



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0006058  
(43) 공개일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
C01G 3/12 (2006.01) C01G 3/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7029627  
(22) 출원일자(국제) 2012년03월01일  
심사청구일자 2013년11월07일  
(85) 번역문제출일자 2013년11월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/053549  
(87) 국제공개번호 WO 2012/136422  
국제공개일자 2012년10월11일  
(30) 우선권주장  
102011007052.4 2011년04월08일 독일(DE)

(71) 출원인  
오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하  
독일 레겐스부르크 라이브니츠슈트라쎄 4 (우:93055)  
(72) 발명자  
호이저, 카르스텐  
독일 91056 에를랑엔 게오르그-프랑크-슈트라쎄 17  
샤르너, 질케  
독일 93055 레겐스부르크 리샤드-바그너-슈트라쎄 6  
자이텔, 슈테판  
독일 93152 니텐도르프 베른슈타인슈트라쎄 12  
(74) 대리인  
특허법인 남앤드남

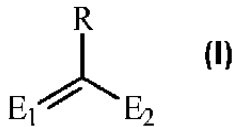
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 광전자 부품 및 층을 도핑하는 도펀트로서 구리 착물의 용도

(57) 요약

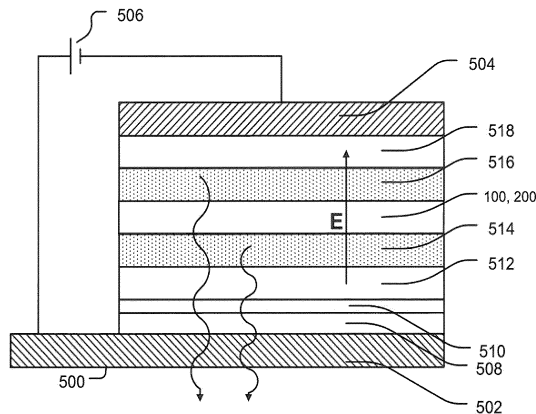
다양한 예시적인 구체예에서, 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508); 및

도펀트로 도핑되고 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508)에 인접한, 추가의 층(510)을 포함하는 광전자 부품(500, 600, 700)으로서, 도펀트가 하기 화학식(I)에 따른 화학 구조를 지니는 하나 이상의 리간드를 포함하는 구리 착물을 포함하는 광전자 부품(500, 600, 700)이 제공된다:



상기 식에서, E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 각각 서로 독립적으로 산소, 황 또는 셀레늄 원소 중 하나이고, R은 수소 또는 치환되거나 비치환된 분지형, 선형, 또는 환형 탄화수소의 군으로부터 선택된다.

대표도 - 도5



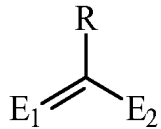
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

습식-화학 처리된 정공 주입 층(508); 및

도펀트로 도핑되고 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508)에 인접한 추가의 층(510)을 포함하는 광전자 부품(500, 600, 700)으로서,

도펀트가 하기 화학식(I)에 따른 화학 구조를 지니는 하나 이상의 리간드를 지니는 구리 착물을 포함하는 광전자 부품(500, 600, 700):



(I)

상기 식에서, E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 황, 산소 또는 셀레늄 원소 중 하나이고, R은 수소 또는 치환되거나 비치환된 분지형, 선형, 또는 환형 탄화수소의 군으로부터 선택된다.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 구리 착물이 구리(I) 펜타플루오로벤조에이트인, 광전자 부품(500, 600, 700).

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 구리 착물이 기질 재료(matrix material)에 도펀트로서 도입되는, 광전자 부품(500, 600, 700).

### 청구항 4

제 3항에 있어서, 기질 재료가 1-TNATA (4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)트리-페닐아민을 포함하는, 광전자 부품(500, 600, 700).

### 청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 전하 유형의 전하 캐리어와 제 2 전하 유형의 전하 캐리어의 분리를 위한 유기 층 구조물(100, 200)을 추가로 포함하는, 광전자 부품(500, 600, 700).

### 청구항 6

제 5항에 있어서, 유기 층 구조물(100, 200)이 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)인, 광전자 부품(500, 600, 700).

### 청구항 7

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 유기 층 구조물(100, 200)이 n-도핑된 유기 반도체 층(102)을 포함하는, 광전자 부품(500, 600, 700).

### 청구항 8

제 7항에 있어서, 비전도성 간층(interlayer)(202)이 정공 주입 층(104)과 n-도핑된 유기 반도체 층(102) 사이에 배열되는, 광전자 부품(500, 600, 700).

### 청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 정공 주입 층(104)이 n-도핑된 유기 반도체 층(102)을 향해 도핑 구배(doping gradient)를 지니는, 광전자 부품(500, 600, 700).

**청구항 10**

제 9항에 있어서, 정공 주입 층(104)의 도핑이 n-도핑된 유기 반도체 층(102)을 향해 증가되는, 광전자 부품(500, 600, 700).

**청구항 11**

제 6항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 층 구조물(100, 200)을 포함하는 레이어 스택(layer stack)을 포함하는, 광전자 부품(500, 600, 700).

**청구항 12**

제 11항에 있어서, 레이어 스택이 하나 이상의 활성 층(510, 512, 604)을 포함하는, 광전자 부품(500, 600, 700).

**청구항 13**

제 12항에 있어서, 활성 층(510, 512, 604)이 전자발광 재료를 포함하는, 광전자 부품(500, 600, 700).

**청구항 14**

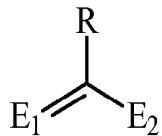
제 12항 또는 제 13항에 있어서, 유기 층 구조물(100, 200)이 제 1 활성 층(514)과 제 2 활성 층(516) 사이에 배열되는, 광전자 부품(500, 600, 700).

**청구항 15**

제 10항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 층 구조물(100, 200)이 전극(502), 특히, 애노드 접점(502)에 적용되는, 광전자 부품(500, 600, 700).

**청구항 16**

습식-화학 처리된 정공 주입 층(104)에 인접하여 배열된 도핑 층(110)에 대한 도펀트로서의 구리 착물의 용도로서, 구리 착물이 하기 화학식(I)에 따른 화학 구조를 지니는 하나 이상의 리간드를 지니는, 구리 착물의 용도:



(I)

상기 식에서, E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 황, 산소 또는 셀레늄 원소 중 하나이고, R은 수소 또는 치환되거나 비치환된 분지형, 선형, 또는 환형 탄화수소의 군으로부터 선택된다.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 광전자 부품 및 층을 도핑하는 도펀트로서 구리 착물의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 광전자 부품은 전기 에너지의 전자기 복사선, 예를 들어, 가시광선으로의 전환, 또는 역 동작을 위해 제작된 것이다. 각각의 경우에, 이미터(emitter) 장치 또는 검출기 장치로 언급될 수 있다. 전자기 부품의 이미터 장치로서의 한 가지 예는 발광 장치, 예를 들어, 발광 다이오드(light-emitting diode: LED)이다. 그러한 장치는 전형적으로 전극을 포함하고, 이러한 전극 사이에는 활성 영역이 배열된다. 전류는 전극을 통해 발광 장치로 공급될 수 있고, 활성 영역에서 광학 에너지, 즉, 전자기 복사선으로 전환된다. 광학 에너지는 복사선 방출 표면을 통해 발광 장치로부터 방출된다.

[0003] 특히 발광 장치는 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diode: OLED)이다. OLED는 전기 에너지를 전자

기 복사선으로 전환시키기 위해 활성 층에서 유기 층을 지닌다. OLED가 전극을 통해 전원으로 연결되는 경우, 상이한 유형의 전하 캐리어가 유기 층 내에 주입된다. 정공이라고도 일컬어지는 양전하 캐리어는 유기 층을 통해 애노드에서부터 캐소드로 이동하는 반면, 전극은 유기 층을 통해 캐소드에서부터 애노드로 이동한다. 이는 유기 층에서 여기자(exciton)라 불리는 전자-정공 쌍 형태의 여기된 상태를 형성시키고, 이는 전자기 복사선의 방출로 파괴된다.

[0004] 광전자 부품의 추가의 예는 검출기 장치이고, 여기서 광학 복사선은 전기 신호로 또는 전기 에너지로 전환된다. 그러한 광전자 부품은, 예를 들어, 광검출기(photodetector) 또는 태양 전지이다. 검출기 장치는 또한 전극 사이에 배열된 활성 층을 지닌다. 검출기 장치는 복사선 유입면을 지니고, 이를 통해, 전자기 복사선, 예를 들어, 광, 즉, 적외선 또는 자외선이 검출기 장치에 진입하고, 활성 층으로 안내된다. 활성 층에서, 여기자는 복사선의 작용하에서 생성되고, 이는 전기장에서 전기와 정공으로 나뉘어진다. 따라서, 전기 신호 또는 전하가 발생되고, 전극으로 제공된다.

[0005] 모든 경우에, 높은 효율의 전기 에너지의 전자기 복사선으로의 전환 또는 역 동작이 바람직하다.

[0006] OLED는 습식-화학 처리된 고-전도성 정공 주입 층(hole injection layer: HIL)에 의해 우수한 효율 및 수명으로 생산될 수 있다. 이러한 정공 주입 층은 두꺼운 전도성-도핑된 정공 주입 층(HIL)보다 훨씬 더 유리하고, 더 작은 층 두께로 인해 훨씬 더 높은 효율을 또한 가능하게 한다는 이점을 지닌다.

**발명의 내용**

[0007] 본 발명에 의해 해결하고자 하는 과제는 충분한 공정 안정성과 조합된 높은 효율을 지니는 습식-화학 처리된 정공 주입 층을 지니는 광전자 부품을 제공하는 것이다.

[0008] 그러한 과제는 독립항에 따른 특징부를 지니는 광전자 부품에 의해, 그리고 그러한 특징부를 지니는 층을 도핑하는 도펀트로서 구리 착물의 사용에 의해 해결된다. 광전자 부품의 개발 및 유리한 형태는 종속항에 명시되어 있다.

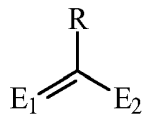
[0009] 이하에서 기재되는 구체예의 다양한 형태는 광전자 부품 및 유기 층 구조물에서 구리 착물의 용도와 유사한 유사하게 사용가능한 경우에 동일한 방식으로 적용된다.

[0010] 다양한 실시예는

[0011] 습식-화학 처리된 정공 주입 층; 및

[0012] 도펀트로 도핑되고 습식-화학 처리된 정공 주입 층에 인접한 추가의 층을 포함하는 광전자 부품으로서,

[0013] 도펀트가 하기 화학식(I)에 따른 화학 구조를 지니는 하나 이상의 리간드를 지니는 구리 착물을 포함하는 광전자 부품을 제공한다:



[0014]

[0015] 상기 식에서, E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 황, 산소 또는 셀레늄 원소 중 하나이고, R은 수소 또는 치환되거나 비치환된 분지형, 선형, 또는 환형 탄화수소의 군으로부터 선택된다.

[0016] 두꺼운 전도성-도핑된 정공 주입 층을 습식-화학 처리된 정공 주입 층으로 대체하는 것은 전기적 특징 IV에 분포되어 나타날 수 있는 공정 안정성을 감소시키는 것으로 밝혀졌다.

[0017] 다양한 실시예를 통해, 광전자 부품의 투명성을 증가시키는 것이 가능하다. 또한, 광전자 부품은 저렴하게 생산가능하며, 증가된 수명을 지닐 수 있다.

[0018] 유기 구리-함유 도펀트의 추가의 이점은 단지 약 200°C의 진공 조건하에서의 이의 낮은 기화 온도인 것으로 여겨질 수 있다. 무기 p 도펀트는 현저히 더 높은 기화 온도를 지니고, 이의 결과로 무기 p 도펀트의 사용은 특히 고온의 기화 공급원의 사용에 의해서만 가능하다.

[0019] 다양한 실시예에서, 추가의 층, 예를 들어, 도펀트로 도핑된 층이 제공된다. 그러한 추가의 층, 예를 들어, 박층은 분명하게는 일종의 정공 저장소로서 기능하고, 습식-화학 처리된 정공 주입 층을 사용하는 경우에 생기는

상술된 감소되는 공정 안정성을 보완한다. 다양한 실시예에서, 도펀트는 p 도펀트일 수 있다. 도핑의 경우, 무기 재료(예,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ) 또는 유기 재료(예, F4-TCNQ)를 도펀트로서 사용하는 것이 가능하다.

[0020] 또한, 다양한 실시예에서, 추가의 층에서 그러한 구리 착물의 사용에 의해 가시선 스펙트럼 영역에서 높은 정공 전도도 및 낮은 흡수도가 달성된다.

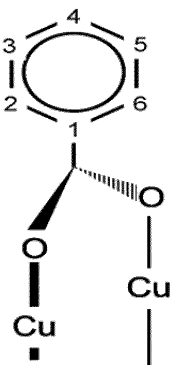
[0021] 광전자 부품은 또한 제 1 전하 유형의 전하 캐리어와 제 2 전하 유형의 전하 캐리어의 분리를 위해 유기 층 구조물을 지닐 수 있다.

[0022] 유기 층 구조물은 제 2 전하 캐리어 유형의 전하 캐리어로부터 제 1 전하 캐리어 유형의 전하 캐리어를 분리시키기 위해 구성된다. 예를 들어, 제 1 전하 캐리어 유형의 전하 캐리어는 정공이고, 제 2 전하 캐리어 유형의 전하 캐리어는 전자이다. 그러한 층 구조물의 한 가지 예는 전하 발생 층(charge generating layer: CGL) 시퀀스이다.

[0023] 그러한 전하 발생 층 시퀀스는 p 도펀트로서 상기-기재된 구리 착물을 포함한 p-도핑된 층, 예를 들어, 상기-기재된 습식-화학 처리된 (예, 고-전도성) 정공 주입 층에 적용되는 추가의 층을 지닌다. 습식-화학 처리된 (예, 고-전도성) 정공 주입 층은 예를 들어, 인터페이스(interface) 또는 절연성 간층(insulating interlayer)의 형태로 포텐셜 배리어(potential barrier)를 통해 n-도핑된 층에 연결될 수 있다. 구리 착물은 매우 우수한 도핑력(dopability)을 지닌다. 이는 전하 발생 층에서 전하 캐리어 수송을 향상시키는데; 예를 들어, p-도핑된 영역에서 정공의 전도도가 증가된다. 높은 전도도 및 도핑력을 통해, 포텐셜 배리어와 가까운 p-도핑된 층에 현저한 밴드 벤딩(band bending)을 달성하는 것이 가능하다. 따라서, 포텐셜 배리어를 통한 전하 캐리어의 터널링(tunneling)이 향상될 수 있다. 높은 전도도의 결과로, 터널링에 의해 이동된 전하 캐리어는 전하 발생 층 시퀀스의 외부로 용이하게 수송될 수 있다. 따라서, 전반적으로, 전하 발생 층 시퀀스는 다수의 자유롭게 이동하는 전하 캐리어를 제공할 수 있고, 이의 결과로 광전자 부품의 특히 높은 효율이 달성된다.

[0024] 구리 착물 사용의 추가의 이점은 출발 재료의 용이한 이용가능성 및 도펀트의 안전한 가공이고, 이에 의해서 종래에 공지된 도펀트에 대한 저렴하고 환경 보호적인 대체물을 사용하는 것이 가능하다.

[0025] 일부 구체예에서, 구리 착물은 구리(I) 펜타플루오로벤조에이트이다. 이는 하기 구조식을 지닌다:



[0026] 상기 식에서, 2 내지 6 위치는 불소화(fluorination)에 의해 점유된다.

[0027] 구리(I) 펜타플루오로벤조에이트의 선택이 특히 유리한데, 그 이유는 이러한 착물은 가시선 스펙트럼 영역에서 높은 정공 전도도 및 낮은 흡수도와 결부되기 때문이다. 구리(I) 펜타플루오로벤조에이트로 도핑되었던 100nm 두께의 (4,4',4''-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐-아민 층의 경우, 420nm의 파장 초과에서 93% 이상의 투과율이 측정되었다.

[0028] 또한, 구리(I) 펜타플루오로벤조에이트는 광전자 부품의 생산 중에 가공하기에 특히 적합하다. 이는 단지 약 200°C의 기화 온도를 지닌다. p-도핑, 예컨대,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  또는 F4 TCNQ (2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노-디메탄)에 사용되는 다른 도펀트는 현저하게 더 높은 기화 온도를 지닌다. 따라서, 구리(I) 펜타플루오로벤조에이트는 특히 고온의 기화 공급원을 사용하지 않으면서 가공될 수 있다.

[0029] 일부 구체예에서, p-도핑된 유기 반도체 층은 n-도핑된 유기 반도체 층을 향해 도핑 구배(doping gradient)를 지닌다. 이는 도펀트의 농도가 p-도핑된 유기 반도체 층의 단면에 걸쳐 변한다는 것을 의미한다. 유리하게는, p-도핑된 유기 반도체 층의 도핑은 n-도핑된 유기 반도체 층을 향해 증가한다. 따라서, p-도핑된 유기 반도체

층에서 정공의 이동도는 n-도핑된 유기 반도체 층의 인터페이스 또는 간층 영역에서 특히 증가된다. 이는 이러한 영역에서 전하 캐리어의 전방 수송의 경우에 특히 유리하다. 또한, 인터페이스 또는 간층에서의 포텐셜 배리어는 이러한 방식으로 특히 효율적으로 제조될 수 있다. 도핑 구배는, 예를 들어, 어느 하나가 다른 하나의 상부 있는 여러 개의 p-도핑된 유기 반도체 층의 적용을 통해 달성될 수 있다. 마찬가지로, 도펀트의 공급은, 층이 층 두께를 증가시키므로써 상이하게 도핑되도록 p-도핑된 유기 반도체 층에 대한 생산 공정 동안의 적합한 동작에 의해 변경되는 것이 가능하다. 도펀트 농도는, 예를 들어, 간층으로부터 떨어진 면 또는 인터페이스에서 0% 내지 간층에 접하는 면 또는 인터페이스에서 100%에 달할 수 있다. 이러한 경우에, 인터페이스/간층에서 얇은 도펀트 필름이 가능하다. 추가적으로, 상이한 도펀트가 p-도핑된 유기 반도체 층에 포함되고, 이에 따라 전도도의 변화 또는 포텐셜 배리어의 적합한 형태가 달성되는 것이 가능하다.

[0031] 다양한 구체예에서, 광전자 부품은 유기 층 구조물을 포함하는 레이어 스택(layer stack)을 지닌다. 이러한 레이어 스택은 하나 이상의 활성 층을 포함할 수 있다. 활성 층은, 예를 들어, 전자발광 재료를 포함한다. 따라서, 광전자 부품은 복사선-방출 장치로서 구성된다. 다양한 구체예에서, 유기 층 구조물은 제 1 활성 층과 제 2 활성 층 사이에 배열된다. 유기 층 구조물은 특히 활성 층에 진성 전하 캐리어를 제공하는 기능을 지닌다. 다양한 구체예에서, 유기 층 구조물은 전극, 예를 들어, 애노드 점점에 적용된다.

[0032] 이러한 경우에, 유기 층 구조물은 유리하게는 애노드 재료로부터 유기 반도체 층으로 양전하 캐리어의 통과를 도와준다.

[0033] 다양한 실시예에서, 광전자 부품은 소정 형태의 상부 이미터, 하부 이미터, 또는 상부 및 하부 이미터를 지닐 수 있다.

[0034] 광전자 부품의 다양한 실시예가 이하에서 도면에 의해 상세하게 예시된다. 도면에서, 참조 부호의 첫 번째 숫자(들)는 참조 부호가 먼저 사용된 도면의 숫자를 나타낸다. 모든 도면에서 동일한 부재 또는 특성, 또는 동일한 효과를 지니는 부재 또는 특성에 동일한 참조 부호가 사용된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0035] 도 1은 전하 발생 층의 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 2는 전하 발생 층의 또 다른 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 3은 인가된 전압이 없는 전하 발생 층 시퀀스에서의 에너지 준위에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 4는 인가된 역전압이 있는 전하 발생 층 시퀀스에서의 에너지 준위에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 5는 광전자 부품의 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 6은 광전자 부품의 또 다른 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 7은 광전자 부품의 또 다른 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0036] 하기 상세한 설명에는 첨부된 도면이 참조되며, 도면은 이의 일부를 형성하는 것이며 도면에는 본 발명이 실행될 수 있는 특정 구체예가 예시를 위해 나타나 있다. 이와 관련하여, 방향 용어, 예를 들어, "상(top)", "하(bottom)", "앞(front)", "뒤(back)", "전(anterior)", "후(posterior)" 등은 기재된 도면(들)의 배향을 참조로 하여 사용된다. 구체예의 부품은 다수의 상이한 배향으로 위치될 수 있으므로, 방향 용어는 예시를 위한 역할을 하며, 어떠한 방식으로든 이를 제한하는 것이 아니다. 다른 구체예가 이용될 수 있고, 구조적 또는 국소적 변화가 본 발명의 보호 범위로부터 벗어남 없이 이루어질 수 있음이 인지될 것이다. 본원에 기재된 다양한 예시적인 구체예의 특징부는 달리 특별히 명시되지 않는 한 서로 조합될 수 있음이 인지될 것이다. 따라서, 하기 상세한 설명은 제한적인 방식으로 해석되지 않아야 하며, 본 발명의 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 한정된다.

[0037] 이러한 설명에서의 문맥에서, 용어 "연결된", "부착된", 및 "결합된"은 직접 또는 간접 연결, 직접 또는 간접 부착 및 직접 또는 간접 결합을 기재하는데 사용된다. 도면에서, 동일하거나 유사한 부재는, 적절한 경우, 동일한 참조 부호로 제공된다.

[0038] 도 1 및 도 2는 전하 발생 층 시퀀스(100)의 두 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다.

- [0039] 상이한 형태로 되어 있는 전하 발생 층 시퀀스(100)는 도핑된 유기 및 무기 반도체 재료의 층 순서를 지닌다.
- [0040] 도 1에 나타나 있는 실시예에서, 전하 발생 층 시퀀스(100)는 n-도핑된 제 1 유기 반도체 층(102) 및 p-도핑된 제 2 유기 반도체 층(104)의 층 순서로 구성된다.
- [0041] 제 1 유기 반도체 층(102)과 제 2 유기 반도체 층(104) 사이에는 인터페이스(106)가 있다.
- [0042] n-도핑된 제 1 유기 반도체 층(102)과 p-도핑된 제 2 유기 반도체 층(104)의 인터페이스(106)에서, 공핍 영역은 전기장(E)의 적용에 의해 형성된다. 양자 요동(quantum fluctuation)의 결과로, 인터페이스(106)에서 전하 캐리어 쌍(108)이 자발적으로 형성될 수 있다. 전하 캐리어 쌍(108)은 상이한 전하 캐리어 유형의 전하 캐리어, 예를 들어, 전자 및 정공을 지닌다. 전자는 p-도핑된 제 2 유기 반도체 층(104)으로부터 터널링에 의해 인터페이스(106)의 포텐셜 배리어를 교차하고, 그에 따라서 n-도핑된 반도체 층(102)에서 자유 상태(free state)를 점유할 수 있다. p-도핑된 제 2 반도체 층(104)에서, 먼저 정공 형태의 비점유 상태가 계속 존재하게 된다. 따라서, 이러한 요동은 인터페이스(106)에서 상이한 전하 캐리어 유형의 전하 캐리어를 지니는 전하 캐리어 쌍(108)이 자발적으로 형성되게 하는 것으로 기재될 수 있다. 터널링 동작은 전하 캐리어를 분리한다. 전기장(E)의 작용하에서, 전하 캐리어 유형에 따라 전하 캐리어는 애노드(102) 또는 캐소드(104)의 방향으로 이동한다. 따라서, 전기장(E)에 의해 야기되는 전하 캐리어의 전극으로의 수송은 추가의 터널링 동작에 의한 전하 캐리어의 재조합을 방지한다.
- [0043] 도 2에 나타나 있는 전하 발생 층 시퀀스(200)의 실시예에서, 적합한 간층(202)은 제 1 유기 반도체 층(102)과 제 2 유기 반도체 층(104) 사이에 포텐셜 배리어로서 배열된다.
- [0044] 간층(202)은 예를 들어, CuPc(구리 프탈로시아닌)와 같은 재료를 포함한다. 간층(202)의 도움으로, 전하 발생 층 시퀀스(200)는 유전 강도 면에서 안정화될 수 있다. 또한, 간층(202)에 의해서, 하나의 유기 중간 층에서 다른 유기 중간 층으로의 도펀트 확산, 또는 두 유기 반도체 층들 또는 이들의 도펀트 사이의 화학 반응을 방지하는 것이 가능하다. 마지막으로, 간층(202)에 의해서, n-도핑된 제 1 유기 반도체 층(102)과 p-도핑된 제 2 유기 반도체 층(104) 사이의 포텐셜 배리어, 특히, 포텐셜 배리어의 폭을 구성하는 것이 가능하다. 따라서, 예를 들어, 양자 요동을 통해 야기되는 어떠한 터널링 전류의 강도에 영향을 미치게 하는 것이 가능하다.
- [0045] 도 3은 인가된 전압이 없는 전하 발생 층 시퀀스(100)에서의 에너지 준위에 대한 개략도(300)를 나타낸 것이다. 전하 발생 층 시퀀스(100)는 n-도핑된 제 1 유기 반도체 층(102) 및 p-도핑된 제 2 유기 반도체 층(104)을 포함한다. 유기 반도체에서 전하 수송은 필수적으로 국소화된 부위로부터 인접의 또한 국소화된 부위로의 호핑(hopping) 동작을 통해 이루어질 수 있다. 도 3은 제 1 유기 반도체 층(102) 및 제 2 유기 반도체 층(104)에서의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 각각의 경우에 제 1 유기 반도체 층(102) 및 제 2 유기 반도체 층(104)의 최저 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) 에너지 준위(302) 및 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital: HOMO) 에너지 준위(304)가 나타나 있다. LUMO 에너지 준위(302)는 무기 반도체의 전도대에 필적하는 것이고, 전자가 매우 높은 이동도를 지니는 에너지 영역을 나타낸다. HOMO 에너지 준위(304)는 무기 반도체의 가전자대에 필적하는 것이고, 정공이 매우 높은 이동도를 지니는 에너지 영역을 나타낸다. LUMO 에너지 준위와 HOMO 에너지 준위 사이에는 무기 반도체에서 밴드 갭에 상응할 에너지 갭이 형성된다.
- [0046] 제 1 유기 반도체 층(102)은 n-도핑되는 반면, 제 2 유기 반도체 층(104)은 p-도핑된다. 이에 따라서, 제 1 유기 반도체 층(102)은 제 2 유기 반도체 층(104)보다 더 낮은 LUMO 에너지 준위 및 더 낮은 HOMO 에너지 준위를 지닌다. 인터페이스(106)에서 에너지 준위는 자유 전하 캐리어 또는 가능한 쌍극자 형성을 통해 서로 연속하여 병합된다. 그러한 결과는 인터페이스(106)에서의 밴드 벤딩이다.
- [0047] 도 4는 인가된 전기의 역전압이 있는 전하 발생 층 시퀀스(100)에서의 에너지 준위에 대한 개략도(400)를 나타낸 것이다. 역전압은 전기장(E)과 결부되어 있다. 역전압 때문에, 유기 반도체 층에서의 에너지 준위에 변화가 있다. 즉, 이들은 전압 하락 때문에 전하 발생 층 시퀀스(100) 쪽으로 기울어진다. 따라서, 인터페이스(106)에서는 제 1 유기 반도체 층(102)의 LUMO 에너지 준위(302)가 제 2 유기 반도체 층(104)의 HOMO 에너지 준위(304)와 동일한 값을 취하는 영역이 발생한다. 양자 요동의 결과로, 전하 캐리어 쌍(108)은 제 2 유기 반도체 층(104)의 HOMO 에너지 준위(304)에서의 인터페이스(106)에서 형성될 수 있다. 전하 캐리어 쌍(108)은 전자 및 정공으로 이루어진다. 인터페이스(108)에서 밴드 벤딩의 결과로, 전자는 터널링 동작에서 비교적 높은 확률로 인터페이스(106)에서 포텐셜 배리어를 교차하고, n-도핑된 제 1 유기 반도체 층(102)의 LUMO 에너지 준위(302)에서 자유 상태를 취할 수 있다.

- [0048] 남아 있는 정공은 전기장(E)에 의해 인터페이스 층(106)으로부터 벗어나 제 2 유기 반도체 층(104)의 외부로 수송된다. 제 1 유기 반도체 층에서 전자는 LUMO 에너지 준위를 떨어뜨리는 결과로 인터페이스 층(200)으로부터 벗어나 수송된다. 그 결과, 역전압의 적용에 의해, 전하 발생 층 시퀀스(100)의 진성 여기 때문에, 추가의 자유 전하 캐리어가 제공된다.
- [0049] 포텐셜 배리어로서 적합한 간층(202)은 제 1 유기 반도체 층(102)과 제 2 유기 반도체 층 사이에 배열되어 터널링 전류를 증가시키거나 이를 구성하는 것이 가능하다. 간층(202)은, 예를 들어, CuPc(구리 프탈로시아닌)와 같은 재료를 포함한다. 간층(202)의 도움으로, 전하 발생 층 시퀀스(100)는 유전 강도 면에서 안정화될 수 있다. 또한, 간층은 하나의 유기 반도체 층에서부터 다른 유기 반도체 층으로의 도펀트 확산, 또는 두 유기 반도체 층들 또는 이들의 도펀트 사이의 화학 반응을 방지하는데 사용될 수 있다. 마지막으로, 간층은 n-도핑된 유기 반도체 층(102)과 p-도핑된 유기 반도체 층(104) 사이의 포텐셜 배리어, 특히, 포텐셜 배리어의 폭을 구성하는데 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 양자 요동을 통해 야기되는 터널링 전류의 강도에 영향을 미치게 하는 것이 가능하다.
- [0050] 전하 발생 층 시퀀스(100)의 기재된 기능을 기초로 하여, 전하 발생 층 시퀀스(100)는 전하 캐리어의 분리를 위한 유기 층으로, 또는 CGL로도 일컬어질 수 있다. 전하 발생 층 시퀀스(100)에 관한 연구는 본 출원의 개시 내용에 대한 참조로 본원에 포함되는, 예를 들어, 문헌[1] 및 문헌[2]로부터 공지되어 있다.
- [0051] 제 1 유기 반도체 층(102)은 n-도핑된다. n-도핑의 경우, 낮은 일함수를 지니는 금속, 예를 들어, 세슘, 리튬 또는 마그네슘을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 금속을 함유하는 화합물은 마찬가지로 n-도펀트, 예를 들어, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsF 또는 LiF로서 적합하다. 이러한 도펀트는 기질 재료(matrix material)에 혼합되거나, 기질 재료 내에 도입될 수 있다. 적합한 기질 재료의 예는 TPBi(1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠)이다.
- [0052] 제 2 유기 반도체 층(104)은, 예를 들어, 약 1% 내지 약 30%의 범위 내, 예를 들어, 약 1% 내지 약 15%의 범위 내, 예를 들어, 약 2% 내지 약 8%의 범위 내의 도펀트 농도로 p-도핑될 수 있다.
- [0053] 도 5는 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)를 지니는 광전자 부품(500)의 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다. 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)가 이하에 기재되는 광전자 부품에서 임의적이라는 점을 주목해야 한다.
- [0054] 광전자 부품(500)은 애노드(502) 및 캐소드(504)를 지닌다. 애노드(502) 및 캐소드(504)는 광전자 부품(500)용 전극으로서 작용한다. 이들은 외부 전원(506), 예를 들어, 배터리 또는 어큐뮬레이터(accumulator)에 연결될 수 있다. 애노드(502)와 캐소드(504) 사이에는 유기 및/또는 무기 반도체 재료의 레이어 스택이 배열된다. 애노드(502) 및 캐소드(504) 각각은 이들의 광학 특성 면에서 선택될 수 있는 우수한 전도도의 재료를 포함한다. 예를 들어, 애노드(502) 및/또는 캐소드(504)는 금속 산화물, 예를 들어, 인듐 주석 산화물(ITO), 및/또는 투명한 전도성 폴리머를 포함하는 투명한 재료로 이루어질 수 있다. 마찬가지로, 애노드(502) 및 캐소드(504) 중 하나 이상은 예를 들어, 알루미늄, 은, 백금, 구리 또는 금과 같은 금속, 또는 금속 합금을 포함하는 고-전도성의 반사성 재료로 이루어지는 것이 가능하다.
- [0055] 양전하 캐리어(정공)는 애노드(502)를 통해 레이어 스택 내에 주입되는 반면, 음전하 캐리어(전자)는 캐소드(504)를 통해 레이어 스택 내에 주입된다. 동시에, 애노드(502)와 캐소드(504) 사이에는 전기장(E)이 있다. 전기장(E)에 의해서 애노드(502)로부터 주입된 정공이 레이어 스택을 통해 캐소드(504)의 방향으로 이동한다는 효과가 있다. 캐소드(504)로부터 주입된 전자는 전기장(E)의 영향 하에서 애노드(502)의 방향으로 이동한다.
- [0056] 레이어 스택은 다수의 상이한 작용성 층을 지닌다.
- [0057] 다양한 실시예에서 애노드(502) 상에는 습식-화학 처리된(이하에서 액체-처리로도 일컬어짐) (고-전도성) 정공 주입 층(HIL)(508)이 바로 적용되거나 배열된다. 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508)은 약 10<sup>-7</sup> S/cm 내지 약 10<sup>-1</sup> S/cm의 범위 내, 예를 들어, 약 10<sup>-6</sup> S/cm 내지 약 10<sup>-1</sup> S/cm의 범위 내의 전도도를 지닌다. 다양한 실시예에서, 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508)은 약 50 nm 내지 약 150 nm의 범위 내의 층 두께, 예를 들어, 약 60 nm 내지 약 120 nm의 범위 내의 층 두께, 예를 들어, 약 70 nm 내지 약 100 nm의 범위 내의 층 두께를 지닌다. 다양한 실시예에서, 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508) 상에는 공정 안정화 층으로서 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 20 nm의 범위 내의 층 두께, 예를 들어, 약 3 nm 내지 약 10 nm의 범위 내의 층 두께를 지니는 추가의 층(510)이 제공된다.
- [0058] 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508)은 용매 중에 용해되고, 요망되는 동작에 따라 애노드(502) 상에 방사되고,



인쇄되거나 분무될 수 있다. 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508)은, 예를 들어, PEDOT:PSS를 포함하거나, 이로부터 형성될 수 있다.

[0059] 다양한 실시예에서, 습식-화학 처리된 정공 주입 층(508)은 애노드(502) 표면에서 어떠한 불균일의 균형을 맞추기 위해 제공된다.

[0060] 추가의 층(510)은 p-도핑될 수 있다. 다양한 실시예에서 추가의 층(510)에 제공되는 도펀트는 구리 착물이다. 다양한 실시예에서, 추가의 층(510)은 약 1% 내지 약 20%의 범위 내, 예를 들어, 약 1% 내지 약 15%의 범위 내, 예를 들어, 약 2% 내지 약 8%의 범위 내의 도펀트 농도로 도펀트에 의해 도핑된다. 다음 재료들은 추가의 층(110)의 기질 재료의 일부로서 사용될 수 있다: NPB (N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-비스(페닐)벤지딘),  $\beta$ -NPB (N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘), TPD (N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-비스(페닐)-2,2'-디메틸벤지딘, 스피로-TPD (N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로바이플루오렌), 스피로-NPB (N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로바이플루오렌), DMFL-TPD (N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸-플루오렌, DMFL-NPB (N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌), DPFL-TPD (N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐-플루오렌), DPFL-NPB (N,N'-비스(나프트-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌), Sp-TAD (2,2',7,7'-테트라키스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로바이플루오렌), TAPC (디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]사이클로헥산), 스피로-TTB (2,2',7,7'-테트라(N,N-디톨릴)아미노스피로바이플루오렌), BPAPF (9,9-비스[4-(N,N-비스바이페닐-4-일아미노)페닐]-9H-플루오렌), 스피로-2NPB (2,2',7,7'-테트라키스[N-나프틸(페닐)아미노]-9,9-스피로바이플루오렌), 스피로-5 (2,7-비스[N,N-비스(9,9-스피로바이플루오렌-2-일)아미노]-9,9-스피로바이플루오렌), 2,2'-스피로-DBP (2,2'-비스[N,N-비스(바이페닐-4-일)아미노]-9,9-스피로바이플루오렌), PAPB (N,N-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘), TNB (N,N,N',N'-테트라나프탈렌-2-일벤지딘), 스피로-BPA (2,2'-비스(N,N-디페닐아미노)-9,9-스피로바이플루오렌), NPAPF (9,9-비스[4-(N,N-비스나프틸아미노)페닐]-9H-플루오렌), NPAPF (9,9-비스[4-(N,N'-비스나프트-2-일-N,N'-비스페닐아미노)페닐]-9H-플루오렌), TiOPC (티타늄 옥사이드 프탈로시아닌), CuPC (구리 프탈로시아닌), F4 TCNQ (2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노-디메탄), m-MTDATA (4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민), 2T-NATA (4,4',4"-트리스(N-(나프탈렌-2-일)-N-페닐아미노)트리페닐아민), 1-TNATA (4,4',4"-트리스(N-1-나프틸)-N-페닐아미노)트리-페닐아민), NATA (4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리-페닐아민), PPDN (피라지노[2,3-f][1,10]페난트로-라인-2,3-디카르보닐), MeO-TPD (N,N,N',N'-테트라키스-(4-메톡시페닐)벤지딘), MeO-스피로-TPD (2,7-비스-[N,N-비스(4-메톡시페닐)아미노]-9,9-스피로바이플루오렌), 2,2'-MeO-스피로-TPD (2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시페닐)-아미노]-9,9-스피로바이플루오렌),  $\beta$ -NPP (N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤젠-1,4-디아민), NTNPB (N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]벤지딘) 또는 NPNPB (N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디페닐아미노)-페닐]벤지딘).

[0061] 다양한 실시예에서 추가의 층(510)에 사용되는 p 도펀트는 하기 화학식(I)의 화학 구조를 갖는 하나 이상의 리간드를 지니는 구리 착물이다:



[0062] 상기 식에서, E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 산소, 황 또는 셀레늄 원소 중 하나이다. R은 수소 또는 치환되거나 비치환된 분지형, 선형, 또는 환형 탄화수소의 군으로부터 선택된다.

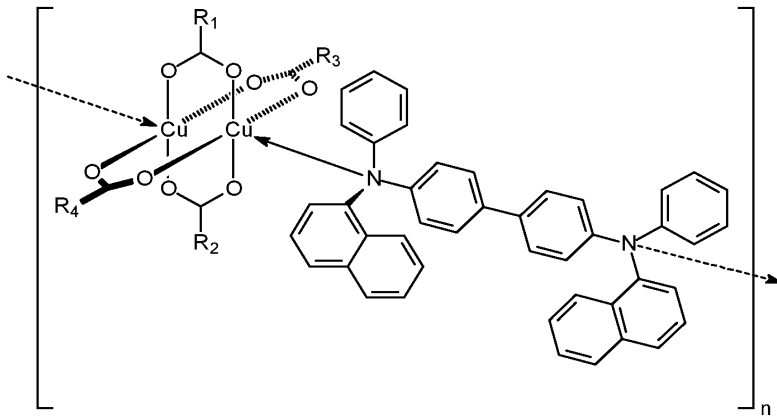
[0063]

[0064] 추가의 층(510)의 기질 재료에 관하여 상기 언급된 구리 착물은 금속-유기 수용체 화합물이다. 이는 p 도펀트로서 작용한다. 이러한 구리 착물은 절연 분자일 수 있다. 종종, 구리 착물은 기질 재료의 분자에 화학 결합을 통해, 예를 들어, 구리 착물의 리간드 형성 부분으로서 기질 재료의 분자에 의해서 결합될 것이다. 전형적으로, 구리 원자는 유기 리간드와 착물을 형성시킨다. 유기 리간드는 올리고머 또는 폴리머에 대한 결합이 가능하도록 적합한 작용기를 형성시킬 수 있다.

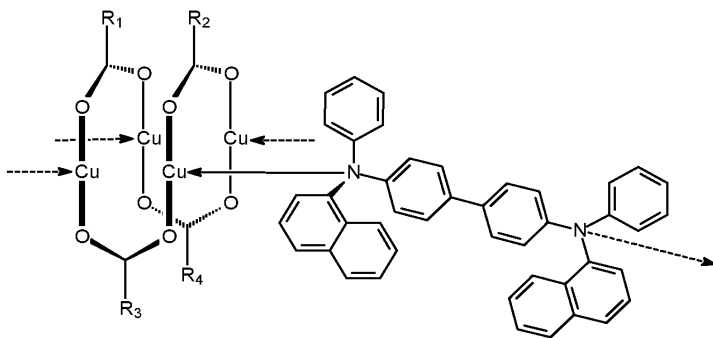
[0065] 구리 착물은 모노덴테이트, 트리덴테이트 또는 테트라덴테이트 리간드를 포함할 수 있다. 더욱 특히, 구리 착물은 리간드에서의 도너 원자 E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>와 구리 원자의 적어도 하나 또는 하나 이상이 착물을 형성하는 하나 이상의 기 C(=E<sub>1</sub>)E<sub>2</sub> 기를 함유할 수 있다. 이러한 C(=E<sub>1</sub>)E<sub>2</sub> 기는 전형적으로 음전하를 지닌다. 비-탈양성자화된 카르복실산 또는 이의 동족체도 마찬가지로 구리 착물의 리간드로서 작용할 수 있다. 일반적으로, 구리 착물의

리간드는, 예를 들어, 하나의 카르복실 기 당 또는 하나의 카르복실 기 동족체 당 하나의 음전하를 통해 착물에 음전하를 제공한다.

- [0066] 기질 재료에서 분자가 구리 원자와의 결합을 형성하지 않는 경우, 구리 착물은 리간드가 단독으로 중심 구리 원자와 착물을 형성하는 동종리간드 착물(homoleptic complex)이다. 흔히, 그러한 착물은 직사각형 또는 선형 분자 기하학적 구조를 지닌다. 이는 특히 구리 원자들 사이의 상호작용이 무시해도 될 정도인 경우에 그러하다. 기질 재료로부터 분자가 중심 구리 원자에 대한 결합을 형성하는 경우, 착물의 분자 기하학적 구조는 오각형 이 중피라미드의 형태를 취하거나, 착물은 정사각형-피라미드 분자 기하학적 구조를 얻는다. 이러한 구리 착물은 일반적으로 전기적으로 비하전된 착물이다.
- [0067] 구리 착물은 단핵 구리 착물 또는 다핵 구리 착물일 수 있다. 다핵 구리 착물에서, 리간드는 하나의 구리 원자에만 결합되거나 두 개의 구리 원자에 결합될 수 있다. 이러한 경우에, 리간드는, 예를 들어, 두 개의 구리 원자 사이에 브릿지를 형성시킬 수 있다. 리간드가 삼가 또는 다가인 경우, 리간드는 또한 더 많은 구리 원자를 브릿지로 결합시킬 수 있다. 다핵 구리 착물의 경우에, 둘 이상의 구리 원자 사이에 구리-구리 결합이 존재할 수 있다. 다핵 구리 착물의 사용은 그러한 도핑된 유기 작용성 층이 단핵 구리 착물로 도핑된 작용성 층보다 긴 수명을 지니기 때문에 특히 유리하다. 이는 작용성 층에 의한 전하 수송의 경우에 착물의 불안정화에 의해 설명될 수 있다. 다핵 구리 착물의 경우에서 전하 수송은 단지 하나의 구리 착물에 대해서가 아닌 여러 개의 구리 착물에 대해 분배된다는 효과가 있다.
- [0068] 다핵 구리 착물은 소위 "외륜(paddle-wheel)" 구조를 지닐 수 있다. 이는 특히 구리(II) 착물의 경우에 그러하다. 전형적으로, 두 개의 금속 원자를 지니는 착물에서 외륜 구조가 취해지고, 여기서 두 개의 구리 원자가 브릿지로서 하나 이상의 다가 리간드에 결합된다.
- [0069] 종종, 구리 원자에 대한 모든 리간드의 배위 방식은 거의 동일하다. 따라서, 구리 원자 및 리간드와 관련하여, 적어도 하나의 이중 축 또는 사중 축 회전은 다핵 구리 착물의 구리 원자들 중 두 개의 구리 원자로 한정된다. 정사각형 평면 착물은 흔히 적어도 사중 축 회전을 지니는 반면, 선형-배위된 착물은 종종 이중 축 회전을 지닌다.
- [0070] 단핵 착물의 구리 원자 또는 다핵 구리 착물의 하나 이상의 구리 원자는 +2의 산화 상태를 지닐 수 있다. 그러한 착물에서, 리간드는 종종 정사각형 평면 기하학적 구조에서 배위된다. 구리 원자가 +1의 산화 상태를 지니는 경우, 구리 원자는 종종 선형 배위로 되어 있다.
- [0071] Cu(II) 원자를 지니는 구리 착물은 일반적으로 Cu(I) 원자를 지니는 구리 착물보다 높은 정공 전도도를 지닌다. 후자는 완전한  $d^{10}$  셸을 지닌다. 정공 전도도는 주로 Cu(I) 원자에 의해 형성된 루이스 산(Lewis acid)에 의해 야기된다. 대조적으로, Cu(II) 착물은 비충전된  $d^9$  형태를 지니고, 이는 산화 거동을 야기한다. 부분 산화는 정공 밀도를 증가시킨다. 그러나, Cu(I) 착물의 사용은 Cu(I) 착물이 종종 상응하는 Cu(II) 착물보다 열적으로 안정하기 때문에 유리할 수 있다.
- [0072] 상기 기재된 구리 착물에 대해 흔한 특징은 이들이 루이스 산이라는 점이다. 루이스 산은 전자쌍 수용체로서 작용하는 화합물이다. 루이스 산으로서의 구리 착물의 거동은 구리 착물이 도펀트로서 혼입되는 기질 재료의 분자와 결부된다. 기질 재료의 분자는 일반적으로 루이스 산 구리 분자에 대한 루이스 염기로서 작용한다. 루이스 염기는 전자 쌍 도너이다.
- [0073] 구리 착물에서 구리 원자는 개방된, 즉, 추가의 배위 부위를 지닌다. 루이스 염기 화합물은 이러한 배위 부위, 예를 들어, 기질 재료에 존재하는 방향족 고리 시스템, 질소 원자 또는 아민 성분에 결합될 수 있다. 이는 예로서 하기 도식 1 및 2에서 나타나 있다:



도식 1



도식 2

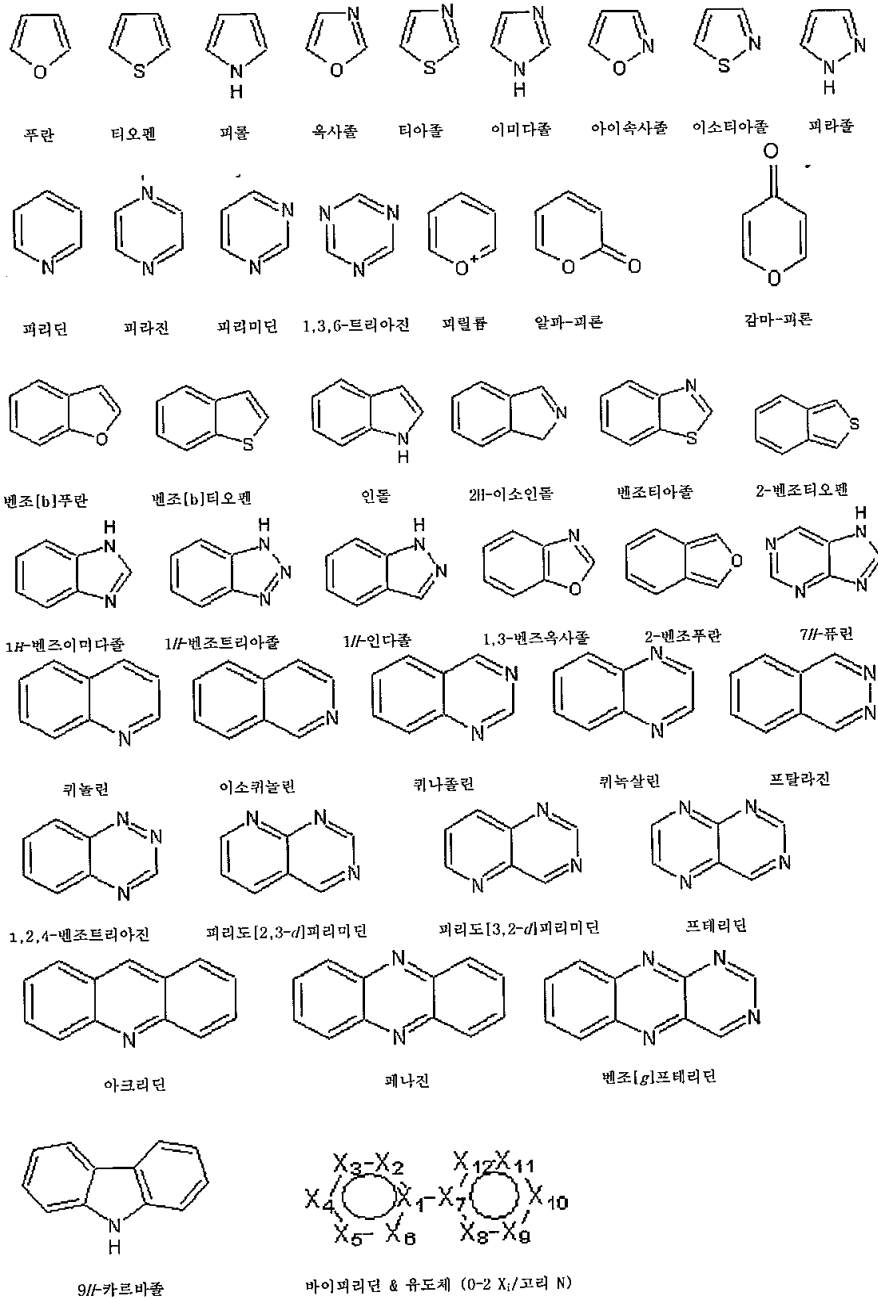
[0074]

[0075]

또한, 구리 원자에 배위되는 아민 성분 중의 질소 원자 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 지나는 기가 가능하다.

[0076]

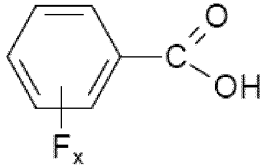
구리 원자에 배위되는 리간드는 치환되거나 비치환된 탄화수소 기를 포함하는 R 기를 지닐 수 있다. 탄화수소 기는 선형, 분지형 또는 환형 기일 수 있다. 이는 1 내지 20개의 탄소를 지닐 수 있다. 예를 들어, 탄화수소 기는 메틸 또는 에틸 기이다. 또한, 탄화수소 기는 데카하이드로나프틸, 아다만틸, 사이클로헥실 또는 일부 또는 전부 치환된 알킬 기와 같은 융합된 치환기를 지닐 수 있다. 치환되거나 비치환된 방향족 기는, 예를 들어, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 펜난트릴, 벤질 또는 헤테로방향족 라디칼, 예를 들어, 하기 도 3에서 헤테로사이클로부터 선택될 수 있는 치환되거나 비치환된 라디칼이다:



도식 3

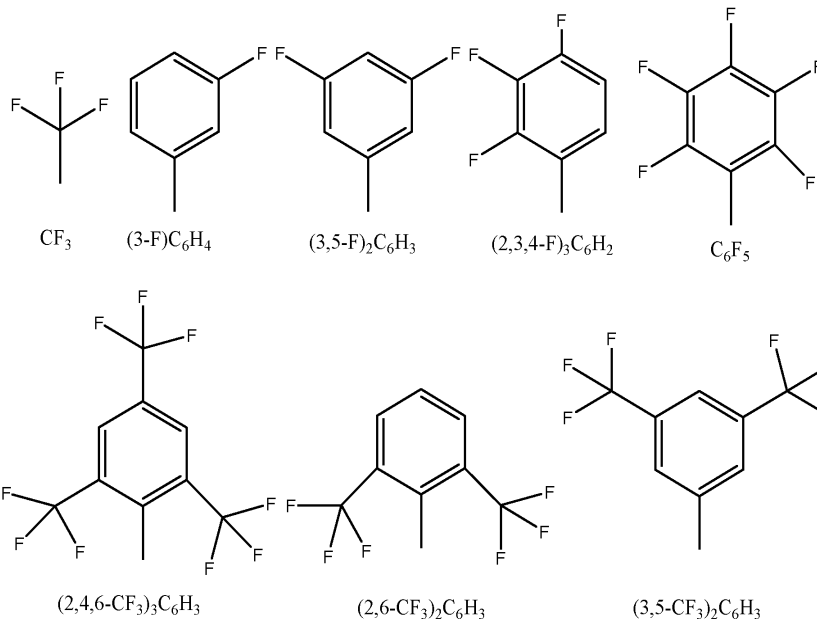
- [0077]
- [0078] 구리 원자에 배위되는 리간드는 또한 알킬 및/또는 아릴 기를 포함하는 R 기를 지닐 수 있다. 알킬 및/또는 아릴 기는 하나 이상의 전자-끌기(electron-withdrawing) 치환기를 함유한다. 구리 착물은 마찬가지로 혼합된 시스템으로서 하나 이상의 유형의 카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0079] 본 발명에서 전자-끌기 치환기는, 수소 원자가 전자-끌기 치환기 대신에 원자에 결합하는 형태와 비교하여 치환기에 결합되는 원자에서 전자 밀도를 감소시키는 치환기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0080] 전자-끌기 기는, 예를 들어, 할로젠, 예컨대, 염소, 또는 특히 불소, 니트로 기, 시아노 기 또는 이러한 기들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 알킬 또는 아릴 기는 전자-끌기 치환기, 예컨대, 상기 언급된 전자-끌기 기, 또는 수소 원자만을 함유할 수 있다.
- [0081] 리간드가 하나 이상의 전자-끌기 치환기를 지니는 알킬 및/또는 아릴 기를 지니는 경우, 구리 원자(들)에서의 전자 밀도는 착물의 루이스 산도가 증가되는 결과로 감소된다.
- [0082] 리간드는 탄산의 음이온  $\text{CHa}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ , 특히  $\text{CF}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$  및  $\text{CCl}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ (여기서, Hal은 할로젠 원자이고, x는 0 내지 3의 정수임)을 나타낼 수 있다. 리간드는 또한 탄산의 음이온  $\text{CR}'_y\text{Ha}_x\text{H}_{3-x-y}\text{COOH}$ (여기서, Hal은 할로젠 원

자이고,  $x$ 는 0 내지 3의 정수이고,  $y$ 는 적어도 1 값을 지니는 정수임)을 나타낼 수 있다. 잔기  $R'$ 는 알킬 기, 수소 원자 또는 방향족 기, 예를 들어, 페닐 기 또는 지금까지 기재된 모든 치환 기이다. 이는 전자-끌기 치환 기, 특히 상기 기재된 전자-끌기 치환기를 함유할 수 있다. 또한, 이는 전자-끌기 치환기를 지니는 벤조산의 유도체를 함유할 수 있다. 예를 들어, 리간드는 탄산의 음이온  $R'-(CF_2)_n-CO_2^-$ (여기서,  $n$ 은 1 내지 20의 정수 값을 취함) 일 수 있다. 예를 들어, 불화, 특히 과불화 호모- 또는 헤테로방향족 화합물을 잔기로서 사용하는 것이 가능하다. 한 가지 예는 하기 불화 벤조산의 음이온이다:



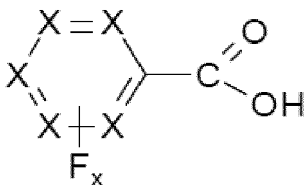
[0083]

[0084] 상기 식에서,  $X$ 는 1 내지 5의 정수 값을 취한다. 더욱 특히, 하기 치환기, 또는 불소가 염소로 치환된 기가 카르복실 기에 결합될 수 있고, 이들 모두는 강한 루이스 산이다:



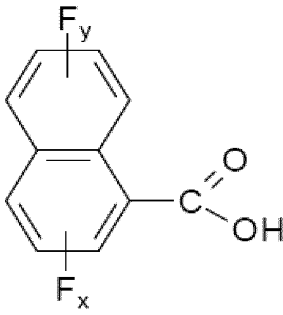
[0085]

[0086] 또한, 리간드로서 하기 산의 음이온을 사용하는 것이 가능하다:



[0087]

[0088] 상기 식에서,  $X$ 는 예를 들어 수소 원자 또는 불소 원자에 결합하는 질소 또는 탄소 원자일 수 있다. 예로서,  $X$  원자들 중 세 개가 질소 원자일 수 있고, 두 개가 C-F 결합 또는 C-H 결합일 수 있다(트리아진 유도체로서). 또한, 리간드로서 하기 산의 음이온을 사용하는 것이 가능하다:

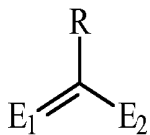


[0089]

[0090] 상기 식에서, 나프틸 고리는  $y = 0$  내지 4, 그리고  $x = 0$  내지 3(여기서,  $y + x = 1$  내지 7)이 되도록 1 내지 7개의 불소 치환기에 의해 치환된다.

[0091] 전자-끌기 치환기로서 불소 및 불소 화합물은, 광전자 부품의 생산 중에 불소 원자를 함유하는 구리 착물이 용이하게 기화되고 유기 층에 증착될 수 있기 때문에 특히 유리하다. 추가의 또는 대안적인 치환기는 트리플루오로메틸 기를 포함할 수 있다.

[0092] 추가의 층(510)의 바로 위에는 정공-수송 층(512)이 적용될 수 있다. 정공-수송 층(512)의 위에는 제 1 활성 층(514)이 적용된다. 정공-수송 층(512)은 애노드(502)로부터 제 1 활성 층(514)으로 주입되는 정공을 수송하는 역할을 한다. 예를 들어, 정공-수송 층(512)은 p-도핑된 전도성 유기 또는 무기 재료를 포함할 수 있다. p-도핑을 위해 어떠한 적합한 재료를 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 사용되는 p-도펀트는 하기 화학식 (I)의 화학 구조를 지니는 하나 이상의 리간드를 지니는 구리 착물이다:



(I)

[0093]

[0094] 상기 식에서,  $E_1$  및  $E_2$ 는 각각 독립적으로 산소, 황 또는 셀레늄 원소 중 하나이다. R은 수소 또는 치환되거나 비치환된 분지형, 선형, 또는 환형 탄화수소의 군으로부터 선택된다.

[0095] 유기 반도체에서 전하 캐리어 수송은 전도대에서 이루어지지 않고, 예를 들어 호핑 또는 터널링 동작을 통해 이루어지기 때문에, 정공과 전자의 이동도에는 상당한 차이가 있다. 여기자 형성이 애노드(502)에서 이루어지지 않고, 예를 들어, 제 1 활성 층(514)에서 이루어지게 하기 위해서, 애노드(502)와 제 1 활성 층(514) 사이에 전자-수송-차단 층이 추가로 제공될 수 있다.

[0096] 레이어 스택은 또한, 도 1 또는 도 2와 관련되어 상기 기재된 바와 같이, 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)에 의해 제 1 활성 층(514)으로부터 분리될 수 있는 제 2 활성 층(516)을 지닐 수 있고, 이는 공정 안정화 층(510) (이는 또한 제 1 활성 층(514) 바로 위에 적용될 수 있음)을 포함한다. 제 2 활성 층(516)은 전자-수송 층(518)에 의해 캐소드(504)로부터 스크리닝된다. 전자-수송 층(518)은 캐소드(504)로부터 제 2 활성 층(516)으로 주입되는 전자를 수송하는 역할을 한다. 전자-수송 층(518)은, 예를 들어, n-도핑된 전도성 유기 또는 무기 재료를 포함할 수 있다. 다양한 실시예에서, n-도핑된 제 1 유기 반도체 층(102)은 제 1 활성 층(514) 위에 적용될 수 있고, 제 2 활성 층(516)은 공정 안정화 층(510) 위에 적용될 수 있다.

[0097] 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)는, 캐소드(504) 방향으로 정공을 주입하고, 애노드(502) 방향으로 전자를 주입함으로써 추가의 전하 캐리어를 제공하는 역할을 한다. 따라서, 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)와 애노드(504) 사이에서 더 많은 전하 캐리어가 제 1 활성 층(514)에 이용가능하다. 마찬가지로, 더 많은 전하 캐리어가 제 2 활성 층(516)에 제공된다.

[0098] OLED의 예에서, 제 1 활성 층(514)과 제 2 활성 층(516) 둘 모두는 발광 층이다. 이러한 목적으로, 제 1 활성 층(514) 및 제 2 활성 층(516) 각각은 유기 전자 발광 재료를 포함하고, 이에 의해 전하 캐리어로부터 여기자의 형성, 및 전자기 복사선의 방출에 의한 후속 파괴가 야기된다. 전자 발광 재료의 선택은 끊임없는 추가 개발 부분이다. 그러한 유기 전자 발광 재료의 예는 하기 재료들을 포함한다:

[0099] (i) 폴리(p-페닐렌비닐렌), 및 페닐렌 기 상의 상이한 위치에서 치환된 이의 유도체;

- [0100] (ii) 폴리(p-페닐렌비닐렌), 및 비닐렌 기 상의 상이한 위치에서 치환되는 이의 유도체;
- [0101] (iii) 폴리(p-페닐렌비닐렌), 및 페닐렌 성분 상의 상이한 위치 및 또한 비닐렌 기 상의 상이한 위치에서 치환되는 이의 유도체;
- [0102] (iv) 폴리아릴렌비닐렌, 아릴렌이 예를 들어, 나프탈렌, 안트라센, 푸릴렌, 티에닐렌, 및 옥사디아졸 등과 같은 기를 포함할 수 있음;
- [0103] (v) 폴리아릴렌비닐렌의 유도체, 아릴렌이 상기 (iv)에서와 같을 수 있고, 아릴렌 상의 상이한 위치에 치환기를 추가로 지닐 수 있음;
- [0104] (vi) 폴리아릴렌비닐렌의 유도체, 아릴렌이 상기 (iv)에서와 같을 수 있고, 비닐렌 상의 상이한 위치에 치환기를 추가로 지닐 수 있음;
- [0105] (vii) 폴리아릴렌비닐렌의 유도체, 아릴렌이 상기 (iv)에서와 같을 수 있고, 아릴렌 상의 상이한 위치에서 치환기 및 비닐렌 상의 상이한 위치에서 치환기를 추가로 지닐 수 있음;
- [0106] (viii) 아릴렌-비닐렌 올리고머의 코폴리머, 예를 들어, 비컨쥬게이션된 올리고머와 (iv), (v), (vi) 및 (vii)에서의 코폴리머;
- [0107] (ix) 폴리(p-페닐렌) 및 페닐렌 기 상의 상이한 위치에서 치환된 이의 유도체, 래더(ladder) 폴리머 유도체, 예를 들어, 폴리(9,9-디아킬플루오렌) 등 포함;
- [0108] (x) 아릴렌이 나프탈렌, 안트라센, 푸릴렌, 티에닐렌, 및 옥사디아졸 등과 같은 기를 포함할 수 있는, 폴리아릴렌, 및 아릴렌 기 상의 상이한 위치에서 치환되는 이의 유도체;
- [0109] (xi) 올리고아릴렌의 코폴리머, 예를 들어, 비컨쥬게이션된 올리고머와 (x)에서의 코폴리머;
- [0110] (xii) 폴리퀴놀린 및 이의 유도체;
- [0111] (xiii) p-페닐렌과 폴리퀴놀린의 코폴리머, 가용성을 얻기 위해 예를 들어, 알킬 기 또는 알콕시 기에 의해 페닐렌 상에서 치환됨; 및
- [0112] (xiv) 강성 로드 폴리머, 예를 들어, 폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스티아졸), 폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸), 폴리(p-페닐렌-2,6-벤즈이미다졸), 및 이의 유도체.
- [0113] 그 밖의 유기 발광 폴리머, 예를 들어, 폴리플루오렌을 사용하는 그러한 폴리머는 녹색, 적색, 청색 또는 백색 광을 방출하는 폴리머, 또는 이들의 패밀리, 코폴리머, 유도체 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 그 밖의 폴리머는 폴리스피로플루오렌-유사 폴리머를 포함한다.
- [0114] 다르게는, 폴리머보다는 오히려, 형광을 통해 또는 인광을 통해 방출하는 유기 소분자가 유기 전자 발광 층으로서 작용할 수 있다. 소분자 유기 전자 발광 재료의 예는 하기 재료들을 포함한다:
- [0115] (i) 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이토)알루미늄; (Alq);
- [0116] (ii) 1,3-비스(N,N-디메틸아미노페닐)-1,3,4-옥시다졸 (OXD-8);
- [0117] (iii) 옥소비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)알루미늄;
- [0118] (iv) 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리네이토)알루미늄;
- [0119] (v) 비스(하이드록시벤조퀴놀리네이토)베릴륨 (BeQ.sub.2);
- [0120] (vi) 비스(디페닐비닐)바이페닐렌 (DPVBI); 및
- [0121] (vii) 아릴아민-치환된 디스티릴아릴렌 (DSA 아민).
- [0122] 제 1 활성 층(514) 및 제 2 활성 층(516)은 각각 백색-방출 층일 수 있다. 이는 제 1 활성 층(514)과 제 2 활성 층(516) 둘 모두가 전체 가시선 스펙트럼에 걸쳐 전자기 복사선을 방출한다는 것을 의미한다. 두 활성 층들의 적층의 결과로, 제 1 활성 층(514) 및 제 2 활성 층(516) 각각은 단지 낮은 광도(luminosity)만을 필요로 하며, 그럼에도 불구하고 전체 광전자 부품(500)의 높은 광도가 달성된다. 이러한 경우에, 활성 층들 사이에 배열된 전하 수송 층(100, 200), 및 예를 들어 이의 내부에 구리 착물 도펀트를 지니는 공정 안정화 층(510)의 p-도핑은 가시광선 영역에서 높은 투명성을 지니는 것이 특히 유리하다. 그 결과, 광전자 부품(500)으로부터 높

은 광 수율(light yield)이 달성된다.

- [0123] 인접해 있는 활성 층 내에 추가의 전하 캐리어를 주입함으로써 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)를 제공하는 것은 전하 캐리어 밀도를 전체적으로 증가시킨다. 예를 들어, 전하 캐리어 쌍 또는 여기자의 형성 또는 해리와 같은 공정이 강화된다. 전하 캐리어의 일부가 전하 발생 층 시퀀스(100, 200), 즉, 광전자 부품(500) 자체에 제공되기 때문에, 애노드(502) 및 캐소드(504)에서 낮은 전류 밀도가 달성될 수 있다.
- [0124] 제 1 활성 층(514) 및 제 2 활성 층(516)은 또한 서로에 대해 변환되는 스펙트럼에서 전자기 복사선을 방출할 수 있다. 예를 들어, 제 1 활성 층(514)은 청색 스펙트럼에서 복사선을 방출할 수 있는 반면, 제 2 활성 층(516)은 녹색 및 적색 스펙트럼에서 복사선을 방출한다. 어떠한 그 밖의 바람직하거나 적합한 분배가 가능하다. 이러한 맥락에서 이미터 재료의 상이한 물리적 및 화학적 특성에 따라 분배가 이루어질 수 있는 것이 특히 유리하다. 예를 들어, 하나의 형광 이미터 재료 또는 복수의 형광 이미터 재료들이 제 1 활성 층(514)에 혼입될 수 있는 반면, 하나 이상의 인광 이미터 재료는 제 2 활성 층(516)에 혼입된다. 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)의 임의의 배열에 의해 이미터 재료들의 분리가 달성된다. 두 활성 층의 방출 스펙트럼의 분리를 통해 또한 예를 들어, 광전자 부품(500)의 바람직한 색 위치를 확립하는 것이 가능하다.
- [0125] 임의의 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)의 기능은 활성 층 형태의 복수의 개별 OLED를 직렬로 연결하게 하는 예시적인 방식으로 설명될 수 있다. 고유의 전하 캐리어의 제공에 의해, 하나의 주입되는 전하 캐리어 당 여러 개의 광자가 방출될 수 있다. 전체적으로, 모든 구체예에서, 광전자 부품(500)의 전류 효율, 즉, 도입되는 전류에 대한 방출되는 복사선의 비율(cd/A)은 매우 컸다. 전극에서 낮은 전류에도 높은 광도를 달성하는 것이 가능하기 때문에, 대면적 OLED의 경우에 특히 균일한 조명 프로파일이 달성될 수 있다. 유리하게는, 제 1 활성 층(514) 및 제 2 활성 층(516)의 수명이 또한 낮은 전류 밀도 및 낮은 열 발생(evolution of heat)에 의해서 전체적으로 분명하게 연장된다. 이러한 양상의 원인은 낮은 휘도(luminance)만을 제공해야 하는 활성 층의 적층 때문이다. 층 순서에서 활성 층의 적층에 대한 필수적인 양상은 임의의 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)에 의해 충분한 전하 캐리어가 제공되고, 구리 착물의 사용에 의해 활성 층(516)에서 방출되는 복사선의 흡수가 실질적으로 방지되는 것이다.
- [0126] 이는 OLED와 같은 이미터 장치의 사용 분야에만 적용되는 것이 아니다. 광전자 부품(500)의 다른 실시예에서, 제 1 활성 층(514)과 제 2 활성 층(516) 중 하나 이상이 검출기 층, 예를 들어, 광기전력 층 또는 광검출기일 수 있다. 예를 들어, 제 1 활성 층(514)이 방출 층이고 제 2 활성 층(516)이 검출 층인 혼성 시스템의 경우, 제 2 활성 층(516)은, 제 1 활성 층(514)에 의해 방출되는 어떠한 전자기 복사선이 존재한다면, 적은 비율에 의해 파장 범위에서 전자기 복사선을 검출하는 것이 가능하다. 마찬가지로, 검출기의 방식의 제 2 활성 층(516)이 특히 제 1 활성 층(514)의 방출 파장 영역에서 복사선을 검출하는 것이 가능하다.
- [0127] 전반적으로, 특히 구조물은 구리 착물을 함유하는 임의의 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)를 지나는 광전자 부품을 제공하고, 이에 의해 특히 효율적인 광전자 부품을 제공할 수 있다.
- [0128] 도 6은 광전자 부품(600)의 또 다른 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- [0129] 이러한 경우에, 다른 실시예와 도 5의 실시예는 애노드(502)와 캐소드(504) 사이의 층 순서가 다르다. 도 6에 나타나 있는 실시예의 레이어 스택은 제 2 활성 층(516)과 전자-수송 층(518) 사이에 배열된 제 2 전하 발생 층 시퀀스(602) 및 제 3 활성 층(604)을 지닌다.
- [0130] 따라서, 광전자 부품(600)은 3개의 활성 층으로 구성된 적층 구조물을 지닌다. 적층 구조물(또는 적층된 장치)은 또한 전하 발생 층 시퀀스 및 활성 층으로 구성된 추가의 적층을 포함할 수 있다. 원칙적으로, 몇 개의 적층을 지니는 구조물을 제공하는 것이 가능하다. 두 개의 활성 층을 지니는 적층 구조물은 예를 들어, 탠덤(tandem) 구조물로도 일컬어진다. 유사한 구조물은 그 자체가 본 출원의 개시 내용에 대한 참조로 본원에 포함되는, 예를 들어, 문헌[3] 또는 문헌[4]로부터 공지되어 있다.
- [0131] 적층 구조물은 백색 광을 방출하는 OLED를 제공하는데 특히 적합하다. 이러한 맥락에서, 세 번째 실시예의 경우에서와 같이 세 개의 상이한 적층을 지니는 구성이 특히 유리하다. 예를 들어, 각각의 경우에 하나의 활성 층이 적색, 녹색 또는 청색 스펙트럼을 방출하는 소위 "RGB 이미터"를 제공하는 것이 가능하다. 따라서, 전체적으로 방출된 스펙트럼의 정확한 색 위치를 확립하는 것이 가능하다. 세 개의 활성 층으로 나눔으로써, 예를 들어, 사용되는 어떠한 이미터 재료가 레이어 스택 내에 광학적인 최적의 위치로 도입되는 것이 가능하다. 여기에는 인터페이스에서 상이한 파장의 흡수도 또는 굴절률과 같은 영향이 고려될 수 있다.
- [0132] 상기 설명은 활성 층들 중 하나 이상이 검출기로서 작용하는 광전자 장치(600)에도 유사하게 적용됨이 인지될



것이다.

- [0133] 도 7은 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)를 지니는 광전자 부품(700)의 추가의 또 다른 실시예에 대한 개략도를 나타낸 것이다. 도 7에 나타나 있는 광전자 부품(700)의 실시예는 단지 활성 층이 제공된다는 점에서 도 5에 나타나 있는 광전자 부품(500)의 실시예와 다르다. 후자는 전자-수송 층(518)과 정공-수송 층(512) 사이에 배열된다. 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)는 애노드(502)와 정공-수송 층(512) 사이에 배열된다.
- [0134] 애노드(502)에서의 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)의 배열을 통해 전하 캐리어, 즉, 특히 정공을 레이어 스택 내에 도입하는 것이 보다 용이하게 가능하다. 이는 특히 애노드 재료의 일 함수로부터 생성된 효과를 억압하기에 적합하며, 이는 일부 경우에 레이어 스택 내 정공 수송의 억제를 초래할 수 있다. 따라서, 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)는 레이어 스택에 추가의 전하 캐리어를 제공하는 효과를 지니지 않는다. 대신에, 이는 예를 들어, 레이어 스택에서 전하 캐리어가 금속 전극으로부터 유기 재료로 진입하는 것을 촉진한다. 전하 발생 층 시퀀스(100, 200)의 이러한 기능은 또한 도 5에 나타나 있거나 도 6에 나타나 있는 실시예에서, 또는 어떠한 다른 구체예에서 광전자 부품의 배열과 조합되어 이용될 수 있다.
- [0135] 본 발명자들은 특정 재료가 상기 명시된 구리 착물을 지니는 p 도펀트에 대한 기질로서 가장 적합한지를 검사하였다. 이러한 목적을 위해, Cu(I) pFBz가 동시기화되는 정공-단독 장치를 다양한 기질 재료로 처리하였다. Merck로부터의 기질 HTM-014에서, 공정 안정화 층에서 최소 도펀트 농도로 가장 높은 전기 전도도가 측정되었다.
- [0136] 또한, 이러한 조합물(HTM-014와 Cu(I) pFBz)을 현재 상태의 개발에 상응하는 백색-방출 OLED에서 공정 안정화 층으로서 시험하였다. 지금까지 사용된 OLED와 비교해 볼 때, 유효 수명은 거의 동일한 전압 및 효율 값에서 분명하게 향상된 것으로 밝혀졌다.
- [0137] 근본적인 개념을 예시하기 위해서 일부 실시예를 이용하여 광전자 부품을 기술하였다. 이러한 실시예는 특징부들의 특정 조합으로 제한되지 않는다. 일부 특징부 및 형태가 단지 특정 실시예 또는 개별 실시예와 연관되어 기재되었으나, 이들은 각각 다른 실시예로부터의 다른 특징부들과 조합될 수 있다. 마찬가지로, 일반적인 기술적 교시가 계속해서 구현된다면, 실시예에 기재된 개별 특징부 또는 특정 형태를 생략하거나 추가하는 것이 가능하다.
- [0138] 본 문헌에는 하기 간행물들이 인용된다:
- [1] Kröger, M. et al. "Temperature-independent field induced charge separation of doped organic/organic interfaces: Experimental modeling of electrical properties": *Phys. Rev. B* **75**, 235321 (2007);
  - [2] Meerheim, R. et al. "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers": *Appl. Phys. Lett.* **89**, 061111 (2006);
  - [3] EP 1 983 805 A1;
  - [4] Lee, T. et al. "High-efficiency stacked white organic light emitting diodes": *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043301 (2008)
- [0139]

부호의 설명

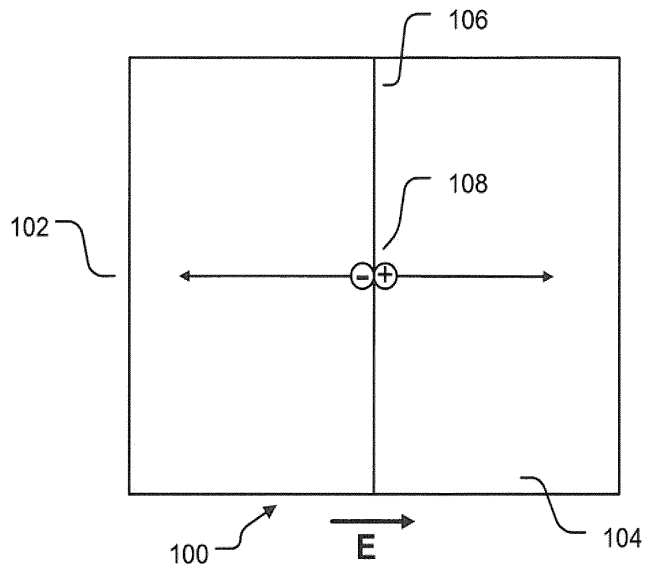
참조 부호 목록

전하 발생 층 시퀀스	100
제 1 유기 반도체 층	102
제 2 유기 반도체 층	104
인터페이스	106
전하 캐리어 쌍	108
전하 발생 층 시퀀스	200
간층	202
다이아그램	300
LUMO 에너지 준위	302
HOMO 에너지 준위	304
광전자 부품	500
애노드	502
캐소드	504
전원	506
습식-화학 처리된 정공 주입 층	508
공정 안정화 층	510
정공-수송 층	512
제 1 활성 층	514
제 2 활성 층	516
전자-수송 층	518
광전자 부품	600
제 2 전하 발생 층 시퀀스	602
제 3 활성 층	604
광전자 부품	700
전기장	E

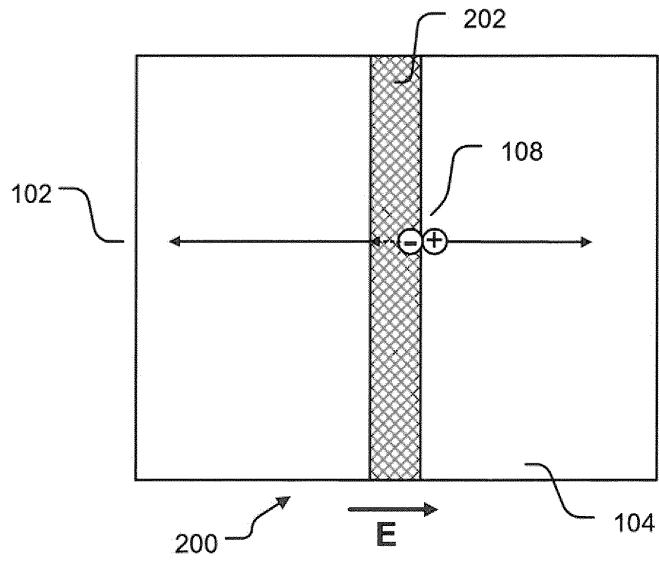
[0140]

도면

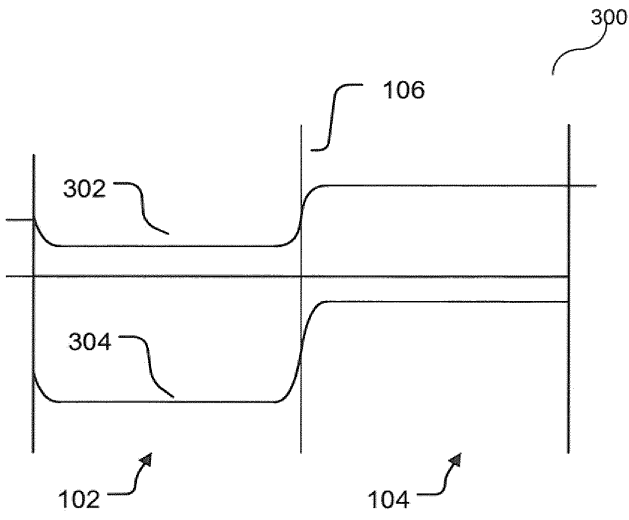
도면1



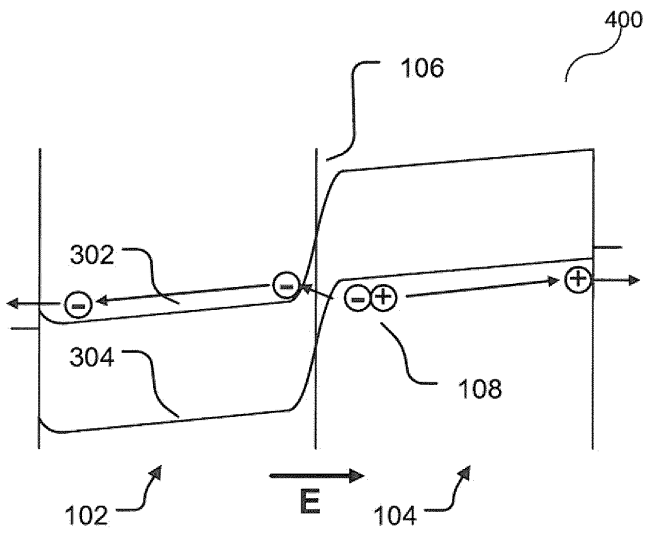
도면2



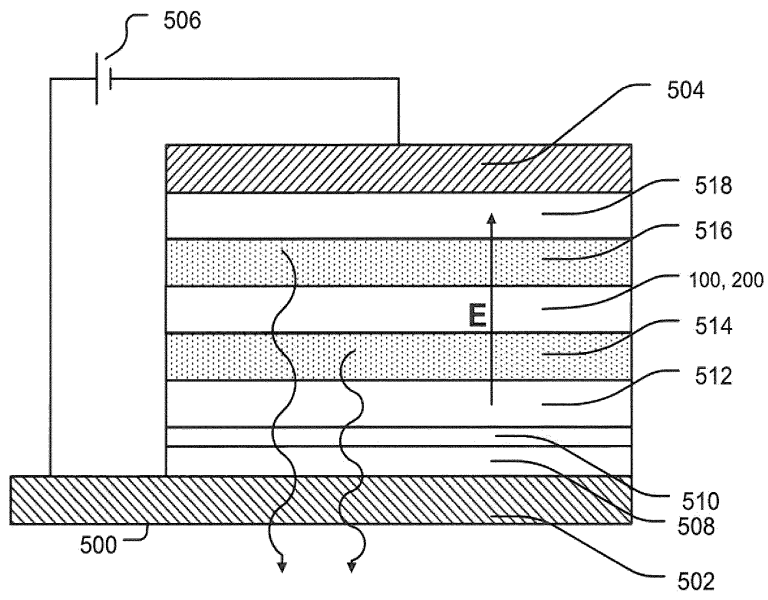
도면3



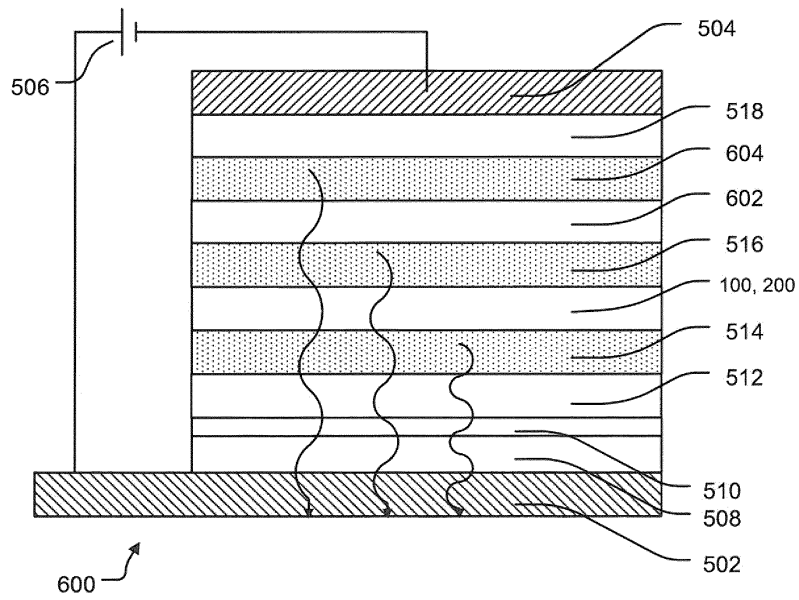
도면4



도면5



도면6



도면7

