 널리 사용되고 있다. p, n 도핑 기술의 경우 사용되는 p타입의 물질과 n타입의 물질이 산소와 수분에 매우 민감하여 안정하지 못한 문제와, 연속적으로 공정을 할 경우 특성의 변화가 많은 어려움을 갖고 있다.

[0004] 따라서, 전술한 기술이 아닌 새로운 구조를 이용한 고 전하이동의 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 전극에서 정공 및 전자가 원활히 이동하고 고 이동도의 특성을 가지며 소자의 제작에 있어 재현성이 매우 우수한 특성이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 유기 반도체 소자의 구조는, 제 1정공수송층과 제 2정공수송층 사이에 전자수송층이 형성된 것을 특징으로 한다.

[0007] 여기서, 상기 제 1 및 제 2정공수송층의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 레벨은 상기 전자수송층의 LUMO (lowest occupied molecular orbital) 에너지 레벨보다 높은 것이 바람직하다.

[0008] 또한, 상기 제 1 및 제 2 정공수송층의 HOMO 에너지 레벨과 상기 전자수송층의 LUMO 에너지 레벨의 차이는 -1.0 eV +이상 1.0 eV 이하인 것이 바람직하다.

[0009] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 전하 이동 특성이 우수한 유기반도체소자의 구조는, 제 1전자수송층과 제 2 전자수송층 사이에 정공수송층이 형성된 것을 특징으로 한다.

[0010] 여기서 제 1 및 제 2전자수송층의 LUMO (lowest occupied molecular orbital) 에너지 레벨은 상기 정공수송층

의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 레벨보다 낮은 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 제 1 및 제 2 전자수송층의 LUMO 에너지 레벨과 상기 정공수송층의 HOMO 에너지 레벨의 차이는 -1.0 eV 이상 1.0 eV 이하인 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명의 일 실시형태에 따른 전하 이동 특성이 우수한 유기반도체소자의 제조 방법은, (a) 애노드 전극상에 제 1정공수송층을 형성하는 단계; (b) 상기 제 1정공수송층상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 전자수송층상에 제 2정공수송층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 전하 이동 특성이 우수한 유기반도체소자의 제조 방법은, (a) 캐소드 전극상에 제 1전자수송층을 형성하는 단계; (b) 상기 제 1전자수송층상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 정공수송층상에 제 2전자수송층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 상술한 구조를 가지는 유기전자소자에 있어서, 2단계에 사용되는 전자수송층의 물질은 주로 전자 받개(electron acceptor)의 특징을 가지고 있어 정공주입층 상부에 있는 정공수송층과의 계면에서 발생한 정공과 전자의 쌍의 결합을 끊고 전자를 끌어당겨 정공을 형성시킨다. 그리고 전자이동층 하부에 있는 정공수송층의 HOMO 준위에 있는 전자는 양극으로 이동하면서 제1 정공수송층에 정공을 주입시켜 정공의 주입 및 이동 특성을 향상시킨다.

[0015] 또한, 상술한 구조를 가지는 유기전자소자에 있어서, 사용되는 정공수송층 물질은 전자 주개(electron donor)의 특징을 갖고 있어 정공수송층 하부에 있는 전자수송층에 전자를 주고, 상부에 있는 전자수송층은 음극에서 전자가 주입되어 전자 주입 및 이동 특성을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 전하 이동 특성이 우수한 유기 반도체 소자의 구조를 나타내는 단면도.

도 2a 및 도 2b 는 본 발명의 일 실시형태에 따라 전자수송층의 삽입특성을 나타내기 위한 비교 단면도.

도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따라 전자수송층의 삽입에 의한 J-V특성을 나타내는 그래프.

도 4는 본 발명에 따른 유기반도체소자의 전하 이동 특성의 원리를 설명하는 구성도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 유기반도체소자 및 그 제조방법에 대해서 상세히 설명한다. 다만, 실시형태를 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 전하 이동 특성이 우수한 유기 반도체 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 도 1을 참조하면, 우측의 구조는 기본적으로 기판 (210) 상에 형성되는 전극 1 (양극) (220a)과, 양극 (220a) 상에 형성되는 제 1정공수송층 (230a), 상기 제1 정공수송층 (230a) 상에 형성되는 전자수송층 (240), 상기 전자 수송층 (240) 상에 형성된 제 2정공수송층 (230b), 그 위에 형성된 전극 2 (음극) (220b)로 구성된다. 더욱 상세하게는, 기판 (210) 위에 형성하는 양극 (220a) 위에 유기물질인 제 1 정공수송층 (230a)과 제2 정공수송층 (230b) 사이에 에너지 준위가 매우 낮은 전자수송층 (240)을 넣어 정공의 이동을 더 원활하게 하는 구조를 특징으로 한다.

[0019] 또한, 좌측의 구조는 기판 (110) 상에 형성되는 전극 1 (음극) (120a)과, 상기 음극 (120a) 상에 형성되는 제 1 전자수송층 (130a), 상기 제1 전자수송층 (130a) 상에 형성되는 정공수송층 (140), 상기 정공수송층 (140) 상에 형성된 제 2전자수송층 (130b), 그 위에 형성된 전극 2 (양극) (120b)로 구성된다. 구체적으로는 음극 (120a) 앞에 있는 유기물질인 제1 전자수송층 (130a)과 제2 전자수송층 (130b) 사이에 에너지 준위가 매우 높은 정공수송층 (140)을 넣어 전자의 이동을 원활하게 하는 구조이다.

[0020] 특히, 상술한 전자수송층 (240)의 에너지 준위는 사용되는 정공수송층 (220a 및 220b)의 HOMO 준위보다 낮거나 비슷한 LUMO 준위를 가지는 것을 특징으로 한다. 또한, 정공수송층 (140)의 에너지 준위는 반대로 사용되는 전자수송층 (130a 및 130b)의 LUMO 준위보다 높거나 비슷한 HOMO 준위를 가지는 것을 특징으로 한다. 상술한 두 정공수송층 (140)과 전자수송층 (240)에 사용하는 물질의 이동도는 정공수송층 (230a 및 230b) 및 전자수송층

(130a 및 130b)의 이동도보다 빠른 것 물질을 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0021] 도 2a 및 도 2b 는 본 발명의 일 실시형태에 따라 전자수송층의 삽입특성을 나타내기 위한 비교 단면도이다. 본 발명에서는 실시예로서 다음의 구조의 소자를 제작하였다. 소자 A와 B는 NPB(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) (20a)와 2-TNATA(4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine) (20b)로 정공수송층으로만 구성하였다. A, B 구조에 전자수송층 (240)의 삽입 특성을 알아보기 위하여 정공수송층 (20a 및 20b)으로 구성된 소자 A, B에 전자수송층 (240)이 삽입된 소자 C, D를 제작하였다. 정공수송층 (20a 및 20b)으로 사용된 물질은 α -NPB와 2-TNATA를 사용하였고, 정공수입층 (240)으로 HAT-CN(hexaazatriphenylene hexacarbonitrile)을 사용하였다.

[0022] 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따라 전자수송층의 삽입에 의한 J-V특성을 나타내는 그래프이다. 소자의 J-V특성을 보면 전자수송층인 HAT-CN이 추가된 구조가 그렇지 않은 소자에 비하여 전류가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 더 명확한 실험을 하기 위하여 전자수송층이 들어간 소자의 두께를 조절하여 확인해 추가 실험을 진행하였다. 전자수입층 (240)의 두께는 기존 60 nm에서 30 nm로 줄였고, 전체 두께를 유지하기 위하여 정공수송층 (20a 또는 20b)의 두께를 증가시켜 각각 35 nm으로 하여 소자를 제작하여 그때 소자의 이동도를 측정하였다. 아래의 표는 6가지 전기장이 0.1 MV/cm^2 만큼 소자에 공급되었을 때의 소자 이동도를 나타내고 있다.

[0023] 더욱 상세하게는 표 1 은 전자수송층이 삽입되지 않은 경우의 두께와, 전자수송층이 삽입된 경우의 각 구성요소의 두께를 나타내며, 표 2는 이들 각각의 경우의 전자 이동도를 나타낸다.

표 1

	비교예	실시예1	실시예2
ITO			
α -NPB or 2-TNATA	100nm	20nm	35nm
HAT-CN	0	60nm	30nm
α -NPB or 2-TNATA	0	20nm	35nm
Al			

표 2

	비교예	실시예1	실시예2
HTL : α-NPB	$\{1.3 \pm 0.2\} \times 10^{-4}$	$\{1.1 \pm 0.3\} \times 10^{-2}$	$\{5.6 \pm 0.3\} \times 10^{-3}$
HTL : 2-TNATA	$\{2.7 \pm 0.3\} \times 10^{-5}$	$\{8.2 \pm 0.4\} \times 10^{-3}$	$\{4.4 \pm 0.1\} \times 10^{-3}$

[0025]

[0026] 도 4는 본 발명에 따른 유기반도체소자의 전하 이동 특성의 원리를 설명하는 구성도이다. 도 4를 참조하면, HAT-CN (240)은 전자 받개의 특성을 가지고 있는 물질로서 뒤쪽에 있는 정공수송층 (20)의 계면에서 정공과 전자쌍이 형성된다. 이때 HAT-CN (240)은 쌍에 있는 전자를 끌어당겨 정공과 전자쌍의 결합을 깨뜨려 정공수송층 (20)에 정공을 형성시키게 되고, 양극상에 있는 정공수송층 (20)은 소자의 전극에 포텐셜이 걸리면서 HOMO준위에 있던 전자가 양극쪽으로 이동하여 정공을 형성시키고 HAT-CN (240)이 끌어당긴 전자는 다시 양극상에 위치한 정공수송층 (20)의 HOMO준위로 이동하여 최종적으로 양극으로 이동하는 메커니즘을 가진다. 이 같은 원리로 인하여 더 많은 정공이 쉽게 형성되어지고 이동 또한 향상되는 특징을 갖는다.

[0027] 또한, 이러한 전하 이동 특성이 우수한 유기반도체 소자를 제조하는 방법을 설명한다. 제 1실시형태는 애노드 전극상에 제 1정공수송층을 형성하는 제 1단계, 상기 제 1정공수송층상에 전자수송층을 형성하는 제 2단계, 및 상기 전자수송층상에 제 2정공수송층을 형성하는 제 3단계를 포함한다. 여기서, 전자수송층과 제 2정공수송층은

동일한 물질이거나 다를 수 있다.

[0028] 또한, 전자 이동 특성이 우수한 유기전자소자를 제조하기 위한 제 2실시형태에 따른 공정은, 캐소드 전극상에 제 1전자수송층을 형성하는 제 1단계, 상기 제 1전자수송층상에 정공수송층을 형성하는 제 2단계, 및 상기 정공수송층상에 제 2전자수송층을 형성하는 제 3단계를 포함한다.

[0029] 특히, 더 우수한 정공과 전자의 이동을 위한 방안으로, 상기 2단계에 사용되는 정공수송층과 전자수송층의 물질은 전하 이동도가 빠른 물질을 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면 유기반도체 소자에서 전하의 이동속도를 빠르게 하여 유기발광소자에서는 구동전압과 고효율의 실현이 가능하며 유기 태양전지의 경우는 고효율의 태양전지 개발이 가능하다. 또 유기트랜지스터의 경우 전하이동도를 좋게하여 빠른 스위칭특성과 안전성을 확보할 수 있다. 또한, 유기센서의 경우는 빠른 스위칭 속도에 따른 다양한 장점을 가질 수 있다.

부호의 설명

[0030] 10, 110: 기판

20a, 20b, 140, 230a, 230b: 정공수송층

30, 120a, 220b: 캐소드 전극

120b, 220a: 애노드 전극

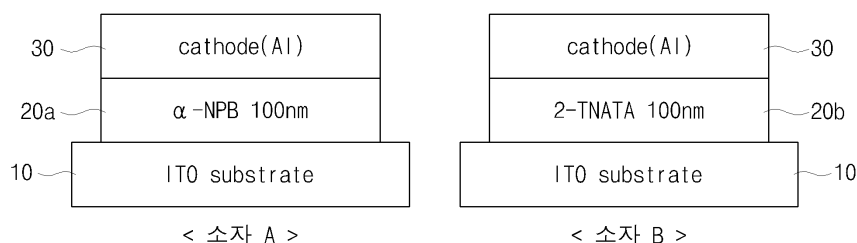
130a, 130b, 240: 전자수송층

도면

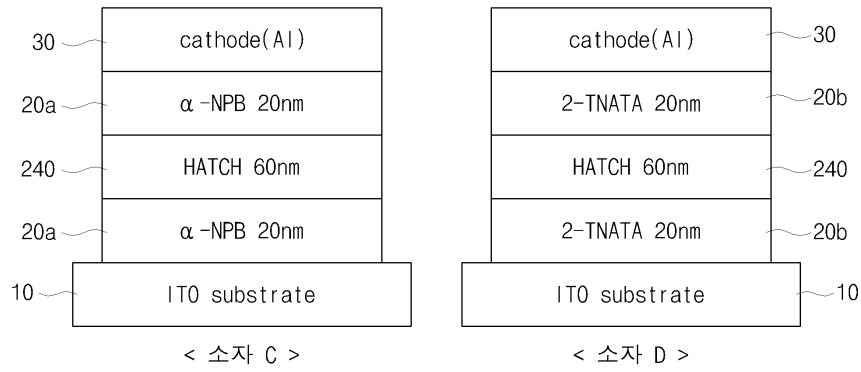
도면1



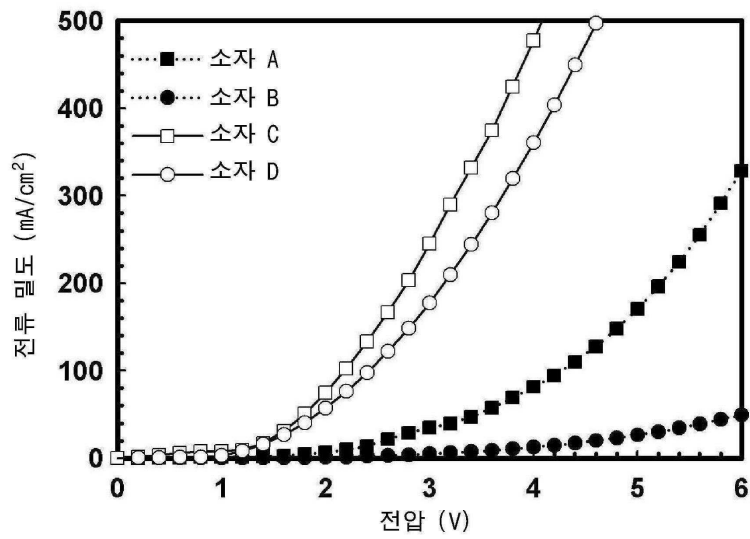
도면2a



도면2b



도면3



도면4

