

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 12월 7일 (07.12.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/209384 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 51/42 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *C08K 5/16* (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003410

(22) 국제출원일: 2017년 3월 29일 (29.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2016-0069834 2016년 6월 3일 (03.06.2016) KR

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최두환 (CHOI, Doowhan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 배재순 (BAE, Jaesoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이지영 (LEE, Jiyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이재철 (LEE, Jaechol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

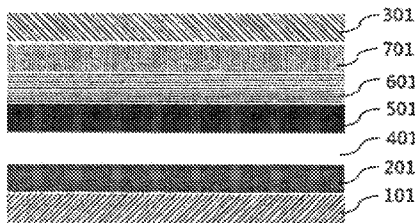
(74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 유기 전자 소자 및 이의 제조 방법

[도 1]



(57) Abstract: The present invention relates to an organic electronic element and a method for manufacturing same, the organic electronic element comprising: a cathode; an anode provided so as to face the cathode; an organic active layer provided between the cathode and the anode; and an electron transport layer provided between the cathode and the organic active layer, wherein the electron transport layer contains an oxidized unconjugated polymer electrolyte.

(57) 요약서: 본 명세서는 유기 전자 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 유기 전자 소자는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 유기활성층; 및 상기 캐소드와 상기 유기활성층 사이에 구비되는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층이 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 한다.



WO 2017/209384 A1

명세서

발명의 명칭: 유기 전자 소자 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2016년 6월 3일 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 10-2016-0069834의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 유기 전자 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 본 명세서에서, 유기 전자 소자란 유기 반도체 물질을 이용한 전자 소자로서, 전극과 유기 반도체 물질 사이에서의 정공 및/또는 전자의 교류를 필요로 한다. 유기 전자 소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exiton)이 형성되고, 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자 소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기 반도체 물질층에 정공 및/또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 작동하는 형태의 전자 소자이다.
- [4] 유기 전자 소자의 예로는 유기 태양 전지, 유기 발광 소자, 유기 감광체(OPC) 및 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질을 필요로 한다. 이하에서는 주로 유기 태양 전지에 대하여 구체적으로 설명하지만, 상기 유기 전자 소자들에서는 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질이 모두 유사한 원리로 작용한다.
- [5] 태양 전지는 태양 빛으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 전지로, 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제를 해결하기 위한 청정한 대체 에너지원이기 때문에 연구가 활발히 진행되고 있다. 여기서 태양 전지란 태양 빛으로부터 광 에너지를 흡수하여 전자와 정공이 발생하는 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성하는 전지를 의미한다.
- [6] 태양 전지는 광기전력효과(photovoltaic effect)를 응용함으로써 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환할 수 있는 소자이다. 태양 전지는 박막을 구성하는 물질에 따라 무기 태양 전지와 유기 태양 전지로 나눌 수 있다.
- [7] 태양 전지의 설계에 따른 다양한 층 및 전극의 변화를 통하여, 에너지 변환 효율을 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.
- [8] [선행기술문헌]
- [9] [특허문헌]
- [10] (특허문헌 1) US 5331183

[11] (특허문헌 2) US 5454880

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 명세서의 목적은 유기 전자 소자 및 이의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

[13] 본 명세서의 일 실시상태는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 유기활성층; 및 상기 캐소드와 상기 유기활성층 사이에 구비되는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층이 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.

[14] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 유기활성층; 상기 캐소드와 상기 유기활성층 사이에 구비되는 전자수송층; 및 상기 유기활성층과 상기 전자수송층 사이에 구비되는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.

[15] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 캐소드를 형성하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 상기 전자수송층 상에 유기활성층을 형성하는 단계; 및 상기 유기활성층 상에 애노드를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 전자수송층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

[16] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 캐소드를 형성하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 상기 전자수송층 상에 코팅층을 형성하는 단계; 상기 코팅층 상에 유기활성층을 형성하는 단계; 및 상기 유기활성층 상에 애노드를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 코팅층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[17] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 전자 소자는 다양한 재료의 유기활성층을 사용할 수 있다. 또한, 높은 효율의 유기 전자 소자를 제공할 수 있다.

[18] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 전자 소자는 우수한 수명의 유기 전자 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 도시한 것이다.

[20] 도 2는 폴리에틸렌이민(PEI)과 산화된 폴리에틸렌이민(M-PEI)의 색 변화를 관찰한 것을 도시한 것이다.

[21] 도 3은 폴리에틸렌이민(PEI)과 산화된 폴리에틸렌이민(M-PEI)의 흡수 스펙트럼을 비교한 예이다.

- [22] 도 4는 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지의 수명을 도시한 것이다.
 [23] 도 5는 폴리에틸렌이민(PEI)의 NMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.
 [24] 도 6은 산화된 폴리에틸렌이민(M-PEI)의 NMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

- [25] [부호의 설명]
 [26] 101: 기판
 [27] 201: 캐소드
 [28] 301: 애노드
 [29] 401: 전자수송층
 [30] 501: 코팅층
 [31] 601: 광활성층
 [32] 701: 정공수송층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
 [34] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
 [35] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
 [36] 본 명세서의 일 실시상태는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 유기활성층; 및 상기 캐소드와 상기 유기활성층 사이에 구비되는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층이 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.
 [37] 또한, 본 명세서의 또 하나의 일 실시상태는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 유기활성층; 상기 캐소드와 상기 유기활성층 사이에 구비되는 전자수송층; 및 상기 유기활성층과 상기 전자수송층 사이에 구비되는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.
 [38] 본 발명의 유기 전자 소자는 산화된 비공액 고분자 전해질이 전자수송층 또는 코팅층에 포함되는 것을 제외하고는, 통상의 유기 전자 소자의 제조 방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.
 [39] 또한 본 발명의 유기활성층은 광활성층 또는 발광층일 수 있다.
 [40] 이하에서는, 유기 태양 전지에 대하여 예시한다.
 [41] 본 명세서의 일 실시상태는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 광활성층; 및 상기 캐소드와 상기 광활성층 사이에 구비되는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층이 산화된

비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 태양 전지를 제공한다.

- [42] 또한, 본 명세서의 또 하나의 일 실시상태는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 광활성층; 상기 캐소드와 상기 광활성층 사이에 구비되는 전자수송층; 및 상기 광활성층과 전자수송층 사이에 구비되는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 태양 전지를 제공한다.
- [43] 본 명세서에서 비공액 고분자 전해질이란 공액(conjugated)기를 포함하지 않고, 전해질기(electrolyte group)를 반복단위로 포함하고 있는 고분자를 의미하며, 수용액 내에서 음이온 및 양이온으로 분리되어 전하를 갖는 염(salt)을 의미한다.
- [44] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질은 퍼옥사이드(peroxide)계 산화제를 이용하여 산화된다.
- [45] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 퍼옥사이드계 산화제는 유기물 퍼옥사이드일 수 있다.
- [46] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 퍼옥사이드계 산화제는 과산화수소(H_2O_2)일 수 있다.
- [47] 산화제로 과산화수소를 사용할 경우, 산화 후 반응 물질로 물이 잔류하기 때문에, 비공액 고분자 전해질의 특성에 영향을 미치지 않을 수 있다.
- [48] 본 명세서에서 "산화"란 비공액 고분자 전해질 중 전자가 떨어져 나가면서 양이온이 형성되고, 산소의 음이온과 결합하는 것을 의미한다. 예를 들면, 아민기($-NR_2$, R은 수소 또는 1가의 유기기)를 포함하는 비공액 고분자 전해질에 과산화수소를 반응시켜 비공액 고분자 전해질이 $-N^+R_2O^-$ 의 이온성 기를 포함하도록 변형(modified) 시킨 것을 의미한다.
- [49] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질은 $-NR_2^+$ O⁻ 및 $-COOH^+$ O⁻ 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 R은 수소; 또는 1가의 유기기이다.
- [50] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 산화된 비공액 고분자 전해질은 하이드록실아민(hydroxylamine), 나이트론(nitron), 옥사지레인(oxazirane) 및 N-옥사이드(N-oxide) 중 적어도 하나를 포함한다.
- [51] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질의 산화 전 물질은 $-NR_2$ 및 $-COOH$ 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 R은 수소; 또는 1가의 유기기이다.
- [52] 본 명세서에서 상기 1가의 유기기는 수소가 아닌 작용기를 의미하며, 할로젠기; 니트로기; 시아노기; 카복실기; 히드록시기; 카보닐기; 술포기; 알킬기; 알릴기; 알콕시기; 시클로알킬기; 알케닐기; 에스터기; 에테르기; 술폭시기; 아릴알킬기; 아릴기; 및 헤테로고리기 등이 있으며, 추가의 치환기로 치환 또는 비치환될 수 있으나, 이를 한정하지 않는다.
- [53] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 비공액 고분자 전해질은 폴리에틸렌이민(PEI); 폴리에틸렌이민에톡시레이트(PEIE); 및

폴리아크릴산(PAA)으로 이루어진 균에서 1 또는 2 이상이 선택된다.

- [54] 본 명세서의 하나의 실시상태에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질의 산화 전 물질의 중량 평균 분자량은 6,000g/mol 내지 1,000,000g/mol이다. 이 경우, 유기 태양 전지를 제조하는 데 있어서, 박막 형성이 용이할 수 있다.
- [55] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층은 캐소드와 접하여 구비된다. 이 경우, 산화된 비공액 고분자 전해질이 쌍극자 모멘트에 의하여, 수 나노미터의 얇은 박막을 형성하여 캐소드의 일함수를 변화시킨다.
- [56] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층은 전자수송층과 접하여 구비된다. 이 경우, 전자수송층의 일함수를 낮춤으로써, 광활성층과 전기적으로 음 접촉하여 전자의 이동을 용이하게 할 수 있다.
- [57] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층 또는 코팅층을 포함하는 유기 태양 전지는 종래에 산화되지 않았던 비공액 고분자 전해질을 포함하는 경우에 적용할 수 없었던 전자 주개 물질을 사용할 수 있어, 당업자가 필요에 따라 유기 태양 전지의 재료를 쉽게 조절할 수 있어, 유기태양 전지의 높은 효율을 기대할 수 있다.
- [58] 종래 유기 태양 전지에서는 전자수송층으로서 비공액 고분자 전해질(NPE: Non-conjugated polyelectrolyte)를 사용하였다. 상기 비공액 고분자 전해질은 비전도체이므로 1nm 내지 2nm의 초박막을 형성하여야 전류의 흐름의 방해없이 캐소드의 일함수를 변경할 수 있다. 다만, 초박막을 형성하기 위하여 스핀코터를 제외한 코팅방법으로는 유기 태양 전지를 재현하는 것이 어려워, 초박막 형성에 따른 시간 및/또는 비용상 비경제적인 문제가 있었다.
- [59] 또한, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층 또는 코팅층을 포함하는 경우, 산화로 인하여 형성된 다이폴의 특성을 가지고 있어, 초박막 이상의 두께에서도 전류 흐름에 방해없이 캐소드의 일함수를 변형시킬 수 있어, 경제적 비용적으로 유리하다. 또한, 전도도가 증가하여 비교적 넓은 범위에서 코팅이 가능한 장점을 가지고 있다.
- [60] 또한, 유기 태양 전지에서 자외선은 광활성층의 수명을 저해하는 요인인데, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 산화된 비공액 고분자 전해질은 자외선을 흡수하므로, 유기 태양 전지의 수명에 유리한 효과가 있다.
- [61] 도 3은 비공액 고분자 전해질과 산화된 비공액 고분자 전해질의 흡수 스펙트럼을 비교한 예이다. 상기 도 3의 결과를 보아, 산화된 비공액 고분자 전해질이 자외선을 흡수하므로 광활성층의 수명에 있어서 유리함을 확인할 수 있다.
- [62] 도 2는 비공액 고분자 전해질과 산화된 비공액 고분자 전해질의 색 변화를 관찰한 것을 도시한 것이다.
- [63] 상기 도 2, 3, 5 및 6과 같이, 색의 변화, 흡수 스펙트럼 및 NMR 분석 등으로 산화 전과 후를 비교할 수 있다.

- [64] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 전자 소자는 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층 또는 코팅층을 포함함으로써, 두께를 필요에 따라서 조절할 수 있어 유기 전자 소자의 높은 효율을 유도할 수 있다.
- [65] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층 또는 코팅층의 두께는 초 박막이 아니라, 1nm 이상 15nm 이하이다.
- [66] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 전자 소자는 산화된 비공액 고분자 전해질이 포함된 유기물층을 포함함으로써, 효율을 유지하면서, 종래의 두께보다 다양한 두께로 적용할 수 있다.
- [67] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 전자 소자는 인버티드(inverted) 구조이다. 상기 인버티드 구조는 기판 상에 캐소드가 형성되는 것을 의미할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 전자 소자가 인버티드 구조인 경우, 기판 상에 형성되는 전극이 캐소드일 수 있다.
- [68] 도 1은 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 도시한 것이다.
- [69] 구체적으로 도 1에서는 기판(101), 캐소드(201), 전자수송층(401), 코팅층(501), 광활성층(601), 정공수송층(701) 및 애노드(301)을 포함한다.
- [70] 상기 도 1은 본 명세서의 실시상태에 따른 예시적인 구조이며, 다른 유기물층을 더 포함할 수 있다.
- [71] 본 명세서의 상기 인버티드 구조의 유기 전자 소자는 일반적인 구조의 유기 전자 소자의 애노드와 캐소드가 역방향으로 구성된 것을 의미할 수 있다. 일반적인 구조의 유기 전자 소자에서 사용되는 Al층은 공기 중에서 산화반응에 매우 취약하고, 잉크화하기 곤란하여 이를 인쇄공정을 통하여 상업화하는데 제약이 있다. 그러나, 본 명세서의 상기 역방향 구조의 유기 전자 소자는 Al 대신 Ag를 사용할 수 있으므로, 일반적인 구조의 유기 전자 소자에 비하여 산화반응에 안정적이고, Ag 잉크의 제작이 용이하므로 인쇄공정을 통한 상업화에 유리한 장점이 있다.
- [72] 본 명세서에서 상기 기판은 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 유기 전자 소자에 통상적으로 사용되는 기판이면 제한되지 않는다. 구체적으로 유리 또는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate), PP(polypropylene), PI(polyimide), TAC(triacetyl cellulose) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [73] 본 명세서에서 상기 캐소드는 투명 전도성 산화물층 또는 금속 전극일 수 있다. 본 명세서의 상기 전극이 투명 전도성 산화물층인 경우, 상기 전극은 유리 및 석영판 이외에 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxymethylene), AS(acrylonitrile styrene) 수지, ABS(acrylonitrile butadiene styrene) 수지, TAC(triacetyl cellulose) 및 PAR(polyarylate) 등을 포함하는

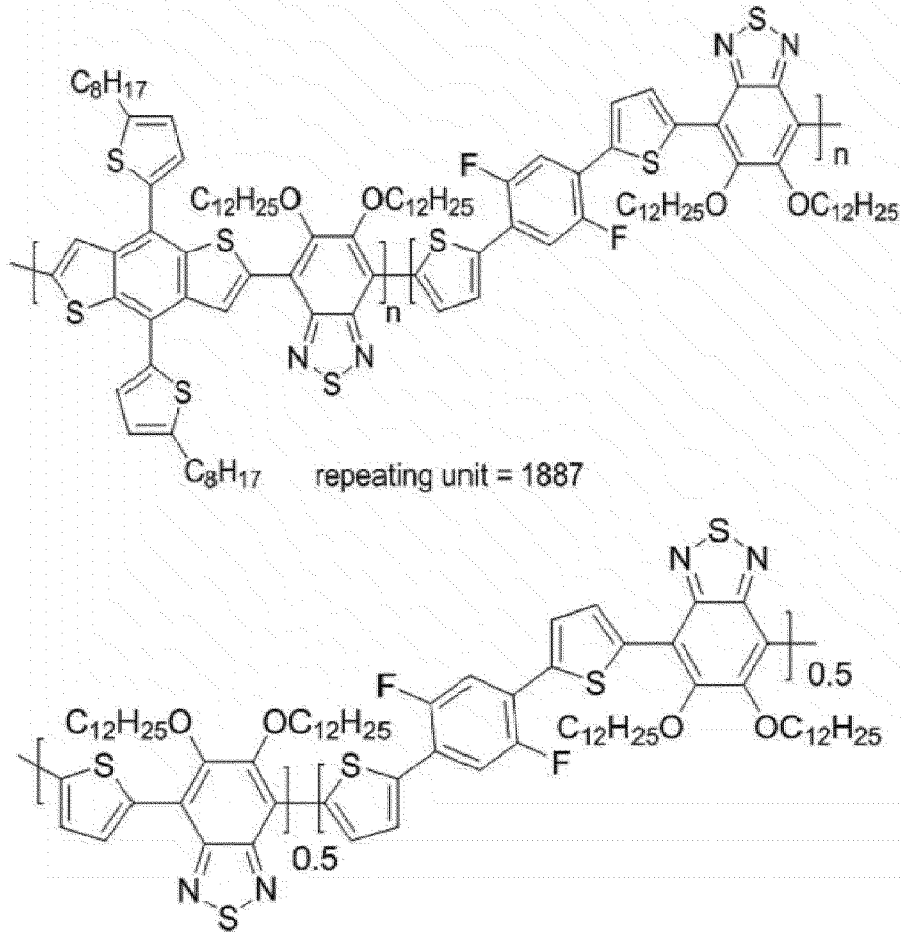
플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질 위에 도전성을 갖는 물질이 도핑된 것이 사용될 수 있다. 구체적으로, ITO(indium tin oxide), 플루오린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zinc oxide, AZO), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 될 수 있으며, 보다 구체적으로 ITO일 수 있다.

- [74] 또한, 본 명세서에서 상기 애노드는 금속 전극일 수 있다. 구체적으로 상기 금속 전극은 은(Ag), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 금(Au), 니켈(Ni) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 금속 전극은 은(Ag)일 수 있다.
- [75] 상기 전자수송층 물질은 전자추출금속 산화물(electron-extracting metal oxides)이 될 수 있으며, 구체적으로 8-히드록시퀴놀린의 금속착물; Alq₃를 포함한 착물; Liq를 포함한 금속착물; LiF; Ca; 티타늄 산화물(TiO_x); 아연 산화물(ZnO); 및 세슘 카보네이트(Cs₂CO₃) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [76] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 캐소드는 제1 전극이고, 상기 애노드는 제2 전극이다.
- [77] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 애노드는 제1 전극이고, 상기 캐소드는 제2 전극이다.
- [78] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기활성층은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질을 포함한다. 본 명세서에서 상기 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질은 유기활성 물질을 의미할 수 있다.
- [79] 본 명세서에서 상기 유기활성층 내의 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질의 비율은 당업자가 필요에 따라서 조절할 수 있다.
- [80] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기활성층은 광활성층일 수 있다.
- [81] 상기 광활성층은 광여기에 의하여 상기 전자 주개 물질이 전자와 정공이 쌍을 이룬 엑시톤(exciton)을 형성하고, 상기 엑시톤이 전자 주개/전자 받개의 계면에서 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질로 각각 이동하고 이들이 각각 캐소드와 애노드에 수집됨으로써 외부에서 전기 에너지로 이용할 수 있다.
- [82] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 광활성층은 벌크 이중 접합구조 또는 이중층 접합구조일 수 있다. 상기 벌크 이중 접합 구조는 벌크 헤테로정선(BHJ: bulk heterojunction) 접합형일 수 있으며, 상기 이중층 접합구조는 바이레이어(bi-layer) 접합형일 수 있다.
- [83] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 전자 주개 물질은 적어도 한 종의 전자 공여체; 또는 적어도 한 종의 전자 수용체와 적어도 한 종의 전자 공여체의 중합체를 포함할 수 있다. 상기 전자 공여 물질은 적어도 한 종의 전자 공여체를 포함한다. 또한, 상기 전자 공여 물질은 적어도 한 종의 전자 수용체와 적어도 한

종의 전자 공여체의 중합체를 포함한다.

- [84] 구체적으로 상기 전자 주개 물질은 MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene])를 시작으로 티오펜계, 플루오렌계, 카바졸계 등의 다양한 고분자 물질 및 단분자 물질일 수 있다.
- [85] 구체적으로, 상기 단분자 물질은 구리(II)프탈로시아닌(copper(II) phthalocyanine), 아연프탈로시아닌(zinc phthalocyanine), 트리스[4-(5-디사이노메틸이텐메틸-2-티에닐)페닐]아민(tris[4-(5-dicyanomethylid enemethyl-2-thienyl)phenyl]amine), 2,4-비스[4-(N,N-디벤질아미노)-2,6-디히드록시페닐]스쿠아레인(2,4-bis[4-(N,N-d ibenzylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squaraine), 벤즈[b]안트라센(benz[b]anthracene) 및 펜타센(pentacene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [86] 구체적으로, 상기 고분자 물질은 폴리 3-헥실 티오펜(P3HT: poly 3-hexyl thiophene), PCDTBT(poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4'-7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benz othiadiazole])), PCPDTBT(poly[2,6-(4,4-bis-(2,ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-a lt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole])), PFO-DBT(poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,7-di 2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole])), PTB7(Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluo ro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl])) 및 PSiF-DBT(Poly[2,7-(9,9-dioctyl-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-t hiadiazole])로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 또한, 한국특허출원 10-2012-0143044, 10-2014-0184885, 10-2015-0020471 및 10-2015-0173394 중 어느 하나 이상에 기재되어 있는 물질 또는 하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 포함할 수 있다. 하기 화학식에서 n은 각 단위의 반복수를 의미한다.

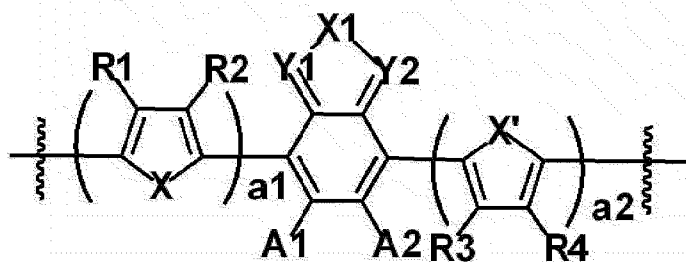
[87]



[88] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전자 주개 물질은 PTB7; 하기 화학식 1로 표시되는 제1 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 단위를 포함하는 중합체; 또는 하기 화학식 1-1로 표시되는 단위 및 하기 화학식 1-2로 표시되는 단위로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 단위를 포함하는 중합체를 포함한다.

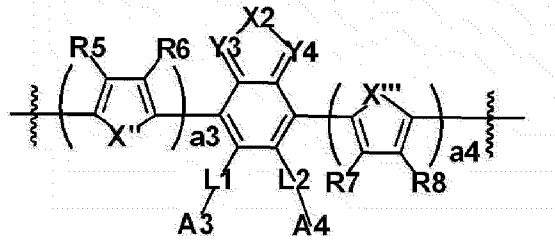
[89] [화학식 1]

[90]



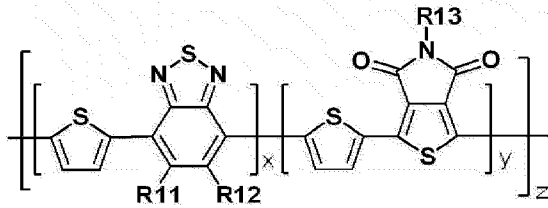
[91] [화학식 2]

[92]



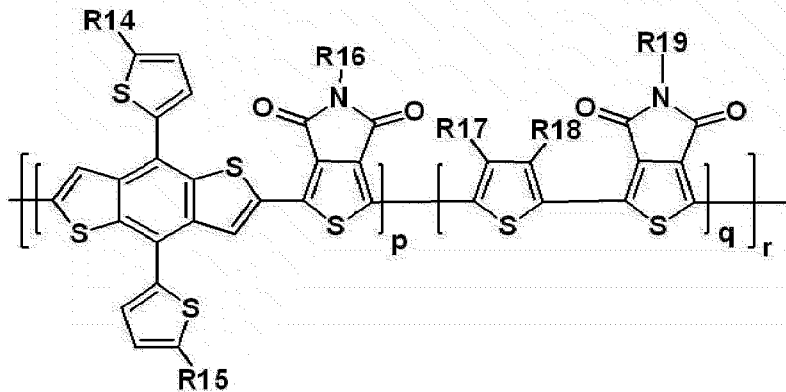
[93] [화학식 1-1]

[94]



[95] [화학식 1-2]

[96]



[97] 화학식 1 및 2에 있어서,

[98] X1 및 X2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CRR', NR, O, SiRR', PR, S, GeRR', Se 또는 Te이고,

[99] Y1 내지 Y4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR'', N, SiR'', P 또는 GeR''이며,

[100] X, X', X'' 및 X'''는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se 이고,

[101] A1 및 A2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 불소이며,

[102] L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; O; 또는 S 이고,

[103] A3 및 A4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 불소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

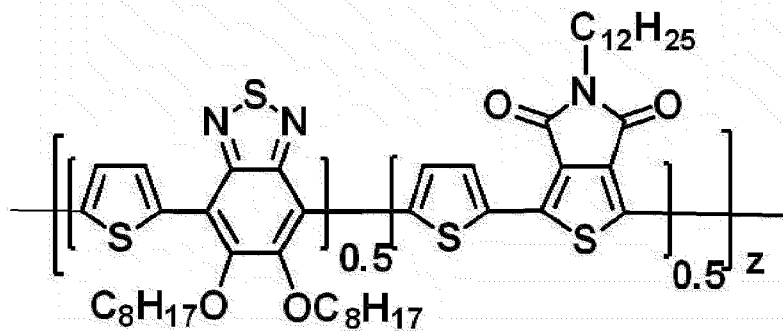
[104] L1 및 L2 중 적어도 하나는 O 또는 S 이고,

- [105] R, R', R" 및 R1 내지 R8은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,
- [106] a1 내지 a4는 각각 0 또는 1의 정수이고,
- [107] 화학식 1-1 및 1-2에 있어서,
- [108] x는 몰분율로, $0 < x < 1$ 이고,
- [109] y는 몰분율로, $0 < y < 1$ 이며,
- [110] $x+y = 1$ 이고,
- [111] p은 몰분율로, $0 < p < 1$ 이며,
- [112] q은 몰분율로, $0 < q < 1$ 이고,
- [113] $p+q=1$ 이며,
- [114] z 및 r는 각각 1 내지 10,000의 정수이고,
- [115] R11 내지 R19는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 알콕시기이다.
- [116] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11은 치환 또는 비치환된 알콕시기이다.
- [117] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11은 치환 또는 비치환된 옥톡시기이다.
- [118] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11은 옥톡시기이다.
- [119] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R12는 치환 또는 비치환된 알콕시기이다.
- [120] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R12는 치환 또는 비치환된 옥톡시기이다.
- [121] 또 하나의 실시상태에 있어서, R12는 옥톡시기이다.
- [122] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R13은 치환 또는 비치환된 알킬기이다.
- [123] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R13은 치환 또는 비치환된 도데카닐기이다.
- [124] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R13은 도데카닐기이다.
- [125] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R14는 치환 또는 비치환된 알킬기이다.
- [126] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R14는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [127] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R14는 치환 또는 비치환된 2-에틸헥실기이다.
- [128] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R14는 2-에틸헥실기이다.
- [129] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R15는 치환 또는 비치환된 알킬기이다.
- [130] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R15는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.

- [131] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, R15는 치환 또는 비치환된 2-에틸헥실기이다.
- [132] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R15는 2-에틸헥실기이다.
- [133] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R16은 치환 또는 비치환된 알킬기이다.
- [134] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R16은 치환 또는 비치환된 도데카닐기이다.
- [135] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R16은 도데카닐기이다.
- [136] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R17은 수소이다.
- [137] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R18은 수소이다.
- [138] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R19는 치환 또는 비치환된 알킬기이다.
- [139] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R19는 치환 또는 비치환된 도데카닐기이다.
- [140] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 R19는 도데카닐기이다.
- [141] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1-1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-11로 표시된다.

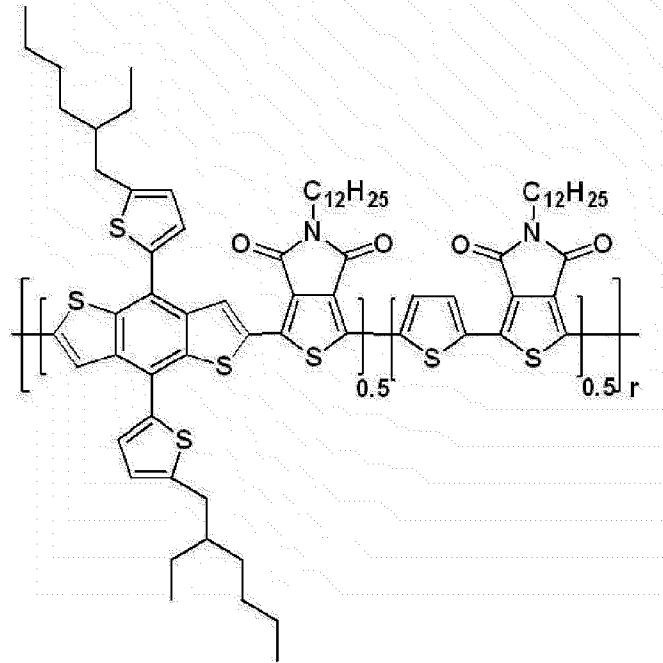
[142] [화학식 1-11]

[143]



- [144] 상기 화학식 1-11에 있어서, 상기 z은 전술한 바와 동일하다.
- [145] 본 명세서의 하나의 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1-2로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-22로 표시된다.
- [146] [화학식 1-22]

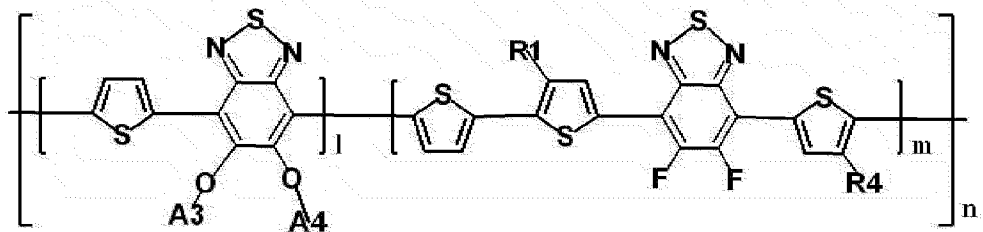
[147]



- [148] 상기 화학식 1-22에 있어서, 상기 r는 전술한 바와 동일하다.
- [149] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기로는 치환 또는 비치환된 헥테로고리기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [150] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 4-(트리플루오로메틸)페닐기(4-(trifluoromethyl)phenyl)이다.
- [151] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, X1은 S 이다.
- [152] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y1은 N이다.
- [153] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y2는 N이다.
- [154] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 a1은 1이다.
- [155] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 a2는 1이다.
- [156] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R2는 수소이다.
- [157] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R3는 수소이다.
- [158] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위; 및 화학식 2로 표시되는 제2 단위를 포함하는 중합체는 하기 화학식 3으로 표시된다.

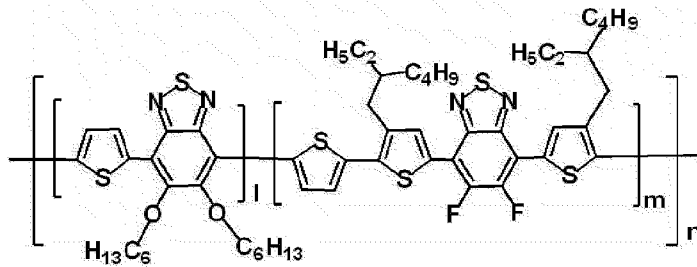
[159] [화학식 3]

[160]



- [161] 상기 화학식 3에 있어서, 상기 A3, A4, R1 및 R4는 전술한 바와 동일하고, l은 물분율로서 $0 < l < 1$ 이며, m은 물분율로서 $0 < m < 1$ 이고, $l + m = 1$ 이며, n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.
- [162] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 A3 및 A4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기이다.
- [163] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 A3 및 A4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다.
- [164] 또 하나의 실시상태에 있어서, A3 및 A4는 치환 또는 비치환된 도데실기이다.
- [165] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 A3은 도데실기이다.
- [166] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 A4는 도데실기이다.
- [167] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 및 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기이다.
- [168] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1 및 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다.
- [169] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1 및 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다.
- [170] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1 및 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 2-에틸헥실기이다.
- [171] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1 및 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 2-옥틸데실기이다.
- [172] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1은 2-에틸헥실기이다.
- [173] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R4는 2-에틸헥실기이다.
- [174] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1은 2-에틸옥틸기이다.
- [175] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R4는 2-에틸옥틸기이다.
- [176] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1은 2-에틸데실기이다.
- [177] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R4는 2-에틸데실기이다.
- [178] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1은 2-에틸도데실기이다.
- [179] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R4는 2-에틸도데실기이다.
- [180] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1은 2-부틸옥틸기이다.
- [181] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R4는 2-부틸옥틸기이다.
- [182] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1은 2-옥틸데실기이다.
- [183] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R4는 2-옥틸데실기이다.
- [184] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기로는 치환 또는 비치환된 헥테로고리기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [185] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 단위를 포함한다.
- [186] [화학식 4]

[187]



[188] 화학식 4에 있어서,

[189] l은 몰분율로, $0 < l < 1$ 이며,

[190] m은 몰분율로, $0 < m < 1$ 이고,

[191] $l + m = 1$ 이며,

[192] n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.

[193] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 l은 0.5이다.

[194] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 m은 0.5이다.

[195] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전자 받개 물질은 플러렌 유도체 또는 비플러렌 유도체일 수 있다.

[196] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 플러렌 유도체는 C60 내지 C90의 플러렌 유도체이다. 구체적으로, 상기 플러렌 유도체는 C60 플러렌 유도체 또는 C70 플러렌 유도체일 수 있다.

[197] 상기 플러렌 유도체는 추가의 치환기로 치환 또는 비치환될 수 있다.

[198] 상기 플러렌 유도체는 비플러렌유도체에 비하여, 전자-정공쌍(exciton, electron-hole pair)을 분리하는 능력과 전하 이동도가 우수해 효율 특성에 유리하다.

[199] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 전자 소자는 정공주입층, 정공수송층, 정공차단층, 전하발생층, 전자차단층, 전자주입층 및 전자수송층으로 이루어진 균에서 선택되는 1 또는 2 이상의 유기물층을 더 포함한다.

[200] 본 명세서에서 상기 정공수송층 및/또는 전자수송층 물질은 유기활성층에서 분리된 전자와 정공을 전극으로 효율적으로 전달시키는 역할을 담당하며, 물질을 특별히 제한하지는 않는다.

[201] 본 명세서에서 상기 정공수송층 물질은 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrenesulfonate)), 몰리브데늄 산화물(MoO_x); 바나듐 산화물(V_2O_5); 니켈 산화물(NiO); 및 텅스텐 산화물(WO_x) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[202] 본 명세서의 일 실시상태는 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 캐소드를 형성하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 상기 전자수송층 상에 유기활성층을 형성하는 단계; 및 상기 유기활성층 상에 애노드를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 전자수송층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는

- 것인 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [203] 본 명세서의 일 실시상태는 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 캐소드를 형성하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 상기 전자수송층 상에 코팅층을 형성하는 단계; 상기 코팅층 상에 유기활성층을 형성하는 단계; 및 상기 유기활성층 상에 애노드를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 코팅층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [204] 본 명세서에서 상기 기판, 캐소드, 전자수송층, 산화된 비공액 고분자 전해질, 유기활성층 및 애노드는 전술한 내용과 동일하다.
- [205] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층 또는 코팅층을 형성하는 단계는 비공액 고분자 전해질을 펠록사이드계 산화제로 산화시키는 단계; 및 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 유기물층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [206] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층 또는 코팅층을 형성하는 단계는 비공액 고분자 전해질을 과산화수소로 산화시키는 단계; 및 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 유기물층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [207] 본 명세서에서 비공액 고분자 전해질을 과산화수소로 산화시키는 경우에는 상기 비공액 고분자 전해질의 용매로서, 물이 잔류하게 된다.
- [208] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 각 단계 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공차단층, 전하발생층, 전자차단층, 전자주입층 및 전자수송층으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 유기물층을 적층하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [209] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 전자 소자는 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층 또는 코팅층을 포함한다는 것을 제외하고는 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [210] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 애노드 및/또는 캐소드를 형성하는 단계는 패터닝된 ITO 기판을 세정제, 아세톤, 이소프로판올(IPA)로 순차적으로 세정한 다음 수분제거를 위해 가열판에서 100°C 내지 250°C로 1분 내지 30분간, 구체적으로 250°C에서 10분간 건조하고, 기판이 완전히 세정되면 기판 표면을 친수성으로 개질할 수 있다. 이를 위한 전처리 기술로는 a) 평행평판형 방전을 이용한 표면 산화법, b) 진공상태에서 UV 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법 및 c) 플라즈마에 의해 생성된 산소 라디칼을 이용하여 산화하는 방법 등을 이용할 수 있다. 상기와 같은 표면 개질을 통하여 접합표면전위를 정공주입층의 표면 전위에 적합한 수준으로 유지할 수 있으며, ITO 기판 위에 고분자 박막의 형성이 용이해지고, 박막의 품질이 향상될 수 있다. 기판의 상태에 따라 상기 방법 중 한 가지를 선택하게 되는데 어느 방법을 이용하든지 공통적으로 기판 표면의 산소이탈을 방지하고 수분 및 유기물의

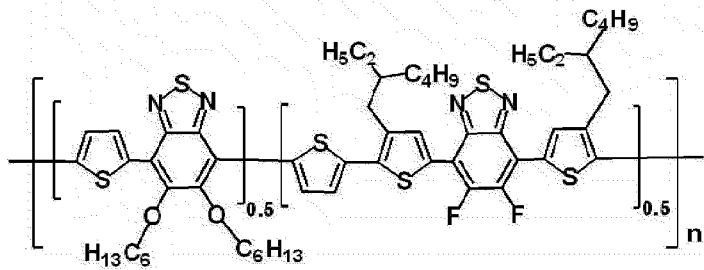
잔류를 최대한 억제해야 전처리의 실질적인 효과를 기대할 수 있다.

- [211] 본 명세서의 하기 기술한 실시예에서, UV를 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법을 사용하였으며, 초음파 세정 후 패터된 ITO 기판을 가열판(hot plate)에서 베이킹(baking)하여 잘 건조시킨 다음 챔버에 투입하고 UV 램프를 작동시켜 산소 가스가 UV광과 반응하여 발생하는 오존에 의해 패터된 ITO 기판을 세정하게 된다. 그러나, 본 발명에 있어서의 패터된 ITO 기판의 표면 개질방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 기판을 산화시키는 방법이라면 어떠한 방법도 무방하다.
- [212] 본 명세서의 상기 전자수송층은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드, 슬롯-다이 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 캐소드의 일면에 도포되거나 필름 형태로 코팅됨으로써 형성될 수 있다.
- [213] 또한 본 명세서에서 상기 광활성층은 전술한 광활성 물질들은 유기 용매에 용해시킨 후 용액을 스핀 코팅 등의 방법으로 50nm 내지 280nm 범위의 두께로 형성할 수 있다. 이때, 광활성층은 딥코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드 또는 브러쉬 페인팅 등의 방법을 응용할 수 있다.
- [214] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [215] 실시예 1.
- [216] 기판 상에 제1 전극으로서 ITO를 형성하고, ITO 상에 ZnO를 스핀 코팅(Spin-coating)하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상에 폴리에틸렌이민(PEI)을 과산화수소로 산화시킨 물질을 스핀 코팅(Spin-coating)하여 산화된 비공액 고분자 전해질층(2nm 내지 15nm)을 코팅층으로 형성하였다. 상기 산화된 비공액 고분자 전해질층 상에 PC₇₁BM 및 하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 스핀 코팅(Spin-coating)하여, 광활성층을 형성하고, 상기 광활성층 상에 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층은 상기 광활성층 상에 MoO₃(8nm 내지 20nm)를 증착하는 방법으로 형성하였고, 마지막으로 상기 정공수송층 상에 Ag(100nm 내지 200nm)를 증착하는 방법으로 제2 전극을 형성하였다.

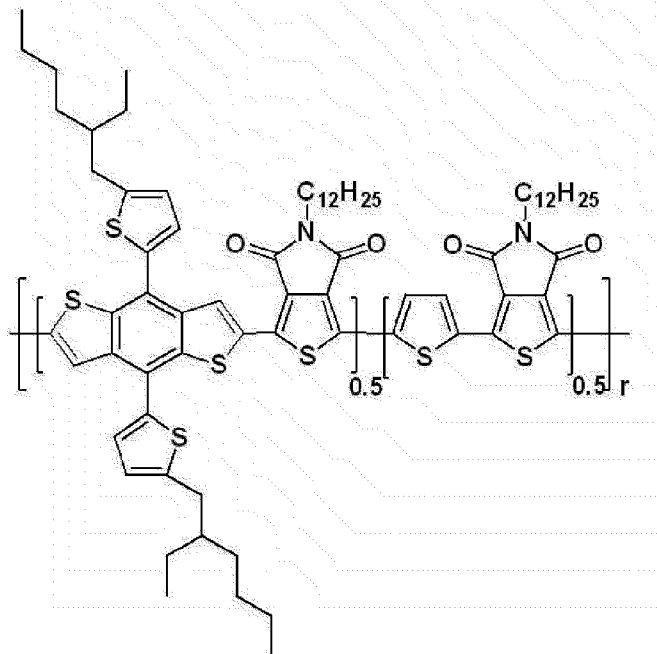
[217]



[218] 실시예 2.

[219] 실시예 1에서 광활성층 형성 시, PC₆₁BM 및 하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

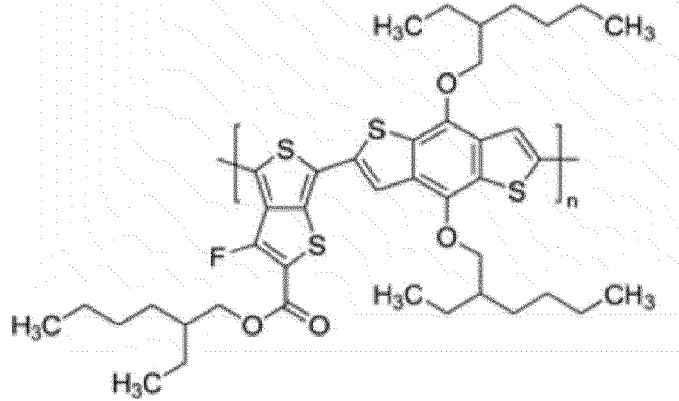
[220]



[221] 실시예 3.

[222] 실시예 1에서 광활성층 형성 시, PC₇₁BM 및 하기 화학식으로 표시되는 PTB7(1-material社에서 구입)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[223]



[224] 실시예 4.

[225] 실시예 1에서 ITO 상에 ZnO층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

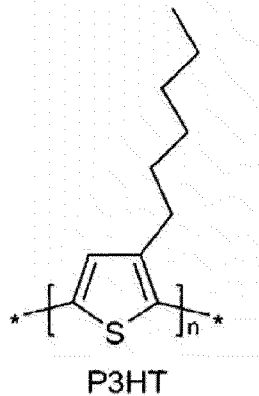
[226] 실시예 5.

[227] 실시예 2에서 ITO 상에 ZnO층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[228] 실시예 6.

[229] 기판 상에 제1 전극으로서 ITO를 형성하고, ITO 상에 폴리에틸렌이민(PEI)을 과산화수소로 산화시킨 물질을 스핀 코팅(Spin-coating)하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상에 PC₆₁BM 및 하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 스핀 코팅(Spin-coating)하여, 광활성층을 형성하고, 상기 광활성층 상에 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층은 상기 광활성층 상에 MoO₃ (8nm 내지 20nm)를 증착하는 방법으로 형성하였고, 마지막으로 상기 정공수송층 상에 Ag(100nm 내지 200nm)를 증착하는 방법으로 제2 전극을 형성하였다.

[230]

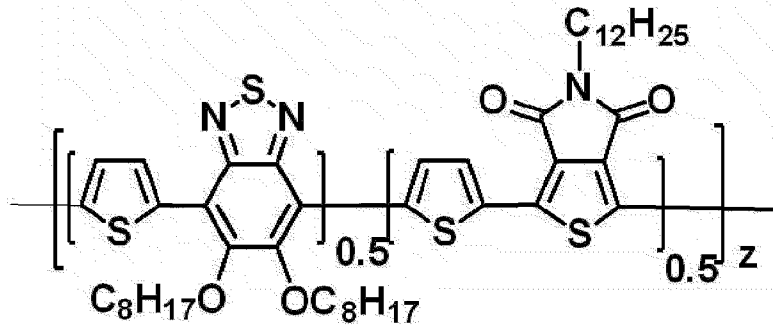


[231] 실시예 7.

[232] 실시예 6에서 상기 광활성층 형성 시, PC₆₁BM 및 하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 유기 태양

전지를 제조하였다.

[233]



[234]

비교예 1.

[235]

실시예 1에서 비공액 고분자 전해질층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[236]

비교예 2.

[237]

실시예 1에서 산화된 폴리에틸렌이민 대신에 폴리에틸렌이민(PEI)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[238]

비교예 3.

[239]

실시예 2에서, ZnO 상에 별도의 산화된 비공액 고분자 전해질층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[240]

비교예 4.

[241]

실시예 3에서, ZnO 상에 별도의 비공액 고분자 전해질층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[242]

비교예 5.

[243]

실시예 3에서, ITO 상에 ZnO로 전자수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[244]

비교예 6.

[245]

실시예 6에서 산화된 폴리에틸렌이민 대신에 폴리에틸렌이민(PEI)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[246]

비교예 7.

[247]

실시예 7에서 산화된 폴리에틸렌이민 대신에 폴리에틸렌이민(PEI)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[248]

비교예 8.

[249]

실시예 5에서 산화된 폴리에틸렌이민 대신에 폴리에틸렌이민(PEI)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[250]

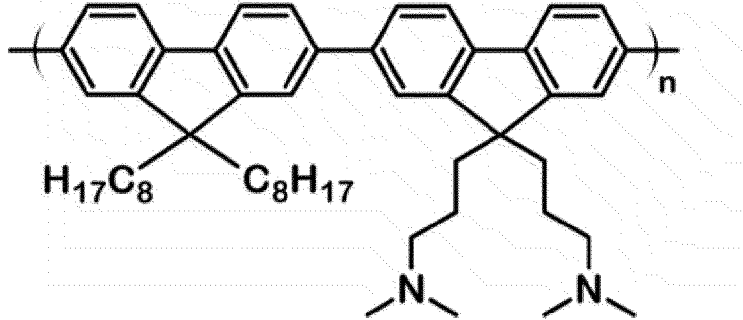
비교예 9.

[251]

실시예 1에서 산화된 폴리에틸렌이민 대신에 공액 고분자 전해질인 하기 화학식의

폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-alt-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)](poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-di octylfluorene)]), PFN)을 과산화 수소로 산화시킨 물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[252]



[253] 비교예 10.

[254] 실시예 4에서 산화된 폴리에틸렌이민 대신에 공액 고분자 전해질인 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-alt-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)](poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-di octylfluorene)]), PFN)을 과산화 수소로 산화시킨 물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[255] 실험예 1.

[256] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 10 에서 제조된 유기 태양 전지의 광전변환특성을 100mW/cm²(AM 1.5) 조건에서 측정하고, 하기 표 1에 그 결과를 나타내었다.

[257] [표1]

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	평균 η (%)
실시예 1	0.759	16.441	0.691	8.62	8.59
	0.758	16.184	0.699	8.57	
	0.758	16.098	0.702	8.57	
실시예 2	0.949	13.100	0.638	7.93	8.14
	0.941	13.373	0.649	8.17	
	0.945	13.321	0.660	8.31	
실시예 3	0.685	16.322	0.654	7.32	7.32
	0.684	16.335	0.656	7.33	
	0.688	16.156	0.658	7.32	
실시예 4	0.752	16.386	0.631	7.77	7.82
	0.750	16.398	0.650	8.00	
	0.748	16.217	0.633	7.68	
실시예 5	0.943	13.222	0.633	7.90	7.88
	0.943	13.313	0.620	7.78	
	0.938	13.333	0.636	7.95	
실시예 6	0.650	8.795	0.728	4.16	4.13
	0.645	8.808	0.722	4.10	
실시예 7	0.867	13.330	0.651	7.53	7.50
	0.863	13.204	0.655	7.47	
비교예 1	0.754	15.355	0.677	7.84	7.80
	0.76	14.920	0.692	7.85	
	0.753	14.617	0.701	7.72	
비교예 2	0.7794	14.292	0.650	7.24	7.24
	0.7772	14.549	0.641	7.25	
	0.7754	14.549	0.640	7.22	
비교예 3	0.930	13.033	0.538	6.52	7.04
	0.927	13.737	0.572	7.28	
	0.928	13.691	0.576	7.32	

비교예 4	0.688	15.865	0.619	6.76	6.74
	0.687	15.751	0.617	6.68	
	0.691	15.694	0.626	6.78	
비교예 5	0.669	15.338	0.614	6.29	6.10
	0.667	15.219	0.592	6.00	
	0.668	15.065	0.598	6.02	
비교예 6	0.641	8.747	0.689	3.86	3.92
	0.640	8.774	0.709	3.98	
비교예 7	0.883	11.791	0.582	6.16	6.17
	0.879	12.024	0.585	6.18	
비교예 8	0.948	12.664	0.544	6.53	6.54
	0.953	13.396	0.513	6.55	
비교예 9	0.733	16.782	0.471	5.80	5.82
	0.735	16.236	0.491	5.86	
	0.735	16.437	0.480	5.80	
비교예 10	0.673	15.985	0.318	3.42	3.65
	0.557	15.872	0.438	3.87	
	0.677	16.184	0.335	3.67	

- [258] 표 1에서 V_{oc} 는 개방전압을, J_{sc} 는 단락전류를, FF는 충전율(Fill factor)를, η 는 에너지 변환 효율(PCE, Power Conversion Efficiency)을 의미한다. 개방전압과 단락전류는 각각 전압-전류 밀도 곡선의 4사분면에서 X축과 Y축 절편이며, 이 두 값이 높을수록 태양 전지의 효율은 바람직하게 높아진다. 또한 충전율(Fill factor)은 곡선 내부에 그릴 수 있는 직사각형의 넓이를 단락전류와 개방전압의 곱으로 나눈 값이다. 이 세 가지 값을 조사된 빛의 세기로 나누면 에너지 변환 효율을 구할 수 있으며, 높은 값일수록 바람직하다.
- [259] 상기 표 1에서, 동일한 조건에서 산화된 비공액 고분자 전해질층의 형성 여부만 상이한 경우를 비교해 보면, 비교예 1에 비해 실시예 1이, 비교예 3에 비해 실시예 2가, 비교예 4에 비해 실시예 3이 우수한 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [260] 또한, 비공액 고분자 전해질의 산화 여부만 상이한 경우를 비교해 보면, 비교예 2에 비해 실시예 1이, 비교예 6에 비해 실시예 6이, 비교예 7에 비해 실시예 7이, 비교예 8에 비해 실시예 5가 더욱 우수한 효율을 나타내었다.
- [261] 또한, 산화된 비공액 고분자 전해질을 사용한 실시예 1 및 4와 산화된 공액

고분자 전해질을 사용한 비교예 9 및 10의 에너지 변환 효율(η) 비교를 통하여, 산화된 비공액 고분자 전해질을 사용하였을 때, 산화된 공액 고분자 전해질 보다 훨씬 우수한 효율을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[262] 실험예 2.

[263] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2 에서 제조된 유기 태양 전지의 시간별 효율(1 SUN조건)을 측정하여 하기 도 4에 그 결과를 나타내었다. 하기 도 4의 결과를 보아, 산화된 비공액 고분자 전해질층을 포함하는 경우의 유기 태양 전지가 산화되지 않은 비공액 고분자 전해질층을 포함하는 경우의 유기 태양 전지보다 시간이 지남에 따라 효율의 감소폭이 작아 수명이 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 캐소드;
 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드;
 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 유기활성층; 및
 상기 캐소드와 상기 유기활성층 사이에 구비되는 전자수송층을 포함하고,
 상기 전자수송층이 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자.
- [청구항 2] 캐소드;
 상기 캐소드와 대향하여 구비되는 애노드;
 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 구비되는 유기활성층;
 상기 캐소드와 상기 유기활성층 사이에 구비되는 전자수송층; 및
 상기 유기활성층과 상기 전자수송층 사이에 구비되는 코팅층을 포함하고,
 상기 코팅층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자.
- [청구항 3] 청구항 1 또는 2에 있어서,
 상기 산화된 비공액 고분자 전해질은 퍼옥사이드계 산화제로 산화된 것인 유기 전자 소자.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
 상기 퍼옥사이드계 산화제는 유기물 퍼옥사이드를 포함하는 것인 유기 전자 소자.
- [청구항 5] 청구항 1 또는 2에 있어서,
 상기 산화된 비공액 고분자 전해질의 산화 전 물질은 $-NR_2$ 및 $-COOH$ 중 적어도 하나를 포함하고,
 상기 R은 수소; 또는 1개의 유기기인 것인 유기 전자 소자.
- [청구항 6] 청구항 1 또는 2에 있어서,
 상기 산화된 비공액 고분자 전해질은 $-NR_2+O$ 및 $-COOH+O$ 중 적어도 하나를 포함하고,
 상기 R은 수소; 또는 1개의 유기기인 것인 유기 전자 소자.
- [청구항 7] 청구항 1 또는 2에 있어서,
 상기 산화된 비공액 고분자 전해질은 하이드록실아민(hydroxylamine), 나이트론(nitron), 옥사지레인(oxazirane) 및 N-옥사이드(N-oxide) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 유기 전자 소자.
- [청구항 8] 청구항 1 또는 2에 있어서,
 상기 비공액 고분자 전해질은 폴리에틸렌이민(PEI); 폴리에틸렌이민에톡시레이트(PEIE); 및 폴리아크릴산(PAA)으로

이루어진 군에서 1 또는 2 이상이 선택되는 것인 유기 전자 소자.

[청구항 9] 청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 산화된 비공액 고분자 전해질의 산화 전 물질의 중량 평균 분자량은 6,000g/mol 내지 1,000,000g/mol인 것인 유기 전자 소자.

[청구항 10] 청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 유기 전자 소자는 인버티드(inverted) 구조인 것인 유기 전자 소자.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 전자수송층은 상기 유기활성층과 접하여 구비되는 것인 유기 전자 소자.

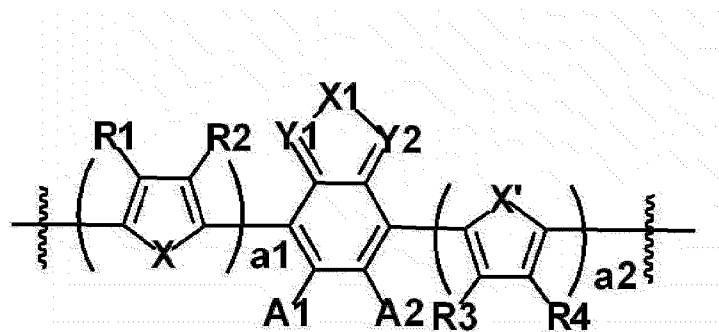
[청구항 12] 청구항 2에 있어서, 상기 코팅층은 상기 유기활성층과 접하여 구비되는 것인 유기 전자 소자.

[청구항 13] 청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 유기활성층은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질을 포함하는 것인 유기 전자 소자.

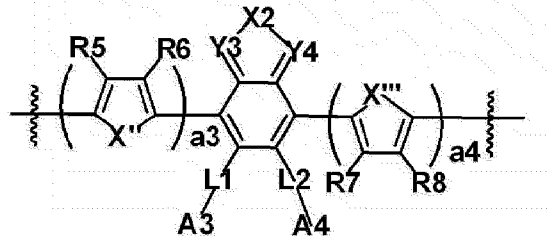
[청구항 14] 청구항 13에 있어서, 상기 전자 받개 물질은 플러렌 유도체 또는 비플러렌 유도체를 포함하는 것인 유기 전자 소자.

[청구항 15] 청구항 13에 있어서, 상기 전자 주개 물질은 PTB7; 하기 화학식 1로 표시되는 제1 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 단위를 포함하는 중합체; 또는 하기 화학식 1-1로 표시되는 단위 및 하기 화학식 1-2로 표시되는 단위로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 단위를 포함하는 중합체인 것인 유기 전자 소자:

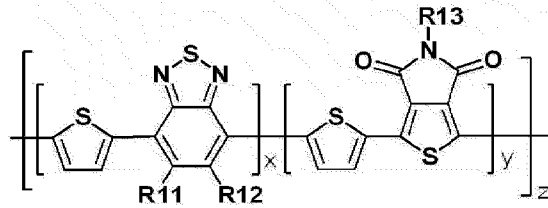
[화학식 1]



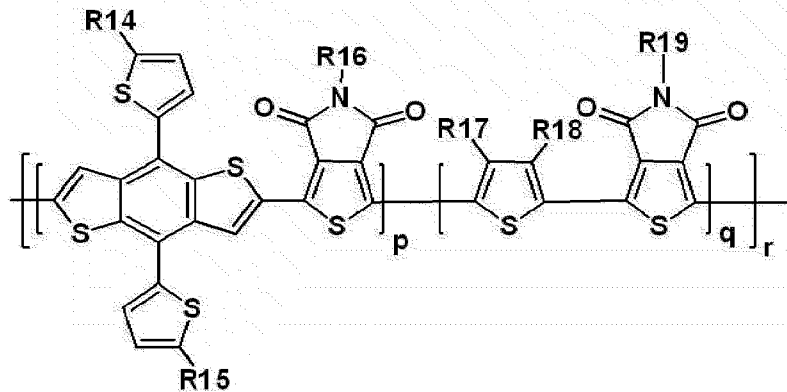
[화학식 2]



[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



화학식 1 및 2에 있어서,

X1 및 X2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CRR', NR, O, SiRR', PR, S, GeRR', Se 또는 Te이고,

Y1 내지 Y4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR'', N, SiR'', P 또는 GeR''이며,

X, X', X'' 및 X'''는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se 이고,

A1 및 A2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 불소이며,

L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; O; 또는 S 이고,

A3 및 A4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 불소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는

비치환된 헤테로고리기이며,
 L1 및 L2 중 적어도 하나는 O 또는 S 이고,
 R, R', R" 및 R1 내지 R8은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,
 a1 내지 a4는 각각 0 또는 1의 정수이고,
 화학식 1-1 및 1-2에 있어서,
 x는 몰분율로, $0 < x < 1$ 이고,
 y는 몰분율로, $0 < y < 1$ 이며,
 $x+y = 1$ 이고,
 p은 몰분율로, $0 < p < 1$ 이며,
 q은 몰분율로, $0 < q < 1$ 이고,
 $p+q=1$ 이며,
 z 및 r는 각각 1 내지 10,000의 정수이고,
 R11 내지 R19는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 알콕시기이다.

[청구항 16]

청구항 1 또는 2에 있어서,
 상기 유기 전자 소자는 정공주입층, 정공수송층, 정공차단층, 전하발생층, 전자차단층 및 전자주입층으로 이루어진 균에서 선택되는 1 또는 2 이상의 유기물층을 더 포함하는 것인 유기 전자 소자.

[청구항 17]

기판을 준비하는 단계;
 상기 기판 상에 캐소드를 형성하는 단계;
 상기 캐소드 상에 전자수송층을 형성하는 단계;
 상기 전자수송층 상에 유기활성층을 형성하는 단계; 및
 상기 유기활성층 상에 애노드를 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 전자수송층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법.

[청구항 18]

청구항 17에 있어서,
 상기 캐소드 상에 전자수송층을 형성하는 단계는 비공액 고분자 전해질을 펴옥사이드계 산화제로 산화시키는 단계; 및
 상기 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계를 포함하는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법.

[청구항 19]

기판을 준비하는 단계;
 상기 기판 상에 캐소드를 형성하는 단계;
 상기 캐소드 상에 전자수송층을 형성하는 단계;
 상기 전자수송층 상에 코팅층을 형성하는 단계;
 상기 코팅층 상에 유기활성층을 형성하는 단계; 및

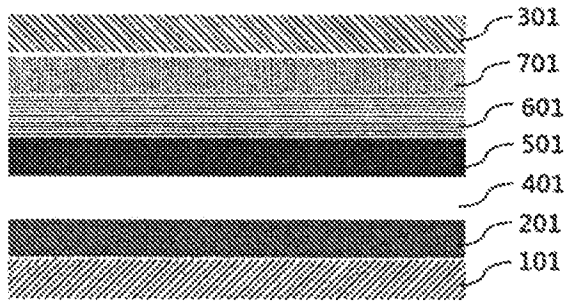
상기 유기활성층 상에 애노드를 형성하는 단계를 포함하고,
상기 코팅층은 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법.

[청구항 20]

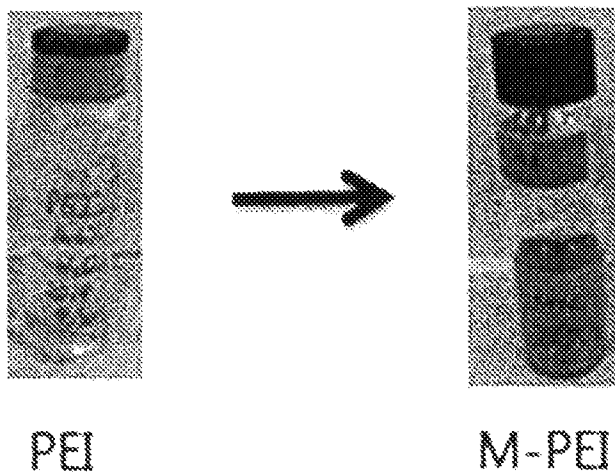
청구항 19에 있어서,

상기 전자수송층 상에 코팅층을 형성하는 단계는
비공액 고분자 전해질을 펠록사이드계 산화제로 산화시키는 단계; 및
상기 산화된 비공액 고분자 전해질을 포함하는 코팅층을 형성하는
단계를 포함하는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법.

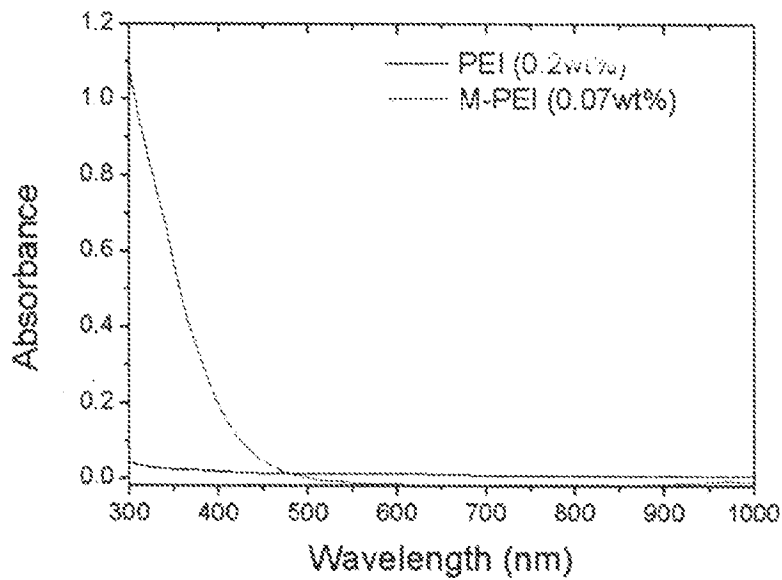
[도 1]



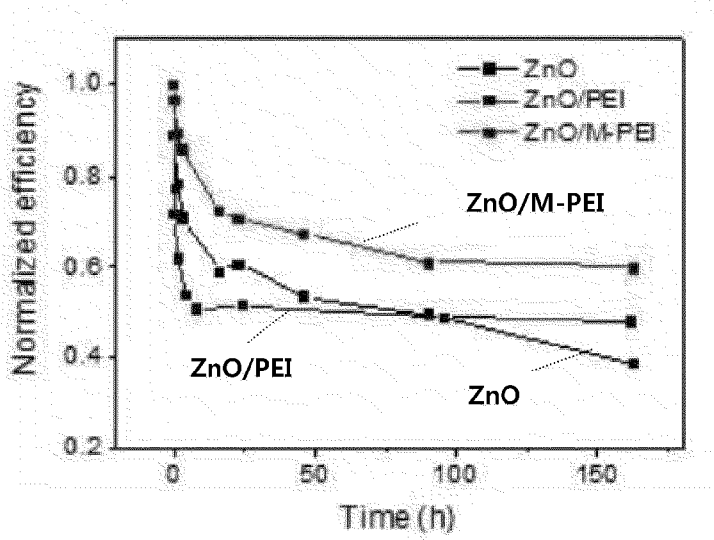
[도 2]



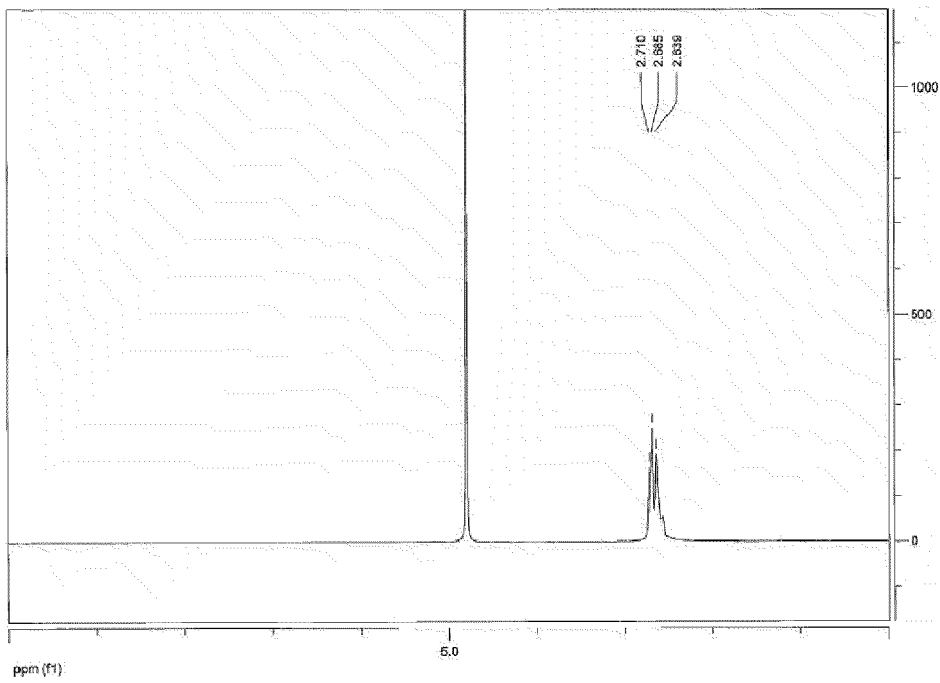
[도 3]



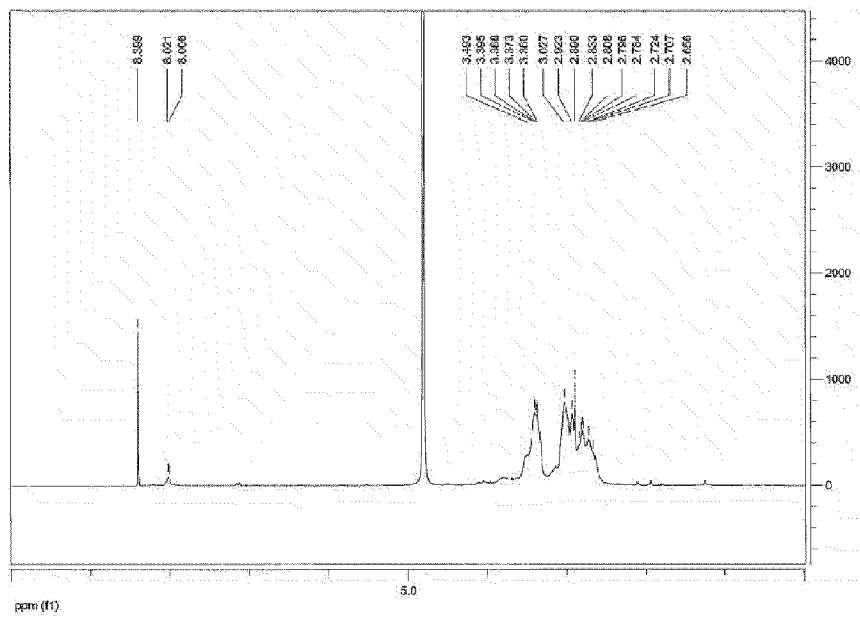
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, C08L 79/02(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i, C08K 5/16(2006.01)i, C08K 5/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/42; H01L 21/306; H01L 51/00; H01L 51/46; C09K 11/06; H01L 31/042; C08L 79/02; C08L 79/08; C08L 33/02; C08K 5/16; C08K 5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic electronic device, electron transfer layer, non-conjugated polymer electrolyte, oxidation, coating layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0125618 A (LG CHEM, LTD.) 09 November 2015 See paragraphs [0137]-[0148], [0163], [0170], [0175] and claims 1, 4, 11-15.	1-20
Y	GU, Xuehui et al., "Influences of Surface Capping with Electrostatically Self-assembled PEI on the Photoresponse of TiO ₂ Thin Film", Chemical Communications, issue 56, 28 May 2013 See pages 1, 2 and figure 1.	1-20
Y	KR 10-2004-0017761 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 February 2004 See claim 4.	3,4
Y	KR 10-2014-0101041 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 19 August 2014 See claim 4.	15
A	KR 10-2013-0133571 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 December 2013 See paragraphs [0040]-[0049] and figure 1.	1-20
PX	KR 10-2016-0067340 A (LG CHEM, LTD.) 14 June 2016 See paragraphs [0040]-[0138], claims 1-14 and figures 1-3.	1,3-8,13-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 JULY 2017 (26.07.2017)

Date of mailing of the international search report

26 JULY 2017 (26.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer



Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0125618 A	09/11/2015	CN 106663739 A KR 10-1691293 B1 WO 2015-167285 A1	10/05/2017 29/12/2016 05/11/2015
KR 10-2004-0017761 A	27/02/2004	R 10-0464858 B1 US 2004-0038839 A1 US 7105474 B2	05/01/2005 26/02/2004 12/09/2006
KR 10-2014-0101041 A	19/08/2014	KR 10-1471613 B1 US 2014-0216551 A1 US 9620725 B2	12/12/2014 07/08/2014 11/04/2017
KR 10-2013-0133571 A	09/12/2013	JP 2015-525470 A JP 5980418 B2 US 2015-0107674 A1 WO 2013-180361 A1	03/09/2015 31/08/2016 23/04/2015 05/12/2013
KR 10-2016-0067340 A	14/06/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, C08L 79/02(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i, C08K 5/16(2006.01)i, C08K 5/14(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 51/42; H01L 21/306; H01L 51/00; H01L 51/46; C09K 11/06; H01L 31/042; C08L 79/02; C08L 79/08; C08L 33/02; C08K 5/16; C08K 5/14		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기 전자 소자, 전자수송층, 비공액 고분자 전해질, 산화, 코팅층		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0125618 A (주식회사 엘지화학) 2015.11.09 단락 [0137]-[0148], [0163], [0170], [0175] 및 청구항 1, 4, 11-15 참조.	1-20
Y	XUEHUI GU 등, `influences of surface capping with electrostatically self-assembled PEI on the photoresponse of TiO2 thin film`, Chemical Communications, Issue 56, 2013.05.28 페이지 1, 2 및 도면 1 참조.	1-20
Y	KR 10-2004-0017761 A (삼성전자주식회사) 2004.02.27 청구항 4 참조.	3,4
Y	KR 10-2014-0101041 A (광주과학기술원) 2014.08.19 청구항 4 참조.	15
A	KR 10-2013-0133571 A (광주과학기술원) 2013.12.09 단락 [0040]-[0049] 및 도면 1 참조.	1-20
PX	KR 10-2016-0067340 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.14 단락 [0040]-[0138], 청구항 1-14 및 도면 1-3 참조.	1,3-8,13-18
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2017년 07월 26일 (26.07.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 07월 26일 (26.07.2017)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 양정록 전화번호 +82-42-481-5709	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0125618 A	2015/11/09	CN 106663739 A KR 10-1691293 B1 WO 2015-167285 A1	2017/05/10 2016/12/29 2015/11/05
KR 10-2004-0017761 A	2004/02/27	KR 10-0464858 B1 US 2004-0038839 A1 US 7105474 B2	2005/01/05 2004/02/26 2006/09/12
KR 10-2014-0101041 A	2014/08/19	KR 10-1471613 B1 US 2014-0216551 A1 US 9620725 B2	2014/12/12 2014/08/07 2017/04/11
KR 10-2013-0133571 A	2013/12/09	JP 2015-525470 A JP 5980418 B2 US 2015-0107674 A1 WO 2013-180361 A1	2015/09/03 2016/08/31 2015/04/23 2013/12/05
KR 10-2016-0067340 A	2016/06/14	없음	