



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H05B 33/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월10일 10-0667063 2007년01월04일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2004-0031901 2004년05월06일 2004년05월06일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0096428 2004년11월16일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	JP-P-2003-00130187 2003년05월08일 일본(JP)
	JP-P-2003-00130303 2003년05월08일 일본(JP)

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 오니시야스하루
 일본국도쿄도미나토구5쵸메7-1닛뽀텐끼가부시끼가이샤내

 토구찌사토루
 일본국도쿄도미나토구5쵸메7-1닛뽀텐끼가부시끼가이샤내

 야마나리주니찌
 일본국도쿄도미나토구5쵸메7-1닛뽀텐끼가부시끼가이샤내

 이시카와히토시
 일본국도쿄도미나토구5쵸메7-1닛뽀텐끼가부시끼가이샤내

 고토토모히사
 일본국도쿄도미나토구5쵸메7-1닛뽀텐끼가부시끼가이샤내

 카미조아쯔시
 일본국도쿄도미나토구5쵸메7-1닛뽀텐끼가부시끼가이샤내

(74) 대리인 박상수

(56) 선행기술조사문헌
KR1020020051364 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이창용

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조 방법에 관한 것으로서, 유리기관(11)에 회절격자(12)를 형성할 때, 회절격자(12)의 홈(12a) 내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정을 구비하고, 이 공정에서는 유리 기관(11)에 도포액을 홈(12a) 내에 충전하기 위한 봉지부재(5)를 부착하고, 봉지부재(5)의 회절격자(12)의 틈에 도포액을 주입하여 발광특성의 편차를 저감하고, 또 발광효율을 향상시킨 유기 전계 발광 소자를 안정적으로 제조하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 회절격자(12)를 갖는 유리기관(11)을 구비한 유기 전계발광소자에 이용되는 유기 전계발광용 기관의 제조방법에 있어서, 유리기관(11)상에 미립자의 분산액을 도포함으로써, 회절격자(12)를 형성하는 공정을 갖고, 발광특성의 편차를 저감하고, 또 발광효율을 향상시킨 유기 전계발광소자를 안정적으로 제조하는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

광학요소를 갖는 기관을 구비한 유기 전계 발광 소자에 사용되는 유기 전계발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서,

상기 기관에 광학요소를 형성할 때, 상기 광학요소의 홈내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정을 갖고,

상기 공정에서는 상기 기관에 상기 도포액을 상기 홈내에 충전하기 위한 봉지부재를 부착하고, 상기 봉지부재와 광학요소와의 틈에 상기 도포액을 주입하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 2.

광학 요소를 갖는 기관을 구비한 유기 전계발광소자에 사용되는 유기 전계발광소자용 기관의 제조방법에 있어서,

상기 기관에 광학요소를 형성할 때, 상기 광학요소의 홈내에 졸겔법 도포액 또는 유기금속분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정을 갖고,

상기 공정에서는 상기 기관에 상기 도포액을 도포하고, 상기 도포액을 가압하고, 또 상기 도포액을 소성 성막시키는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 공정에서는 상기 기관에 상기 도포액을 압압하기 위한 봉지부재가 부착되고,

상기 봉지부재는 상기 기관의 주면에 대향하는 평탄면에 통기구멍이 설치된 누름부재를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액에 의해 형성되는 막이, 산화실리콘(SiO_2)막, 산화티탄(TiO_2)막, 인듐 주석산화물(ITO)막, 산화아연(ZnO_2)막, 산화지르코늄(ZrO_2)막, 5산화2탄탈(Ta_2O_5)막, 알루미나(Al_2O_3)막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학요소는 회절격자인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액에 의해 형성된 막은 막두께가 0 초과 300 μm 이내인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광소자용 기관의 제조방법.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 봉지부재는 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 톨루엔, 저급알콜류, 고급알콜류 중 어느 하나로 가용성을 갖는 수지재료로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 8.

광학요소를 갖는 기관을 구비한 유기 전계 발광 소자에 사용되는 유기 전계발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서,

상기 기관상에 미립자의 분산액을 도포함으로써, 상기 광학요소를 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 9.

광학요소를 갖는 기관과, 상기 기관상에 설치되는 양극과 음극 사이에 발광층을 갖는 유기층을 구비한 유기 전계 발광 소자에 이용되는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서,

상기 기관상에 에칭액을 도포함으로써, 상기 광학요소를 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 10.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 광학요소는 회절격자 또는 산란면인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 11.

제 8 항에 있어서,

상기 공정에서는 상기 분산액에 의해 회절격자를 이루는 홈 또는 산란면을 이루는 요철이 매립되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 12.

제 8 항, 제 9 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정에서는 스프레이법 또는 잉크젯법에 의해 상기 분산액 또는 상기 에칭액을 도포하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 13.

제 8 항, 제 9 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미립자의 분산액은 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액으로서, 상기 도포액에 의해 형성되는 막이, 산화실리콘(SiO_2)막, 산화티탄(TiO_2)막, 인듐주석산화물(ITO)막, 산화아연(ZnO_2)막, 산화지르코늄(ZrO_2)막, 5산화2탄탈(Ta_2O_5)막, 알루미늄(Al_2O_3)막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 14.

제 8 항, 제 9 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미립자의 분산액은 기관에 대한 정적 표면장력이 20~50dyne/cm인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 15.

제 8 항, 제 9 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미립자의 분산액은 점도가 1~10cps인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 16.

제 8 항, 제 9 항 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미립자의 분산액은 미립자의 배합 농도가 분산액 총량에 대해 0 초과 10중량%미만인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

청구항 17.

제 9 항에 있어서,

상기 에칭액은 불화수소산을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 회절격자 등의 광학요소를 갖는 기관을 구비한 유기 전계발광소자에 사용되는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는 전계를 인가함으로써, 양극으로부터 주입된 정공과, 음극으로부터 주입된 전자의 재결합 에너지에 의해 형광물질이 발광하는 원리를 이용한 자발광소자이다. 이 유기 EL 소자의 대표적인 예로서는, C.W.Tang들이 보고한 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자(C.W.Tang, S.A.VanSlyke, 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters), 51권, 913페이지, 1987년 등)를 들 수 있고, 이 적층형 소자에 의해 유기 EL 소자의 발광특성이 비약적으로 개선되었다. 그리고, 이 고성능 유기 EL 소자의 개발이 발단이 되어, 최근 실용화를 향한 유기 EL 소자의 연구·개발이 활발히 행해지고 있다.

Tang들에 의한 2층 적층형 구조의 유기 EL 소자는 발광층에 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(AlQ), 정공 수송층에 트리페닐 디아민 유도체(TDP)를 이용한 것이다. 이 2층 적층형 구조가 우수한 발광 특성을 나타내는 이유는 발광층으로의 정공의 주입 효율이 높아지고, 음극으로부터 주입된 전자를 블록하여 재결합에 의해 생성하는 여기자의 생성효율이 높아지고, 생성한 여기자를 발광층 내에 봉쇄할 수 있는 것에 의한다. 또, 이 2층 적층형 구조를 발전시킨 예로서, 정공수송(주입)층, 발광층, 전자수송(주입)층의 3층 적층형 구조가 보고되어 있고, 이 3층 적층형 구조는 상기한 정공수송(주입)층, 전자수송성 발광층으로 이루어진 2층 적층형 구조와 함께 유기 EL 소자의 대표적인 구조로서 잘 알려져 있다. 또, 이와 같은 적층형 소자의 과제의 하나로서, 정공과 전자의 재결합 효율을 개선하는 것이 요구되고 있고, 이를 해결하기 위해 수많은 연구가 이루어지고 있다.

그런데, 유기 EL 소자는 높은 응답 속도를 갖고, 자발광소자이므로 휴대단말이나 텔레비전용 고정세 디스플레이로서 그 실용화가 기대되고 있지만, 고정세 유기EL 디스플레이의 제품화를 실현하기 위해서는 유기 EL 발광체의 광 추출 효율의 개선이 불가피하다고 생각되어지고 있다. 따라서, 유기 EL 소자의 광 추출 효율의 개선의 필요성에 대해, 이하 상세히 설명한다.

우선, 유기 EL 소자의 캐리어 재결합 원리를 고려한 경우, 전극으로부터 발광층에 주입된 전자와 정공은 쿨롱 상호 작용에 의해 전자-정공쌍이 되고, 일부는 일중항 여기자가 되고, 다른 일부는 삼중항 여기자를 형성하며, 그 생성 비율은 양자역학적 밀도에 의해 1:3으로 되어 버린다. 즉, 3중항 상태에서의 인광이 관찰되지 않는 경우, 발광의 양자 수율은 최고 25%가 되고, 이것은 유기 EL 소자에서는 최고 25%의 효율밖에 얻어지지 않는 것을 나타내고 있다. 또, 유기 EL 소자에서는 발광체의 굴절률의 영향을 받기 때문에, 임계각 이상의 출사각의 광이 전반사를 일으켜 외부로 추출할 수 없는 문제점도 있다.

즉, 형광체의 굴절률이 1.6이면, 발광량은 전체의 20% 정도 밖에 유효하게 되지 않고, 또 상기한 일중항의 생성비율(생성 효율:25%)을 합치면, 전체 5%정도가 되고, 유기 EL 소자의 광 추출 효율은 상당히 저효율이 되어 버린다(筒井哲夫, 「유기 전계발광의 현상과 동향」: 월간 디스플레이, Vol.1, No3, p11, 1995년 9월). 이 때문에 유기 EL 소자에서는 이 치명적인 저하를 일으키는 광 추출 효율의 개선이 불가피하다.

따라서, 광 추출 효율을 개선하는 대책으로서, 무기 EL 소자의 기술을 발전시키는 방향으로 여러가지 검토되고 있다. 그 대책으로서 기관에 집광성을 갖게 하는 구성(예를 들면, 일본특개소63-314795호 참조)이나, 소자의 측면에 반사면을 형성하는 구성(예를 들면, 일본특개평1-220394호 참조)이 개시되어 있다.

그러나, 여기에 예를 든 구성은 비교적 대면적의 기관에는 유효하지만, 미소한 화소면적으로 구성되는 고정세 디스플레이에서는 집광성을 갖게 하는 렌즈의 제작이나, 소자 측면의 반사면의 형성 등이 곤란한 문제점이 있다. 또, 발광층의 두께가 수 마이크로 이하인 유기 EL 소자에서는 유기 EL 소자의 측면에 반사경을 형성하는 것이, 초미세 가공 기술을 이용해도 매우 어렵고, 반사경을 형성할 수 있다고 해도 제조 비용이 대폭 증가해버려 실용화에 큰 장애가 된다.

한편, 집광성이나 측면의 반사면을 형성하는 구성과 다른 기술예로서는, 유리기관과 발광체의 사이에 유리기관과 발광체의 각각의 굴절률의 중간값을 갖는 평탄층을 도입하고, 이 평탄층을 반사방지막으로서 이용하는 구성이 개시되어 있다(예를 들면, 일본특개소 62-172691호 참조).

그러나, 이 구성으로는 전방으로의 광 취출 효율을 개선하는 것은 가능하지만, 전반사를 방지할 수는 없다고 생각된다. 즉, 이 반사방지막의 원리는 무기 EL 소자와 같은 굴절률이 큰 발광체에는 유효하지만, 무기 EL 소자에 비해 굴절률이 작은 발광체인 유기 EL 소자에서는 광 취출 효율을 크게 개선할 수 없는 문제점이 있다.

상기한 바와 같이, 유기EL소자의 광 취출 효율에 대해서는 수많은 구성이 제안되었지만, 아직 요구되는 성능을 만족하지 못해 새로운 개념을 가진 개선책이 요구되고 있다. 따라서, 광 취출 효율을 개선하는 대책으로서, 회절격자 등의 광학요소를 기관상에 형성하는 구성이 개시되어 있다(예를 들면, 일본특개소11-283751호 참조). 이 구성은 유기EL소자의 광 취출 효율을 개선시키는데 유효하다고 생각된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 상기한 일본특개소63-314795호와 일본특개평1-220394호의 구성은 비교적 대면적의 기관에는 유효하지만, 미소한 화소면적으로 구성되는 고정세 디스플레이에서는 집광성을 갖게 하는 렌즈의 제작이나, 소자측면의 반사면의 형성 등이 곤란한 문제점이 있다. 또, 발광층의 두께가 수 마이크로 이하인 유기 EL 소자에서는 유기 EL 소자의 측면에 반사경을 형성하는 것이 초미세 가공기술을 이용해도 매우 어렵고, 반사경을 형성할 수 있다고 해도, 제조 비용이 대폭 증가해버려 실용화에 큰 장애가 된다.

또, 상기한 일본특개소62-172691호의 구성으로는 전방으로의 광 취출 효율을 개선하는 것이 가능하지만, 전반사를 방지할 수 없다고 생각된다.

즉, 이 반사방지막의 원리는 무기 EL 소자와 같은 굴절률이 큰 발광체에는 유효하지만, 무기 EL 소자에 비해 굴절률이 작은 발광체인 유기 EL 소자에서는 광 취출 효율을 크게 개선할 수 없는 문제점이 있다.

기한 바와 같이, 유기 EL 소자에서의 광 취출 효율을 개선하는 기술에 대해서는 수많은 구성이 제안되어 있지만, 아직 요구되는 성능을 만족하지 못해 새로운 개념을 가진 개선책이 요구되고 있다. 따라서, 상기한 특허문헌4의 구성이 제안되어 있고, 기관상에 광학요소를 형성하는 구성은 유기 EL 소자의 광 취출 효율을 개선시키는데 유효하다고 생각된다.

그러나, 상기한 일본특개소11-283751호와 같은 광학요소를 가진 유기 EL 소자는 광 취출 효율을 대폭 향상시킬 수 있는 반면, 그 제조가 매우 곤란하고, 특히 양호한 광학요소를 안정적으로 형성하는 것이 어렵게 되어 있다. 또, 특히 양호한 광학요소를 안정적으로 형성하는 것이 어렵고, 현상의 광학요소를 갖는 기관을 이용한 유기 EL 소자에서는 기관의 면내에서 발광특성에 큰 편차가 생기는 등의 문제점이 있다.

또, 기관상에, 예를 들면 광학요소인 회절격자의 홈을 정밀한 피치로 형성할 경우에는 최선단의 제조기술이 불가피하고, 제조비용도 대폭 증가해버리는 점도 문제로 들 수 있다. 이 때문에 기관상에 광학요소를 안정적으로, 또 용이하게 형성할 수 있는 제조기술이 요구되고 있다.

또, 이 광학요소의 형성공정 중에서도 광학요소의 홈을 매립하기 위한 홈 매립 공정이 매우 곤란하다고 생각되고 있다. 통상, 광학요소의 홈매립 공정에서는 스퍼터링법 등의 성막기술이 이용되고 있지만, 이 수법으로는 막을 홈 내부에 충분히 매립할 수 없거나, 매립막이 기관의 표면의 형상을 따라서 성막되므로, 평탄한 매립막을 얻는 것이 곤란했다.

따라서, 본 발명은 발광특성의 편차를 저감하고, 또 발광효율을 향상시키는 것이 가능한 유기 전계 발광 소자용 기관을 저렴한 가격으로, 또 안정적으로 제조할 수 있는 전계 발광 소자용 기관의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법은 광학요소를 갖는 기관을 구비한 유기 전계 발광 소자에 사용되는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서, 기관에 광학요소를 형성할 때, 이 광학요소의 홈 내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정을 갖는다. 그리고, 이 공정에서는 기관에 도포액을 홈 내에 충전하기 위한 봉지부재를 부착하고, 봉지부재와 광학요소와의 틈에 도포액을 주입한다.

상기한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 의하면, 봉지부재와 광학요소의 틈에 도포액을 주입함으로써, 광학요소를 구성하는 홈 내에 도포액이 양호하게 충전되고, 광학요소의 홈이 확실히 매립되므로 기관상에 양호한 광학요소가 안정적이고, 또 용이하게 형성된다. 따라서, 제조된 유기 전계발광소자용 기관을 유기 전계 발광 소자에 이용함으로써, 기관상의 위치에 따른 발광특성의 편차를 저감하고, 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

또, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법은 광학요소를 갖는 기관을 구비한 유기 전계 발광 소자에 이용되는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서, 기관에 광학요소를 형성할 때, 이 광학요소의 홈 내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정을 갖는다. 그리고, 이 공정에서는 기관 상에 도포액을 도포하고, 도포액을 가압함과 동시에 도포액을 소성 성막시킨다.

상기한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 의하면, 광학요소를 구성하는 홈내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정으로 기관 상에 도포한 도포액을 가압하고, 또 도포액을 소성 성막 시킴으로써 광학요소의 홈내에 도포액이 양호하게 충전되어 확실히 매립되고, 또 기관 상에 평탄한 막을 형성하는 것이 가능해진다. 따라서, 본 발명에 의해 제조된 유기 전계 발광 소자용 기관을 유기 EL 소자에 이용함으로써, 발광 특성이 양호하고, 발광 효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

또, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서, 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액에 의해 형성한 막은 막 두께가 300 μ m이내인 것이 바람직하다. 이에 의해 발광효율이 양호하게 확보된다. 또, 막은 막두께가 300 μ m를 초과할 경우에는 유기EL소자의 발광효율이 대폭 열화되어버리는 문제점이 있다.

또, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법은 봉지 부재가 테트라하이드로프란, 아세톤, 톨루엔, 저급알콜류, 고급알콜류 중 어느 하나로 가용성을 갖는 수지재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 이에 의해 막을 형성한 후에 봉지층벽을 용해시켜 기관으로부터 봉지층벽을 용이하게 제거하는 것이 가능해진다.

또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법은 광학요소를 갖는 기관을 구비한 유기 전계 발광 소자에 사용되는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서, 기관 상에 미립자의 분산액을 도포함으로써 광학요소를 형성하는 공정을 갖는다.

상기 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 의하면, 기관상에 광학요소를 형성하는 공정에서, 기관 상에 미립자의 분산액을 도포함으로써, 광학요소를 구성하는 홈이나 요철 등을 확실히 매립하는 것이나, 광학요소를 구성하는 홈이나 요철을 용이하게 형성하는 것이 가능해지고, 기관 상에 양호한 광학요소가 안정적이고, 또 용이하게 형성된다. 따라서, 제조된 유기 전계 발광 소자용 기관을 유기 전계 발광 소자에 이용함으로써, 기관상의 위치에 따른 발광특성의 편차를 저감하고, 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

또, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법은 광학요소를 갖는 기관과, 기관 상에 설치되는 양극과 음극사이 에 발광층을 갖는 유기층을 구비한 유기 전계 발광 소자에 이용되는 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 있어서, 기관 상에 에칭액을 도포함으로써, 광학요소를 형성하는 공정을 갖는다.

상기 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 기관의 제조방법에 의하면, 기관상에 광학요소를 형성하는 공정에서, 기관 상에 에칭액을 도포함으로써 광학요소를 구성하는 홈이나 요철을 용이하게 형성하는 것이 가능해지고, 기관상에 양호한 광학요소가 안정적이고, 또 용이하게 형성된다. 따라서, 제조된 유기 전계 발광 소자용 기관을 유기 전계 발광 소자에 이용함으로써, 기관상의 위치에 따른 광학특성의 편차를 저감하고, 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

또, 본 발명에서, 광학요소라는 것은 예를 들면, 광을 회절·산란·반사·굴절시키는 광학부재를 가리킨다.

(발명의 실시형태)

이하, 본 발명의 구체적인 실시형태에 대해 도면을 참조하여 설명한다.

우선, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조되는 유기 EL 소자용 기관에 이용되는 유기 EL 소자에 대해 설명한다.

유기 EL 소자는 광학요소를 갖는 유리기관과, 상기 유리 기관 상에 설치되는 양극과 음극과, 상기 양극과 음극사이에 위치하여 설치된 발광층을 갖는 유기층을 구비하여 구성되어 있다. 또, 유기 EL 소자용 기관이라는 것은 유리 기관 상에 광학요소가 형성된 것을 가리킨다.

또, 광학요소라는 것은 유기 EL 발광체로부터 발해진 광의 회절·산란·반사·굴절현상에 정량적 또는 안정적으로 영향을 초래하는 광학적인 구성요소를 가리킨다. 그리고, 이 광학요소의 일례로서는 회절격자, 산란구조, 그레이팅, 렌즈, 칼라필터, 편광필터 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다. 또, 본 발명의 회절격자라는 것은 광의 회절을 이용하여 스펙트럼을 얻는 광학소자로서, 주기적으로 복수의 홈이 설치되고, 홈 사이의 매끄러운 면에서 반사되는 광선사이의 간섭으로 발생하는 회절상을 이용하도록 구성된 광학구조이다. 산란구조는 산란현상, 즉 1 방향으로 전진해 온 파(광)가 장애물에 닿았을 때, 광이 그 장애물을 중심으로 여러가지 방향으로 확장되어 가는 현상을 초래하는 광학 구조로서, 막내에 굴절률이 다른 재료의 미립자나 돌기 등을 무행위로 새겨 제작할 수 있다.

그리고, 본 발명의 유기 EL 소자용 기관의 제조방법은 유리 기관 상에 광학요소로서 회절격자를 형성할 때, 유리 기관 상에 형성된 회절격자의 홈내에 졸-겔법에 이용되는 도포액(이하, 졸겔법 도포액이라고 함), 또는 유기 금속 분해법에 이용되는 도포액(이하, 유기 금속 분해법 도포액이라고함)을 충전하여 매립하기 위한 매립공정을 갖고 있다.

도 1에 도시한 바와 같이 이 매립 공정에서는 상기한 도포액을 회절격자(12)의 홈(12a)내에 충전하기 위한 봉지부재(5)가 회절격자(12)의 주면 전역을 덮도록 형성된다. 이 매립공정에서는 유리기관(11)상의 회절격자(12)의 측면 및 대향면에 봉지부재(5)를 형성한 후, 봉지부재(5) 내에 도포액을 주입한다.

또, 매립공정에서는 도 1에 도시한 바와 같이 회절격자(12)의 측면을 따라서 봉지측벽(6)을 형성하고, 또 회절격자(12)의 주면에 대향시켜 봉지상판(7)을 형성한다.

봉지상판(7)은 회절격자(12)의 주면에 대향하는 내면이 평탄면에 형성되어 있고, 봉지측벽(6)상에 고정된다. 봉지부재(5)는 봉지측벽(6)의 일측과, 봉지상판(7)의 일측의 사이에 봉지부재(5) 내에 도포액을 주입하기 위한 주입구(8)를 구비하고 있다. 봉지부재(5)는 예를 들면 금속재료, 금속산화막, 수지재료 등의 어떤 재료에 의해 형성되어도 좋다.

계속해서, 매립공정에서는 회절격자(12)의 측면 및 대향면에 봉지부재(5)를 형성한 후, 도 2에 도시한 바와 같이 주입구(8)를 연직 상방으로 한 상태에서 봉지부재(5)에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 주입하고, 도 3에 도시한 바와 같이 도포액을 소성한다.

즉, 유리기관(11)과의 누설성이 비교적 높은 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액 등의 액체를 봉지부재(5)내에 주입하는 것에 의해 회절격자(12)의 홈(12a)내에 도포액이 양호하게 충전된다. 이 때문에 도포액으로 회절격자(12)의 홈(12a)을 충분히 매립할 수 있을 뿐만 아니라, 회절격자(12)를 덮는 봉지부재(5)의 봉지상판(7)의 내면을 따라서 주입된 도포액에 의해 매립막이 형성되므로 소성 후, 평탄한 매립막이 얻어진다.

마지막으로, 이 유기 EL 소자용 기관의 제조방법에서는 매립막을 성막한 후, 회절격자(12)로부터 봉지부재(5)를 용이하게 제거할 수 있다. 즉, 이 봉지부재(5)는 예를 들면 유기용제 등에 의한 용해작용이나 화학에칭, 기계연마 등을 이용하여 유리기관(11)으로부터 용이하게 제거할 수 있다.

(그외 실시예)

계속해서, 유기EL소자용 기관의 다른 제조방법에 대해 간단히 설명한다.

다른 제조방법에서는 도 4에 도시한 바와 같이 회절격자(12)의 측면을 따라서 봉지측벽(26)만을 형성한다. 봉지측벽(26)은 예를 들면 금속재료, 금속산화막, 수지재료 등의 어떤 재료에 의해 형성되어도 좋다.

이 제조방법에서는 회절격자(12)의 측면에 봉지측벽(26)을 형성한 후, 봉지측벽(26)내의 회절격자(12)상에 졸겔법 도포액 또는 유기금속분해법 도포액을 적하하고, 도 5에 도시한 바와 같이 봉지측벽(26)내에 삽입된 봉지상판(27)에 의해 도포액

을 가압하면서 도포액을 소성하고, 매립막을 성막한다. 봉지상판(27)은 회절격자(12)의 주면에 대향하는 내면이 평탄면에 형성되어 있고, 봉지측벽(26) 내의 공기를 외부로 방출하기 위한 통기구멍(28)이 설치되어 있다. 매립막을 성막한 후, 봉지측벽(26)으로부터 봉지상판(27)을 박리하고, 유리기관(11)으로부터 봉지측벽(26)을 제거하여 평탄한 매립막을 얻을 수 있다.

즉, 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액 등이라는 유리기관(11)과의 누설성이 비교적 높은 액체를 봉지측벽 내에 주입하여 회절격자(12)의 홈(12a)내에 막을 충분히 매립할 수 있다. 또, 소성시에 봉지상판(27)의 평탄면으로 도포액을 가압하면서 소성시키므로 소성 성막시에 분산액이 증발한 후에도 매립막의 평탄성이 유지된다.

졸-겔법 또는 유기 금속 분해법에 이용되는 도포액으로서는, 시판되는 졸-겔법 또는 유기 금속 분해법에 이용되는 도포액을 사용할 수 있지만, 대표적인 재료로서는 스핀·온·그라스(SOG)법으로 사용되는 SOG막 도포액 등을 예로 들 수 있다.

또, 졸-겔법 또는 유기 금속 분해법에 이용되는 도포액으로서는, 예를 들면 산화실리콘(SiO₂)막, 산화티탄(TiO₂)막, 인듐 주석산화물(ITO)막, 산하아연(ZnO₂)막, 산화지르코늄(ZrO₂)막, 5산화2탄탈(Ta₂O₅)막, 알루미늄(Al₂O₃)막을 형성하는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 산화실리콘(SiO₂)막, 산화티탄(TiO₂)막, 인듐주석산화물(ITO)막, 산하아연(ZnO₂)막, 산화지르코늄(ZrO₂)막, 5산화2탄탈(Ta₂O₅)막, 알루미늄(Al₂O₃)막을 형성하는 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 선택하여 광학 요소 상에서의 광을 회절·반사·굴절시키는 효과가 향상될 뿐만 아니라, 광학특성이 안정된 매립막을 용이하게 제작하는 것이 가능해진다.

상기한 실시형태의 제조방법에서는 광학요소로서 회절격자를 유리기관상에 형성된 유기 EL 소자용 기관을 제조하기 위해 적용되었지만, 이와 같은 회절격자가 형성된 유기 EL 소자용 기관을 이용하여 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 제조하는 것이 가능해진다.

또, 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액에 의해 형성되는 매립막은 막두께가 300 μ m이내인 것이 바람직하다. 매립막의 막두께가 300 μ m를 초과할 경우에는 유기 EL 소자의 발광효율이 대폭 열화되어버리는 문제점이 있다.

또, 봉지 부재(5)에 사용하는 재료는 수지재료로서, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 톨루엔, 저급알콜류, 고급알콜류 등에 가용성을 갖는 것이 바람직하다. 봉지측벽이 수지재료에 의해 형성되는 것에 의해 매립막의 형성 후 봉지측벽의 제거공정으로 유기용제에 의한 용해작용을 적용할 수 있으므로, 유리기관으로부터 봉지측벽을 용이하게 제거하는 것이 가능해지고, 제조 용이성이 향상된다.

계속해서, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 유기 EL 소자용 기관이 사용되는 유기 EL 소자의 유기층에 대해 상세히 설명한다. 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에 유기층을 1층, 또는 2층 이상 적층한 구조이고, 그 기본 구조로서, 양극/발광층/음극으로 구성된 구조, 양극/정공수송층/발광층/전자수송층/음극으로 이루어진 구조, 양극/정공수송층/발광층/음극으로 이루어진 구조, 양극/발광층/전자수송층/음극으로 이루어진 구조 등을 예로 들 수 있다.

우선, 유기 EL 소자의 정공 수송재는 통상의 정공 수송재료로서 사용되는 재료이면 좋고, 그 대표예로서, 예를 들면 비스(디(P-트릴)아미노페닐)-1,1'-시클로헥산, N-N'-디페닐-N-N'-비스(3-메틸페닐)-1-1'-비페닐-4-4'-디아민, N-N'디페닐-N-N-비스(1-나프틸-1,1'-비페닐)-4-4'-디아민 등의 트리페닐디아민류나, 스타바스트형 분자 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자의 전자수송재료는 통상 사용되는 전자수송재료이면 좋고, 그 대표예로서, 예를 들면 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 비스{2-84-t-부틸페닐}-1,3,4-옥사디아졸}-m-페닐렌 등의 옥사디아졸 유도체, 트리아졸유도체, 퀴놀리놀 금속착체 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자에 이용되는 유기 EL 발광물질은, 통상 사용되는 발광재료이면 좋고, 그 대표예로서 디스티릴아릴렌유도체, 쿠마린유도체, 디시아노메틸렌피란유도체, 페릴렌유도체 및 일본 특개평8-298186호나 일본 특개평9-268284호에 개시된 방향족계 재료, 일본특개평9-157643호나 일본 특개평9-268283호에 개시된 안트라센계 재료, 일본 특개평5-70773호에 개시된 퀴나크리돈유도체 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자로 사용되는 양극은 정공수송재료 또는 발광재료에 정공을 주입하는 기능을 갖고, 그 일함수가 4.5 eV 이상인 것이 바람직하다. 일함수가 4.5 eV 미만인 양극을 유기 EL 소자로 사용한 경우, 충분한 정공 주입 특성이 얻어지지 않고, 충분한 발광 효율이 얻어지지 않는 문제점이 있다. 또, 대표적인 양극재료로서는 산화인듐주석합금(ITO), 산화인듐아연합금(IZO), 산화물, 금, 은, 백금, 구리 등을 예로 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자로 사용되는 음극은 전자수송체 또는 발광재료에 전자를 주입하는 것을 목적으로 하는 것으로, 일함수가 작은 재료가 바람직하다. 일함수가 큰 재료를 음극으로 사용한 경우, 양호한 발광특성을 재현하는 것이 곤란해진다. 또, 대표적인 음극재료로서는, 예를 들면 인듐, 알루미늄, 마그네슘, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-스칸듐-리튬합금, 마그네슘-은합금 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자의 각 층은 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다. 그 대표적인 수법으로서 진공증착법, 분자선증착법(MBE법)이나, 층을 구성하는 재료를 용제에 녹이고, 그 용액을 이용하여 도포하는 수법인 디핑법이나 스프인코팅법, 캐스팅법, 바코트법, 롤코트법 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

상기한 바와 같이, 유기 EL 소자용 기관의 제조방법에 의하면 유리기관(11)에 회절격자(12)를 형성할 때, 회절격자(12)의 홈(12a)내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정에서, 유리기관(11)에 도포액을 홈내에 충전하기 위한 봉지부재(5)를 장착하고, 봉지부재(5)와 회절격자(12)의 틈에 도포액을 주입함으로써 유리기관(11)상에 양호한 회절격자(12)를 안정적이고 용이하게 형성할 수 있다.

또, 유기 EL 소자용 기관의 다른 제조방법에 의하면 회절격자(12)를 구성하는 홈(12a)내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정에서, 유리기관(11)상에 도포한 도포액을 가압하고, 또 도포액을 소성 성막시킴으로써 회절격자(12)의 홈(12a)내에 도포액이 양호하게 충전되어 확실히 매립되고, 또 유리기관(11)상에 평탄한 막을 형성할 수 있다.

따라서, 본 발명에 의하면 유리기관(11)상에 회절격자(12)가 고정밀도로 형성되므로, 유리기관(11)상의 위치에 따른 발광특성의 편차를 저감하고, 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

또, 상기한 본 실시형태의 유기 EL 소자용 기관의 제조방법에서는 광학요소로서 회절격자(12)가 적용되었지만, 산란부 등의 다른 광학작용을 초래하는 광학요소가 형성되어도 좋은 것은 물론이다.

또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 EL 소자용 기관의 제조방법은 유리 기관의 주면상에 미립자의 분산액을 도포함으로써, 유리 기관 상에 광학요소를 형성하는 공정을 갖는다. 미립자의 분산액을 도포하는 도포공정을 이용하여 회절격자를 형성할 경우에는, 예를 들면 회절격자를 구성하는 홈을 매립하기 위한 홈 매립 공정에 적용할 수 있다.

종래, 유리 기관 상에 형성된 회절격자의 홈 매립 공정에서는 스퍼터링법에 의해 금속산화막을 성막하는 수법이 이용되었다. 그러나, 이 수법에서는 회절격자의 홈의 매립 상대가 불충분할 뿐만 아니라 유리기관의 표면 형상을 따라서 매립막이 성막되므로, 매립막을 평탄하게 형성하는 것이 곤란했다. 또, 매립막을 평탄화하는 수법으로서, 예를 들면 기계연마공정 등을 병용하는 것을 생각할 수 있지만, 이와 같은 연마공정을 이용한 경우에도 표면 거칠기의 Ra값을 수 nm 정도로 평탄화할 수 없고, 실제, 유기 EL 소자용 기관으로서 충분한 평탄성이 확보된 매립막이 아직 얻어지지 않고 있다.

따라서, 본 발명의 유기 EL 소자용 기관의 제조 방법에 있어서 미립자의 분산액을 도포하는 도포공정은 액체재료를 유리 기관 상에 도포함으로써, 광학요소를 구성하는 홈내에 액체재료가 양호하게 흘러들어가기 때문에, 홈내로의 매립 특성이 우수하고, 스프인코팅법을 이용하여 평탄한 매립막을 안정적으로 형성할 수 있다.

또, 유리 기관 상에 미립자의 분산액을 도포하는 도포공정은, 다른 응용예로서 미립자의 분산액을 라인형상으로 도포하고, 고화시켜 회절격자를 구성하는 볼록부를 용이하게 형성할 수 있다. 또, 한편 미립자의 분산액의 도포공정은 유리 기관 상에 미립자의 분산액을 무행위로 도포하고, 고화시켜 유리 기관 상에 미립자에 의한 돌기가 형성되고, 산란부를 용이하게 형성할 수도 있다.

또, 본 발명의 다른 유기 EL 소자용 기관의 제조방법은 광학요소를 갖는 유리기관과, 유리 기관 상에 설치되는 양극과 음극사이에 발광층을 갖는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 이용되는 유기 EL 용 기관의 제조방법에 있어서, 유리 기관 상

에 에칭액을 도포함으로써 광학요소를 형성하는 공정을 갖는다. 이 제조방법에 의하면 유리 기판 상에 광학요소를 안정적으로, 또 용이하게 제조하는 것이 가능해진다. 따라서, 이 제조방법에 의하면 제조된 유기 EL 소자용 기판을 이용함으로써, 발광효율이 비교적 높은 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

광학요소를 갖는 유기 EL 소자용 기판은 유리 기판 상에 에칭액을 도포하는 공정을 이용함으로써, 안정적으로 제조할 수 있다. 광학요소로서는, 예를 들면 회절격자나 산란부를 들 수 있다. 유리 기판 상에 에칭액을 라인형상으로 도포함으로써, 유리 기판 상에 회절격자를 구성하는 홈을 용이하게 형성할 수 있다.

종래, 회절격자를 구성하는 홈을 형성할 때에는 유리 기판 상에 레지스트를 도포한 후, 포토마스크를 이용하여 노광, 현상하고, 에칭처리에 의해 홈을 형성하는 공정이 채택되었다. 그러나, 이 공정은 복수의 공정을 수반할 뿐만 아니라 레지스트의 세정 공정 등을 포함하고 있으므로 제조 용이성을 고려한 경우, 그다지 바람직하지 않았다. 한편, 본 발명의 유리 기판 상에 에칭액을 라인형상으로 도포하는 공정은 유리 기판 상에 회절격자의 홈을 용이하게 형성할 수 있고, 공정수를 종래의 방법에 비해 삭감하는 것이 가능해진다.

또, 에칭액을 도포하는 공정에서는 회절격자를 형성하는 용도 이외에 유리 기판 상에 에칭액을 무행위로 도포하여 유리기판의 표면을 거칠게 할 수 있으므로, 유리 기판 상에 산란부를 용이하게 형성하는 것이 가능해진다.

또, 미립자의 분산액 또는 에칭액을 도포하는 공정에서는 도포방법으로서 스프레이법 또는 잉크젯법을 이용하는 것이 바람직하다. 스프레이법을 이용하여 미립자의 분산액 또는 에칭액을 도포함으로써 정밀한 산란면을 형성하는 것이 가능해진다. 이에 의해 제작된 유기 EL 소자용 기판을 이용하여 발광효율이 향상된 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다. 한편, 미립자의 분산액 또는 에칭액을 도포하기 위해 잉크젯법을 이용함으로써 소정 패턴으로 액체를 도포하는 것이 가능해지므로, 정밀한 회절격자나 산란부를 용이하게 형성할 수 있다. 또, 잉크젯법을 이용한 잉크젯프린터로서는 피에조타입, 서멀타입 등의 시판되는 프린터 등을 사용할 수 있다.

또, 본 발명의 유기 EL 소자용 기판의 제조방법은 미립자의 분산액으로서, 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 사용하는 것이 바람직하다. 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액은 유리기판에 대해 누설성이 양호하고, 또 가열하여 균일한 단일막을 성막하는 것이 가능해진다. 이 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액으로서, 도포액에 따라서 형성되는 막이, 예를 들면 산화실리콘(SiO_2)막, 산화티탄(TiO_2)막, 인듐주석산화물(ITO)막, 산하아연(ZnO_2)막, 산화지르코늄(ZrO_2)막, 5산화2탄탈(Ta_2O_5)막, 알루미늄(Al_2O_3)막인 것이 바람직하고, 상기 재료를 사용하여 안정적으로 막으로 형성하는 것이 가능해진다.

또, 본 발명의 유기 EL 소자용 기판의 제조방법에서 이용되는 미립자의 분산액은 25℃에서의 표면장력이 20~50dyne/cm인 것이 바람직하다. 본 발명의 표면장력이라는 것은 표면이 정지(靜止)하고 있을 때의 정적 표면장력을 가리키며, 이는 월헬미식의 판 매달기법 등에 의해 측정된다. 정적 표면장력이 50dyne/cm을 초과하거나 또는 20dyne/cm미만의 분산액을 이용한 경우에는 잉크젯법에 의해 소정 패턴을 형성할 때, 액적(液滴)의 착탄 탄성이 열화하고, 특히 블리드가 발생하여 양호한 패턴이 얻어지지 않을 우려가 있다.

또, 본 발명에 따른 유기 EL 소자용 기판의 제조방법은 분산액의 점도가 250℃에서 1~10cps의 범위 내로 조정되어 있는 것이 바람직하다. 점도가 10cps를 초과하거나 또는 1cps미만의 분산액을 이용하여, 예를 들면 잉크젯법으로 도포한 경우에는 액체 토출 헤드에 의한 분산액의 토출 안정성이 저하하여, 양호한 패턴이 얻어지지 않을 우려가 있다.

또, 본 발명에 따른 유기 EL 소자용 기판의 제조방법은 분산액의 미립자의 배합 농도가 분산액 총량에 대해, 10중량% 미만인 것이 바람직하다. 미립자의 배합 농도가 10중량% 이상인 경우에는 분산액의 분산 안정성이 열화되고, 잉크젯법으로 토출할 때 액체 토출 헤드에 막힘이 발생할 우려가 있다.

본 발명에 따른 유기 EL 소자용 기판의 제조방법에서는 에칭액으로서, 불산을 주성분으로 한 에칭액을 사용하는 것이 바람직하다. 불산을 주성분으로 한 에칭액을 이용하는 것에 의해 정밀한 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.

계속해서, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 유기 EL 소자용 기판이 이용된 유기 EL 소자의 유기층에 대해 상세히 설명한다.

유기 EL 소자는 유리 기판 상에 설치되는 양극과 음극사이에 유기층이 1층 또는 2층 이상 적층된 구조이다. 그 기본 구조로서는, 예를 들면 양극/발광층/음극으로 구성된 구조, 양극/정공수송층/발광층/전자수송층/음극으로 이루어진 구조, 양극/정공수송층/발광층/음극으로 이루어진 구조, 양극/발광층/전자수송층/음극으로 이루어진 구조 등을 들 수 있다.

유기 EL 소자의 정공 수송재는 통상의 정공 수송재료로서 사용되는 재료이면 좋고, 그 대표예로서, 예를 들면 비스(디(P-트릴)아미노페닐)-1,1-시클로헥산, N-N'-디페닐-N-N'-비스(3-디메틸메틸)-1-1'-비페닐-4-4'-디아민, N-N'디페닐-N-N'-비스(1-나프틸-1,1'-비페닐)-4-4'-디아민 등의 트리페닐디아민류나, 스타바스트형 분자 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자의 전자수송재료는 통상 사용되는 전자수송재료이면 좋고, 그 대표예로서, 예를 들면 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 비스{2-84-t-부틸페닐}-1,3,4-옥사디아졸}-m-페닐린 등의 옥사디아졸 유도체, 트리아졸유도체, 퀴놀리놀 금속착체 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자에 이용되는 유기 EL 발광물질은 일반적으로 사용되는 발광재료이면 좋고, 그 대표예로서 디스티릴아릴렌유도체, 쿠마린유도체, 디시아노메틸렌피란유도체, 페린렌유도체 및 일본 특개소8-298186호나 일본 특개평9-268284호에 개시된 방향족계 재료, 일본특개평9-157643호나 일본 특개평9-268283호에 개시된 안트라센계 재료, 일본 특개평5-70773호에 개시된 퀴나크리돈유도체 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자로 사용되는 양극은 정공수송재료 또는 발광재료에 정공을 주입하는 기능을 갖고, 그 일함수가 4.5eV이상인 것이 바람직하다. 일함수가 4.5eV미만인 양극을 유기 EL 소자로 사용한 경우, 충분한 정공 주입 특성이 얻어지지 않고, 충분한 발광 효율이 얻어지지 않는 문제점이 있다. 또, 대표적인 양극재료로서는 예를 들면 산화인듐주석합금(ITO), 산화인듐아연합금(IZO), 산화주석, 금, 은, 백금, 구리 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자로 사용되는 음극은 전자수송체 또는 발광재료에 전자를 주입하는 것을 목적으로 하는 것으로, 일함수가 작은 재료가 바람직하다. 일함수가 큰 재료를 음극에 사용한 경우에는 양호한 발광특성을 재현하는 것이 곤란해진다. 또, 대표적인 음극재료로서는, 예를 들면 인듐, 알루미늄, 마그네슘, 마그네슘-인듐합금, 마그네슘-알루미늄합금, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-스칸듐-리튬합금, 마그네슘-은합금 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

유기 EL 소자의 각 층은 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다. 그 대표적인 방법으로서 진공증착법, 분자선증착법(MBE법)이나, 층을 구성하는 재료를 용제에 녹이고, 그 용액을 이용하여 도포하는 수법인 디핑법이나 스펀코팅법, 캐스팅법, 바코팅법, 롤코팅법 등을 들 수 있지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

상기한 바와 같이 유기 EL 소자용 기판의 제조방법에 의하면 유리 기판 상에 미립자의 분산액을 도포함으로써, 광학요소를 형성하는 공정을 갖는 것에 의해 유리 기판 상에 양호한 광학요소를 안정적으로, 또 용이하게 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면 유리 기판 상에 광학요소가 고정밀도로 형성되므로, 유리기판상의 위치에 따른 편차를 저감하고, 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

(실시예)

이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 이탈하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되지 않는다.

(실시예 1)

실시예 1에서는 도 6에 도시한 바와 같이, 50mm×50mm의 유리기판(11)(HOYA사제: NA(개구수)45, 두께 1.1mm)상에 회절격자(12)를 형성했다. 우선 유리기판(11)상에 폭 0.1 μ m, 간격 0.1 μ m의 패턴을 포토리소그래피 공정에 의해 형성했다. 그리고, 유리기판(11)상에 i선 레지스트(東京應化社製: THMR-iP1700)를 스펀코팅법에 의해 두께 2 μ m로 형성하고, i선 스테퍼를 이용하여 패턴을 형성했다. 그 후, 유리기판(11)을 불화수소산 용액에 침지시키고, 깊이 100nm의 홈을 형성한 후, 잔존 레지스트를 전용 박리액으로 제거함으로써 회절격자(12)를 얻었다.

계속해서, 유리기판(11)에 형성된 회절격자(12)를 덮도록 봉지부재(5)를 형성했다. 봉지부재(5)는 회절격자(12)의 측면에 형성되는 봉지측벽(6)과, 회절격자(12)의 주면에 대향하는 봉지상판(7)을 구비하고, 재료로서 에폭시수지 재료를 사용하여 금속제의 금형에 경화전의 에폭시수지 재료를 주입함으로써 형성했다.

또, 봉지부재(5)는 회절격자(12)의 주면과 봉지상판(7)의 내면과의 사이의 거리를 10 μ m로 했다. 또, 봉지부재(5)는 봉지측벽(6)의 일측과 봉지상판(7)의 일측과의 사이에 봉지부재(5)내에 도포액을 주입하기 위한 주입구(8)를 갖고 있다.

유리기판(11)상의 회절격자(12)에 봉지부재(5)를 형성한 후, 유리기판(11)의 주면을 수직으로 하고, 봉지측벽(6)과 봉지상판(7) 사이에 설치된 주입구(8)로부터 TiO₂막 성막용 유기 금속 분해법에 이용되는 도포액(高純度化學研究所製:Ti-05)를 주입하여, 150 °C에서 30분간 가열하고, 테트라하이드로퓨란 중에 유리기판(11)을 침지시켜 봉지부재(5)를 제거했다. 그리고, 유리기판(11)을 순수로 세정한 후, 400 °C에서 3시간 소성시켜 매립막으로서의 TiO₂막을 얻었다. 또, TiO₂막은 막두께가 1 μ m이고, 굴절률이 2.1이었다. 계속해서, TiO₂막상에 도 7에 도시한 바와 같이 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성하여 유기 EL 소자를 제작했다.

양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)으로 이루어진 유기층의 형성공정에 대해 이하 상세히 설명한다.

유리기판(11)상에 산화인듐주석 합금(ITO)을 스퍼터링처리함으로써 유리기판(11)상에 ITO막을 시트저항이 20 Ω /□이 되도록 두께 100nm으로 성막하여 양극(13)을 형성했다. 그리고, 유리기판(11)상에 형성된 양극(13)을 2mm×50mm의 띠형상이 되도록 메탈마스크를 이용하여 패터닝처리하여, 도 8에 도시한 바와 같이 유리기판(11)상에 2mm×50mm의 띠를 5개 형성했다.

계속해서, 유리기판(11)의 양극(13)상에 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16) 순으로 각 층을 저항가열식 진공증착법에 의해 각각 성막했다. 사용한 진공증착장치에서는 진공조 상부에 설치한 유리기판(11)에 대해, 하방 250mm의 위치에 증발시키는 재료를 충전한 몰리브덴계 보트를 설치하고, 유리기판(11)의 주면에 대한 입사각이 38도가 되도록 배치했다. 유리기판(11)의 회전수는 30rpm으로 했다. 또, 본 실시예의 성막(증착)조건은 압력이 5×10⁻⁷Torr에 도달한 시점에서 증착을 개시하고, 유리기판(11)의 측면에 장착한 수정진동자식 막두께 제어장치에 의해 증착 속도를 제어했다.

또, 증착속도를 0.15nm/s로 하고, 정공주입으로서, N,N'-디페닐-N-N-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(이하, α -NMP라고 함)을 50nm, 발광재료로서 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(이하, ALQ라고 함)을 70nm, 그리고, 음극(16)으로서 마그네슘 은 합금을 증착속도비 10:1로 공증착에 의해 150nm으로 순차 형성하여, 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 음극(16)은 메탈마스크를 이용하여 도 9에 도시한 패턴으로 형성했다. 따라서, 음극(16)과 양극(13)의 각 패턴의 형상으로 본 실시예의 유기 EL 소자에서는, 도 10에 도시한 바와 같이 유리기판(11)의 주면상에 2mm×2mm사이의 5개의 발광부(18a~18e)가 각각 형성된다.

(실시예 2)

실시예 2는 실시예 1의 구조, 제조공정 중에서 회절격자(12)의 피치만을 변경한 것으로, 피치를 폭 0.05 μ m, 간격 0.05 μ m, 깊이 100nm으로 했다. 또, 회절격자(12)의 형성 공정, 회절격자(12)의 홈 매립공정 및 유기층의 형성공정은 실시예 1과 동일방법으로 실시했다.

(실시예 3)

실시예 3에서는 50mm×50mm의 유리기판(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)의 표면을 사포(#300)로 연마함으로써 산란부를 형성했다. 계속해서 산란부의 매립공정, 유기층의 형성공정을 실시예 1과 동일방법으로 실시하여, 유기 EL 소자를 제작했다.

(실시예 4)

실시예 4는 실시예 1의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 인듐주석산화물(ITO) 성막용 유기금속분해법에 이용되는 도포액(高純度化學研究所製:ITO-05C)을 사용했다. 또, 성막된 ITO막은 막두께가 1 μ m, 굴절률이 1.86이었다.

(실시예 5)

실시에 5는 실시예 1의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 산화아연(ZnO)막 성막용 재료(高純度化學研究所製:ITO-05C)를 사용했다. 또, 성막된 ZnO막은 막두께가 1 μ m, 굴절률이 1.92이었다.

(실시예 6)

실시예 6은 실시예 1의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 산화아연(ZrO₂)막 성막용 재료(高純度化學研究所製:Zr-05P)를 사용했다. 또, 성막된 ZrO₂막은 막두께가 1 μ m, 굴절률이 2.03이었다.

(실시예 7)

실시예 7은 50mm×50mm의 유리기판(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 폭 0.1 μ m, 깊이 100nm의 회절격자를 실시예 1과 동일한 방법으로 형성했다.

계속해서, 유리기판(11)상의 회절격자(12)의 측면에는 회절격자(12)의 주면과 봉지상판(27)의 내면 사이의 거리가 10 μ m가 되도록 봉지측벽(5)을 형성했다. 또, 봉지측벽(26)은 에폭시수지를 이용하여 금속제의 금형내에 경화전의 에폭시수지 모노머를 주입하여 형성했다. 봉지상판(27)은 봉지측벽과 마찬가지로 에폭시수지에 의해 외형 치수가 봉지측벽(26)의 내부둘레 치수일측도 약간 작아 봉지측벽내에 삽입 가능하게 형성했다. 또, 봉지상판(27)은 회절격자(12)의 주면에 대항하는 내면이 평탄면에 형성되고, 봉지부재내의 공기를 외부로 방출하기 위한 통기구멍(28)이 설치되어 있다.

계속해서, 유리기판(11)에 형성한 봉지측벽(26)내의 회절격자(12)상에 TiO₂막 성막용 유기금속분해법에 이용되는 도포액(高純度化學研究所製: Ti-05)을 도포한후, 이 도포액의 표면에 봉지상판(27)을 얹어 설치하고, 이 봉지상판(27)상에 200g의 무게로 얹어 놓는 것에 의해 가압하고, 또 소성을 실시했다. 소성 조건은 150℃에서 30분으로 했다.

계속해서, 봉지부재를 테트라하이드로푸란에 침지시켜 제거하고, 유리기판(11)의 세정 후, 400℃에서 3시간 소성시키고, 매립막으로서의 TiO₂막을 얻었다. 또, TiO₂막은 막두께가 약 0.8 μ m, 굴절률이 2.1이었다. 그리고, 유리기판(11)에 설치된 TiO₂막의 표면상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성하고, 유기 EL 소자의 제작을 실시했다. 또, 양극(13)으로부터 음극(16)까지의 형성공정, 성막조건은 실시예와 동일하게 실시했다.

(실시예 8)

실시예 8은 실시예 7의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 인듐주석산화물(ITO) 성막용 유기 금속 분해법에 이용되는 도포액(高純度化學研究所製:ITO-05C)를 사용했다. 또, 성막된 ITO막은 막두께가 1 μ m, 굴절률이 1.86이었다.

(실시예 9)

실시예 9는 실시예 7의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 산화아연(ZnO) 성막용 재료(高純度化學研究所製:Zn-05)를 사용했다. 또, 성막된 ZnO막은 막두께가 1 μ m, 굴절률이 1.92이었다.

(실시예 10)

실시예 10는 실시예 7의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 산화아연(ZrO₂)막 성막용 재료(高純度化學研究所製:Zr-05P)를 사용했다. 또, 성막된 ZrO₂막은 막두께가 1 μ m, 굴절률이 2.03이었다.

(비교예 1)

비교예 1의 유기 EL 소자의 제작 순서를 나타낸다. 이 유기 EL 소자는 유리기판(11)상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)이 순차 적층되어 있다.

비교예 1은 50mm×25mm의 유리기판(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 산화인듐주석 합금(ITO)을 스퍼터링처리에 의해 성막하고, ITO막을 양극으로 했다. ITO막은 막두께가 100nm, 시트저항이 20Ω/□이었다. 그리고, 성막된 ITO막을 2mm×50mm의 띠형상이 되도록 메탈마스크를 이용하여 패터닝했다.

계속해서, 이 ITO막상에 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16) 순으로 각 층을 적층했다. 또, 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)은 저항가열식 진공증착법을 이용하여 성막했다. 이하, 진공증착법에 의한 성막공정에 대해 자세히 설명한다. 사용한 진공증착장치는 진공조 상부에 설치한 유리기판(11)에 대해 아래쪽 250nm의 위치에 증착시킬 재료를 충전한 물리브텐제의 보트를 설치하고, 유리기판(11)에 대한 입사각이 38도가 되도록 배치했다. 유리기판(11)의 회전수는 30rpm으로 했다. 비교예 1의 성막(증착)에서는 압력이 5×10^{-7} Torr에 도달한 시점에서 증착을 개시하고, 유리기판(11)의 측면에 증착한 수정 진동자식 막두께 제어장치에 의해 증착 속도를 제어했다. 또, 증착속도를 0.15nm/s로 하고, 정공주입층(14)으로서, N,N'-디페닐-N-N-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(이하, α-NMP라고 함)을 50nm, 발광재료로서 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(이하, ALQ라고 함)을 70nm, 그리고, 음극(16)으로서 마그네슘 은 합금을 증착속도비 10:1로 공증착에 의해 150nm으로 순차 형성하고, 유기 EL 소자를 제작했다.

(비교예 2)

비교예 2는 실시예 1의 구조, 제조공정 중에서 회절격자(12)의 홈 매립 공정만이 다르다. 회절격자(12)의 홈 매립공정에서는 스퍼터링법으로 TiO₂막을 두께 1μm로 성막했다. 또, 성막된 TiO₂막은 굴절률이 2.13이었다.

(비교예 3)

비교예 3은 실시예 1의 구조, 제조공정 중에서 회절격자의 홈 매립공정만이 다르다. 회절격자(12)의 홈 매립공정에서는 TiO₂막을 TiO₂막 성막용 유기 금속 분해법에 의해 성막했다. 또, 도포액은 스핀코팅법에 의해 유리기판(11)을 회전수 2000~5000rpm으로 회전시켜 도포했다. 그리고, 도포액의 소성 온도는 400℃로 하고, TiO₂막이 막두께 1μm가 되기까지 도포 및 소성을 수회 반복했다. 또, 성막된 TiO₂막은 굴절률이 2.06이었다.

(비교예 4)

비교예 4는 비교예 3의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 인듐주석산화물(ITO) 성막용 유기 금속 분해법에 이용되는 도포액(高純度化學研究所製:ITO-05C)를 사용했다. 또, 성막된 ITO막은 막두께가 1μm, 굴절률이 1.86이었다.

(비교예 5)

비교예 5는 비교예 3의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 산화아연(ZnO)막 성막용 재료(高純度化學研究所製:Zn-05)를 사용했다. 또, 성막된 ZnO막은 막두께가 1μm, 굴절률이 1.92이었다.

(비교예 6)

비교예 6은 실시예 3의 구조, 제조공정 중에서 매립용 재료만을 변경하고, 산화아연(ZrO₂)막 성막용 재료(高純度化學研究所製:Zr-05P)를 사용했다. 또, 성막된 ZrO₂막은 막두께가 1μm, 굴절률이 2.03이었다.

(평가)

상기한 각 실시예, 각 비교예의 유기 EL 소자에 대해, 특성평가로서 제 1 평가~제 4 평가를 각각 실시했다. 또, 실시예, 비교예의 각 유리기판은 도 10에 도시한 바와 같이 표면에 2mm×2mm사이의 5개의 발광부(18a~18d)을 갖고 있다.

(제 1 평가) 발광효율

유기EL소자에 10V의 전압을 인가하고, 전류밀도(mA/cm²)와 휘도(cd)를 측정하여, 휘도/전류밀도로 발광효율(cd/m²)을 산출했다. 또, 휘도계를 이용하여 측정하여 유리기관(11)의 중심부를 측정위치로 했다. 그리고, 이 발광효율은 각 유리기관(11)의 4개의 발광부(18a~18d)에 대해 각각 평가했다. 평가결과를 하기 표 1에 나타낸다.

(제 2 평가) 발광특성

유기 EL 소자에 10V의 전압을 인가하고, 발광부의 발광상태를 관찰했다. 이 관찰은 눈으로 실시하고, 하기 기준으로 발광특성을 평가했다. 그리고, 이 발광특성은 각 유리기관(11)의 4개의 발광부(18a~18d)에 대해 각각 평가했다. 평가결과를 하기 표 2에 도시한다.

○: 모든 발광부의 전면에서 양호한 발광을 나타낸다.

△: 국부적인 비발광이 관찰된다.

×: 발광하지 않는 발광부가 비교적 큰 영역으로서 관찰된다.

(제 3 평가) 수명평가

유기 EL 소자에 5mA/cm²의 직류 전류를 100시간 인가하여 수명측정을 실시했다. 이 평가는 인가 후 100시간 경과시의 발광효율(La)과, 전류 인가 후 2분 이내의 발광효율(Lb)과의 사이의 변화율(La/Lb)을 산출하고, 하기 기준으로 수명성능을 평가했다. 또, 이 수명 측정은 발광부(18e)를 측정했다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

○: La/Lb가 0.90이상이다.

△: La/Lb가 0.80이상 0.90미만이다.

×: La/Lb가 0.80미만이다.

(제 4 평가) 유리기관(11)의 주면상에서의 발광특성의 편차의 평가

각 실시예, 각 비교예의 유리기관(11)의 주면내에서의 발광특성의 편차를 평가했다. 이 평가는 각 유리기관에서의 4개의 발광부(18a~18d)의 발광 효율을 각각 측정하고, 4개의 발광부(18a~18d)중에서 최대값을 나타내는 것을 “E_{max}”, 최소값을 나타내는 것을 “E_{min}”으로 하고, 하기에 나타내는 기준으로 발광특성을 평가했다. 또, 발광효율의 평가는 제 1 평가와 마찬가지로 10V전압의 인가시의 발광효율을 측정했다. 평가결과를 표 3에 나타낸다.

○: E_{min}/E_{max}가 0.90이상이다.

△: E_{min}/E_{max}가 0.80이상, 0.90미만이다.

×: E_{min}/E_{max}가 0.80미만이다.

[표 1]

(제 1 평가)

	발광부(18a)	발광부(18b)	발광부(18c)	발광부(18d)
실시예 1	5.12	5.37	5.16	5.20
실시예 2	5.36	5.28	5.45	5.17
실시예 3	4.70	5.18	4.89	5.00
실시예 4	4.33	4.52	4.49	4.89
실시예 5	5.29	5.36	5.32	5.13
실시예 6	5.15	5.20	5.37	5.17
실시예 7	5.29	5.28	5.25	5.20
실시예 8	5.18	5.16	5.17	5.13
실시예 9	5.30	5.33	5.31	5.34
실시예 10	5.14	5.12	5.13	5.10
비교예 1	3.92	3.87	4.03	3.81
비교예 2	5.12	5.40	-	-
비교예 3	5.18	4.46	5.10	5.21
비교예 4	5.12	6.06	4.83	-
비교예 5	-	5.21	-	5.39
비교예 6	-	5.06	5.18	5.36

[표 2]

(제 2 평가)

	발광부(18a)	발광부(18b)	발광부(18c)	발광부(18d)
실시예 1	○	○	○	○
실시예 2	○	○	○	○
실시예 3	○	○	○	○
실시예 4	○	○	○	○
실시예 5	○	○	○	○
실시예 6	○	○	○	○
실시예 7	○	○	○	○
실시예 8	○	○	○	○
실시예 9	○	○	○	○
실시예 10	○	○	○	○
비교예 1	○	○	○	○
비교예 2	○	○	×	×
비교예 3	○	△	○	○
비교예 4	○	○	○	×
비교예 5	×	△	×	○
비교예 6	×	○	○	△

[표 3]

(제 3 평가 및 제 4 평가)

	제 3 평가 (La/Lb)	제 4 평가 (Emin/Emax)
실시예 1	○(0.974)	○(0.953)
실시예 2	○(0.952)	○(0.949)
실시예 3	○(0.931)	○(0.907)
실시예 4	○(0.940)	○(0.923)
실시예 5	○(0.961)	○(0.957)
실시예 6	○(0.913)	○(0.959)
실시예 7	○(0.970)	○(0.983)
실시예 8	○(0.981)	○(0.990)
실시예 9	○(0.978)	○(0.983)
실시예 10	○(0.989)	○(0.992)
비교예 1	○(0.906)	○(0.945)
비교예 2	×(0.763)	×
비교예 3	×(0.651)	△(0.867)
비교예 4	×(0.692)	×
비교예 5	×(0.732)	×
비교예 6	×(0.671)	×

상기 표 1, 2, 3에 나타난 바와 같이, 상기 각 실시예 및 각 비교예의 평가결과로부터, 본 발명의 유기 EL 소자용 기관의 제조방법에 의해 제조된 유기 EL 소자용 기관을 유기 EL 소자에 이용함으로써, 유리기관(11)상의 위치에 따른 발광 특성의 편차가 저감되어 발광상태가 양호하고, 또 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조할 수 있었다.

(실시예 11)

실시예 11에서는 도 6에 도시한 바와 같이, 50mm×50mm의 유리기관(11)(HOYA사제:NA(개구수)45, 두께1.1mm)상에 회절격자(12)를 형성했다. 우선 유리기관(11)상에 포토리소그래피 공정에 의해 폭 0.1 μ m, 간격 0.1 μ m를 이루는 패턴을 형성했다. 그리고, 유리기관(11)상에 i선 레지스트(東京應化社製: THMR-iP1700)를 스핀코팅법에 의해 두께 2 μ m로 형성하고, i선 스테퍼를 이용하여 패턴을 형성했다. 그 후, 격자형상의 패턴이 형성되는 유리기관(11)을 불화수소산 용액에 침지시키고, 깊이 100nm의 홈을 형성한 후, 잔존 레지스트를 전용 박리액으로 제거함으로써 회절격자(12)를 얻었다.

계속해서, 회절격자(12)의 홈을 산화티탄(TiO₂)막 성막용 유기금속분해법에 이용되는 도포액(高純度化學研究所製:Ti-05)를 이용하여 매립하기 위한 홈 매립 공정을 실시했다. 도포액은 스핀코팅법에 의해 회전수를 2000~5000rpm으로 유리기관(11)을 회전시켜 도포했다. 또, 소성조건은 400 $^{\circ}$ C, 3시간으로 하여, 스핀코팅처리를 2회 실시했다. 또, 성막된 TiO₂막은 막두께가 200nm이었다. 계속해서, 유리기관(11)의 TiO₂막상에 도 7에 도시한 바와 같이 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성하여 유기 EL 소자를 제작했다.

양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)으로 이루어진 유기층의 형성공정에 대해, 이하 상세히 설명한다.

산화인듐주석 합금(ITO)을 스퍼터링 처리함으로써 유리기관(11)상에 ITO막을 성막하여 양극(13)을 형성했다. 그리고, 유리기관(11)상에 형성된 양극(13)을 2mm×50mm의 띠형상이 되도록 패터닝처리하고, 도 8에 도시한 바와 같이 유리기관(11)상에 2mm×50mm의 띠를 5개 형성했다. 이 때의 양극(13)을 이루는 ITO막은 막두께가 10nm, 시트저항이 2 Ω /□이었다.

계속해서, 유리기관(11)의 양극(13)상에 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16) 순으로 각 층을 저항가열식 진공증착법에 의해 각각 성막했다. 사용한 진공증착장치에서는 진공조 상부에 설치한 유리기관(11)에 대해, 하방 250mm의 위치에 증발시키는 재료를 충전한 폴리브텐제 보트를 설치하고, 유리기관(11)의 주면에 대한 입사각이 38도가 되도록 배치했다. 유리기관(11)의 회전수는 30rpm으로 했다. 또, 본 실시예의 성막(증착)조건은 압력이 5×10⁻⁷Torr에 도달한 시점에서 증착을 개시하고, 유리기관(11)의 측면에 장착한 수정진동자식 막두께 제어 장치에 의해 증착 속도를 제어했다.

또, 증착속도를 0.15nm/s로 하고, 정공주입층(14)으로서, N,N'-디페닐-N-N-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(이하, α -NMP라고 함)을 50nm로 형성하고, 계속해서 발광층(15)으로서, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(이하, ALQ라고

합)을 70nm, 그리고, 음극(16)으로서 마그네슘 은합금을 증착속도비 10:1로 공증착에 의해 150nm으로 형성하여 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 음극(16)은 메탈마스크를 이용하여 도 9에 도시한 바와 같이 양극(13)의 패턴을 넘는 패턴을 형성했다. 따라서, 음극(16)과 양극(13)의 패턴 형상으로 본 실시예의 유기 EL 소자에서는 도 10에 도시한 바와 같이 유리기관(11)의 주변에 2mm×2mm사이즈의 5개의 발광부(18a~18e)가 각각 형성된다.

(실시예 12)

실시예 12는 실시예 11의 구조 중에서 회절격자(12)의 홈의 피치만을 변경한 것으로, 피치를 폭 0.05 μ m, 간격 0.05 μ m으로 했다. 또, 회절격자(12)의 홈 형성공정, 회절격자(12)의 홈 매립공정 및 유기층의 형성공정에 대해서는 실시예 11과 동일하다.

(실시예 13)

실시예 13에서는 50mm×50mm의 유리기관(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 불화수소산 표준액을 도포하여 산란부를 형성했다. 이것은 유리기관(11)상에 스프레이를 이용하여 불화수소 표준액을 분무상태로 비산시켜 유리기관(11)의 표면을 적절하게 거칠하게 하고, 요철로 이루어진 산란부를 형성했다. 또, 산란부의 요철을 매립하기 위한 매립공정에서는 실시예 1과 마찬가지로 산화티탄(TiO₂)막 성막용 유기금속분해법 도포액을 이용하여 막두께 300nm의 TiO₂막을 성막하고, 성막한 TiO₂막상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성하고, 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 양극(13)으로부터 음극(16)까지의 유기층의 형성공정은 실시예 11과 동일 조건으로 실시했다.

(실시예 14)

실시예 14는 50mm×50mm의 유리기관(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 산화티탄(TiO₂)막 성막용 유기금속분해법 도포액(高純度化學研究所製:Ti-05)을 50 μ m간격으로 50 μ m×50 μ m의 라인형상으로 잉크젯프린터를 이용하여 인쇄하고, 도포액을 소성시킴으로써 TiO₂막을 성막했다. 이 결과, 유리기관(11)상에 90 μ m간격으로 10 μ m×50mm사이즈, 높이 200nm의 주기적인 라인형상의 TiO₂막이 형성되어, 회절격자를 얻을 수 있었다.

또, 도포액을 라인형상으로 인쇄할 때에는 잉크젯 프린터로서 피에조타입의 해상도가 1200dpi 상당의 시판기를 사용했다. 계속해서, TiO₂막의 인쇄성막에 의해 얻어진 회절격자(12)의 매립공정으로서, SiO₂타겟을 이용하는 스퍼터링법에 의해 SiO₂막을 두께 300nm으로 성막시킨 후, SiO₂막상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성시켜 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 양극(13)으로부터 음극(16)까지의 유기층의 형성공정은 실시예 11과 동일조건으로 실시했다.

(실시예 15)

실시예 15는 50mm×50mm의 유리기관(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 산화티탄(TiO₂)막 성막용 유기금속분해법 도포액(高純度化學研究所製:Ti-05)을 스프레이로 분사하여, 소성 성막을 실시했다. 이 결과, 유리 기관 상에는 200~500nm정도, 높이 100nm 정도의 TiO₂막에 의한 돌기가 흩어진 형상이 생겨 산란부가 형성되었다.

계속해서, 형성된 산란부의 돌기를 매립하여 평탄화하기 위해 SiO₂타겟을 이용한 스퍼터링 처리에 의해 SiO₂막을 성막한 후, 이 SiO₂막상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성하고, 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 매립막인 SiO₂막은 막두께가 300nm이었다. 또, 양극(13)에서 음극(16)까지의 유기층의 형성공정은 실시예 11과 동일조건으로 실시했다.

(실시예 16)

실시예 16은 50mm×50mm의 유리기관(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 에칭액인 불화수소산 표준액을 50 μ m간격으로 50 μ m×50mm의 라인형상을 이루도록 잉크젯프린터로 인쇄했다. 이 결과, 유리기관(11)상에 라인을 따르는 주기적인 홈이 형성되고, 회절격자(12)가 얻어졌다. 또, 회절격자(12)의 홈은 20 μ m간격으로 폭이 80 μ m, 깊이가 300nm이었다. 계속

해서, TiO₂막 타겟을 이용한 스퍼터링 처리하여 회절격자(12)를 매립했다. TiO₂막은 막두께를 300nm으로 했다. 그리고 TiO₂막상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성시켜, 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 양극(13)에서 음극(16)까지의 유기층의 형성공정은 실시예 11과 동일조건으로 실시했다.

(실시예 17)

실시예 17은 50mm×50mm의 유리기관(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 불화산 표준액을 스프레이를 이용하여 분사했다. 이 결과, 유리기관(11)상에는 입자직경 200~500nm, 깊이 200nm정도의 움푹 패인 부분이 흩어진 구조로 이루어진 산란부가 얻어졌다. 계속해서, 산란부의 움푹 패인 부분을 TiO₂막 타겟을 이용한 스퍼터링 처리하여 매립하여 평탄화했다. TiO₂막은 막두께를 300nm으로 하고, TiO₂막상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성시켜, 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 양극(13)에서 음극(16)까지의 유기층의 형성공정은 실시예 11과 동일조건으로 실시했다.

(비교예 7)

비교예 7의 유기 EL 소자의 제작 순서를 나타낸다. 이 유기 EL 소자는 유리기관(11)상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)이 순차 적층되어 이루어진다.

비교예 7은 50mm×25mm의 유리기관(11)(HOYA사제:NA45, 두께 1.1mm)상에 산화인듐주석 합금(ITO)을 스퍼터링 처리에 의해 성막하고, 이것을 양극(13)으로 했다. 성막된 ITO막은 막두께가 100nm, 시트저항이 20Ω/□이었다. 그리고, 성막된 ITO막을 2mm×50mm의 띠형상이 되도록 메탈마스크를 이용하여 패터닝했다.

계속해서, 이 ITO막상에 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16) 순으로 각 층을 적층했다. 또, 상기 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)은 저항가열식 진공증착법을 이용하여 성막했다. 이하, 진공증착법에 의한 성막공정에 대해, 자세히 설명한다.

사용한 진공증착장치는 진공조 상부에 설치한 유리기관(11)에 대해 하방 250nm의 위치에 증착시키는 재료를 충전한 물리 브렌제 보트를 설치하고, 유리기관(11)의 주면에 대한 입사각이 38도가 되도록 배치했다. 유리기관(11)의 회전수는 30rpm으로 했다. 비교예 7의 성막(증착)에서는 압력이 5×10⁻⁷Torr에 도달한 시점에서 증착을 개시하고, 유리기관(11)의 측면에 장착한 수정 진동자식 막두께 제어장치에 의해 증착 속도를 제어했다. 또, 증착속도를 0.15nm/s로 하고, 정공주입층(14)으로서, N,N'-디페닐-N-N-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(이하, α-NMP라고 함)을 50nm, 발광재료로서 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(이하, ALQ라고 함)을 70nm, 그리고, 음극(16)으로서 마그네슘 은 합금을 증착속도비 10:1로 공증착에 의해 150nm으로 순차 형성하고, 유기 EL 소자를 제작했다.

(비교예 8)

비교예 8은 실시예 11과 동일한 50mm×50mm의 유리기관(11)을 이용하여 유리기관(11)의 표면을 #30 사포로 연마함으로써 산란부를 형성했다. 즉, 사포에 의해 유리기관(11)의 표면을 거칠게 함으로써 유리기관(11)상에 산란부를 형성했다. 이 산란부의 형성 공정 이후, 유리기관(11)의 산란부의 매립 공정은 실시예 11과 동일한 조건으로 산화티탄(TiO₂)막을 막두께 300nm으로 형성하고, 이 TiO₂막상에 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차 형성하여, 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 양극(13)에서 음극(16)까지의 유기층의 형성 공정은 실시예 11과 동일 조건으로 실시했다.

(비교예 9)

비교예 9는 실시예 11과 동일 조건으로 유리기관(11)상에 폭 0.1μm, 간격 0.1μm의 깊이 100nm의 홈으로 이루어진 회절격자(12)를 형성했다. 회절격자(12)의 홈 매립공정에서는 TiO₂를 타겟으로 하여 스퍼터링법에 의해 실시하고, TiO₂막을 막두께 200nm으로 형성한 후, 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차형성하고, 유기 EL 소자를 제작했다. 또, 양극(13)에서 음극(16)까지의 유기층의 형성 공정은 실시예 11과 동일 조건으로 실시했다.

(비교예 10)

비교예 10은 실시예 11과 동일 조건으로 유리기판(11)상에 폭 $0.1\mu\text{m}$, 간격 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 200nm의 홈으로 이루어진 회절격자(12)를 형성했다. 회절격자(12)의 홈 매립공정에서는 TiO_2 를 타겟으로 하여 스퍼터링법에 의해 실시하고, TiO_2 막을 막 두께 300nm으로 형성한 후, 양극(13), 정공주입층(14), 발광층(15), 음극(16)을 순차형성하여, 유기EL소자를 제작했다. 또, 양극(13)에서 음극(16)까지의 유기층의 형성 공정은 실시예 11과 동일 조건으로 실시했다.

(평가)

상기한 각 실시예, 각 비교예의 유기 EL 소자에 대해 특성평가로서 제 5 평가~제 7 평가를 각각 실시했다. 또, 실시예, 비교예의 각 유리기판은 도 10에 도시한 바와 같이 주면상에 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 사이즈의 5개의 발광부(18a~18e)가 각각 설치되어 있다.

(제 5 평가) 발광효율

유기 EL 소자에 10V의 전압을 인가하고 전류밀도(mA/cm^2)와 휘도(cd)를 측정하여, 휘도/전류밀도로 발광효율(cd/m^2)을 산출했다. 또, 휘도계를 이용하여 측정하고, 유리기판(11)의 중심부를 측정위치로 했다. 그리고, 이 발광효율은 각 유리기판(11)의 주면에 설치된 4개의 발광부(18a~18d)에 대해 각각 평가했다. 평가결과를 하기 표 4에 도시한다.

(제 6 평가) 발광특성

유기 EL 소자에 10V의 전압을 인가하여, 발광부(18a~18d)의 발광상태를 관찰했다. 이 관찰은 눈으로 보는 것으로 실시하고, 하기 기준으로 발광특성을 평가했다. 그리고, 이 발광특성은 각 유리기판(11)의 4개의 발광부(18a~18d)를 각각 평가했다. 평가결과를 하기 표 5에 나타낸다.

○: 모든 발광부의 전면에서 양호한 발광을 나타낸다.

△: 국부적인 비발광이 관찰된다.

×: 발광하지 않는 발광부가 비교적 큰 영역으로서 관찰된다.

(제 7 평가) 유리기판(11)의 주면상에서의 발광특성의 편차의 평가

각 실시예, 각 비교예의 유리기판(11)의 발광특성의 편차를 평가했다. 이 평가에서는 각 유리기판(11)의 4개의 발광부(18a~18d)의 발광효율을 각각 측정하여, 4개의 발광부(18a~18d)중에서 최대값을 나타내는 것을 “ E_{max} ”, 최소값을 나타내는 것을 “ E_{min} ”으로 하여, 하기에 나타내는 기준으로 발광특성을 평가했다. 또, 이 평가에서는 상기한 제 5 평가와 마찬가지로 10V 전압의 인가시의 발광효율을 측정했다. 평가결과를 표 6에 나타낸다.

○: $E_{\text{min}}/E_{\text{max}}$ 가 0.90이상이다.

△: $E_{\text{min}}/E_{\text{max}}$ 가 0.80이상, 0.90미만이다.

×: $E_{\text{min}}/E_{\text{max}}$ 가 0.80미만이다.

[표 4]

(제 5 평가)

	발광부(18a)	발광부(18b)	발광부(18c)	발광부(18d)
실시예 11	4.63	4.57	4.65	4.71
실시예 12	4.95	5.01	5.06	4.83
실시예 13	4.39	4.48	4.31	4.20
실시예 14	4.53	4.51	4.46	4.53
실시예 15	4.46	4.30	4.51	4.63
실시예 16	4.30	4.21	4.28	4.06
실시예 17	4.12	4.30	4.06	4.18
비교예 7	3.92	3.87	4.03	3.81
비교예 8	3.16	3.23	3.43	2.81
비교예 9	-	3.56	4.23	4.53
비교예 10	-	-	3.29	-

[표 5]

(제 6 평가)

	발광부(18a)	발광부(18b)	발광부(18c)	발광부(18d)
실시예 11	○	○	○	○
실시예 12	○	○	○	○
실시예 13	○	○	○	○
실시예 14	○	○	○	○
실시예 15	○	○	○	○
실시예 16	○	○	○	○
실시예 17	○	○	○	○
비교예 7	○	○	○	○
비교예 8	○	○	△	△
비교예 9	×	△	○	○
비교예 10	×	×	○	×

[표 6]

(제 7 평가)

	(Emin/Emax)
실시예 11	○(0.983)
실시예 12	○(0.955)
실시예 13	○(0.938)
실시예 14	○(0.955)
실시예 15	○(0.929)
실시예 16	○(0.948)
실시예 17	○(0.985)
비교예 8	○(0.966)
비교예 9	△(0.819)
비교예 10	×
비교예 11	×
비교예 12	×

상기 표 4, 5, 6에 나타난 바와 같이, 상기 각 실시예 및 각 비교예의 평가결과로부터, 본 발명의 유기 EL 소자용 기관의 제조방법에 의해 제조된 유기 EL 소자용 기관을 유기 EL 소자에 이용함으로써, 유리기관(11)상의 위치에 따른 발광 특성의 편차가 저감되어 발광상태가 양호하고, 또 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자를 안정적으로 제조할 수 있었다.

발명의 효과

상기 본 발명에 따른 유기 전계 발광용 기관의 제조방법에 의하면 기관에 광학요소를 형성할 때, 광학요소의 홈내에 졸-겔법 도포액 또는 유기 금속 분해법 도포액을 충전하여 매립하는 공정으로, 기관에 도포액을 주입함으로써 기관상에 양호한 광학요소를 안정적이고 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계발광용 기관의 제조방법에 의하면 기관상에 미립자의 분산액을 도포함으로써, 광학요소를 형성하는 공정을 갖는 것에 의해 기관상에 양호한 광학요소를 안정적으로, 또 용이하게 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면 기관상에 광학요소가 고정밀도로 형성되므로, 기관상의 위치에 따른 광학특성의 편차를 저감하고, 발광효율을 향상시킨 유기 EL 소자에 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

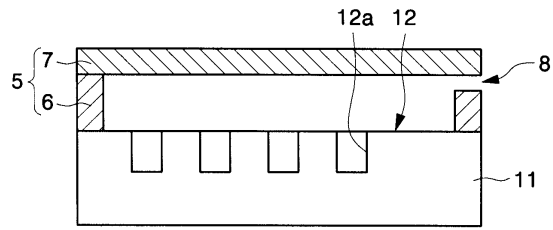
- 도 1은 광학 요소의 측면 및 대향면에 형성된 봉지부재를 도시한 모식도,
- 도 2는 광학 요소에 형성된 봉지부재 내에 도포액을 주입하는 공정을 도시한 모식도,
- 도 3은 봉지부재 내에 주입된 도포액을 소성하는 공정을 도시한 모식도,
- 도 4는 유리기관상의 광학요소의 측면에 형성된 봉지측벽을 도시한 모식도,
- 도 5는 도포액을 가압하기 위한 봉지상판을 도시한 모식도,
- 도 6은 유리 기관 상에 형성된 회절격자를 도시한 횡단면도,
- 도 7은 유기 전계 발광 소자를 도시한 종단면도,
- 도 8은 유리 기관 상에 형성된 양극의 패턴을 도시한 모식도,
- 도 9는 유리 기관 상에 형성된 음극의 패턴을 도시한 모식도 및
- 도 10은 유기 전계 발광 소자가 갖는 각 발광부를 도시한 모식도이다.

*. 도면의 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명

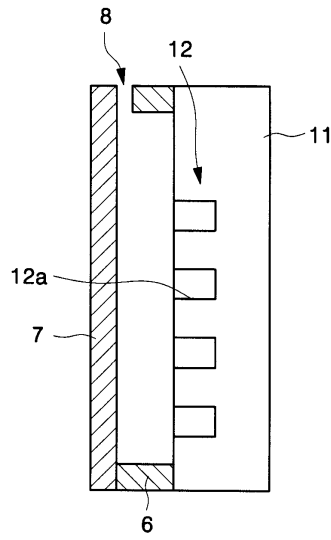
- 5 : 봉지부재 6 : 봉지측벽
- 7 : 봉지상판 8 : 주입구
- 11 : 유리기관 12 : 회절격자
- 13 : 양극 14 : 정공주입층
- 15 : 발광층 16 : 음극
- 18a~18e : 발광부

도면

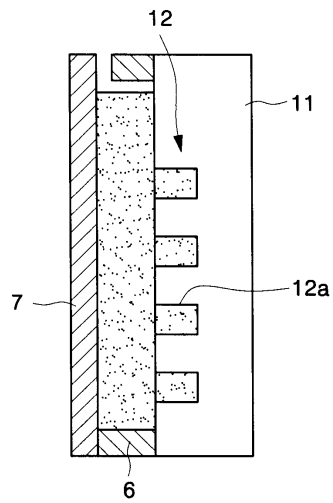
도면1



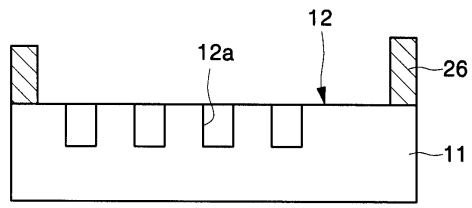
도면2



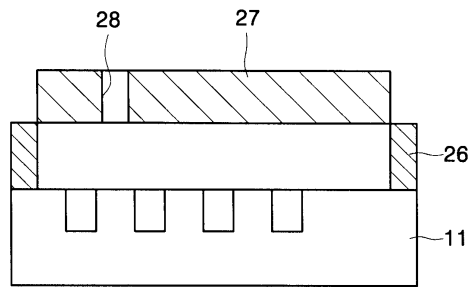
도면3



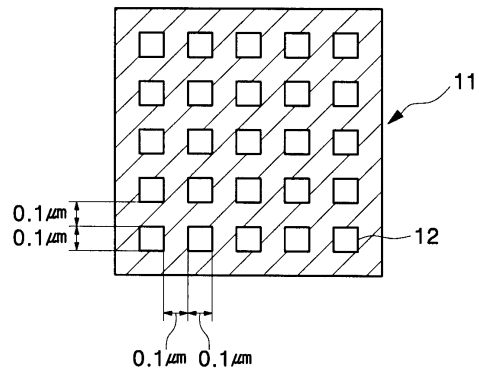
도면4



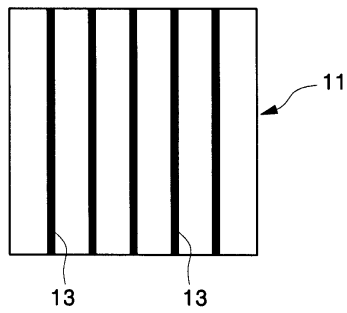
도면5



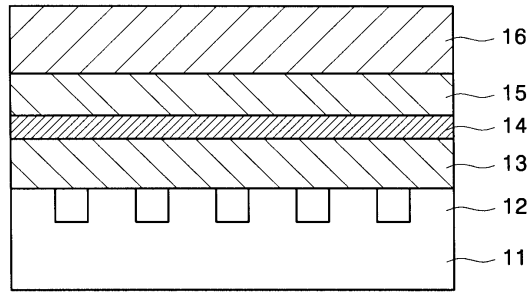
도면6



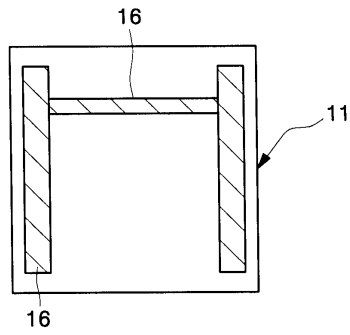
도면7



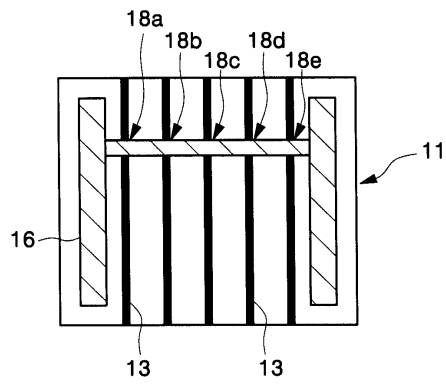
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	制造有机电致发光器件用基板的方法		
公开(公告)号	KR100667063B1	公开(公告)日	2007-01-10
申请号	KR1020040031901	申请日	2004-05-06
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	OHNISHI YASUHARU 오니시야스하루 TOGUCHI SATORU 토구찌사토루 YAMANARI JUNICHI 야마나리주니찌 ISHIKAWA HITOSHI 이시카와히토시 GOTOH TOMOHISA 고토토모히사 KAMIJO ATSUSHI 카미조아쯔시		
发明人	오니시야스하루 토구찌사토루 야마나리주니찌 이시카와히토시 고토토모히사 카미조아쯔시		
IPC分类号	H05B33/10 B05D5/06 G02B5/18 H01L51/52 H01L51/56 H05B33/02 H05B33/04 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5262 H01L51/5268 H01L51/5275 H01L51/52 G02B5/1847		
代理人(译)	PARK, 常树		
优先权	2003130303 2003-05-08 JP 2003130187 2003-05-08 JP		
其他公开文献	KR1020040096428A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

2007年1月10日 2007年1月4日 2004年11月16日 本发明涉及一种制造有机电致发光元件用基板的方法，以及在玻璃基板(11)上形成衍射光栅(12)，衍射光栅的方法

