

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
H05B 33/22

(45) 공고일자 2005년06월28일
(11) 등록번호 10-0497213
(24) 등록일자 2005년06월15일

(21) 출원번호 10-2002-0064956
(22) 출원일자 2002년10월23일

(65) 공개번호 10-2003-0035935
(43) 공개일자 2003년05월09일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00331588 2001년10월29일 일본(JP)
JP-P-2002-00151043 2002년05월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 더 웨스타임 코퍼레이션
캐나다 티8엘 3더블류4, 앨버터, 포드 서스캐치원, 10102-114 스트리트

(72) 발명자 사이타요시오
일본도쿄,쥬오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

하기와라준
일본도쿄,쥬오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

시라카와유키히코
일본도쿄,쥬오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

스스키다마사토
일본도쿄,쥬오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

(74) 대리인 황이남

심사관 : 박재훈

(54) 복합기관 및 이를 사용한 E L 패널과 그 제조방법

요약

본 발명은 후막유전체층의 절연성을 확보하여, 그 위에 제막(制膜)되는 발광층 등의 기능성박막의 안정적인 동작, 특히 안정적인 발광이 가능한 복합기관 및 EL패널과 그 제조방법을 제공하고, 후막세라믹유전체층의 표면평탄성을 줄겔유전체층에서 확보한 EL소자에 있어서, 제조의 안정성이 높고, 소자구동시의 EL발광열폭이 없는 EL소자의 제조방법, 및 EL소자를 제공하는 것을 목적으로 하며, 이를 달성하기 위하여 적어도 기관과, 이 기관상에 형성된 전극과, 이 전극상에 형성된 후막유전체인 제1유전체층을 가지며, 상기 제1유전체층의 위와, 제1유전체층의 하부 및/또는 제1유전체층의 사이에 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층이 형성되어 있는 구성의 복합기관 및 EL패널과 그 제조방법으로 하였다.

대표도

도 1

색인어

복합기관, EL패널

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 복합기관의 실시형태를 도시한 개략단면도.

- 도 2는 본 발명의 EL패널의 실시형태를 도시한 개략단면도.
- 도 3은 본 발명방법에 의해 제작된 EL소자의 기본구성을 도시한 일부개략단면도.
- 도 4는 본 발명방법에 의해 제작된 EL소자의 다른 기본구성을 도시한 일부개략단면도.
- 도 5는 본 발명의 EL소자의 한 제조공정을 도시하는 개략단면도.
- 도 6은 본 발명의 EL소자의 한 제조공정을 도시하는 개략단면도.
- 도 7은 본 발명의 EL소자의 한 제조공정을 도시하는 개략단면도.
- 도 8은 본 발명의 EL소자의 한 제조공정을 도시하는 개략단면도.
- 도 9는 본 발명의 실시예 A-1의 결과를 나타내는 구동시간과 L/L_0 의 관계를 도시한 그래프.
- 도 10은 본 발명의 샘플 B-1의 버퍼층 성장후의 단면상태를 도시하는 도면대용사진.
- 도 11은 본 발명의 샘플 B-1의 후막유전체층형성, 소성후의 단면상태를 도시하는 도면대용사진.
- 도 12는 비교샘플의 PZT유전체층(평탄화층)부착기판의 표면을 촬영한 도면대용사진.
- 도 13은 본 실시예의 발명샘플의 발광상태를 촬영한 도면대용사진.
- 도 14는 본 실시예의 비교샘플의 발광상태를 촬영한 도면대용사진.
- 도 15는 본 실시예의 비교샘플의 발광상태를 촬영한 도면대용사진.
- 도 16은 비교샘플 B-2와 발명샘플B-1의 L-V특성을 도시한 그래프.
- 도 17은 비교샘플 B-1, B-2와 발명샘플 B-2의 L-V특성을 도시한 그래프.
- 도 18은 비교샘플 B-2와 발명샘플B-3의 L-V특성을 도시한 그래프.
- 도 19는 종래의 EL소자의 구성예를 도시한 개략단면도.
- 도 20은 종래의 EL소자의 구성예를 도시한 개략단면도.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- 1;기판 2; 하부전극 3; 후막유전체층
- 3a, 3b; 후막유전체층
- 4; 용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층
- 4a, 4b; 용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층
- 5; 발광층 6; 박막절연층 7; 투명전극
- 31; 기판 32; 하부전극 33; 버퍼층
- 34; 후막유전체층 35; 유전체층 36; 박막절연체층
- 37; 발광층 38; 박막절연체층 39; 투명전극층
- 40; 교류전원

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광표시장치나 면광원에 이용되는 복합기관과 그 제조방법에 관한 것이며, 특히 교류구동형 EL소자의 고유전율 세라믹층을 절연층으로 사용한 EL패널에 관한 것이다.

EL소자는 액정디스플레이(LCD)나 시계의 백라이트로서 실용화되어 있다.

EL소자란 전기장의 인가에 의해 물질이 발광하는 현상, 즉 전계발광(EL)현상을 응용한 소자이다.

EL소자에는 분말발광체를 유기물이나 범람에 분산시켜, 상하에 전극층을 형성한 구조를 갖는 분산형 EL소자와, 전기절연성의 기관상에 2개의 전극층과 2개의 박막절연체의 사이에 끼이는 형태로 형성한 박막발광체를 사용한 박막형 EL소자가 있다. 또, 각각에 대하여, 구동방식에 의해 직류전압구동형, 교류전압구동형이 있다. 분산형EL소자는 오래전부터 알려져 있으며, 제조가 용이하다는 이점이 있으나, 휘도가 낮고 수명도 짧기 때문에 그 이용은 제한되어 있었다. 한편, 박막형 EL소자는 고휘도, 장수명이라는 특성을 갖기 때문에 최근에 널리 이용되고 있다.

도 19에 종래의 박막형EL소자로서 대표적인 2중절연형 박막EL소자의 구조를 도시한다. 이 박막EL소자는 액정디스플레이나 PDP 등에 사용되고 있는 청판유리 등의 투명기관(21)상에, 막두께 $0.2\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 정도의 ITO 등으로 이루어지는 소정의 스트라이프형상의 패턴으로 형성된 투명전극층(22), 박막투명 제1절연체층(23), 막두께 $0.2\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 정도의 발광층(24), 박막 제2절연체층(25)이 적층되며, 또한 상기 투명전극층(22)과 직교하도록 스트라이프형상으로 패턴닝된 Al박막 등의 금속전극층(26)이 형성되어 있다. 그리고, 투명전극층(22)과 금속전극층(26)과의 매트릭스로 선택된 특정의 발광체에 전압을 전원(30)에서 선택적으로 인가함으로써, 특정화소의 발광체를 발광시키고, 그 발광을 기관(21) 측으로부터 추출한다. 이러한 박막절연체층(23, 25)은 발광층(24)내를 흐르는 전류를 제한하는 기능을 가지며, 박막EL소자의 절연과괴를 억제할 수 있으며, 안정적인 발광특성이 얻어지도록 작용한다. 따라서, 이 구조의 박막EL소자는 상업적으로도 널리 실용화되고 있다.

그러나, 이러한 박막EL소자에는 아직 해결해야 할 구조상의 문제가 남아있다. 즉, 절연체층은 박막으로 형성되어 있기 때문에, 대면적의 디스플레이로 하였을 때 투명전극의 패턴엣지(Pattern edge)의 단차부나 제조공정에서 발생하는 먼지 등에 의한 박막절연체의 결함이 전혀 없게 한다는 것이 어렵고, 국소적인 절연내압의 저하에 의해 발광층의 파괴가 발생한다는 문제가 있었다. 이와 같은 결함은 디스플레이디바이스로서 치명적인 문제가 되기 때문에, 박막EL소자는 액정디스플레이나 플라즈마디스플레이와 비교하여 대면적의 디스플레이로서 널리 실용화되기 위해서는 큰 장해가 되고 있었다.

이러한 박막절연체의 결함이 발생한다는 문제를 해결하기 위하여, 일본국 특공평 7-44072호 공보에는 기관으로서 전기절연성의 세라믹기관을 사용하고, 발광체하부의 박막절연체 대신에 후막유전체를 사용한 EL소자가 개시되어 있다. 이 문헌에 개시되어 있는 EL소자는 종래의 박막EL소자의 구조와는 달리 발광체의 발광을 기관과는 반대의 상부측으로부터 추출하기 때문에, 투명전극층은 상부에 구성되어 있다.

또, 이 EL소자에서는 후막유전체층은 수 $10 \sim$ 수 $100\mu\text{m}$ 로 박막절연체층의 수 $100 \sim$ 수 1000 배의 두께로 형성된다. 따라서, 전극의 단차나 제조공정의 먼지 등에 의해 형성되는 핀홀에 기인하는 초기동작시의 절연과괴가 매우 적어진다. 그러나, 이러한 후막유전체층을 사용하는 것에 의하여, 발광층에 인가되는 실효전압이 강하하는 문제가 발생하는바, 예를 들어 상기 특공평 7-44072호 공보에서는 복합 페로브스카이트(perovskite) 고유전율재료를 유전체층에 사용함으로써 이 문제를 개선하고 있다.

그러나, 후막유전체층상에 형성되는 발광층은 수 100nm 로 후막유전체층의 $1/100$ 정도의 두께밖에 되지 않는다. 이 때문에, 후막유전체층은 발광층의 두께이하의 수준에서 그 표면이 평활하여야하지만, 통상의 후막공정에서 제작된 유전체표면을 충분히 평활하게 하는 것은 곤란하였다.

즉, 후막유전체층은 본질적으로 분체원료를 사용한 세라믹으로 구성되어 있다. 따라서, 치밀하게 소결시키면 통상 $30 \sim 40\%$ 정도의 체적수축이 생긴다. 그런데, 통상의 세라믹이 소결시에 3차원적으로 체적수축하여 치밀화하는 것에 대하여, 기관상에 형성된 후막세라믹은 기관에 구속되어 있기 때문에, 기관의 면내방향으로는 수축할 수 없고, 두께방향으로 1차원적으로밖에 체적수축할 수 없다. 따라서, 후막유전체층의 소결은 불충분한 채로 본질적으로 다공질체로 되어 버린다. 또한 후막의 표면조도(粗度)는 다결정소결체의 결정립 사이즈 이하로는 되지 않기 때문에, 그 표면은 서브미크론(submicron)사이즈이상의 요철형상이 된다.

이러한 유전체층의 표면에는 증착법이나 스퍼터링법 등의 기상퇴적법으로 형성되는 발광층을 균일하게 형성할 수가 없다. 그래서, 이 불균일한 발광층부에는 효과적으로 전기장을 인가할 수 없으며, 유효발광면적이 감소하거나, 막두께의 국소적인 불균일성때문에 발광층이 부분적으로 절연과괴가 발생하고, 발광휘도의 저하가 생긴다는 문제가 있었다. 또한, 막두께가 국소적으로 크게 변동하기 때문에, 발광층에 인가되는 전기장강도가 국소적으로 크게 흩어져서, 명확한 발광전압의 임계값이 얻어지지 않는다는 문제가 있었다.

이러한 문제를 해결하기 위해서, 예를 들어 일본국 특개평 7-50197호 공보에서는, 니오브산납으로 이루어지는 후막유전체표면에, 졸겔법에 의해 형성되는 티탄산지르콘산납 등의 고유전율층을 적층하여 표면의 평탄성을 개선하는 방법이 개시되어 있다. 즉, 도 20에 도시하는 바와 같이, 기관(11)상에 전극(12)을 형성하고, 후막유전체층(13)을 형성한 후, 졸겔법에 의해 형성되는 티탄산지르콘산납 등의 평탄화층(14)을 형성하여 표면의 평탄성을 개선하고 있다.

그러나, 수 $10 \sim$ 수 $100\mu\text{m}$ 두께의 다공질체인 후막유전체층표면에, 평탄화층을 형성한 경우 평탄화층에 미소한 크랙이 발생한다. 크랙이 발생한 부분은 절연성이 저하되기 때문에 장기간에 걸치는 안정적인 동작이 곤란해진다.

또한, 상술한 후막유전체층은 상기의 표면조도이상의 큰 요철이 국소적으로 발생하는 경우가 있고, 이러한 큰 요철이 생기면 줄결층에서는 완전하게 평탄화하는 것이 곤란해진다는 문제가 있었다.

즉, 이러한 국소적인 요철얼룩이 있는 후막을, 줄결법으로 작성한 PZT 등을 소성하여 평탄화한 경우, 평탄화한 후의 표면조도에 큰 편차가 발생한다. 이 표면조도의 편차는 EL발광시에 저휘도에서의 발광얼룩이 되며, 현저한 경우에는 평탄화층에 크랙이 발생하는 경우도 있다. 크랙은 휘점이라고 불리는 이상발광의 원인이 되고, 어떠한 경우에도 발광얼룩을 발생시키는 원인으로 되고 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 후막유전체층의 절연성을 확보하고, 그 위에 성막되는 발광층 등의 기능성박막의 안정적인 동작, 특히 안정적인 발광이 가능한 복합기판 및 EL패널과 그 제조방법을 제공하는 것에 있다.

또, 후막세라믹유전체층의 표면평탄성을 줄결유전체층에서 확보한 EL소자에 있어서, 제조의 안정성이 높고, 소자구동시의 EL발광얼룩이 없는 EL소자의 제조방법, 및 EL소자를 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

즉, 상기 목적은 이하의 본 발명의 구성에 의해 달성된다.

(1) 적어도 기판과, 이 기판상에 형성된 전극과, 이 전극상에 형성된 후막유전체인 제1유전체층을 가지며,

상기 제1유전체층상과, 제1유전체층의 하부 및/또는 제1유전체층의 사이에 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층이 형성되어 있는 복합기판.

(2) 상기 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층이 제1유전체층에 의해 복수층형성 되어 있으며, 이 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층의 총계가 2~5층인 상기 (1)의 복합기판.

(3) 상기 (1) 또는 (2)의 복합기판의, 제1유전체층상의 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층상에 적어도 발광층과, 다른 전극층을 갖는 EL패널.

(4) 적어도 기판과, 이 기판상에 형성된 전극과, 이 전극상에 형성된 후막유전체인 제1유전체층을 갖는 복합기판의 제조방법에 있어서,

상기 제1후막유전체층상과, 제1유전체층의 하부 및/또는 제1유전체층의 사이에 용액도포소성법에 의해 제2유전체층을 형성하는 복합기판의 제조방법.

(5) 전기절연성을 갖는 기판과, 이 기판상에 패턴을 갖는 제1전극층과, 적어도 상기 제1전극층의 일부를 피복하는 유전체층과, 이 유전체층상에 적어도 발광층 및 제2전극층이 차례로 적층되고, 상기 유전체층이 후막인 제1유전체층과 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층의 다층구조를 갖는 EL소자의 제조방법에 있어서,

상기 제1전극층이 형성된 기판과 제1유전체층과의 사이의 적어도 제1전극층상에 버퍼층을 배치하고, 그 후 제1유전체층을 형성하는 EL소자의 제조방법.

(6) 상기 버퍼층은 소성에 의해 제1유전체층재료와 고용하여 일체가 되는 재료로 형성되어 있는 상기 (5)의 EL소자의 제조방법.

(7) 상기 버퍼층은 탄탈산화물 또는 티탄산바륨에 의해 형성되어 있는 상기 (5) 또는 (6)의 EL소자의 제조방법.

(8) 상기 (5)~(7)중 어느 하나의 방법으로 제조된 EL소자.

(9) 버퍼층과 제1유전체층의 적어도 일부끼리 고용하여 일체가 되고 있는 상기 (8)의 EL소자.

본 발명자가 후막유전체층의 요철의 발생원인을 검토한 결과, 내부전극상에 PMN-PT등의 가루를 소결하는 고유전율의 후막유전체층을 형성하는 구조는 내부전극패턴위와, 내부전극이 존재하지 않는 스페이스부의 기판세라믹상에서는 후막유전체층의 소결거동이 달라서, 결과적으로 소결밀도에 차이가 발생해 버린다는 것과, 특히 금속전극상에서는 후막유전체층의 소결밀도에 얼룩이 발생하기 쉽다는 것을 알았다. 또한, 이러한 현상의 결과, 전극패턴위와, 비전극부(스페이스부)와의 경계근방(전극단부)상의 후막과, 그것 이외의 전극상의 후막에서는, 특히 이와 같은 소결밀도의 얼룩이 발생하는 것을 알았다. 따라서, 소성후에 후막유전체층의 표면에 큰 요철이 발생해 버린다.

그래서, 그 표면에 줄결법으로 작성한 PZT등을 도포, 소성하여, 평탄화 한 경우, 평탄화처리한 후의 PZT표면의 조도에 큰 편차가 발생한다. 이 표면조도의 편차는 EL발광시에 저휘도에서의 발광얼룩이 된다. 또한, 편차가 현저할 경우에는 PZT에 크랙이 발생하고, 휘점이라고 불리는 이상발광의 원인이 되어 어떠한 경우에도 발광얼룩이 생기는 원인으로 된다는 것을 알았다.

또한, 이러한 요철의 발생을 방지하기 위한 수단으로서, 내부전극과 PMN-PT 등의 다공질의 소결체의 사이에, 예를 들어 박막의 버퍼층을 사이에 끼우는 것에 의하여 PMN-PT 등의 분말을 소결하는 고유전을 세라믹절연층을 균일한 밀도로 조성할 수가 있으며, 표면의 요철을 작게할 수가 있다. 그 결과, PZT 등을 소성하여 평탄화하였을때, PZT의 두께일록을 작게하는 것으로 EL발광일록을 방지할 수가 있다. 또, 크랙의 발생도 억제할 수가 있다.

본 발명의 복합기판은 적어도 기판과, 이 기판상에 형성된 전극과, 이 기판상에 형성된 후막유전체층과, 이 후막유전체층상에 용액도포소성법으로 형성된 유전체층을 가지며, 상기 후막유전체층과 용액도포소성법으로 형성된 유전체층이 각각 교대로 복합층을 형성하고 있는 것이다.

이와 같이, 후막유전체층의 기초나, 후막유전체층과 후막유전체층의 사이에, 용액도포소성법으로 형성된 치밀한 유전체층을 갖는 것에 의하여, 후막유전체층의 절연성을 확보할 수 있으며, 그 위에 발광층 등의 기능성박막을 형성한 경우에는, 장기간에 걸쳐 안정적인 동작, 발광이 얻어진다. 즉, 내부전극과 발광층등의 박막사이에 걸쳐지는 전압을 안정화할 수 있고, 그 결과 소자가 안정되어 신뢰성이 향상된다.

후막유전체층상에 유전체재료용액을 도포하면, 모세관현상 등에 의해 유전체재료용액은 기초인 후막유전체층 상부의 어느 정도의 깊이까지 스며들고, 스며든 영역의 후막유전체층의 결정입자사이에 충전된다. 그 후의 소성에 의해, 유전체재료용액의 유기물성분은 소결기화하기 위해 체적이 수축하지만, 후막유전체층의 결정입자내의 일부를 용액도포소성법으로 형성된 유전체가 매우는 것에 의하여, 밀도가 높은 영역이 후막유전체층상부의 어느 정도의 깊이까지 형성된다. 따라서, 본 발명에 의하면, 후막유전체층상에 용액도포소성법에 의한 치밀한 유전체층을 형성할 때, 상기 현상에 의해 기초후막유전체층의 상부영역을 고밀도화하는 효과를 아울러 갖게할 수 있다는 것은 말할 것도 없다.

즉, 용액도포소성법에 의한 유전체를 후막유전체층상에 형성하는 경우, 유전체재료용액의 점도 또는 도포량을 조정하는 것에 의하여, 후막유전체층의 결정입자사이를 매우는 정도로 형성할 수가 있다. 이 경우, 명확한 층구조에는 이르고 있지 않지만, 후막유전체층상에 용액도포소성법에 의한 유전체를 형성하고, 후막유전체층을 고밀도화하는 것에 의하여 본 발명의 효과가 얻어진다. 따라서, 본 발명에서 정의하는 용액도포소성법에 의해 얻어진 유전체층에는 이와 같이 후막유전체층과 일체로 이루어진 것도 포함된다.

후막유전체층과 용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층과의 복합적층체는, 상기 복합적층체의 층수가 많을수록 절연성, 안정성이 확보되어 바람직하다. 그러나, 용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층의 층수가 많아지면 공정이 번잡해지며, 제품의 비용이 상승한다. 따라서, 바람직한 층수로서는 2~5층, 특히 2~3층이다.

(실시예)

본 발명의 복합기판은, 예를 들어 도 1에 도시하는 바와 같은 구조로 하면 좋다. 즉, 전기절연성을 갖는 기판(1)상에, 소정의 패턴으로 형성된 하부전극층(2)과, 그 위에 후막유전체층(3a, 3b)과 용액도포소성법으로 형성된 유전체층(4a, 4b)과의 적층체이다. 또, 도시에에는 표시하지 않으나, 용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층은 후막유전체층(3a)의 아래에 형성하여도 좋다.

기판은 전기절연성을 가지며 그 위에 형성되는 하부전극층, 유전체층을 오염시키지 않고, 소정의 내열강도를 유지할 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

구체적인 재료로서는, 알루미늄(Al_2O_3), 석영유리(SiO_2), 마그네시아(MgO), 포스터라이트($2MgO \cdot SiO_2$), 스테어타이트($MgO \cdot SiO_2$), 멀라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 베릴리아(BeO), 지르코니아(ZrO_2), 질화알루미늄(AlN), 질화실리콘(SiN), 탄화실리콘(SiC) 등의 세라믹기판이나 결정화유리나, 고내열유리 등을 사용하여도 좋으며, 또 범랑처리를 실시한 금속기판 등도 사용가능하다.

하부전극층은 표시장치를 단순매트리스타입으로 하는 경우, 복수의 스트라이트형상의 패턴을 갖도록 형성된다. 또, 그 선의 폭이 1화소의 폭이 되며, 라인사이의 스페이스는 비발광영역이 되기때문에, 극력라인사이의 스페이스를 작게하여 놓는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 목적으로 하는 디스플레이의 해상도에도 따르지만, 예를 들어 선폭200~500 μm , 스페이스20~50 μm 정도가 필요하다.

하부전극층의 재료로서는 높은 도전성이 얻어지고, 또한 유전체층형성시에 손상을 받지 않으며, 또한 유전체층이나 발광층과 반응성이 낮은 재료가 바람직하다. 이러한 하부전극층재료로서는, Au, Pt, Pd, Ir, Ag 등의 귀금속이나, Au-Pd, Au-Pt, Ag-Pd, Ag-Pt 등의 귀금속합금이나, Ag-Pd-Cu 등의 귀금속을 주성분으로 하여 비(卑)금속원소를 첨가한 전극재료가 유전체층소성시의 산화분위기에 대한 내산화성이 쉽게 얻어지기 때문에 바람직하다. 또, ITO나 SnO_2 (네사막), ZnO-Al 등의 산화물 도전성재료를 사용하여도 좋으며, 또한 Ni, Cu 등의 비(卑)금속을 사용하여, 유전체층을 소성할 때의 산소분압을 이들의 비(卑)금속이 산화되지 않는 범위로 설정하여 사용할 수도 있다.

하부전극층의 형성방법으로서 스퍼터법, 증착법, 도금법등의 공지의 기술을 사용하면 좋다.

또, 금액(liquid gold, gold resinate, bright gold)이라 불리는 재료로 형성된 것을 사용하여도 좋다. 이 금액, 즉 수금(水金)이라고 불리는 재료는 테르펜계의 용제에 금을 유기금속화합물의 형태로, 통상 4~25%정도 함유시킨 것으로서, 갈색이며 점성이 있는 액체이다. 이 금액을 사용하는 것에 의하여, 50~500 μm 의 매우 얇고, 치밀한 금막이 얻어진다.

이 금액은 테르펜에 가용이며, 점도를 자유롭게 조절할 수 있기 때문에, 스프레이법, 스크린인쇄등, 여러가지 도포, 인쇄법으로 전극패턴을 형성할 수가 있다.

도포된 금액은 건조시킨 후, 450~850℃ 정도의 가열처리에 의해 금의 배선판턴으로 형성된다.

후막유전체층은 고유전율이며 또한 고내압인 것이 필요하며, 또한 기관의 내열성을 고려하여 저온소성가능한 물질일 것이 요구된다.

여기서, 후막유전체층이란, 소위 후막법에 의해 분말형상의 절연체재료를 소성하여 형성되는 세라믹층이다. 이 후막유전체층은, 예를 들어 하부전극층이 형성된 기관상에, 분말형상의 절연체재료에 바인더와 용매를 혼합하여 제작된 절연체페이스트를 인쇄하여 소성하여 형성할 수가 있다. 또, 절연체페이스트를 캐스팅성막하는 것에 의하여 그린시이트를 형성하고, 적층하여 형성하여도 좋다.

소성전에 실시하는 탈바인더처리의 조건은 통상의 것이어도 좋다.

소성시의 분위기는 하부전극재료의 종류에 따라서 적절히 결정하면 좋으나, 산화성분위기중에서 소성을 실시하는 경우, 통상의 대기중 소성을 실시하면 좋다.

소성온도는 후막유전체의 재료에 따라서 적절히 결정하여도 좋으나, 통상 70~1200℃ 정도, 바람직하게는 1000℃ 이하이다. 또, 소성시간은 0.05~5시간, 특히 0.1~3시간이 바람직하다.

또, 필요에 따라서 어닐처리를 실시하여도 좋다.

후막유전체층의 막두께는 전극의 단차나 제조공정의 먼지 등에 의해 형성되는 핀홀을 배제하기 위하여 두꺼운 것이 필요하며, 적층체전체의 후막유전체층의 총계로, 적어도 10 μ m 이상, 바람직하게는 15~20 μ m 정도이다.

후막유전체의 재료로서는 기관재료의 내열성의 제약을 고려하면 저온형성이 가능한 고유전율세라믹조성인 것이 바람직하다.

예를 들면, BaTiO₃, (Ba_xCa_{1-x})TiO₃, (Ba_xSr_{1-x})TiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 등의 페로부스카이트구조를 갖는 유전체, 강유전체재료나 Pb(Mg_{1/3}Ni_{2/3})O₃ 등으로 대표되는 복합페로부스카이트 킬렉서형 강유전체재료나, Bi₄Ti₃O₁₂, SrBi₂Ta₂O₉로 대표되는 비스무트층산화합물, (Sr_xBa_{1-x})Nb₂O₆, PbNb₂O₆ 등으로 대표되는 텅스텐브론즈형 강유전체재료가 유전율이 높고, 소성이 용이하기 때문에 바람직하다.

또, 그 조성에 납을 함유한 유전체재료는 산화납의 용점이 888℃로 낮고, 또한 산화납과의 다른 산화물계재료, 예를 들어 SiO₂나 CuO, Bi₂O₃, Fe₂O₃ 등과의 사이에서 700℃에서부터 800℃ 정도의 저온에서 액상이 형성되기 때문에 저온에서 소성이 용이하며, 또한 고유전율을 얻기 쉽기 때문에 바람직하다. 예를 들면, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 등의 페로부스카이트구조 유전체재료나, Pb(Mg_{1/3}Ni_{2/3})O₃ 등으로 대표되는 복합페로부스카이트 킬렉서형 강유전체재료나, PbNb₂O₆ 등으로 대표되는 텅스텐브론즈형 강유전체재료 등을 들 수가 있다. 이들은 알루미늄나세라믹 등의 통상의 세라믹기관의 상한내열온도인 800~900℃의 소성온도에서 용이하게 비유전율 1000~10000의 유전체를 형성할 수가 있다.

용액도포소성법으로 형성된 유전체층을 형성할 때의, 용액도포소성법에 사용하는 전구체용액은 유전체층을 구성하는 금속원소의 금속유기화합물, 혹은 금속알콕시드 및 이들의 금속원소와 용액중의 유기물의 복합체와, 또한 휘발성용제로 구성된다.

용액도포소성법으로는 졸겔법이나 MOD법 등의 유전체재료의 전구체용액을 기관에 도포하여, 소성에 의해 유전체층을 형성하는 방법을 말한다.

졸겔법이란 일반적으로 용매에 용해시킨 금속알콕시드에 소정량의 물을 첨가하고, 가수분해, 중축합반응시켜서 되는 M-O-M결합을 갖는 졸의 전구체용액을 기관에 도포하여 소성시키는 것에 의하여, 막을 형성하는 방법이다. 또, MOD(Metallo-Organic Decomposition)법이란, M-O결합을 갖는 카르본산의 금속염 등을 유기용매에 용해시켜 전구체용액을 형성하고, 기관에 도포하여 소성시키는 것에 의하여 막을 형성하는 방법이다. 여기서 전구체용액이란 졸겔법, MOD법 등의 막형성법에 있어서 원료화합물이 용매에 용해되어 생성되는 중간화합물을 함유하는 용액을 말한다.

졸겔법과 MOD법은 완전히 별개의 방법의 아니며, 서로 조합하여 사용하는 것이 일반적이다. 예를 들어, PZT의 막을 형성할 때, Pb원으로서 아세트산납을 사용하고, Ti, Zr원으로서 알콕시드를 사용하여 용액을 조정하는 것이 일반적이다. 또, 졸겔법과 MOD법의 2개의 방법을 총칭하여 졸겔법이라고 부르는 경우도 있으나, 어떠한 경우도 전구체용액을 기관에 도포하여, 소성하는 것에 의하여 막을 형성하기 때문에 본 명세서에서는 용액도포소성법이라고 한다. 또, 서브미크론사이즈의 유전체입자와 유전체의 전구체용액을 혼합한 용액에 있어서도 본 발명의 유전체의 전구체용액에 포함되며, 그 용액을 기관에 도포소성하는 경우라도 본 발명의 용액도포소성법에 포함된다.

용액도포소성법은 졸겔법, MOD법 중 어느 경우라도 유전체를 구성하는 원소가 균일하게 혼합되기 때문에, 후막법에 의한 유전체층형성과 같이 본질적으로 세라믹분체소결을 사용한 방법과 비교하여 매우 저온이며, 치밀한 유전체를 합성할 수가 있다는 점이 특징이다.

용액도포소성법을 사용하는 최대의 목적은 이 방법으로 형성된 유전체층의 특징으로서, 전구체용액을 도포하여 소성하는 공정을 거쳐 형성되기때문에, 기관의 오목부에는 두껍고, 볼록부에는 얇은 층이 형성된다. 또, 후막유전체층의 미세한 구멍에 진입하여 후막유전체층 내부까지 침입하고, 후막유전체층 전체가 치밀하게 된다는 점에 있다.

용액도포소성법에 의해 형성하는 유전체층의 막두께는 후막표면의 요철을 충분히 평탄화하기 위해서는 $0.5\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상이 바람직하다. 또, 후막유전체층의 기초나 내부에 형성되는 경우에는 특히 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 정도가 바람직하다. 또한, 막두께의 하한은 상기와 같이 도포액이 기관의 오목부에는 두껍고, 볼록부에는 얇은 층이 형성되고, 또한 후막유전체층의 미세한 구멍에 진입하여 후막유전체층내부까지 침입해버리기 때문에, 극단의 경우에는 표면요철의 오목부를 매우는 정도의 흔적이 확인될 수 있다면 좋다. 따라서, 상기 하한값은 하나의 기준으로서, 용액도포소성법에 의해 형성하는 유전체층을 형성한 것이 확인될 정도의 두께, 혹은 그 일부를 확인할 수 있는 정도의 영역이라면 좋다.

용액도포소성법의 성막방법은 기관에 이 전구체용액을 스핀코팅이나 딥코팅, 스프레이코팅 등의 방법으로 도포하는 것에 의하여, 전구체층을 기관상에 형성하고, 이어서, 이 전구체층을 소성하는 것으로 전구체층의 유기성분을 제거하여 금속 원소와 산소의 결합에 의해 초미세 산화물층을 형성하며, 다시 이 산화물이 소성되는 것으로서 유전체층이 형성된다.

용액도포소성법에 의해 형성되는 유전체층은 고유전율인 것이 바람직하다. 고유전율재료로서는 예를 들면, BaTiO_3 , $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$, PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 등의 페로부스카이트구조를 갖는 유전체, 강유전체재료나 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ni}_{2/3})\text{O}_3$ 등으로 대표되는 복합페로부스카이트 릴렉서형 강유전체재료나, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 로 대표되는 비스무트 비스무트층상화합물, $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$, PbNb_2O_6 등으로 대표되는 텅스텐브론즈형 강유전체재료등을 들 수 있다. 이들 중에서도 BaTiO_3 나 PZT 등의 페로부스카이트구조를 갖는 강유전체재료가 유전율이 높고, 비교적 저온에서의 형성이 용이하므로 바람직하다.

본 발명의 복합기관을 사용하여 EL패널을 얻는데는, 예를 들어 도 2에 도시하는 바와 같은 구조로하면 좋다. 이 EL패널은 전기절연성을 갖는 기관(1)상에, 소정의 패턴으로 형성된 하부전극층(2)과, 그 위에 후막유전체층(3a, 3b)과 용액도포소성법으로 형성된 유전체층(4a, 4b)과의 적층체와, 또한 그 위에, 발광층(5), 박막절연체층(6), 투명전극층(7)이 적층되어 있다. 또한, 박막절연체층(6)을 용액도포소성법으로 형성된 유전체층과, 발광층 사이에 형성하여도 좋으며 생략하여도 좋다. 하부전극층(2)과 상부투명전극층(7)은 각각 서로 직교하는 방향으로 스트라이프형상으로 형성되어 있다. 그리고, 임의의 하부전극층(2)과 상부투명전극층(7)을 각각 선택하여, 양전극의 직교부의 발광층에 교류전원·펄스전원(100)으로부터 선택적으로 전압을 인가하는 것에 의하여 특정화소의 발광을 얻을 수가 있다.

발광층의 재료로서는 특별히 한정되지 않으나, Mn을 도핑한 ZnS 등의 공지의 재료를 사용할 수 있다. 이들 중에서도 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 등이 뛰어난 특성이 얻어지기때문에 특히 바람직하다. 발광층의 막두께는 특별히 제한되지 않으나, 너무 두꺼우면 구동전압이 상승하고, 너무 얇으면 발광효율이 저하된다. 구체적으로는, 발광재료에도 따르지만, 바람직하게는 $100\sim 2000\text{nm}$ 정도이다.

발광층의 형성방법은 기상퇴적법을 사용하는 것이 가능하다. 기상퇴적법으로서 스퍼터법이나 증착법등의 물리적 기상퇴적법이나 CVD법등의 화학적 기상퇴적법이 바람직하다. 또, 특히 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 의 발광층을 형성하는 경우에는, H_2S 분위기 하에, 전자빔증착법에 의해 성막층의 기관온도를 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 로 유지하여 형성하면 고순도의 발광층을 얻는 것이 가능하다.

발광층의 형성후, 바람직하게는 가열처리를 실시한다. 가열처리는 기관층에서부터 전극층, 유전체층, 발광층과 적층한 후에 실시하여도 좋고, 기관층에서부터 전극층, 유전체층, 발광층, 절연체층, 혹은 이들에 전극층을 형성한 후에 가열처리를 실시하여도 좋다. 열처리의 온도는 형성하는 발광층에 따르지만, 바람직하게는 300°C 이상, 보다 바람직하게는 400°C 이상이며, 유전체층의 소성온도이하이다. 처리시간은 $100\sim 600$ 분 정도인 것이 바람직하다. 가열처리후의 분위기로서는 발광층의 조성, 형성조건에 의해 공기, N_2 , He 및 Ar 등으로부터 선택하면 좋다.

절연체층은 그 기능으로서 발광층과 유전체층과의 사이의 계면의 전자상태를 조절하여 발광층으로의 전자주입을 안정화, 효율화하는 것과, 이 전자상태가 발광층의 양면에서 대칭적으로 구성하는 것에 의하여 교류구동시의 발광특성의 정부(正負)대칭성을 개선하는 것이 중요한 목적이며, 유전체층의 역할인 절연내압을 유지하는 기능을 고려할 필요는 없기 때문에 막두께는 작아도 좋다.

절연체층은 저항율로서 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 이상, 특히 $10^{10}\sim 10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$ 정도가 바람직하다. 또, 비교적 높은 비(比)유전율을 갖는 물질인 것이 바람직하며, 그 비유전율은 바람직하게는 3 이상이다. 이 절연체층의 구성재료로서는, 예를 들면 산화실리콘(SiO_2), 질화실리콘(SiN), 산화탄탈(Ta_2O_5), 산화이트륨(Y_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), 실리콘옥시나이트라이드(SiON), 알루미늄(Al_2O_3)등을 사용할 수가 있다. 또, 절연체층을 구성하는 방법으로서 스퍼터법이나 증착법, CVD법을 사용할 수가 있다. 또, 절연체층의 막두께로서는 바람직하게는 $10\sim 100\text{nm}$, 특히 바람직하게는 $20\sim 200\text{nm}$ 정도이다.

투명전극층은 막두께 $0.2\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 의 ITO나 SnO_2 (베사막), $\text{ZnO}-\text{Al}$ 등의 산화물도전성재료등이 사용된다. 투명전극층의 형성방법으로서 스퍼터법 이외에 증착법등의 공지의 기술을 사용하면 좋다.

또한, 상기한 EL소자는 단일발광층만을 갖지만, 본 발명의 EL소자는 이러한 구성으로 한정되는 것은 아니며, 막두께 방향으로 종류가 다른 발광층을 복수적층하여도 좋고, 동일면상에 종류가 다른 발광층(화소)을 평면적으로 배치하는 구성으로 하여도 좋다.

본 발명의 EL소자의 제조방법은 전기절연성을 갖는 기관과, 이 기관상에 패턴을 갖는 제1전극층과, 적어도 상기 전극층의 일부를 피복하는 유전체층과, 이 유전체층상에 적어도 발광층 및 제2전극층이 차례로 적층되며, 상기 유전체층이 후막인 제1유전체층과 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층의 다층구조를 갖는 EL소자의 제조방법으로서, 상기 전극층이 형성된 기관과 제1유전체층과의 사이에 적어도 전극층상에 버퍼층을 배치하고, 그 후 제1유전체층을 소성하는 것이다.

이와 같이, 적어도 적극층상에 버퍼층을 배치하고, 그 위에 후막유전체층을 형성하여 소성하는 것에 의하여, 그 위에 형성되는 후막유전체층의 소결밀도의 불균일화를 방지하고, 표면의 요철을 방지할 수가 있다.

버퍼층은 그 위에 형성되는 후막유전체층의 소결밀도의 불균일화를 시정하는 것을 목적으로 하여 형성된다. 따라서, 버퍼층은 유전체층과 동일한 산화물재료인 것이 바람직하며, 특히 후막유전체층의 구성재료와 고용하여 일체가 되는 재료가 바람직하다.

또, 버퍼층은 패턴형성된 전극상의 후막유전체층과, 전극형성 영역이외의 기판상의 후막유전체층과의 소결밀도차를 시정하는 것이기때문에, 적어도 표시영역에 있어서의 전극과 후막유전체층과의 사이에 개재하고 있을 필요가 있다. 또한, 이때 전극층과, 전극층이 형성되어 있지 않은 스페이스부분의 전체를 덮도록, 소위 베타에 버퍼층을 형성하여도 좋다. 또, 후막유전체층과 후막소성후에 일체화하는 점을 고려하면, 후막유전체층의 형성영역으로부터 비어져 나와 형성되어 있을 필요는 없다. 그러나, 버퍼층의 흔적을 확인하기 위하여, 후막유전체층에 흡수되지 않은 영역에 형성되고, 남겨진 버퍼층을 확인할 수 있도록 하여도 좋다.

버퍼층의 막두께로는 후막유전체층의 소결밀도의 불균일화를 시정하는 것이 가능한 막두께라면 좋고, 전극-후막유전체층간의 완충작용이라는 점에서는 막두께가 크면, 그 효과가 보다 현저하게 될 것이라고 예상된다. 본 발명자들의 실험적 검토에 따르면, 스퍼터링법에 의해 형성한 산화물박막의 경우, 막두께로서는 10nm이상부터 효과는 충분히 확인되며, 막두께가 증대함에 따라서 효과가 향상되고, 30nm 이상이 되면 후막유전체층의 밀도의 불균일화가 완전히 없어진다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 필요로하는 막두께는 적어도 10nm 이상, 바람직하게는 30nm 이상이다. 또, 버퍼층은 소성에 의해 후막유전체층의 구성재료와 용해하여, 일체화하기 때문에, 실질적으로 후막유전체층에 흡수된다. 그러나, 너무 두꺼우면 후막유전체층에 흡수되지 않고 잔존하며, 저유전율재료를 사용한 경우에는, 소자특성에 영향을 미친다. 따라서, 비교적 성막이 용이한 저유전율재료를 사용하는 경우 등에는 특히, 바람직하게는 0.1 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.08 μm 이하이다.

버퍼층의 재질로서는 넓은 의미의 금속산화물 등의 세라믹재료가 바람직하며, 특히 후막유전체재료와 고용하는 재료가 바람직하다.

구체적으로, 사용하는 후막유전체층에 따라 다르지만, 산화탄탈(TaO_x , 대표적으로는 Ta_2O_5), 티탄산바륨(BaTiO_3)으로 대표되는 페로부스카이트형 산화물(ABO_3 : A=Ba, Sr, Ca로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, B=Ti, Zr, Hf등으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소), 산화티탄(TiO_2), 티탄산납(PbTiO_3), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화니오브(Nb_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), PZT등이 바람직하다. 이들 중에서도 특히 산화탄탈, 티탄산바륨, 및 산화티탄등이 바람직하다.

이와 같은 막형성법으로서서는 진공증착법이나 스퍼터법, CVD법, 졸겔법 등의 방법을 사용하면 좋다.

또, 상기의 용액도포소성법에 의해 버퍼층을 형성하여도 좋고, 이 경우에는 바람직한 재료나 막두께도 상술한 바와 같은 것이 된다.

이어서, 본 발명의 제조방법에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.

먼저, 도 5에 도시하는 바와 같이, 기판(31)상에 하부전극(32)을 소정의 패턴으로 형성한다. 하부전극(32)은 후술하는 바와 같이 스퍼터법, 증착법이나 도포법등에 의해 형성할 수가 있다. 또, 패턴형성은 마스크증착등의 전극층형성시에 실시하여도 좋고, 전극층형성후에 포토에칭등의 공지의 패터닝방법으로 실시하여도 좋다.

이어서, 도 6에 도시하는 바와 같이, 전극패턴(32)이 형성된 기판(31)상에 버퍼층(33)을 형성한다. 버퍼층은 상술한 바와 같이 스퍼터법, 증착법등으로 형성할 수 있다.

또한, 도 7에 도시하는 바와 같이, 버퍼층(33)이 형성된 기판(31)상에 후막유전체층(34)을 형성한다. 후막유전체층(34)은 스크린인쇄법이나 그린시이트를 적층하는 공지의 후막법으로 형성할 수 있다. 그리고, 얻어진 후막유전체층전구체(그린)가 형성된 기판(31)을 소정의 온도로 소성(열처리)하는 것에 의하여, 도 8에 도시하는 바와 같이, 버퍼층(33)이 후막유전체층(34)에 흡수되어 일체화한 소결체(34)가 얻어진다. 얻어진 소결체는 전극상에서도 전극이 형성되어 있지 않은 기판상에서도 균일한 소결밀도가 되며, 표면에 큰 요철이 발생하는 일도 없다. 또한, 이 때의 후막유전체층(34) 형성영역이외의 영역에 형성되어 있었던(보다 구체적으로는, 후막유전체층(34) 형성영역보다도 비어져나와 형성되어 있었던) 버퍼층(33)은 후막유전체층(34)에 흡수되는 일 없이 잔존한다.

또한, 이 후막유전체층(제1유전체층; 34)상에 용액도포법으로 형성된 제2유전체층, 박막유전체층, 발광층, 박막절연층, 상부전극(투명전극)등을 차례로 형성하여 EL소자를 얻는다.

본 방법으로 얻어진 EL소자의 기판구조를 도 3에 도시한다. 이 방법으로 얻어진 EL소자는, 예를 들어 전기절연성을 갖는 기판(31)상에 소정의 패턴으로 형성된 하부전극층(32)과, 그 위에 버퍼층(33)이 흡수된 일체가 된 후막유전체층(제1유전체층; 34)과, 다시 그 위에 용액도포법으로 형성된 제2유전체층(35)이 적층되어 다층형 유전체층을 구성하고 있다.

또한, 상기 다층형 유전체층(34, 35)위에는 박막절연체층(36), 발광층(37), 박막절연체층(38), 투명전극층(39)이 적층되어 있다. 또한, 박막절연체층(36, 38)은 생략하여도 좋다. 하부전극층(32)과 상부투명전극층(39)은 각각 서로 직교하는 방

향으로 스트라이프상으로 형성되어 있다. 또한, 임의의 하부전극층(32)과 상부투명전극층(39)을 각각 선택하고, 양전극의 직교부의 발광층에 교류전원·펄스전원(40)으로부터 선택적으로 전압을 인가하는 것에 의하여 특정화소의 발광이 얻어질 수 있다.

또, 이 EL소자는, 예를 들어 도 4에 도시하는 바와 같이, 상기 후막유전체층(34)의 기판층의 일부에, 버퍼층의 성분이 확산한 것을 확인할 수 있는 복합층(33a) 영역을 갖고 있어도 좋다.

[실시예 A-1]

96% 순도의 알루미늄기판상에 스퍼터링법으로 미량첨가물을 첨가한 Au박막을 1 μ m의 두께로 형성하고, 850℃에서 열처리를 실시하여 안정화하였다. 이 Au하부전극층을 포토에칭법을 사용하여 폭 300 μ m, 스페이스 30 μ m의 다수의 스트라이프형상으로 패터닝하였다.

상기 하부전극이 형성된 기판상에, 다시 스크린인쇄법으로 유전체세라믹후막을 형성하였다. 후막페이스트로서는 ESL사 제조의 4210C 후막유전체 페이스트를 사용하고, 소성후의 막두께가 5 μ m가 되도록 스크린인쇄, 건조를 반복하였다.

인쇄건조후, 막두께는 벨트로를 사용하고, 충분한 공기를 공급한 분위기에서 850℃, 20min의 소성을 실시하였다.

이어서, 이 기판상에 용액도포소성법을 사용하여 유전체층을 형성하였다. 용액도포소성법에 의한 유전체층의 형성방법으로는, 이하의 방법으로 제작한 PZT의 졸겔액을 준비하고, 용액도포소성법 전구체용액으로서 사용하였다. 먼저, 기판에, 전구체용액을 스핀코팅법으로 도포하고, 700℃에서 15분간 소성하는 작업을 소정의 회수 반복하였다.

기본적인 졸겔액의 제작방법은 8.49g의 아세트산납 3수화물과, 4.17g의 1.3프로판디올을 약 2시간동안, 가열교반하여 투명한 용액을 얻었다. 이것과는 별도로, 3.70g의 지르코늄·노르말프로폭시드 70질량%, 1-프로판올용액과, 1.58g의 아세틸아세톤을 건조질소분위기중에서 30분간 가열교반하고, 여기에 3.14g의 티타늄·디이소프로폭시드·비스아세틸아세톤네이트 75질량%, 2-프로판올용액과, 2.32g의 1.3프로판디올을 첨가하여, 다시 2시간 가열교반하였다. 이들 2개의 용액을 80℃에서 혼합하여 건조 질소분위기중에서 2시간 가열교반하여, 갈색투명한 용액을 제작하였다. 이 용액을 130℃에서 수분간 유지함으로써 부생성물을 제거하고, 다시 3시간 가열교반하는 것에 의하여 PZT 전구체용액을 제작하였다.

PZT전구체용액의 점도제작은 n-프로판올을 사용하여 희석하는 것으로 실시하였다. 단층당 유전체층의 막두께는 스핀코팅조건, 및 졸겔액의 점도를 조절하고, 스핀코팅에 의한 도포와 소성을 반복하여 막두께가 약 1 μ m 두께의 PZT유전체층을 형성하였다.

동일한 조작을 반복하여, 후막유전체층 10 μ m과 용액도포소성법으로 형성된 유전체층 1 μ m을 각각 적층하고, 후막유전체층 5 μ m/용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층 1 μ m/후막유전체층 10 μ m/용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층 1 μ m의 적층체로 하였다. 이 적층체의 비유전율은 약 2500이었다.

발광층은 200℃로 가열한 상태에서 Mn을 도포한 ZnS증착원을 사용하고, ZnS발광체박막을 막두께 0.8 μ m가 되도록 진공증착법으로 형성한 후, 진공중 600℃에서 10분간 가열처리하였다.

이어서, 절연체층으로서 Si₃N₄ 박막을 0.1 μ m, 상부전극층으로서 ITO박막을 0.5 μ m를 각각 스퍼터링법으로 차례로 형성함으로써 EL소자로 하였다. 그 때, 상부전극층의 ITO박막은 메틸마스크를 성막시에 사용하는 것에 의하여, 라인폭 1mm, 스페이스 0.5mm의 다수의 스트라이프형상으로 패터닝을 형성하였다.

또 비교샘플로는 후막유전체층을 30 μ m, 용액도포소성법으로 형성된 유전체층을 약 3 μ m로하여 각각 1층씩 형성한 샘플을 제작하였다.

얻어진 소자구조의 하부전극, 상부전극으로부터 전극을 인출하고, 1kHz의 펄스폭 50 μ s, 전압 180V로 25℃에서 작동시켜서, 연속구동시의 상대휘도특성 L/L₀을 측정하였다. 여기서 L₀은 전압인가 개시때의 휘도이다. 또한, 본 발명의 샘플 및 비교샘플(3)은 대기압 이하의 N₂분위기중에서 봉지한 것이다. 즉, EL패널중의 봉지유리로 봉지된 공간을 대기압 이하의 N₂분위기로 한 EL패널이다. 동일한 방법으로 대기압의 N₂분위기하에서 봉지를 실시한 것을 비교예 1로 하고, 봉지공간보다 큰 수축관유리관에 건조제와 봉지를 실시하지 않은 EL패널을 넣고, N₂가스치환을 실시한 후, 대기압 이하까지 감압한 것을 비교예 2로 하였다. 결과를 도 9에 도시한다.

도 9에 있어서, 가로축(X축)으로서 구동주파수 75Hz로 환산하였을 때의 동작시간, 세로축(Y축)에는 발광휘도의 상대특성값을 붙였다. 또, 가로축에 나타내는 값(1)은 전압인가 개시때를 나타내고 있다. 도면에서 명확하듯이, 본 발명의 샘플은 비교샘플 중에서 가장 특성이 좋은 비교 1보다 뛰어나며, 거의 휘도열화가 보이지 않는다.

[실시예 A-2]

본 발명의 복합기판의 내전압시험을 실시하기 위하여, 하기 구성의 샘플을 작성하였다.

알루미늄기판/하부Au전극/복합후막유전체(본 발명의 구조)/상부ITO전극

하부Au전극과 상부ITO전극은 실시예 A-1과 동일한 형상으로 하고, 각각의 라인수를 80개, 70개로 하였다.

복합후막유전체는 다음과 같이 형성하였다. 여기서, 후막유전체층을 A, 용액도포유전체층을 B로 나타내고, 적층순으로 왼쪽부터 기재한다.

V-1 샘플: A-5 μ m/B-1 μ m/A-10 μ m/B-1 μ m

V-2 샘플: B-0.3 μ m/A-5 μ m/B-0.1 μ m/A-10 μ m/B-1 μ m

V-3 샘플: A-5 μ m/B-0.1 μ m/A-5 μ m/B-0.1 μ m/A-5 μ m/B-1 μ m

또한, 상기 샘플의 비교예로서 종래의 구조인

V-4 샘플(종래구조): A-20 μ m/B-1 μ m를 제작하였다.

내전압시험은 기쿠스이전자공업(주)제조의 내전압시험기-TOS5052를 사용하여 실시하였다. 조건은 하부 Au전극의 라인 80개 전체와, 상부 ITO전극라인 1개마다, 사인파, 60Hz조건에서 10V단계마다 각 전압으로 3초간 유지하여, 스텝형상으로 전압을 올리고, 1.0mA의 전류가 흐른 전압을 파괴전압으로 하여 측정을 실시하였다. 각 샘플 70점의 평균파괴전압과 최저파괴전압 등을 표 1에 나타낸다.

표 1.

샘플No. (A+B층수)	A+B토탈 막두께(μ m)	평균파괴 전압(V)	최저파괴전압 (V)	~200V총파괴개수(개)	~250V총파괴개수(개)
V-1(4)	17.0	334	270	0	0
V-2(5)	16.4	342	290	0	0
V-3(6)	16.2	345	300	0	0
V-4(2)	21	315	170	2	3

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 최저파괴전압은 V-4 샘플의 종래구조품에 대하여 V-1 샘플에서 100V상승하고 있다. 또한, 250V까지의 파괴층수에서는 V-4 샘플의 종래구조품의 3개에 대하여 본 발명구조에서는 어느 샘플도 0개이다. 이 결과는, 본 발명구조의 우위성을 확실히 나타내고 있다.

A+B의 토탈층수로 비교하면, A+B의 토탈막두께에 관계없이 층수가 증가할때마다 평균파괴전압이 높아지며, 최저파괴전압도 높아지고 있다. 이와 같은 결과에 의하여, 층수를 증가시킬때마다 EL패널의 신뢰성이 향상된다고 말할 수 있다.

[실시예 B-1]

96% 순도의 알루미늄기판상에 헤라우스 RP2003/237-22%레지네이트 금페이스트를 사용하여, 소성후의 막두께가 0.6 μ m가 되도록 스크린인쇄, 건조를 반복하였다. 그 후, 충분한 공기를 공급한 분위기에서 850 $^{\circ}$ C, 20min의 소성을 실시하였다. 얻어진 전극층을 포토에칭의 방법으로 폭 250 μ m, 스페이스 30 μ m의 다수의 스트라이프형상의 패턴으로 패터닝하였다.

상기 하부전극이 형성된 기판위에 산화탄탈, 티탄산바륨, 알루미늄의 버퍼층을 각각 스퍼터법으로 형성하였다. 이 때의 성막조건은 각각 이하와 같이 하였다.

(1) 산화탄탈(Ta_2O_5)

타겟: Ta_2O_5

스퍼터가스: Ar 100SCCM

반응가스: O_2 15SCCM

성막시의 압력: 0.4Pa

(2) 티탄산바륨($BaTiO_3$)

타겟: $BaTiO_3$

스퍼터가스: Ar 60SCCM

성막시의 압력: 0.5Pa

(3) 알루미늄(Al_2O_3)타겟: Al_2O_3

스퍼터가스: Ar 100SCCM

성막시의 압력: 0.4Pa

얻어진 막의 조성을 해석한 결과, 각각 상기 (1)산화탄탈막은 Ta_2O_5 , (2)티탄산바륨막은 BaTiO_3 , (3)알루미늄막은 Al_2O_3 이었다. 또한, 티탄산바륨막은 성막후에 700℃, 10분간의 열처리를 실시하였다.

이들의 막 가운데 산화탄탈을 0.03 μm 성막한 것을 샘플 B-1, 티탄산바륨을 0.03 μm 성막한 것을 샘플 B-2, 산화탄탈을 0.1 μm 성막한 것을 샘플 B-3으로 하였다. 또, 알루미늄을 0.03 μm 성막한 것을 비교샘플 B-1로 하고, 버퍼층을 형성하지 않은 샘플을 비교샘플 B-2로 하였다. 이 상태의 샘플 B-1의 부분단면사진을 도 10에 도시한다.

또, 스크린인쇄법으로 유전체세라믹후막을 형성하였다. 후막페이스트로서는 ELS사 제조 4210C 후막유전체페이스트를 사용하고, 소성후의 막두께가 20 μm 이 되도록 스크린인쇄, 건조를 반복하였다.

인쇄건조후, 성막은 벨트로를 사용하여 충분한 공기를 공급한 분위기에서 850℃, 20min의 소성을 실시하였다. 이 후막 유전율을 하부전극과 후막상에 형성한 측정용 시험전극과의 사이에서 측정한 결과 약 3600이며, 벌크의 값과 대략 일치하였다. 따라서, 버퍼층이 유전율에 주는 영향은 거의 무시할 수 있다는 것을 알았다.

이 후막유전체층의 표면은 평탄하며, 후막재료유래의 조면조도 이상의 요철을 거의 확인할 수 없었다. 다만, 하부전극의 패터닝상에 따른 단차는 표면으로부터도 어느 정도 확인되었으나, 디스플레이기능에 지장이 될 만한 것은 아니었다. 또, 후막유전체층이 형성된 기관을 절단하여 단면을 조사한 결과, 버퍼층의 형적은 확인되지 않았고, 눈으로 보기에는 완전하게 후막층에 흡수되어 일체가 되어 있는 것을 알았다. 이 상태의 샘플 B-1의 부분단면사진을 도 11에 도시한다.

이들의 기관상에 용액도포소성법을 사용하여 유전체층을 형성하였다. 용액도포소성법에 의한 유전체층의 형성방법으로는 이하의 방법으로 제작한 PZT의 졸겔액을 준비하고, 용액도포소성법 전구체용액으로서 사용하였다. 먼저, 상기 후막유전체층에 전구체용액을 스핀코팅법으로 도포하고, 700℃에서 15분간 소성하는 작업을 소정의 회수 반복하였다.

기본적인 졸겔액의 제작방법은 8.49g의 아세트산납 3수화물과, 4.17g의 1.3프로판디올을 약 2시간, 가열교반하여 투명한 용액을 얻었다. 이것과는 별도로, 3.70g의 지르코늄·노르말프로폭시드 70질량%, 1-프로판올용액과, 1.58g의 아세틸아세톤을 건조질소분위기중에서 30분간 가열교반하고, 여기에 3.14g의 티타늄·디이소프로폭시드·비스아세틸아세트네이트 75질량%, 2-프로판올용액과, 2.32g의 1.3프로판디올을 첨가하여, 다시 2시간 가열교반하였다. 이들 2개의 용액을 80℃에서 혼합하고 건조질소분위기중에서 2시간 가열교반하여, 갈색투명한 용액을 제작하였다. 이 용액을 130℃에서 수분간 유지하는 것에 의하여 부생성물을 제거하고, 다시 3시간 가열교반하는 것에 의하여 PZT 전구체용액을 제작하였다.

PZT전구체용액의 점도조제는 n-프로판올을 사용하여 희석하는 것에 의하여 실시하였다. 단층당 유전체층의 막두께는 스핀코팅조건, 및 졸겔액의 점도를 조절하는 것에 의하여 1층을 약 0.5 μm 로 하였다. 상기 졸겔액을 PZT전구체용액으로 하여, 스핀코팅법에 의한 도포와 소성을 3회반복하는 것으로 막두께가 약 1.5 μm 두께의 PZT유전체층을 형성하였다.

이 때의 PZT표면의 상태를 눈으로 보아 평가한 결과, 크랙 등의 발생은 확인되지 않았다. 한편, 버퍼층을 형성하지 않은 비교샘플 B-2는 도 12에 도시하는 바와 같은 크랙이 표면에 일부 발생하였다.

발광층은 200℃로 가열한 상태에서 Mn을 도포한 ZnS증착원을 사용하고, ZnS발광체박막을 막두께 0.8 μm 가 되도록 진공증착법으로 형성한 후, 진공중 600℃에서 10분간 가열처리하였다.

다음에, 절연체층으로서 Si_3N_4 박막과 상부전극층으로서 ITO박막을 스퍼터링법으로 차례로 형성함으로써 EL소자로 하였다. 그 때, 상부전극층의 ITO박막은 리프트오프법을 사용하는 것에 의하여 폭 250 μm , 스페이스 30 μm 의 스트라이프형상으로 패터닝하였다.

얻어진 소자에 대하여 발광시의 휘도 등의 이상발광의 유무에 대하여 평가하였다. 또, 본 발명의 샘플 B-1, B-2 및 B-3와, 알루미늄 비교샘플 B-1, 버퍼층을 형성하지 않은 비교샘플 B-2 가운데, 비교적 양호한 상태의 것을 선별하여 발광특성(L-V특성)을 평가하였다. 발광특성은 얻어진 소자구조의 하부전극, 상부전극으로부터 전극을 인출하고, 75kHz의 펄스폭 100 μs 에서 발광회도가 포화할때까지의 전기장을 인가하여 측정하였다.

본 발명의 샘플의 100cd/m²에서의 발광시의 상태를 도 13에 도시하고, 비교샘플의 100cd/m², 600cd/m²에서의 각각의 발광시의 상태를 도 14, 15에 도시한다. 이들 도면으로부터 비교샘플에서는 발광의 불균일이, 특히 저휘도시에 있어서 기점이 다수관찰된 것에 대하여, 본 발명의 샘플에서는 균일한 발광이 얻어지는 것을 알 수 있다.

또, 발명샘플 B-1과 비교샘플 B-2의 L-V특성을 도 16에 도시하고, 발명샘플 B-2와 비교샘플 B-1, B-2의 L-V특성을 도 17에 도시하며, 발명샘플 B-3과 비교샘플 B-2의 L-V특성을 도 18에 도시한다. 이 L-V특성그래프로부터 버퍼층을 형

성하여도 전기적인 특성열화가 없고, 발광특성도 종래와 동등한 것이 얻어진다는 것을 알 수 있다. 또, 후막세라믹층과 고용하지 않는 알루미늄을 사용한 샘플은 후막층과 일체화하지 않기 때문에 버퍼층에 영향을 주어 구동전압이 상승하고 있다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

이상 본 발명에 의하면, 후막절연체의 절연성을 확보하여, 그 위에 제막되는 발광층등의 기능성박막의 안정적인 동작, 특히 안정적인 발광이 가능한 복합기판 및 EL패널과 그 제조방법을 제공할 수 있다.

또, 후막세라믹유전체층의 표면평탄화를 졸겔유도체층으로 확보한 EL소자에 있어서, 제조의 안정성이 높고, 소자구동시의 EL발광일류가 없는 EL소자의 제조방법, 및 EL소자를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 기판과, 이 기판상에 형성된 전극과, 이 전극상에 분말형상의 절연체재료로 형성된 후막유전체인 제1유전체층을 가지며,

상기 제1유전체층상과, 제1유전체층의 하부 및/또는 제1유전체층의 사이에 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층이 형성되어 있으며,

상기 제1유전체층의 막두께는 제1유전체층의 총계로 10~20 μm 이며,

상기 제2유전체층의 막두께는 0.01 μm 이상 0.1 μm 이하인 복합기판.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층이 제1유전체층에 의해 복수층형성되어 있으며, 이 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층의 총계가 2~5층인 복합기판.

청구항 3.

상기 제1항 또는 제2항의 복합기판의 제1유전체층상의 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층상에 적어도 발광층과, 다른 전극층을 갖는 EL패널.

청구항 4.

적어도 기판과, 이 기판상에 형성된 전극과, 이 전극상에 분말형상의 절연체재료로 형성된 후막유전체인 제1유전체층을 갖는 복합기판의 제조방법으로서,

상기 제1유전체층의 막두께가 상기 제1유전체층의 총계로 10~20 μm 가 되도록 상기 제1유전체층을 형성하고,

상기 제1후막유전체층상과, 제1유전체층의 하부 및/또는 제1유전체층의 사이에 용액도포소성법에 의해 두께가 0.01 μm 이상 0.1 μm 이하가 되도록 제2유전체층을 형성하는 복합기판의 제조방법.

청구항 5.

전기절연성을 갖는 기판과, 이 기판상에 패턴을 갖는 제1전극층과, 적어도 상기 제1전극층의 일부를 피복하는 유전체층과, 이 유전체층상에 적어도 발광층 및 제2전극층이 차례로 적층되고, 상기 유전체층이 분말형상의 절연체 재료로 형성된 후막유전체인 제1유전체층과 용액도포소성법에 의해 형성된 제2유전체층의 다층구조를 갖는 EL소자의 제조방법으로서,

상기 제1유전체층의 막두께가 상기 제1유전체층의 총계로 10~20 μm 가 되도록 상기 제1유전체층을 형성하고,

상기 제1전극층이 형성된 기판과 제1유전체층과의 사이의 적어도 제1전극층상에 두께가 0.01 μm 이상 0.1 μm 이하가 되도록 버퍼층을 형성하고, 그 후 제1유전체층을 소성하는 EL소자의 제조방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 버퍼층은 소성에 의해 제1유전체층재료와 고용(固溶)하여 일체가 되는 재료에 의해 형성되어 있는 EL소자의 제조방법.

청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 버퍼층은 탄탈산화물 또는 티탄산바륨에 의해 형성되어 있는 EL소자의 제조방법.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

전기절연성을 갖는 기판과, 이 기판상에 패턴을 갖는 제1전극층과, 적어도 상기 제1전극층의 일부를 피복하는 유전체층과, 이 유전체층상에 적어도 발광층 및 제2전극층이 차례로 적층되며, 상기 유전체층이 후막인 제1유전체층과 용액도포소성법에 의하여 형성된 제2유전체층의 다층구조를 갖는 EL소자의 제조방법에 있어서,

상기 제1전극층이 형성된 기판과 제1유전체층과의 사이의 적어도 전극층상에 버퍼층을 배치하고, 그 후 제1유전체층을 소성하고, 이 소성에 의하여 상기 버퍼층은 제1유전체층재료와 고용(固溶)하여 일체가 되는 재료에 의하여 형성되어 있는 EL소자의 제조방법.

청구항 11.

전기절연성을 갖는 기판과, 이 기판상에 패턴을 갖는 제1전극층과, 적어도 상기 제1전극층의 일부를 피복하는 유전체층과, 이 유전체층상에 적어도 발광층 및 제2전극층이 차례로 적층되며, 상기 유전체층이 후막인 제1유전체층과 용액도포소성법에 의하여 형성된 제2유전체층의 다층구조를 갖는 EL소자의 제조방법에 있어서,

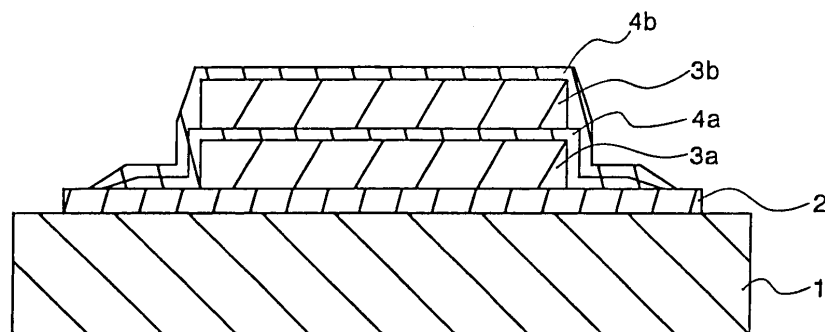
상기 제1전극층이 형성된 기판과 제1유전체층과의 사이의 적어도 전극층상에 탄탈산화물 또는 티탄산바륨에 의하여 형성되어 있는 버퍼층을 배치하고, 그 후 제1유전체층을 소성하는 EL소자의 제조방법.

청구항 12.

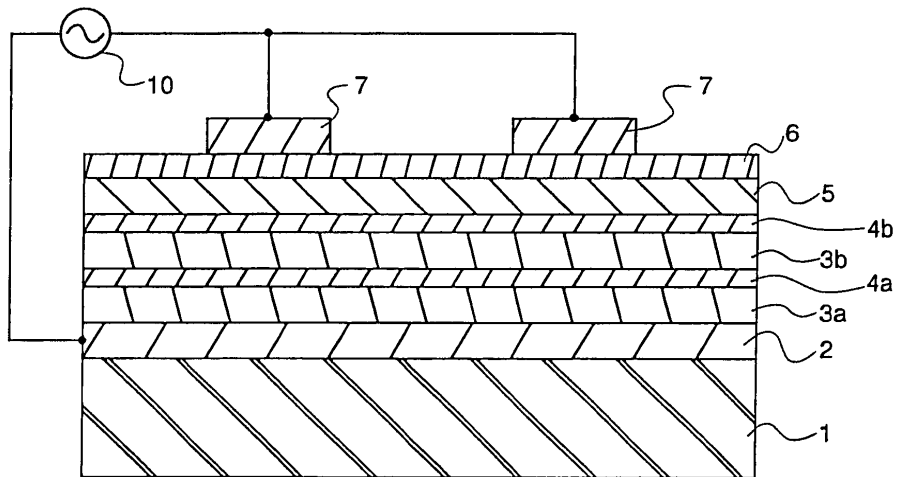
제11항에 있어서, 상기 버퍼층은 소성에 의하여 제1유전체층재료와 고용하여 일체가 되는 재료에 의하여 형성되어 있는 EL소자의 제조방법.

도면

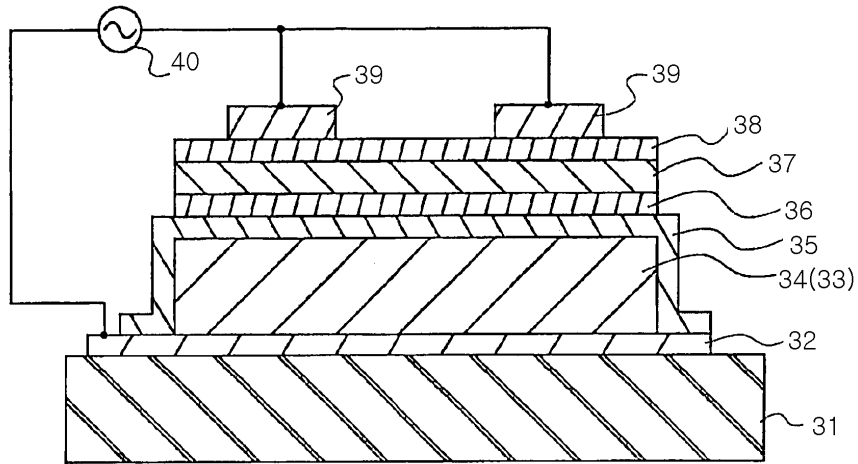
도면1



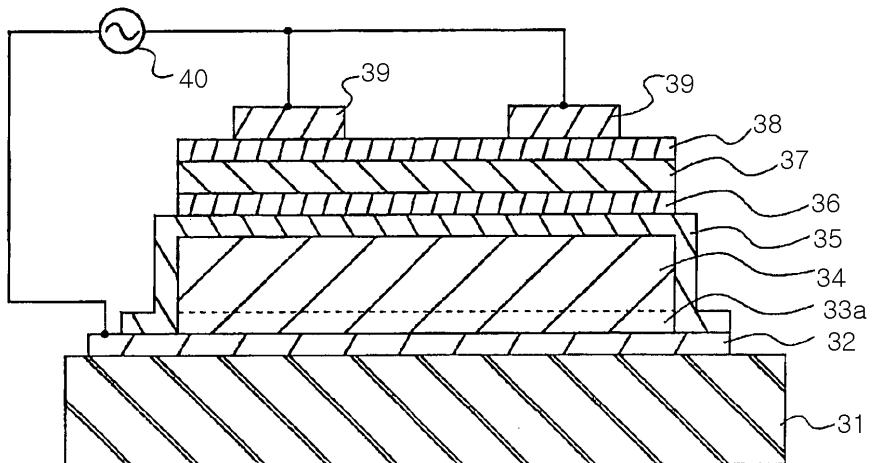
도면2



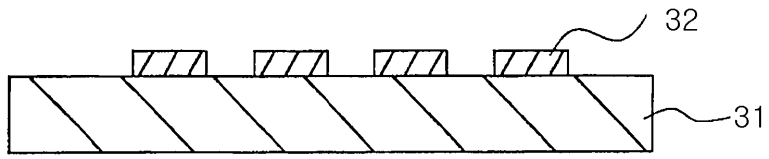
도면3



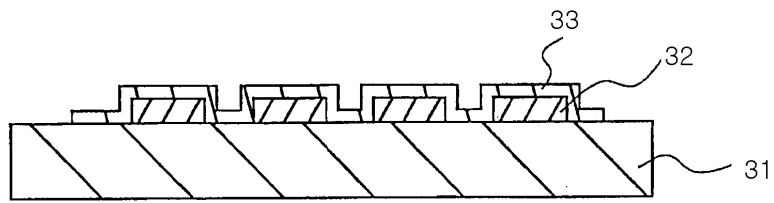
도면4



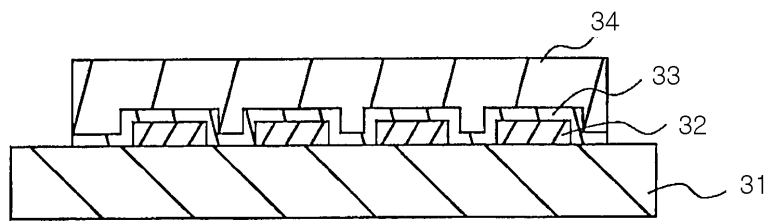
도면5



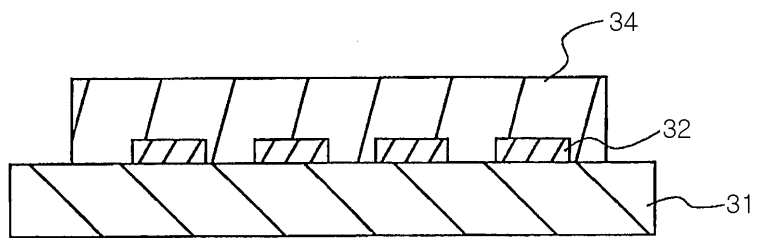
도면6



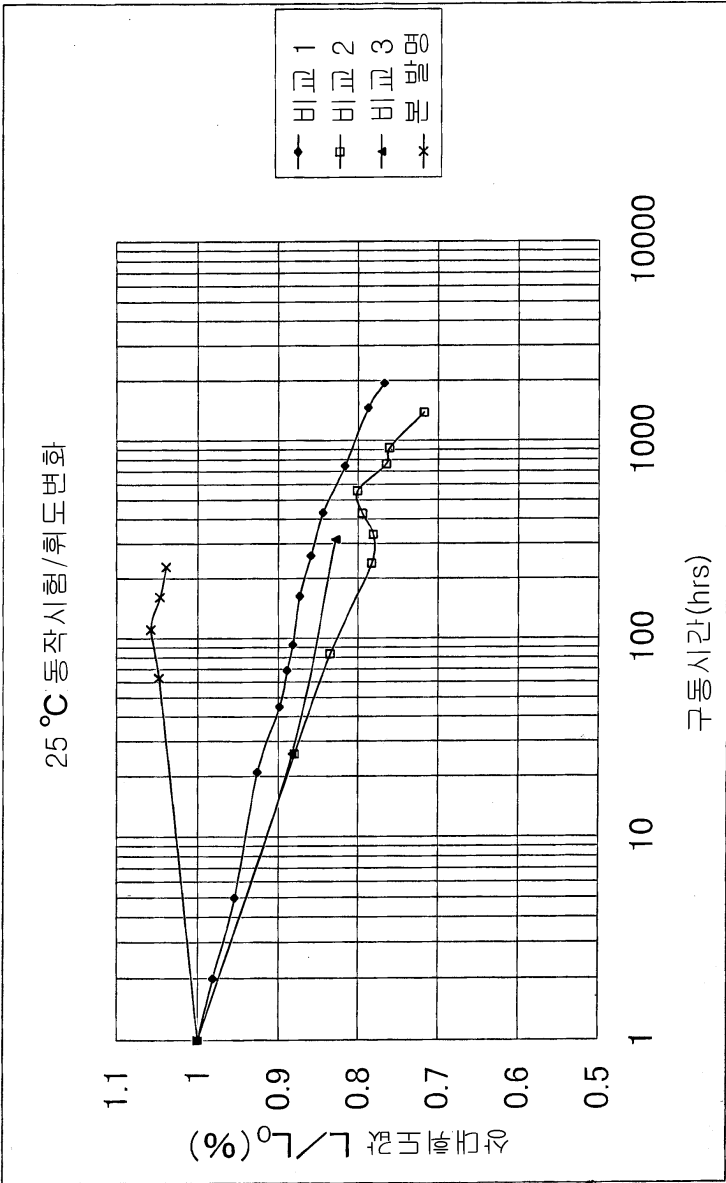
도면7



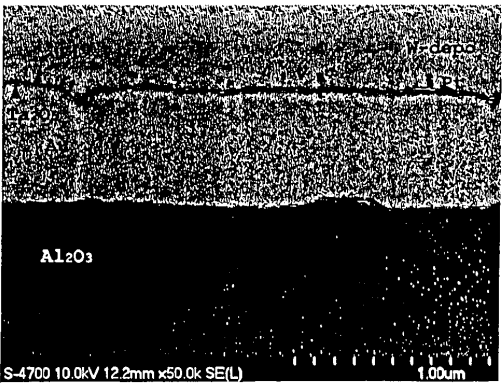
도면8



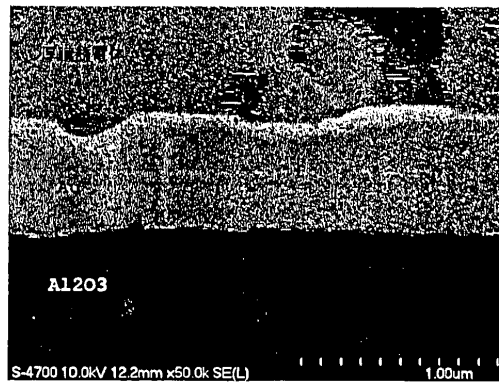
도면9



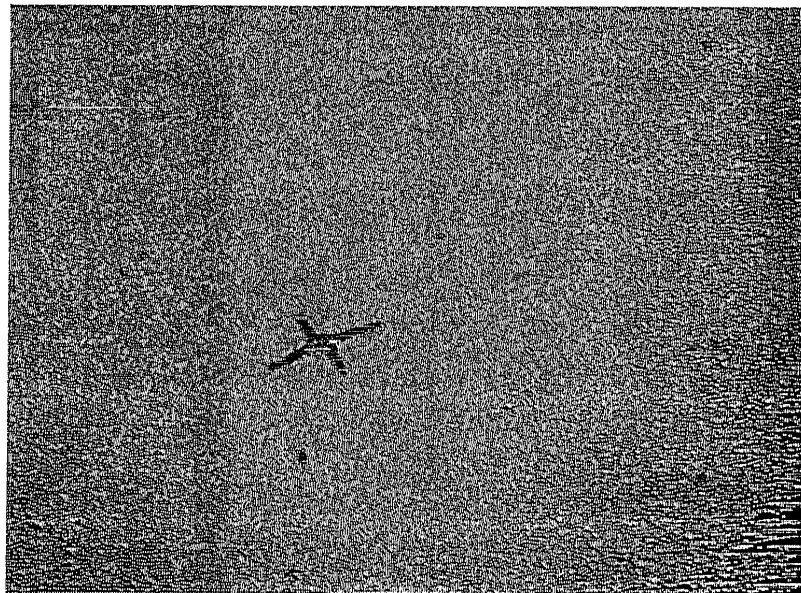
도면10



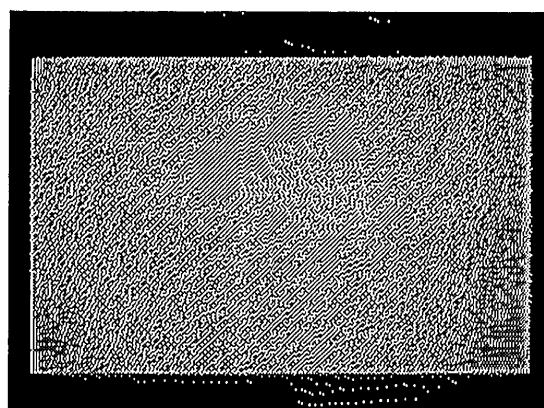
도면11



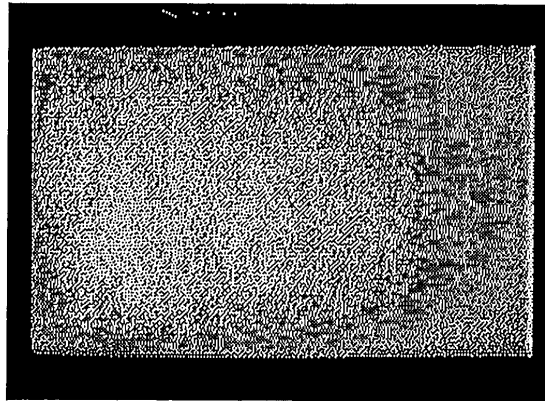
도면12



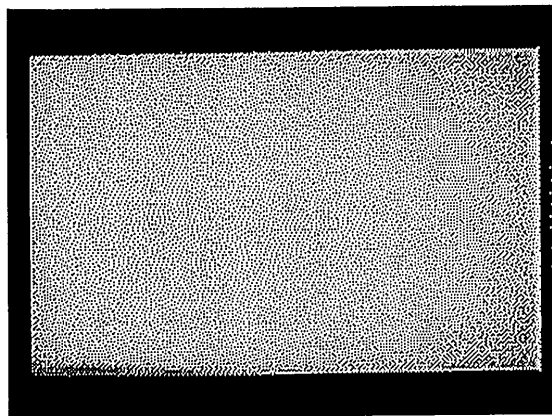
도면13



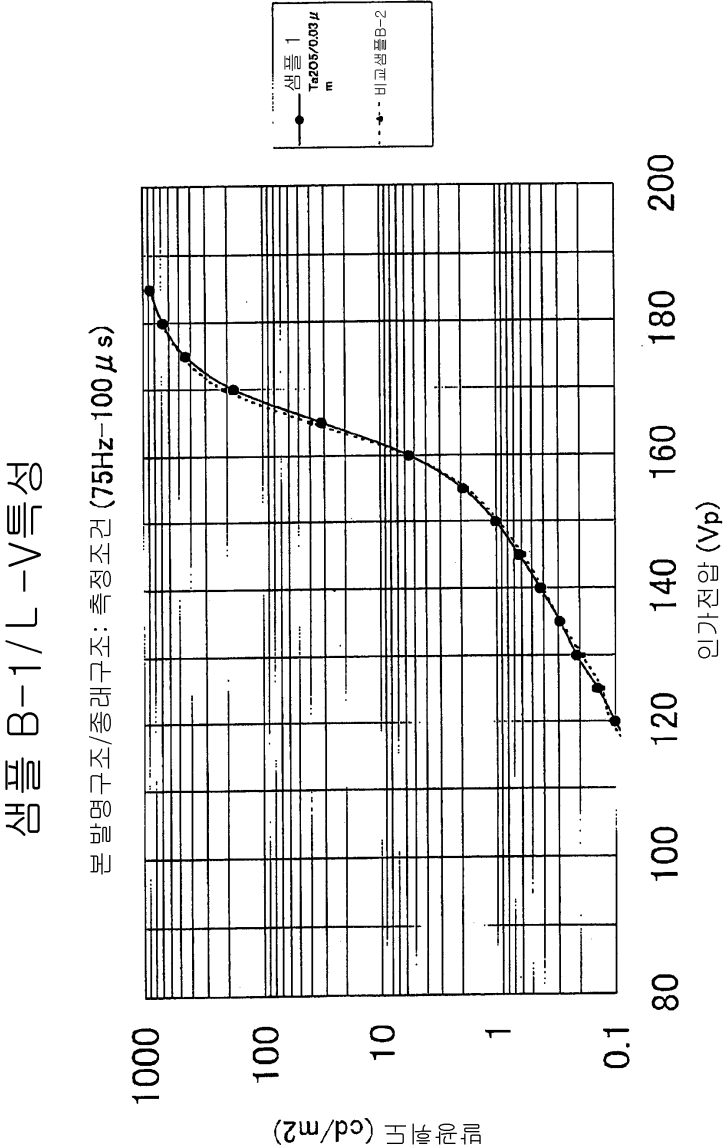
도면14



도면15



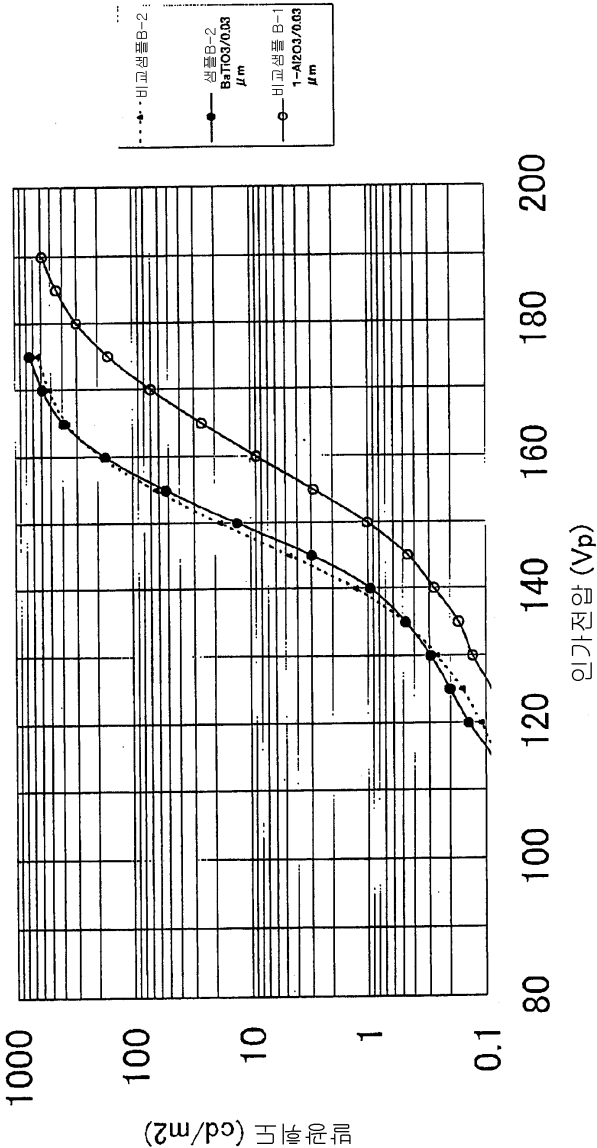
도면16



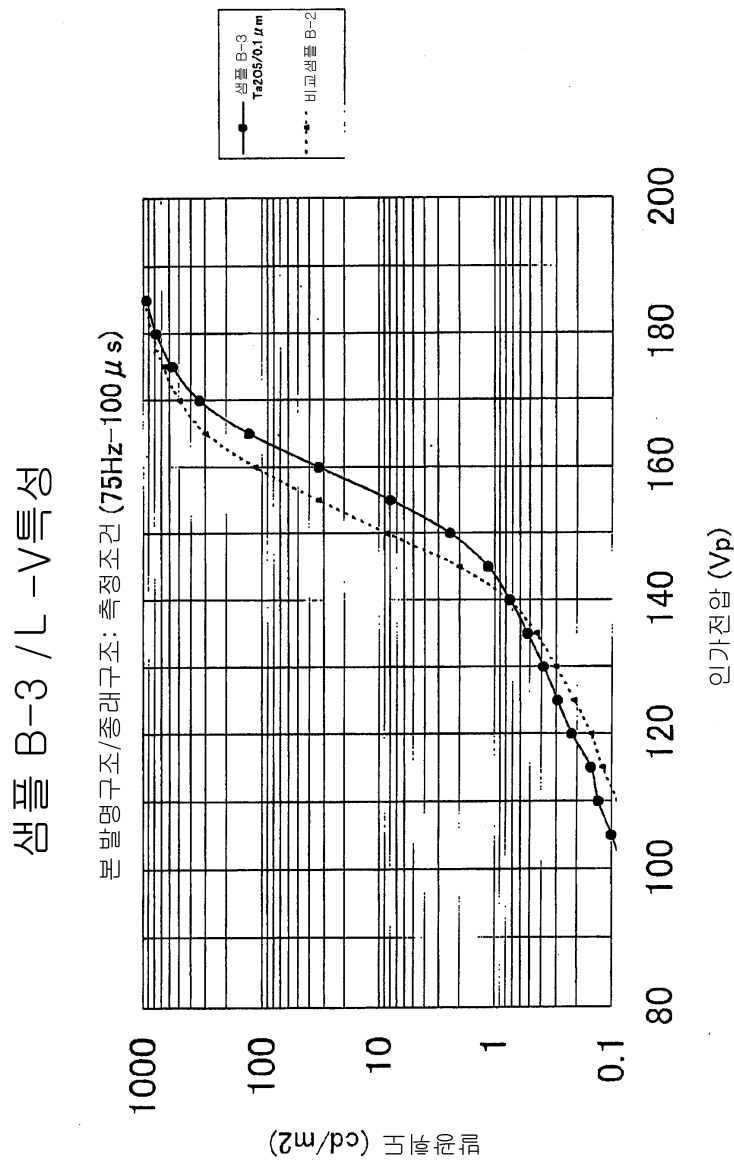
도면17

샘플 B-2/L-V특성

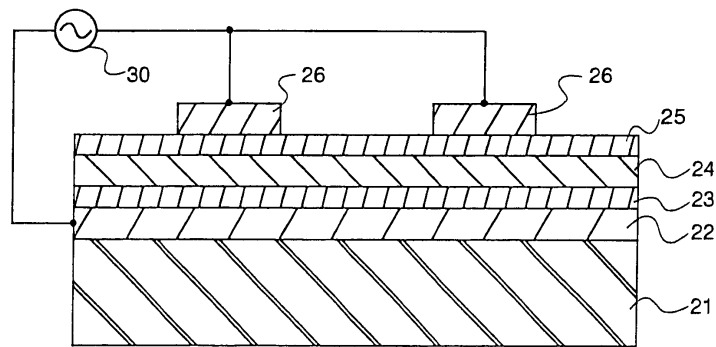
본 발명 구조/종래 구조: 측정조건 (75Hz-100 μ s)



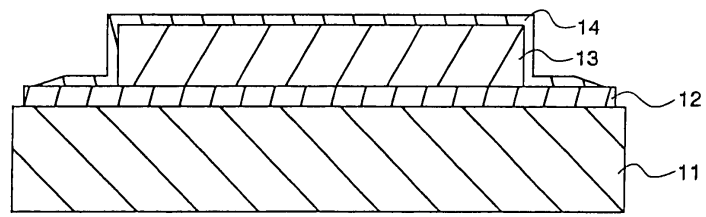
도면18



도면19



도면20



专利名称(译)	复合衬底，使用其的EL面板及其制造方法		
公开(公告)号	KR100497213B1	公开(公告)日	2005-06-28
申请号	KR1020020064956	申请日	2002-10-23
[标]申请(专利权)人(译)	威士坦公司		
申请(专利权)人(译)	服明星社团.		
当前申请(专利权)人(译)	服明星社团.		
[标]发明人	SAITA YOSHIO 사이타요시오 HAGIWARA JUN 하기와라준 SHIRAKAWA YUKIHIKO 시라카와유키히코 SUSUKIDA MASATO 스스키다마사토		
发明人	사이타요시오 하기와라준 시라카와유키히코 스스키다마사토		
IPC分类号	H05B33/22 C04B41/52 C04B41/89		
CPC分类号	H05B33/22 C04B41/009 Y10S428/917 C04B2111/80 C04B41/52 C04B41/89 C04B2111/00844 Y10T428/31504		
代理人(译)	HWANG , E NAM		
优先权	2001331588 2001-10-29 JP 2002151043 2002-05-24 JP		
其他公开文献	KR1020030035935A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

复合衬底包括衬底，形成在衬底上的电极，形成在电极上的厚膜电介质的第一介电层，通过溶液涂覆和烧制技术形成在第一介电层上的第二介电层，以及缓冲器在第一介电层下面和/或内形成的层。复合衬底使厚膜介电层保持完全绝缘，并使其上形成的功能薄膜如发光层能够进行稳定的操作，特别是稳定的发光。还提供了使用该EL面板的EL面板及其制备方法。

