



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월30일
(11) 등록번호 10-0833975
(24) 등록일자 2008년05월26일

(51) Int. Cl.

H05B 33/02 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0037475

(22) 출원일자 2007년04월17일

심사청구일자 2007년04월17일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006171336 A

KR1020040070561 A

KR1020040090558 A

KR1020050067648 A

(73) 특허권자

황장환

경기도 고양시 일산동구 식사동 910번지 14통 7반
은행마을 2차 동문 굿모닝힐아파트 207동 901호

(72) 발명자

황장환

경기도 고양시 일산동구 식사동 910번지 14통 7반
은행마을 2차 동문 굿모닝힐아파트 207동 901호

박정운

인천 계양구 효성동 롯데아파트 5동 509호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

문춘오, 오위환

전체 청구항 수 : 총 15 항

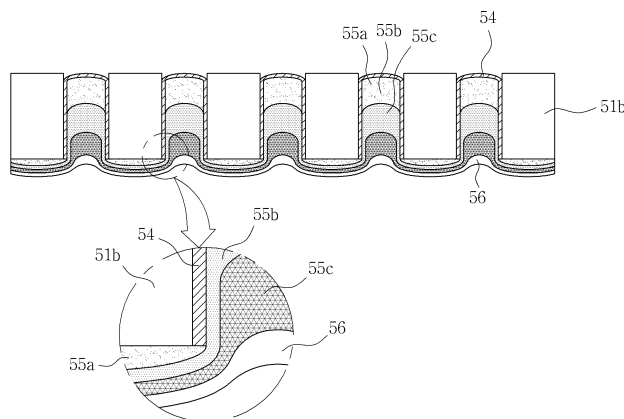
심사관 : 하정균

(54) 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소 나노 튜브의 특징인 수분침투억제 및 산소 투과율 특성을 이용하여 유기발광 디스플레이 소자(OLED)를 단순화된 공정으로 형성하여 광효율 및 사용 수명 특성을 향상시킨 고화소 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 서로 분리되어 규칙적으로 배열되는 공극들을 갖는 공극 베리어층;상기 공극들 내에 각각 대응되어 형성되는 탄소 나노 튜브들;상기 탄소 나노 튜브들의 상부에 형성되는 상부 전극층;상기 탄소 나노 튜브들 내에 형성되는 유기 발광층 그리고 상기 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 유기 발광층에 의해 탄소 나노 튜브와 분리되어 하부에 형성되는 하부 전극층;을 포함하고 하부 전극을 통하여 공급되는 전하가 탄소 나노 튜브를 통하여 바이패스되는 것이 차단되도록 한다.

대표도 - 도5e



(72) 발명자

공두원

서울 양천구 신월6동 1002-14번지 301호

강원일

경기 고양시 일산서구 주엽동 46번지 강선마을 70
4동 1401호

김영관

서울 서초구 반포본동 99동 402호

서지훈

서울 성북구 길음2동 신안파크아파트 2동 201호

특허청구의 범위

청구항 1

서로 분리되어 규칙적으로 배열되는 공극들을 갖는 공극 배리어층;

상기 공극들 내에 각각 대응되어 형성되는 탄소 나노 튜브들;

상기 탄소 나노 튜브들의 상부에 형성되는 상부 전극층;

상기 탄소 나노 튜브들 내에 형성되는 유기 발광층 그리고 상기 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 유기 발광층에 의해 탄소 나노 튜브와 분리되어 하부에 형성되는 하부 전극층;을 포함하고 하부 전극을 통하여 공급되는 전하가 탄소 나노 튜브를 통하여 바이패스되는 것이 차단되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탄소 나노 튜브들 내에 형성되는 유기 발광층은,

전극들 사이에 유기 발광을 위하여 정공 유입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 여기 블록층(EBL), 전자 수송층(ETL), 전자 유입층(EIL)들의 어느 하나 또는 이들이 조합된 형태로 적층되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 유기 발광층은 탄소 나노 튜브에 의해 수분이 차단되도록 밀봉되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상부 전극층은,

탄소 나노 튜브들의 상부에 IT0와 같은 전극물질을 이용하여 제작되거나, 전도성 고분자와 같은 전극물질을 이용하여 제작되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자.

청구항 5

상부에 공극들이 형성되도록 알루미늄 기판을 양극 산화하여 양극산화 알루미늄 나노 템플릿을 형성하는 단계;

상기 공극들내에 촉매 금속을 증착하여 탄소 나노 튜브들을 성장시키는 단계;

상기 탄소 나노 튜브들내에 유기 발광층을 증착하고 상기 유기 발광층에 연결되는 상부 전극층, 하부 전극층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 유기 발광층에 의해 탄소 나노 튜브와 하부 전극층이 분리되도록 하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 탄소 나노 튜브들을 성장시키기 위하여 증착되는 촉매 금속은 공극들 내의 하부에 위치되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 탄소 나노 튜브들 내에 유기 발광층을 증착하기 전에 탄소 나노 튜브들의 일단이 노출되도록 양극산화 알루미늄 나노 템플릿의 하부를 식각 공정으로 제거하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 상부 전극층을,

전극층 형성물질을 롤러를 이용하여 압착하고 UV 조사를 통한 경화 공정을 형성하거나,

전극층 형성물질을 물리 기상 증착법(PVD), 플라즈마 증가형 화학 기상 증착법(PECVD), 화학 기상 증착법(CVD), Langmuir-Brodgette(LB)법, LiTi법의 어느 하나를 사용하여 증착하거나,

전극층 형성물질을 스핀 코팅 공정으로 코팅하여 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 전극층 형성 물질을 ITO 또는 전도성 고분자와 같은 물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서, 탄소 나노 튜브들내에 형성되는 유기 발광층을,

물리 기상 증착법(PVD), 플라즈마 증가형 화학 기상 증착법(PECVD), 화학 기상 증착법(CVD), Langmuir-Brodgette(LB)법, LiTi법의 어느 하나의 공정을 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서, 공극들내의 탄소 나노 튜브 형성 공정은,

양극 산화 알루미늄 나노 템플릿 자체를 이용하여 탄소 나노 튜브를 합성하는 방법 또는 별도의 금속 촉매를 사용하여 합성하는 방법의 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 12

제 5 항에 있어서, 상기 탄소 나노 튜브들 내에 형성되는 유기 발광층은,

전극들 사이에 유기 발광을 위하여 정공 유입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 여기 블록층(EBL), 전자 수송층(ETL), 전자 유입층(EIL)들의 어느 하나 또는 이들이 조합된 형태로 적층하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 13

제 5 항에 있어서, 공극들내에 증착되는 촉매 금속은,

Ni, Fe, Co, Y 의 어느 하나 또는 이들의 합금을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 14

제 5 항에 있어서, 하부 전극층을,

탄소 나노 튜브의 내부에 유기 발광층이 형성된 상태에서 Al, Ag, Au의 금속들의 어느 하나를 증착하여 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

청구항 15

제 5 항에 있어서, 탄소나노튜브는 single walled carbon nanotube 또는 double walled carbon nanotube 또는 Multi walled carbon nanotube인 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 디스플레이 소자에 관한 것으로, 구체적으로 탄소 나노 튜브를 이용한 단순화된 공정으로

집광 특성을 향상시켜 내부전반사를 최소화하여 광효율을 향상시키고 수분 침투 및 가스 침투를 억제할 수 있도록 하여 사용 수명 특성이 향상시킨 고화소 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

- <13> 주지하는 바와 같이, 정보화사회에서 표시장치(Display Device)는 시각정보 전달매체로서 그 중요성이 한층 강조되고 있으며, 향후 중요한 위치를 선점하기 위해서는 저소비전력화, 박형화, 경량화, 고화질화 등의 요건을 충족시킬 것이 요구되고 있다.
- <14> 이러한 표시장치로서 액정표시장치(LCD), 플라스마 표시장치(PDP), 유기발광다이오드(OLED; Organic Light Emitting Diodes) 등이 개발되어 사용되고 있다.
- <15> 현재 디스플레이 장치로써 높은 휘도, 색재현성, 광시야각, 저소비전력 및 RC 지연 특성이 최소화할 수 있는 표시장치로는 수mm 이하로 얇게 만들 수 있는 유기발광다이오드(OLED; Organic Light Emitting Diodes)가 주목받고 있다.
- <16> 이하, 첨부된 도면을 참고하여 OLED의 일반적인 구조 및 동작 원리에 대하여 설명한다.
- <17> 도 1은 유기 발광 디스플레이 소자의 기본 구조를 나타낸 구성도이고, 도 2는 유기 발광 디스플레이 소자의 동작 원리를 나타낸 구성도이다.
- <18> 기본 구조는 음극(cathode)(1)과 양극(anode)(3), 그리고 발광을 위한 유기층(2)으로 이루어지며, 유기층(2)은 전자 주입층(Electron Injection Layer: EIL)과 전송층(Electron Transport Layer: ETL), 정공 주입층(Hole Injection Layer: HIL), 전송층(Hole Transport Layer: HTL), 그리고 전자-정공 재결합에 의한 발광층(Emission Layer: EML)로 구성된다
- <19> 여기서, 유기층(2)은 도 1에서와 같이 한정되지 않고 단일 구조 또는 이중 구조 또는 다층 구조로 형성될 수 있다.
- <20> 이와 같은 구조를 갖는 OLED는 도 2에서와 같이, 전극으로부터 전자와 정공이 각각 유기 반도체층의 전도대와 가전자대로 주입되고, 주입된 전자와 정공은 내부로 확산되어 재결합되며, 이 과정을 통하여 광이 발생하게 된다.
- <21> 이와 같은 OLED는 영상 디스플레이 분야의 급격한 발전에 따라 고화소, 제조 공정의 용이성, 박형화, 플렉서블 특성 등이 요구되고 있다.
- <22> 그러나 종래 기술의 OLED의 구조 및 제조 공정은 형성 재료의 한계 및 제조 공정 기술의 한계에 의해 다음과 같은 문제가 있다.
- <23> 첫째, 소자의 고집적화 및 정밀화에 대한 요구가 더해지고 있는데 반하여 마스크를 이용한 제조 공정의 한계로 인하여 미세 패턴을 보다 정확하게 구현하는 것이 어렵다.
- <24> 둘째, 마스크를 이용한 제조 공정으로 인하여 공정의 단순화가 어려워 제조 비용 및 공정 시간의 감소에 어려움이 있고 수율 향상의 어려움이 있다.
- <25> 셋째, 글래스 기판상에 전극층을 형성하여 사용하기 때문에 글래스층에 의한 내부전반사에 의한 광효율 저하 문제가 있다.
- <26> 넷째, 수분의 침투에 의한 유기발광층의 수명이 짧아지는 문제로 인해, 밀봉 (Encapsulation) 공정이 필요하게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <27> 본 발명은 이와 같은 종래 기술의 OLED의 구조 및 제조 공정의 문제를 해결하기 위한 것으로, 탄소 나노 튜브를 이용한 단순화된 공정으로 집광 특성을 향상시켜 내부전반사를 최소화하여 광효율을 향상시키고 수분 침투 및 가스 침투를 억제할 수 있도록 하여 사용 수명 특성이 향상시킨 고화소 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- <28> 또한, 마스크 제조 공정 및 마스크를 이용한 소자 제조 공정을 스킵하여 제조 공정을 단순화하고, 밀도 및 크기의 정밀한 제어가 가능한 탄소 나노 튜브의 설계 제어 방법을 제공하기 위한 것이다.
- <29> 또한, 이들 기술을 이용한 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 나타내는 탄소 나노 튜브를 이용한 새로운 형태의 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

다.

- <30> 또한, 카본나노튜브(CNT) 내부에 OLED 소자를 형성하고 CNT 상부에 전극을 형성하여 전자와 정공의 원활한 이동을 실현하여 발광소자로 제작하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

- <31> 이와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자는 서로 분리되어 규칙적으로 배열되는 공극들을 갖는 공극 베리어층;상기 공극들 내에 각각 대응되어 형성되는 탄소 나노 튜브들;상기 탄소 나노 튜브들의 상부에 형성되는 상부 전극층;상기 탄소 나노 튜브들 내에 형성되는 유기 발광층 그리고 상기 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 유기 발광층에 의해 탄소 나노 튜브와 분리되어 하부에 형성되는 하부 전극층;을 포함하고 하부 전극을 통하여 공급되는 전하가 탄소 나노 튜브를 통하여 바이패스되는 것이 차단되는 것을 특징으로 한다.
- <32> 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 방법은 상부에 공극들이 형성되도록 알루미늄 기판을 양극 산화하여 양극산화 알루미늄 나노 템플릿을 형성하는 단계;상기 공극들내에 촉매 금속을 증착하여 탄소 나노 튜브들을 성장시키는 단계;상기 탄소 나노 튜브들내에 유기 발광층을 증착하고 상기 유기 발광층에 연결되는 상부 전극층, 하부 전극층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 유기 발광층에 의해 탄소 나노 튜브와 하부 전극층이 분리되도록 하는 것을 특징으로 한다.
- <33> 이하, 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법의 바람직한 실시예에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <34> 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법의 특징 및 이점들은 이하에서의 각 실시예에 대한 상세한 설명을 통해 명백해질 것이다.
- <35> 도 3은 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 공정 순서를 나타낸 플로우차트이다.
- <36> 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자는 공극 베리어층에 의해 각각 분리되는 공극들을 포함하는 AAO 나노 템플릿의 상기 공극내에 형성되는 탄소 나노 튜브들과, 상기 탄소 나노 튜브들내에 각각 적층 형성되어 전자 정공 재결합에 의한 발광을 위한 유기 발광층들을 포함하고 구성된다.
- <37> 이와 같은 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 공정은 도 3에서와 같이 양극 산화 알루미늄(AAO;Anodic Aluminum Oxide) 나노 템플릿을 제조하는 공정과, AAO 나노 템플릿내의 공극들 내에 탄소 나노 튜브(CNT;Carbon Nano Tube)를 성장시키고 성장된 탄소 나노 튜브 내에 유기 발광층을 형성하는 공정으로 크게 이루어진다.
- <38> 본 발명에 사용되는 AAO 나노 템플릿은 양극 산화된 알루미늄 표면에 규칙적으로 배열된 나노미터크기(10~100nm)의 공극(pore)들이 형성되는 알루미늄 기판을 말한다. 이것은 나노튜브(nanotube)나 나노와이어(nanowire)등의 nano구조를 만드는 틀로써 사용되며, AAO 템플릿 자체가 나노 마스크(nano mask)로 활용될 수도 있다.
- <39> 따라서, 본 발명에서는 이와 같은 AAO 템플릿을 탄소 나노 튜브의 크기나 밀도 제어 그리고 탄소 나노 튜브의 직진 성장성을 확보하기 위하여 사용한다.
- <40> 나노 물질 중에서 큰 기대를 모으고 있는 탄소나노튜브는 아직도 탄소나노튜브의 크기나 밀도를 정밀하게 조절하는 것이 어렵다. 따라서 AAO 템플릿을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하게 되면 AAO의 공극의 직경과 배열을 따라서 탄소나노튜브의 크기를 다양하게 조절할 수 있으며, 이것은 field emitter tip이나 AFM tip등의 나노 소자로 응용이 가능하다.
- <41> 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자는 다음과 같은 공정에 의해 형성된다.
- <42> 도 3에서와 같이, 알루미늄 기판을 양극 산화시켜 일정 간격으로 공극들을 갖는 양극 산화 알루미늄(AAO;Anodic Aluminum Oxide) 나노 템플릿을 형성한다.(S301)
- <43> 이와 같이 만들어진 AAO 템플릿을 나노 마스크로 사용하여 탄소 나노 튜브를 성장시킨다.(S302)
- <44> 즉, 탄소 나노 튜브를 형성하기 위한 촉매 금속을 공극들내에 증착하고(S303), 양극 산화 알루미늄(AAO;Anodic Aluminum Oxide) 나노 템플릿내의 공극내에 탄소 나노 튜브를 성장시킨다.(S304)

- <45> 그리고 공극들내에 탄소 나노 튜브를 갖는 AAO 템플릿의 하부를 식각하여 탄소 나노 튜브의 일부를 노출시킨다.(S305)
- <46> 여기서, 촉매 금속은 공극들내의 하부에 위치되고, 탄소 나노 튜브의 성장 공정후에 잔류하는 촉매 금속은 AAO 템플릿의 하부를 식각하는 공정에서 알루미늄과 같이 제거된다.
- <47> 그리고 탄소 나노 튜브의 노출된 부분을 통하여 OLED 유기 발광층을 증착하고(S306), 내부에 유기 발광층이 형성된 탄소 나노 튜브의 일단에 OLED 전극층을 형성한다.(S307)(이하의 설명에서 유기 발광층에 연결되는 하부 영역에 형성되는 전극층을 OLED 전극층이라 한다.)
- <48> 그리고 내부에 유기 발광층을 포함하고 형성된 탄소 나노 튜브들의 표면에 CNT 전극층을 형성한다.(S308)(이하의 설명에서 탄소 나노 튜브들의 표면 즉 상부 영역에 형성되는 전극층을 CNT 전극층이라 한다.)
- <49> OLED 전극층이 유기 발광 디스플레이 소자의 캐소드 전극으로 사용되고, CNT 전극층이 애노드 전극으로 사용된다.
- <50> 그리고 각각의 탄소 나노 튜브들은 서브 픽셀 단위가 되고, 각각의 서브 픽셀들은 공극 베리어층에 의해 격리된다.
- <51> 이하에서 구체적으로 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 공정을 설명한다.
- <52> 도 4a내지 도 4h는 본 발명에 따른 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿 제조를 위한 공정 단면도이고, 도 5a내지 도 5f는 본 발명에 따른 AAO 템플릿 및 탄소 나노 튜브를 이용한 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 공정 단면도이다.
- <53> 도 4a에서와 같이 알루미늄 기판(41)을 준비하여 도 4b에서와 같이 1차 양극 산화 공정(1st anodization)을 진행하여 Al_2O_3 (알루미나)로 이루어진 공극 베리어층(43a)에 의해 분리되는 1차 공극들(42a)을 형성한다.
- <54> 여기서, 1차 양극 산화 공정을 진행하기 이전에 기판의 표면 상태를 개선하기 위한 전해 연마(electro-polishing) 및 세정(degreasing)공정을 적용하는 것이 바람직하다.
- <55> 그리고 알루미늄 기판은 순도 99.999%의 쉬트를 사용하는 것이 바람직하다.
- <56> 양극 산화의 속도보다 식각의 속도가 더 빠르게 되면 알루미늄의 표면을 연마하는 효과를 가져오는데, 이러한 현상을 전해 연마(electro-polishing)라고 하며 이는 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿 제조를 위한 전처리 공정으로 중요한 의미를 갖는다.
- <57> 이는 알루미늄의 식각이 등전위선(equi-potential line)과 수직으로 진행되므로 평탄화된 표면으로부터 출발하여 양극 산화를 진행하여야만 공극들의 형성 방향이 균일해지기 때문이다.
- <58> 그리고 도 4c에서와 같이, 1차 양극 산화 공정(1st anodization)을 진행하여 형성된 공극 베리어층(43a) 및 1차 공극들(42a)을 에칭 공정으로 제거한다.
- <59> 이어, 도 4d에서와 같이 2차 양극 산화 공정을 진행하여 공극 베리어층(43b)에 의해 분리되는 2차 공극들(42b)을 형성한다.
- <60> 이와 같이 1,2차 양극 산화 공정을 진행하는 이유는 다음과 같다.
- <61> 양극 산화의 초기에는 알루미늄의 표면에 수직으로 공극들이 형성되기는 하지만, 공극들의 배열이 불규칙한 특성을 보인다. 그러나 알루미늄이 알루미나로 변하면서 부피가 증가함에 따른 스트레스로 인하여, 시간이 지나면서 이 공극들이 스트레스를 최소화할 수 있는 형태의 배열로 자기정렬(self-ordering)에 의해 정렬된다.
- <62> 따라서, 2차 양극 산화에 의해 주어진 공간을 가장 효율적으로 사용할 수 있는 배열이 육방밀집충전(hexagonal close-packing) 구조이므로, 공극들은 육각형으로 균일하게 배열된다.
- <63> 이와 같이 규칙적으로 배열된 공극들을 형성한 이후에 도 4e에서와 같이 공극의 깊이와 간격을 처음처럼 유지하면 공극의 직경만 크게 하기 위한 공극 확장(pore widening) 공정을 진행한다.
- <64> 이와 같은 공정으로 형성된 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿의 단면 및 표면 구조는 도 4f 및 도 4g에서와 같고, 공극들의 상세 구조는 도 4h에서와 같다.
- <65> 이와 같이 형성된 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿을 이용하여 탄소 나노 튜브 합성 공정 및 OLED 형성 공정을

다음과 같이 진행한다.

- <66> 탄소 나노 튜브는 형태에 따라서 단중벽 탄소나노튜브(Single-walled Carbon Nanotube;SWNT), 단중벽 나노 튜브가 여러 겹으로 겹쳐져 있는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled Carbon Nanotube;MWNT), 다발형 나노튜브(Nanotube Rope)로 구분할 수 있는데, 본 발명에 따른 OLED 형성 공정은 단중벽 탄소나노튜브(Single-walled Carbon Nanotube;SWNT) 또는 이중벽 탄소나노튜브(Double-walled Carbon Nanotube;DWNT) 또는 다중벽 탄소나노 튜브(Multi-walled Carbon Nanotube;MWNT)를 사용하여 형성한다.
- <67> 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿을 이용하여 탄소 나노 튜브를 합성하는 방법은 촉매를 사용하여 합성하는 방법 과 촉매를 사용하지 않고 합성하는 방법으로 나눌 수 있다.
- <68> 먼저, 금속 촉매를 사용하지 않고 탄소 나노튜브를 합성하는 경우에는 양극산화 알루미늄 나노 템플릿이 그 자 체로서 촉매 작용을 하며, 탄소가 양극산화 알루미늄 나노 템플릿 공극의 벽면에 균일하게 증착되는 과정을 통 하여 탄소 나노 튜브가 형성된다.
- <69> 이렇게 형성된 탄소 나노 튜브는 일반적으로 결정도가 낮으며, 양극산화 알루미늄 나노 템플릿 공극의 내부에만 존재한다. 따라서, 결정도를 높이기 위해서는 고온에서 합성을 하거나, 합성하는 과정에서 반응기체에 과량의 수소를 포함시키거나, 또는 합성 후에 불활성(inert) 분위기에서 고온으로 열처리를 해주어야 한다.
- <70> 반면에, 금속 촉매를 사용하여 탄소 나노 튜브를 합성하는 경우에는 이와 다른 양상을 보이는데, 일반적으로 금 속 촉매로는 코발트, 니켈 및 철 등의 전이금속을 사용하며, 전기도금(electrodeposition) 방법을 이용하여 양 극산화 알루미늄 나노 템플레이트의 기공 밑바닥에 금속 촉매를 도금한다.
- <71> 탄소 나노 튜브의 성장 메카니즘으로는 tip growth와 root growth등이 사용된다. root growth 메카니즘의 경우, 금속 촉매로부터 성장하는 탄소 나노 튜브가 금속 촉매로의 반응기체의 확산을 방해하여 나노 튜브의 성장이 원 활하지 않으므로, 금속 촉매를 사용하여 탄소 나노 튜브를 합성하는 경우에는 tip growth 메카니즘을 주로 이용 한다.
- <72> 본 발명의 실시예에서는 금속 촉매를 사용하여 탄소 나노 튜브를 합성하는 방법을 일례로 설명한다.
- <73> 먼저, 도 5a에서와 같이, Ni, Fe, Co, Y 의 어느 하나 또는 이들의 합금을 촉매 금속(53)으로 사용하여 AAO 템플 릿(51a)의 공극 배리어층(51b)에 의해 격리 배열되는 공극들(52)내에 증착한다.
- <74> 여기서, 촉매 금속(53)은 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿의 공극들(52)내의 하부 영역에 위치된다.
- <75> 그리고 도 5b에서와 같이, 공극들(52)내에 촉매 금속(53)이 증착된 상태에서 NH₃ 가스를 30sccm 5분간 먼저 주 입하고, C₂H₂ 가스를 30sccm으로 NH₃ 가스를 동시에 20분간 주입하여 탄소 나노 튜브(54)를 도 5c에서와 같이 성장시킨다.
- <76> 여기서, 탄소 나노 튜브(54)의 형성 높이(h)는 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿의 두께와 반드시 동일하게 형성 되는 것이 아니고, 탄소 나노 튜브의 직선 형태를 확보할 수 있는 높이까지 형성하여 사용된다.
- <77> 탄소 나노 튜브(54)의 형성 높이(h)는 300Å ~ 2500Å이 바람직하다.
- <78> 이어, 도 5d에서와 같이, 탄소 나노 튜브(54)의 일단이 노출되도록 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿의 일부를 에칭 공정으로 제거한다.
- <79> 여기서, 탄소 나노 튜브(54) 성장 공정에 사용되고 잔류되는 촉매 금속(53)은 상기 에칭 공정시에 AAO 템플릿 (51a)의 하부층과 동시에 제거된다.
- <80> 그리고 도 5e에서와 같이, 상기 에칭 공정에 의해 일단이 노출된 탄소 나노 튜브(54)의 내부에 유기 발광층 (55a)(55b)(55c)을 순서대로 증착한다.
- <81> 이어, 탄소 나노 튜브(54)의 내부에 유기 발광층(55a)(55b)(55c)이 형성된 상태에서 Al, Ag, Au 등의 금속을 증 착하여 하부 전극층(56)을 형성한다.
- <82> 이와 같은 유기 발광층을 탄소 나노 튜브내에 형성하는 공정은 물리 기상 증착법(Physical Vapor Deposition;PVD), 플라즈마 증가형 화학 기상 증착법(Plasma enhancement Chemical Vapor Deposition;PECVD), 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition;CVD), Langmuir-Brodgette(LB)법, LiTi법 등이 사용될 수 있다.

- <83> 여기서, 탄소 나노 튜브에 적층되는 유기 발광층은 다음과 같은 여러 가지 형태가 될 수 있음은 당연하다.
- <84> 예를 들어, 전극들 사이에 유기 발광을 위하여 정공 수송층(Hole Transport Layer;HTL), 발광층(Emission Layer:EML)이 적층된 형태로써 이와 같은 형태가 상기에서 설명한 탄소 나노 튜브의 내부에 증착 형성될 수 있다.
- <85> 그리고 전극들 사이에 유기 발광을 위하여 발광층(Emission Layer:EML)이 형성되는 것으로 이와 같은 형태가 상기에서 설명한 탄소 나노 튜브의 내부에 증착 형성될 수 있다.
- <86> 그리고 전극들 사이에 유기 발광을 위하여 정공 유입층(Hole Injection Layer:HIL), 발광층(Emission Layer:EML), 전자 수송층(Electron Transport Layer;ETL)이 적층된 형태로써 이와 같은 형태가 상기에서 설명한 탄소 나노 튜브의 내부에 증착 형성될 수 있다.
- <87> 그리고 전극들 사이에 유기 발광을 위하여 정공 수송층(Hole Transport Layer;HTL), 발광층(Emission Layer:EML), 여기 블록층(Exciton Block Layer;EBL), 전자 수송층(Electron Transport Layer;ETL), 전자 유입층(Electron Injection Layer;EIL)이 적층된 형태로써 이와 같은 형태가 상기에서 설명한 탄소 나노 튜브의 내부에 증착 형성될 수 있다.
- <88> 그리고 전극들 사이에 유기 발광을 위하여 정공 유입층(Hole Injection Layer:HIL), 정공 수송층(Hole Transport Layer;HTL), 발광층(Emission Layer:EML), 여기 블록층(Exciton Block Layer;EBL), 발광층(Emission Layer:EML), 전자 수송층(Electron Transport Layer;ETL), 전자 유입층(Electron Injection Layer;EIL)이 적층된 형태로써 이와 같은 형태가 상기에서 설명한 탄소 나노 튜브의 내부에 증착 형성될 수 있다.
- <89> 물론, 이와 같은 적층 형태가 아니고 다른 형태로 제작될 수 있음은 당연하다.
- <90> 그리고 도 5e의 확대 도시 부분에서와 같이, 탄소 나노 튜브(54)와 하부 전극층(56)으로 사용되는 금속층은 유기 발광층(55a)(55b)(55c)의 적층시에 공극 베리어층(51b) 하부 및 공극(52)내에 증착되는 유기 발광층(55a)(55b)(55c)들에 의해 분리된다.
- <91> 이는 하부 전극을 통하여 공급되는 전하가 탄소 나노 튜브를 통하여 바이패스되는 것이 차단하여, 전극으로부터 전자와 정공이 각각 유기 반도체층의 전도대와 가전자대로 주입되고, 주입된 전자와 정공은 내부로 확산되어 재결합되며, 이 과정을 통하여 광이 발생하게 되는 유기 발광 디스플레이 소자의 발광 특성을 향상시키기 위한 것이다.
- <92> 즉, 탄소 나노 튜브(54)가 직접 하부 전극층(56)에 접하는 경우에는 해당 유기 발광층(55a)(55b)(55c)내로 전자의 이동이 이루어지지 않고 탄소 나노 튜브(54)를 타고 흘러나가는 것을 막는 역할을 한다.
- <93> 그리고 도 5f에서와 같이, 탄소 나노 튜브(54)의 상부에 전극 형성용 물질층을 증착하여 상부 전극층(57)을 형성한다.
- <94> 이와 같은 공정에 의해 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자는 다음과 같은 구조를 갖는다.
- <95> 탄소 나노 튜브들의 상부에 전극층이 형성된 상태의 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자의 구조는, 서로 분리되어 규칙적으로 배열되는 공극(52)들을 갖는 공극 베리어층(51b)과, 상기 공극(52)들 내에 각각 대응되어 형성되는 탄소 나노 튜브(54)들과, 상기 탄소 나노 튜브(54)들의 상부에 형성되는 상부 전극층(57)과, 상기 탄소 나노 튜브(54)들 내에 형성되는 유기 발광층(55a)(55b)(55c) 그리고 상기 유기 발광층(55a)(55b)(55c)에 의해 탄소 나노 튜브(54)와 전기적으로 분리되어 하부에 형성되는 하부 전극층(56)을 포함하고 구성된다.
- <96> 그리고 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 상부 전극층의 형성을 위한 공정은 다음과 같다.
- <97> 도 6a내지 도 6c는 본 발명에 따른 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 전극의 형성을 위한 공정을 나타낸 구성도이다.
- <98> 탄소 나노 튜브내에 정공을 원활히 공급하기 위해서 전도성 고분자를 이용하여 탄소나노튜브 내의 OLED에 전력을 공급하게 된다. 이러한 전도성 고분자는 Wetting법에 의해서 제조될 수 있으며 이렇게 제조된 전도성 고분자층은 다시 경화시켜서 전극으로 사용이 가능하다.
- <99> 이때 사용되는 전도성 고분자의 특징은 정공을 보다 많이 방출할 수 있는 소재로 전도성 고분자인 polyacetylene, polypyrrole, polyaniline, poly(p-phenylene), poly(phenylensulfide), polythiophene들은 그 HOMO 준위가 polythiophene은 5.86 eV, polypyrrole은 4.22 eV로써 양극으로 사용되지는 ITO의 4.7 eV와 비

숫하기 때문에 ITO를 대신하여 적층할 수 있다.

- <100> 또한, ITO와 같은 투명전극을 CNT 상부에 코팅하여 정공을 공급하는 전극으로 제작할 수 있다.
- <101> 이를 위해서는 전도성 고분자와 마찬가지로 스핀코팅법이나 잉크젯법 등의 습윤법(wetting)과 PVD, PECVD, CVD 등의 건조법(dry)에 의해서 가능하다.
- <102> 도 6a는 탄소 나노 튜브의 상부에 전극층을 형성하기 위한 방법을 나타낸 것으로, 상기한 전극층 형성 물질을 물러를 이용하여 압착하고 UV 조사를 통한 경화 공정을 형성하는 과정을 나타낸 것이다.
- <103> 그리고 도 6b는 탄소 나노 튜브의 상부에 전극층을 형성하기 위한 방법을 나타낸 것으로, 전극층 형성 물질을 물리 기상 증착법(Physical Vapor Deposition;PVD), 플라즈마 증가형 화학 기상 증착법(Plasma enhancement Chemical Vapor Deposition;PECVD), 화학 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition;CVD), Langmuir-Brodgette(LB)법, LiTi법 등이 사용하여 증착하는 과정을 나타낸 것이다.
- <104> 그리고 도 6c는 탄소 나노 튜브의 상부에 전극층을 형성하기 위한 방법을 나타낸 것으로, 전극층 형성 물질을 스핀 코팅 공정으로 형성하는 과정을 나타낸 것이다.
- <105> 본 발명은 탄소 나노 튜브의 높은 전계 방출 특성을 이용하여 저전류 구동이 가능한 OLED 제작이 가능하고, OLED 분자를 탄소 나노 튜브의 내부에 증착하여 하나의 탄소 나노 튜브에 OLED 소자를 형성하는 방법을 제공한다.
- <106> 이와 같은 공정에 의해 OLED의 미세크기 조절 가능하여 고밀도의 소자 집적을 이룰 수 있으며 저 전류 및 탄소 나노 튜브에 의한 밀봉으로 수증기와 산소의 영향을 줄일 수 있어 디스플레이 장치의 수명을 연장시킬 수 있다.
- <107> 따라서, 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 공정시에 탄소 나노 튜브를 이용한 단순화된 공정으로 광효율 및 사용 수명 특성이 향상된 고화소 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법의 구현을 가능하게 한다.
- <108> 또한, 마스크 제조 공정 및 마스크를 이용한 소자 제조 공정을 스킵하여 제조 공정을 단순화하고, 밀도 및 크기의 정밀한 제어가 가능한 탄소 나노 튜브의 설계 제어 방법을 구현한다.
- <109> 그러므로 이들 기술을 이용한 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질 특성을 나타내는 탄소 나노 튜브를 이용한 새로운 형태의 유기 발광 디스플레이 소자의 제조를 가능하게 한다.
- <110> 이상 설명한 내용을 통해 당업자라면 본 발명의 기술 사상을 일탈하지 아니하는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능함을 알 수 있을 것이다.
- <111> 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 실시예에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허 청구의 범위에 의하여 정해져야 한다.

발명의 효과

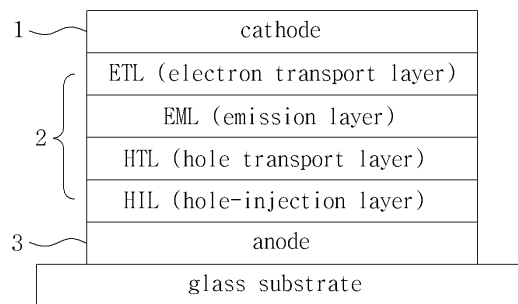
- <112> 이와 같은 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자 및 그 제조 방법은 다음과 같은 효과가 있다.
- <113> 첫째, 탄소 나노 튜브의 높은 전계 방출 특성을 이용하여 저전류 구동이 가능한 OLED 제작이 가능하다.
- <114> 둘째, OLED 분자를 탄소 나노 튜브의 내부에 증착하여 하나의 탄소 나노 튜브에 OLED 소자를 형성할 수 있다.
- <115> 이는 소자의 고집적화 및 정밀화 요구에 따른 미세 패턴을 보다 정확하게 구현할 수 있도록 한다.
- <116> 셋째, 마스크를 이용한 제조 공정을 스킵하여 공정을 단순화하고, 제조 비용 및 공정 시간의 감소를 가능하게 한다.
- <117> 넷째, 우수한 전계 방출 특성을 갖는 탄소 나노 튜브를 이용한 유기 발광 디스플레이 소자의 제조에 의해 소자의 광효율을 향상시키는 효과가 있다.
- <118> 다섯째, 탄소 나노 튜브가 갖는 수분침투억제 및 기체 차단 특성을 이용한 단순화된 공정으로 유기발광 디스플레이 소자(OLED)를 제조하여 광효율 및 사용 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- <119> 여섯째, 탄소 나노 튜브와 하부 전극층으로 사용되는 금속층이 유기 발광층에 의해 분리되는 구조이기 때문에 탄소 나노 튜브내로 전자의 유입을 원활하게 하여 유기 발광 디스플레이 소자의 발광 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

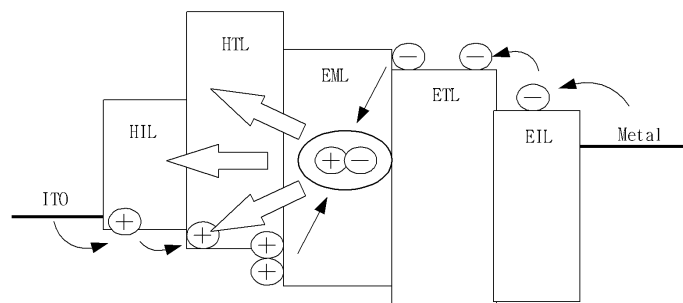
- | | | |
|------|---|---------------------|
| <1> | 도 1은 유기 발광 디스플레이 소자의 기본 구조를 나타낸 구성도 | |
| <2> | 도 2는 유기 발광 디스플레이 소자의 동작 원리를 나타낸 구성도 | |
| <3> | 도 3은 본 발명에 따른 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 공정 순서를 나타낸 플로우 차트 | |
| <4> | 도 4a내지 도 4h는 본 발명에 따른 양극 산화 알루미늄 나노 템플릿 제조를 위한 공정 단면도 | |
| <5> | 도 5a내지 도 5f는 본 발명에 따른 AAO 템플릿 및 탄소 나노 튜브를 이용한 유기 발광 디스플레이 소자의 제조 공정 단면도 | |
| <6> | 도 6a내지 도 6c는 본 발명에 따른 탄소 나노 튜브들의 외부에 위치하는 전극의 형성을 위한 공정을 나타낸 구성도 | |
| <7> | 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 | |
| <8> | 51a. AAO 템플릿 | 51b. 공극 베리어층 |
| <9> | 52. 공극 | 53. 촉매 금속 |
| <10> | 54. 탄소 나노 튜브 | 55a.55b.55c. 유기 발광층 |
| <11> | 56. 하부 전극층 | 57. 상부 전극층 |

도면

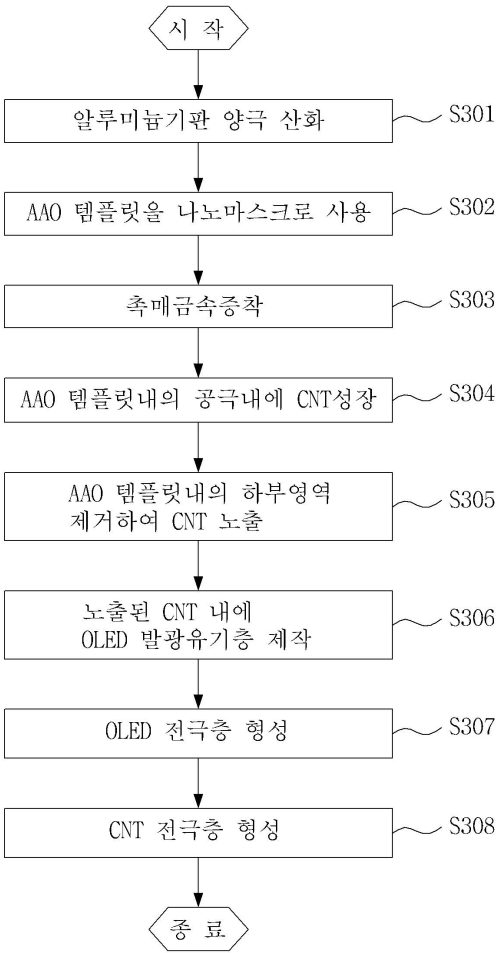
도면1



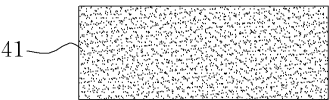
도면2



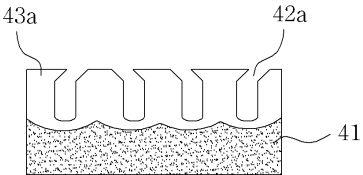
도면3



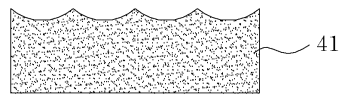
도면4a



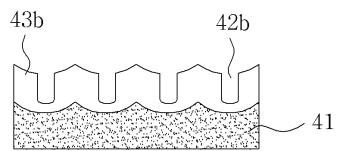
도면4b



도면4c



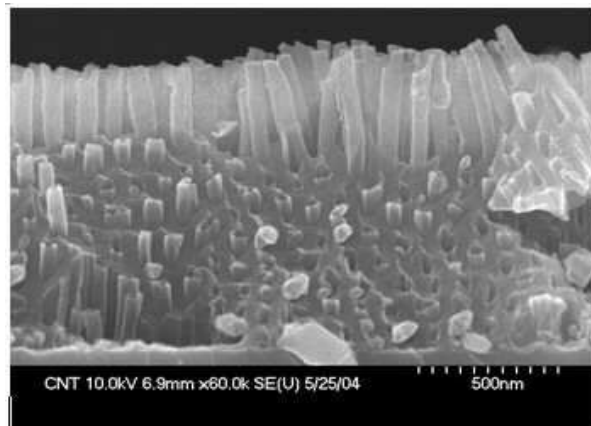
도면4d



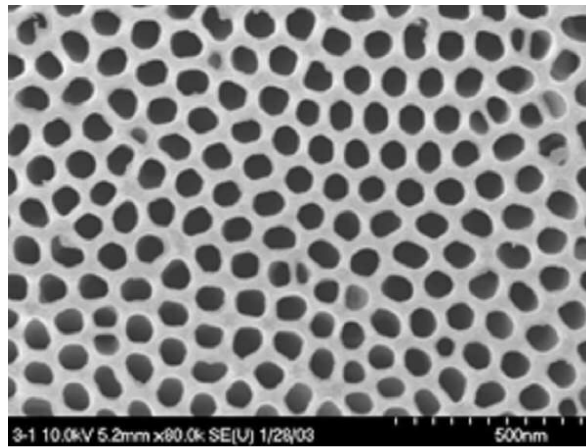
도면4e



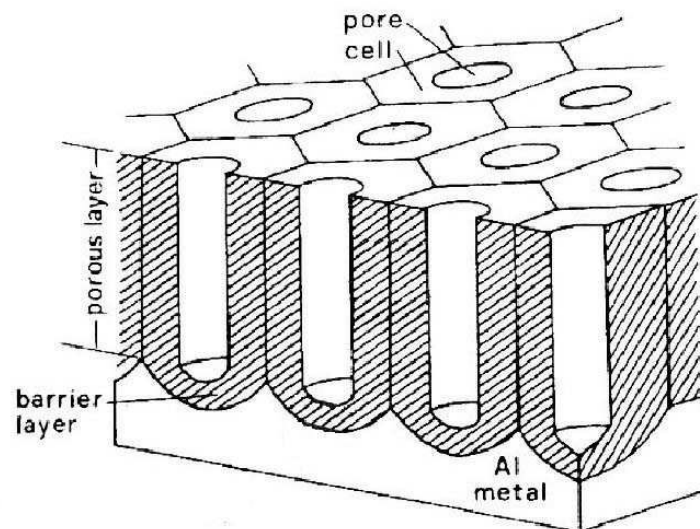
도면4f



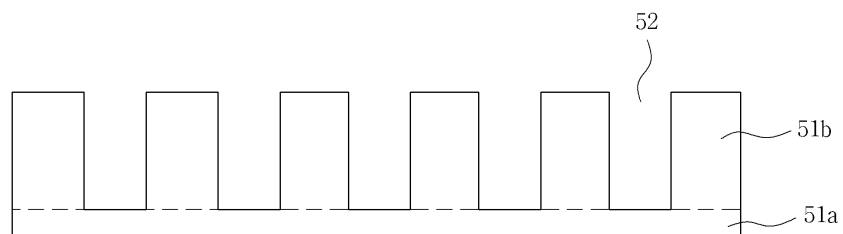
도면4g



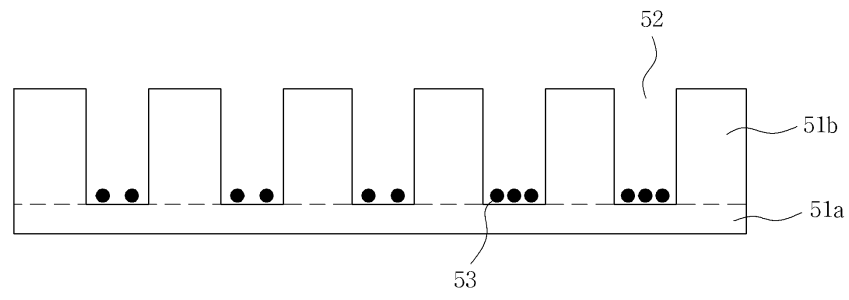
도면4h



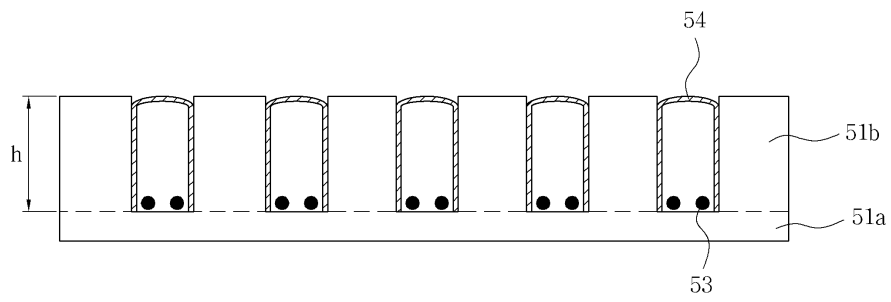
도면5a



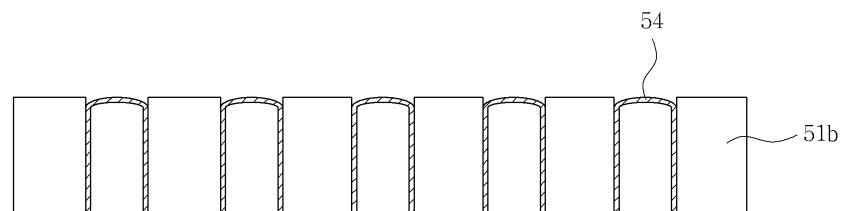
도면5b



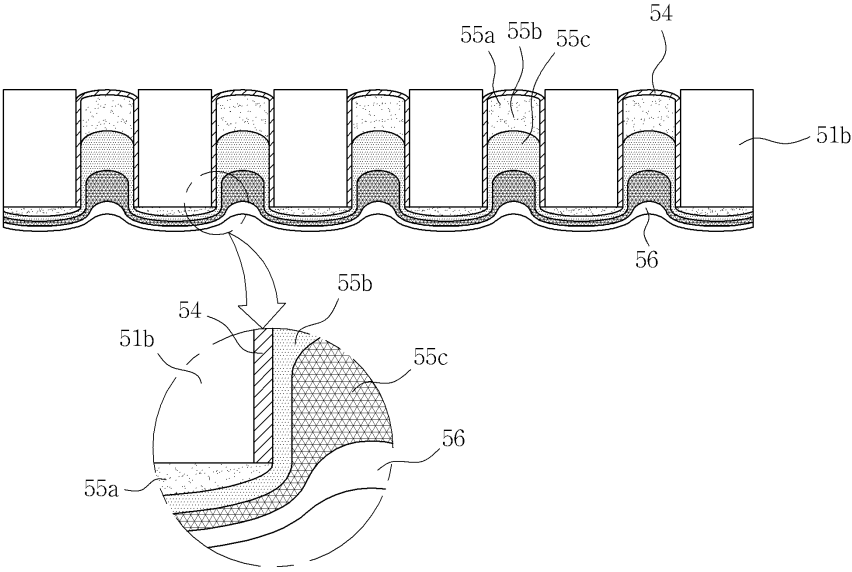
도면5c



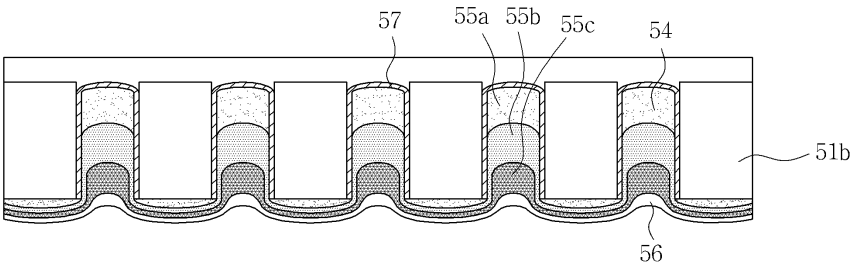
도면5d



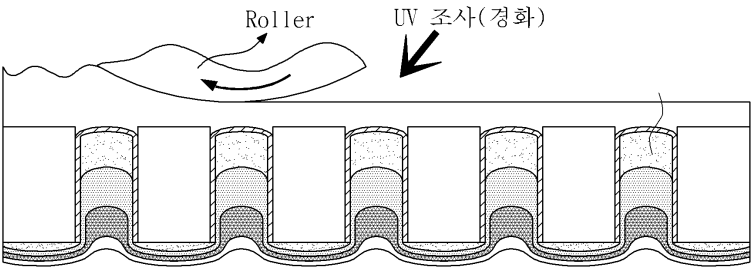
도면5e



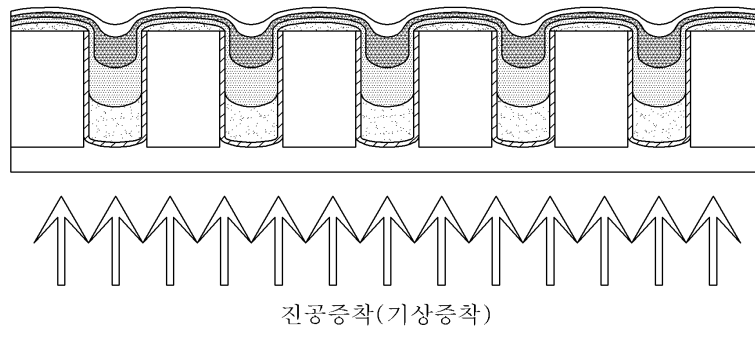
도면5f



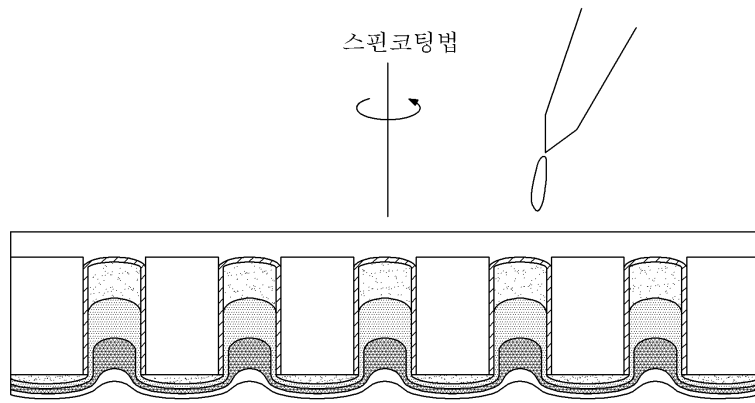
도면6a



도면6b



도면6c



专利名称(译)	有机发光显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	KR100833975B1	公开(公告)日	2008-05-30
申请号	KR1020070037475	申请日	2007-04-17
[标]申请(专利权)人(译)	黄长HWAN 黄janghaiwan		
申请(专利权)人(译)	黄janghaiwan		
当前申请(专利权)人(译)	黄janghaiwan		
[标]发明人	HWANG JANG HWAN 황장환 PARK JUNG WOON 박정운 GONG DOO WON 공두원 KANG WON IL 강원일 KIM YOUNG KAWN 김영관 SEO JI HOON 서지훈		
发明人	황장환 박정운 공두원 강원일 김영관 서지훈		
IPC分类号	H05B33/02 H05B33/22 B82Y40/00		
CPC分类号	C23C14/228 C23C16/00 H01L51/0008 H01L51/5203 H01L51/56 H01L2924/12044		
代理人(译)	MOON, 推奴		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供OLED (有机发光二极管) 及其制造方法, 以通过使用碳纳米管抑制水分和气体的渗透来延长寿命。OLED (有机发光二极管) 包括孔阻挡层 (51b), 碳纳米管 (54), 顶部电极层和底部电极层 (56)。孔阻挡层包括分开且规则排列的孔。碳纳米管相应地形成在孔中。上电极层形成在碳纳米管的顶部上。底部电极层通过有机发光层 (55a, 55b, 55c) 与碳纳米管分离而形成在下部。

