

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
H05B 33/04

(45) 공고일자 2005년08월10일
(11) 등록번호 10-0507463
(24) 등록일자 2005년08월02일

(21) 출원번호 10-2002-0060108
(22) 출원일자 2002년10월02일

(65) 공개번호 10-2003-0064599
(43) 공개일자 2003년08월02일

(30) 우선권주장 1020020004434 2002년01월25일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 한국전자통신연구원
대전 유성구 가정동 161번지

(72) 발명자 박상희
대전광역시유성구전민동462-5세종아파트108-506

윤선진
대전광역시유성구전민동엑스포아파트105-602

이용의
서울특별시강동구둔촌1동주공아파트322-408

김용신
대전광역시유성구신성동두레아파트103-1002

(74) 대리인 신영무

심사관 : 박재훈

(54) 평판 디스플레이 소자 및 평판 디스플레이 소자의 보호막형성 방법

요약

본 발명은 보호막의 구성원소를 포함하는 전구체들간의 표면화학반응을 통하여 원자층증착법으로 보호막을 형성하는 평판 디스플레이 소자 및 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성 방법에 관한 것이다.

본 발명은 평판 디스플레이 소자를 기판 상에 제조하는 단계, 보호막을 형성하기 위해 기판 상에 제조된 평판 디스플레이 소자를 챔버내에 배치하는 단계, 보호막을 구성하는 원소를 포함하는 전구체들을 상기 챔버에 주입하는 단계 및 전구체들간의 표면화학반응을 통하여 원자층증착법으로 20 내지 220℃의 온도에서 보호막을 형성하는 단계를 포함하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법 및 그 평판 디스플레이 소자를 제공한다.

이러한 구성을 통하여, 저온에서 양질의 보호막을 비교적 간단한 공정으로 제조할 수 있어, 유기발광소자 또는 디지털페이퍼 등 수분 및 산소에 민감한 소자의 보호막으로 이용하면 소자의 수명을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도

도 2a

색인어

평판 디스플레이 소자, 유기발광소자, 디지털페이퍼, 원자층 증착법

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 다층 구조의 유기발광소자를 설명하기 위해 도시한 유기발광소자의 단면도이다.

도 2a 및 도 2b는 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 보호막 형성방법을 설명하기 위해 도시한 유기발광소자의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 보호막 형성방법을 설명하기 위해 도시한 흐름도의 일예이다.

*도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

10, 100, 200 : 기판 12, 102 : 애노드 전극

14, 104 : 정공 주입층 16, 106 : 정공 수송층

18, 108 : 발광층 20, 110 : 전자 수송층

22, 112 : 전자 주입층 24, 114 : 캐소드 전극

26 : 보호용 금속캔 118 : 보호막

116 : 금속막

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 평판 디스플레이 소자 및 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성 방법에 관한 것으로, 특히 보호막의 구성원소를 포함하는 전구체(precursor)간의 표면화학반응을 통하여 원자층증착법으로 증착함으로써 저온 공정에서 보호막을 형성할 수 있도록 하는 것이다.

21세기 고도의 정보화 시대를 맞이하여 새로운 미래형 디스플레이(Display) 소자의 연구 개발은 무엇보다 중요시되고 있다. 특히 통신 및 컴퓨터에 관련한 반도체와 디스플레이 등의 소재 개발과 관련된 기술이 관건이 되고 있으며, 특히 천연색 표시 소자에 응용되는 면에서는 유기발광소자(Organic Electroluminescence; OEL 또는 Organic Light Emitting Diode; OLED)가 주목을 받고있다.

유기발광소자는 기존의 평판디스플레이 소자인 LCD(Liquid Crystal Display)와 FED (Field Emission Display) PDP(Plasma Display Panel) ELD (electroluminescent Display) 등과는 다른 특성을 가지는 것으로서, 차세대 디스플레이 소자인 두루마기형 디스플레이 기술을 구현할 수 있는 평판 디스플레이로 알려져 있다. 현재는 유리기판을 소재로 하여 LCD 백 라이트(Back-Light)나 휴대형 디스플레이소자로 실용화되고 있는 디스플레이이다.

유기발광소자는 전자(Electron)와 정공(Hole)이 반도체 안에서 전자-정공쌍(Electron-Hole Pair)을 생성하고, 그들이 재결합 과정을 통하여 발광하는 소자이다. 또한, 유기발광소자는 10V 이하의 낮은 구동 전압에서 빛의 삼원색 모두가 나오며, 유기 단분자의 경우 고해상도 및 천연색을 구현하는데 우수성을 보이고 있고, 유기 고분자의 경우 큰 면적을 저비용으로 제조할 수 있으며, 휘어질 수 있는 특성과 빠른 응답 속도(Response time)를 가지는 이점이 있다.

이러한, 유기발광소자의 구조를 살펴 보면, 발광층과 수송층으로 제작된 주입형 박막 소자로, 무기 반도체와는 P-N 접합을 이용한 발광소자라는 공통점을 가지나, 접합 계면에서의 소수 캐리어의 주입에 의해 재결합(Recombination)이 지배되는 P-N 접합형 LED와는 다르게 유기발광소자의 경우, 발광에 기여하는 모든 캐리어들이 외부의 전극으로부터 주입된다는 점에서 약간의 차이가 있다. 즉, 캐리어 주입형 발광소자에서는 무엇보다 캐리어 주입과 이동이 용이한 유기 재료가 필요하다.

유기발광소자의 적층구조는 크게 단층(Single-Layer)과 다층(Multi-Layer)으로 분리할 수 있는데, 여기서는 다층 구조의 유기발광소자에 대해서 도 1 을 참조하여 설명한다.

도 1 은 다층 구조의 유기발광소자를 설명하기 위해 도시한 유기발광소자의 단면도로서, 유기발광소자는 기판(10), 애노드 전극(12), 정공 주입층(14), 정공 수송층(16), 발광층(18), 전자 수송층(20), 전자 주입층(22) 및 캐소드 전극(24)의 적층 구조로 이루어진다.

상술한 바와 같은 유기발광소자는 음극 전극의 산소에 의한 열화, ITO로 부터의 산소에 의한 발광층의 열화, 발광층-계면간의 반응에 의한 열화등 내적 요인에 의한 열화가 있는 동시에 외부의 수분, 산소, 자외선 및 소자의 제작 조건 등 외적 요인에 의해 쉽게 열화가 일어나는 단점을 가지고 있다. 특히 외부의 산소와 수분은 소자의 수명에 치명적인 영향을 주므로 유기발광소자의 패키징이 매우 중요하다.

유기발광소자의 패키징에 대한 기술에 대해서는 거의 보고된 것이 없지만 현재 가장 많이 사용하는 기술 중의 하나는 도 1에 도시된 바와 같이 보호용 금속캔(Passivation Metal Can; 26)을 음극 전극 쪽으로 덮는 구조이다.

또 다른 유기발광소자의 패키징법에 대한 기술은 1997년 3월 18로 등록된 미국 특허 제 5,952,778호('Encapsulated organic light emitting device')에 개시되어 있다. 미국 특허 제 5,952,778호의 기술은 유기발광소자 음극 전극 상에 수분이나 산소에 상대적으로 덜 민감한 금속, 예를 들면 Al 또는 전이 금속 등을 음극 전극과 같은 마스크를 이용하여 진공 상태에서 연속적으로 증착한 후에 다시 이온빔 증착법(Ion Beam Deposition), 전자빔 증착법(Electron Beam Deposition), 플라즈마 증착법(Plasma Beam Deposition) 또는 화학 증착법(Chemical Vapor Deposition) 등을 이용하여 실리콘 산화막(Silicon Oxide) 또는 실리콘 질화막(Silicon Nitride) 등의 무기 절연막을 형성하고 그 상에 폴리실록세인(Polysiloxane), 폴리 테트라플루에틸렌(Polytetrafluethylene) 등의 친유기(Hydrophobic) 폴리머를 형성하여 유기발광소자를 인캡슐레이션(Encapsulation) 시키는 방법이다.

그러나, 상기 기술에 의한 무기 절연막법은 증착 온도가 높아야 하고, 또한 박막의 커버력이 우수하지 않으며, 박막의 밀도가 치밀하지 못한 단점을 갖고 있어 좀 더 낮은 온도에서 우수한 성능의 무기 절연막을 형성할 수 있는 제조 방법이 필요하다.

또한, 미국 특허 제 5,496,597호의 기술은 원자층증착법을 이용하여 제조한 무기 절연 박막에 대한 기술로서, 전계발광소자의 절연막을 형성하기 위해 다양한 유기금속화합물을 이용하는 새로운 방법을 제시하고 있는데, 이 기술은 특히 파괴 전압을 높이고, 누설전류가 낮아야 하는 재료의 특성을 요구하는 관계로 모두 고온 공정법에 대해서만 제시하고 있고, 저온 공정법에 대해서는 전혀 개시된 바가 없다.

또한, 1997년 'S.J.Yun'에 의해 'J.Vac.Sci.Technol.A'에 게재된 'Dependence of atomic layer-deposited Al₂O₃ films characteristics on growth temperature and Al precursor of Al(CH₃)₃ and AlCl₃'의 선행논문은 알루미늄옥사이드 절연막 형성에 있어 Al의 전구체의 종류와 성장 온도에 따른 특성의 변화에 관한 기술로서, 마찬가지로 250°C 이상의 고온 공정에 관한 기술이다.

상기에서 설명한 바와 같이, 지금까지 제시된 종래 기술들에 의한 무기 절연막 제조 방법은 증착 온도가 높고, 박막의 커버력이 우수하지 않으며, 박막의 밀도가 치밀하지 못한 단점을 갖고 있어, 좀 더 낮은 온도에서 우수한 성능의 무기 절연막을 형성할 수 있는 제조법이 필요하다. 특히, 현대 사회가 급속도로 정보화 사회로 발전함에 따라 디스플레이 기술에 대한

요구도 날로 고급화, 다양화 되어가고 있으며, 이에 따라 두루마리 디스플레이(Foldable Display 또는 Flexible display)에 대한 요구가 더욱 커지고 있는 이 시점에서 유기발광소자를 포함하여 디지털 페이퍼 등 플라스틱 기판을 사용하는 디스플레이의 제작에 있어서 값싼 플라스틱이 변성되지 않도록 저온으로 무기 절연막을 형성하는 것은 필수적이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 상기의 문제를 해결하기 위해, 평판 디스플레이 소자를 보호하기 위한 보호막을 저온에서 형성할 수 있도록 하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성 공정을 단순화하면서 막질이 치밀하여 특성이 우수한 보호막을 형성할 수 있도록 하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 유기발광소자 및 디지털페이퍼 등에 이용되는 플렉시블 기판을 사용하는 소자의 보호막 형성을 위한 무기 절연막을 낮은 온도에서 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상술한 문제점을 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명의 일측면은 평판 디스플레이 소자를 기판 상에 제조하는 단계와, 보호막을 형성하기 위해 상기 기판 상에 제조된 평판 디스플레이 소자를 챔버내에 배치하는 단계와, 보호막을 구성하는 원소를 포함하는 전구체들을 상기 챔버에 주입하는 단계와 전구체들간의 표면화학반응을 통하여 원자층증착법으로 20 내지 220℃의 온도에서 무기 절연막의 보호막을 형성하는 단계를 포함하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법을 제공한다.

또한, 본 발명의 다른 측면은 보호막을 형성하기 위해 기판을 챔버내에 배치하는 단계와, 보호막을 구성하는 원소를 포함하는 전구체들을 상기 챔버에 주입하는 단계와, 전구체들간의 표면화학반응을 통하여 원자층증착법으로 20 내지 220℃의 온도에서 무기절연막의 보호막을 형성하는 단계와, 보호막이 형성된 상기 기판 상에 평판 디스플레이 소자를 제조하는 단계를 포함하여, 상기 기판의 상, 하 및 측면들 모두 또는 일부분을 포함하는 면에 형성하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성 방법을 제공한다.

바람직하게는, 평판 디스플레이 소자는 기판 상에 제 1 전극, 발광층 및 제 2 전극을 포함하여 제조된 유기발광소자이고, 기판을 통과하여 발광하거나, 탑에미션 방식으로 상부로 발광할 수도 있다.

또한, 무기절연막을 형성하기 전 및/또는 후에, 유기절연막을 형성하는 단계가 추가로 포함하는 것이 가능하고, 무기 절연막은 알루미늄옥사이드, 징크옥사이드, 타이타늄옥사이드, 탄탈륨옥사이드, 지르코늄옥사이드, 하프늄옥사이드, 실리콘옥사이드, 알루미늄 나이트라이드, 알루미늄옥시나이트라이드 중 어느 하나이며, 유기 절연막은 TCVDPF(Thermal Chemical-Vapor-Deposition Polymer)박막일 수 있다.

한편, 유기 절연막과 무기 절연막은 각각 1 이상의 층으로 포함하여 다중적층 구조로 형성하는 것이 가능하다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 여러가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들로 인하여 한정되는 식으로 해석되어 저서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되어 지는 것이다.

"평판 디스플레이 소자"라 함은 유리기판, 플라스틱 기판 또는 실리콘 기판 등을 이용하여 제조되는 디스플레이 소자는 모두 포함하는 의미로, 예를 들어, 유기발광소자, 전계방출소자, 액정표시소자, 디지털페이퍼 등이다. 다만, 본 실시예에서 채용한 평판 디스플레이 소자는 유기발광소자이다.

(제 1 실시예)

도 2a는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 유기발광소자의 보호막 형성방법을 설명하기 위해 도시한 유기발광소자의 단면도로서, 도 2a는 하부로 빛이 발광하는 유기발광소자를 도시한 단면도이다.

먼저, 도 2a를 참조하여 하부로 빛을 발광하는 유기발광소자를 설명한다. 유리 기판 또는 플라스틱 등으로 이루어지는 투명 기판(100) 상에 애노드 전극(102), 정공 주입층(104), 정공 수송층(106), 발광층(108), 전자 수송층(110), 전자 주입층(112) 및 캐소드 전극(114)이 적층된 유기발광소자를 형성한다.

그 후, 이러한 유기발광소자를 보호하기 위해 상기 캐소드 전극(114)보다 산소 또는 수분에 상대적으로 잘 견디는 Al 또는 전이 금속 등으로 이루어진 금속막(116)을 상기 캐소드 전극(114) 상에 형성하고, 유기발광소자의 액티브층을 보호하기 위해 무기 절연막으로 보호막(118)을 형성한다. 또한, 상술한 보호막(118)은 유기보호막과 무기보호막의 이중층으로 형성할 수도 있으며, 무기 보호막과 유기 보호막을 각 1 층 이상씩 포함하는 다층구조로 형성할 수도 있다.

기판(100)의 종류는 특별히 한정되지 않고 다양하게 가능하며, 예를 들어 유리(Glass)기판, 플라스틱 기판 또는 탑에미션(Top emission)타입의 EL에 주로 적용되는 실리콘 기판 등이 가능하다.

애노드 전극(102)은 정공주입을 위한 전극으로 일함수가 높고, 발광된 빛이 소자 밖으로 나올수 있도록 투명 금속 산화물을 사용하며, 가장 널리 사용되는 정공 주입전극으로는 ITO(Indium Tin Oxide)로써 두께는 약 50 내지 200nm정도 이다. ITO의 경우 광학적 투명성(Optical Transparency)에 대한 장점을 가지는 반면, 제어가 쉽지않다는 단점을 가진다. 따라서, 최근 주위에 대한 안정성면에서 장점을 보이는 PT(Polythiophene) 등을 포함한 화학적-도핑(chemically-doping)된 공액 고분자(Conjugated Polymer) 들이 정공 주입전극으로 사용이 고려되고 있다. 이때 애노드 전극(102) 물질로 높은 일함수를 갖는 금속을 사용함으로써 애노드 전극(102)에서의 비발광 재결합을 통한 효율 감소를 막을 수 있다.

정공주입층(104)은 애노드전극(102)으로부터 공급되는 정공을 정공 수송층으로 공급하는 역할을 하며, 한편, 정공 수송층(106)은 다이아민(Diamine) 유도체인 TPD와 광전도성 고분자인 poly(9-vinylcarbazole)을 사용하고, 전자 수송층(110)은 옥사디에졸(Oxadiazole) 유도체 등을 사용하며, 이러한 수송층의 조합을 통해 양자효율(Photons Out Per Charge Injected)을 높이고, 캐리어들이 직접 주입되지 않고 수송층 통과와 2단계 주입과정을 통해 구동전압을 낮출 수 있다. 아울러, 발광층(108)에 주입된 전자와 정공이 발광층(108)을 거쳐 반대편 전극으로 이동시 반대편 수송층에 막힘으로써 재결합 조절이 가능하다. 이를 통해 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 전자와 정공의 재결합에 의해 생성되는 단일 엑시톤(Singlet Exciton)이 전극과 발광층 사이의 경계면에서 형성되어 퀸칭(Quenching)(발광 분자들이 가까워짐으로써 물질의 발광이 감속하는 현상)하는 것을 막는다.

발광층(108)은 Alq₃, 안트라센(Anthracene) 등의 단분자 유기 EL과 PPV(poly(p-phenylenevinylene)), PT(polythiophene) 등 또는 이들의 유도체들인 고분자 유기 EL물질들이 많이 사용되며, 낮은 구동 전압에서의 전하 방출을 위해 발광층(EML, 18)의 얇은 박막화(예를 들어, 100nm)에 대한 연구가 진행되고 있다.

전자수송층(110)과 전자주입층(112)은 발광층(108)을 사이에 두고 정공주입층(104) 및 정공 수송층(106)과 반대편에 형성하며, 유기발광소자의 애노드전극(102)은 정공수송층(104)을 통해 발광층(108)에 정공을 주입시켜주고, 캐소드전극(114)은 전자주입층을 통해 발광층(108)에 전자를 주입시켜 줌으로써 발광층(108)에서 전자-정공이 쌍을 이루고 있다가 결합되면서 에너지를 방사함으로써 빛이 방출된다.

캐소드 전극(114)은 전자 주입을 위한 전극으로 작은 일함수를 갖는 금속인 Ca, Mg, Al 등이 사용된다. 이러한, 일함수가 낮은 금속을 전자 주입전극으로 사용하는 이유는 캐소드 전극(114)과 발광층(108) 사이에 형성되는 배리어(Barrier)를 낮춤으로써 전자 주입에 있어 높은 전류 밀도(Current Density)를 얻을 수 있기 때문이다. 따라서, 가장 낮은 일함수를 갖는 Ca의 경우 높은 효율을 보이는 반면, Al의 경우 상대적으로 높은 일함수를 가지므로 낮은 효율을 갖게 된다. 그러나, Ca는 공기중의 산소나 수분에 의해 쉽게 산화되는 문제를 가지며, Al은 상대적으로 공기에 안정한 특성을 갖는다.

금속막(116)은 캐소드 전극(114)보다 산소 또는 수분에 상대적으로 잘 견디는 Al 또는 전이 금속 등으로 이루어진다.

이와 같은 과정을 통해서 유기발광소자가 형성된 다음으로, 전술한 유기발광소자 들을 보호하기 위한 보호막이 형성된다. 보호막(118)은 무기절연막에 유기절연막, 보호막용 금속막을 등을 부가하여 형성할 수 있다. 또한, 보호막용 금속막과 무기 절연막을 트레블링 타입, 또는 플라즈마 타입 등의 원자층 증착법을 이용하여 연속으로 다층구조로 형성할 수도 있다. 보호막용 금속막은 Al, W, TaN 또는 TiN 등과 같은 물질이 바람직하다.

이하에서는 보호막(118)의 형성에 대해 상세히 설명한다.

보호막(118)은 유기발광소자가 손상받지 않으면서 박막이 형성가능한 온도, 즉 20 내지 220°C 에서 원자층 증착법을 이용하여 무기절연막을 성장시켜 형성할 수 있다. 무기절연막은 알루미늄옥사이드, 징크옥사이드 (ZnO) 타이타늄옥사이드 (Titanium Oxide), 탄탈륨옥사이드 (Tantalum Oxide), 지르코늄옥사이드(ZrO₂), 하프늄옥사이드(HfO₂), 실리콘옥사이드(SiO₂), 실리콘나이트라이드 (Si₃N₄), 알루미늄나이트라이드(AlN), 알루미늄옥시나이트라이드(AION)등 원자층 증착법으로 증착가능한 절연막이 바람직하다. 이하에서는 알루미늄 옥사이드를 성장시켜 형성한다. 이때, 알루미늄의 전구체로는 주로 안정적이고 비교적 저가인 트리메틸알루미늄 (trimethylaluminum) 또는 트리에틸알루미늄(triethylaluminum)을 사용하거나, 이 외에도 다른 유기금속 알루미늄 전구체를 사용할 수 있다. 또한, 산소의 전구체로는 예들 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 등의 알코올 종류, 물 또는 오존(O₃)을 이용하고 플라즈마 증착의 경우는 산소, 물 또는 알코올 플라즈마를 이용한다. 알루미늄나이트라이드의 경우는 알루미늄의 전구체로는 주로 안정적이고 비교적 저가인 트리메틸알루미늄 (trimethylaluminum) 또는 트리에틸알루미늄(triethylaluminum)을 사용하거나, 이 외에도 다른 유기금속 알루미늄 전구체를 사용할 수 있고, 질소의 전구체로 암모니아 (NH₃) 혹은 질소 (N₂) 플라즈마를 이용하여 증착할 수 있다.

또한, 본 발명의 원자층 증착법은 특별히 한정되지 않는다. 원자층증착법에 대해 설명하면, 크게 트레블링 웨이브 리액터형 증착법(Traveling wave reactor type)과 플라즈마 인핸스드 원자층 증착법(Plasma-enhanced atomic layer deposition)으로 나뉘어진다. 후자의 경우 플라즈마 발생장치에 따라 리모트 플라즈마 원자층 증착법(Remote plasma atomic layer deposition)과, 다이렉트 플라즈마 원자층 증착법(Direct plasma atomic layer deposition)으로 나뉘어진다. 따라서, 본 실시예에서는 트레블링 웨이브 리액터형 증착법으로 예컨대 트리메틸알루미늄 (trimethylaluminum)과 수증기(water)를 이용하여 상온 내지 220°C 에서 알루미늄 옥사이드 박막을 증착한다.

이하, 이와 같은 무기절연막의 보호막(118)을 증착하는 과정을 도 3을 참조하여 상세히 설명한다.

먼저, 무기 절연막의 보호막(118)을 제외한 모든 액티브층이 형성된 유기발광소자를 내부 온도가 예컨대 150°C로 유지되는 반도체 증착 장비의 챔버로 배치시킨 상태에서(S101), 챔버 안으로 질소 또는 아르곤 등과 같은 운반 기체(Carrier Gas)와 함께 트리메틸알루미늄 증기를 챔버 내로 주입한다(S103). 이로써, Al-전구체 반응물이 유기발광소자의 표면에 흡착된다.

다음으로, 챔버의 가스 밸브를 열고 질소 또는 불활성 기체를 주입한다(S105). 이와 같은 공정에 의해, Al-전구체 반응물 중 유기발광소자의 표면에 흡착되지 않은 분자들은 모두 제거된다.

다음으로, 챔버의 가스 밸브를 열고 H₂O 기체를 주입한다(S107). 이 때, H₂O 기체가 기판에 흡착되어 있는 Al-전구체 반응물과 표면 반응하여 알루미늄옥사이드박막이 성장되어 휘발성 부산물이 생성된다.

계속하여, 챔버의 가스 밸브를 열고 질소 또는 불활성 기체를 주입한다(S109). S20 단계에서 설명한 바와 마찬가지로, 이 단계에서 여분의 H₂O분자들을 포함한 Al-전구체와 H₂O 간의 휘발성 반응 생성물이 제거된다.

바람직하게는, 상술한 일련의 공정(S103 내지 S109)을 수회 반복하여 실시함으로써 원하는 알루미늄옥사이드 박막을 얻을 수 있다.

즉, 이와 같은 반응 과정에 따라, 원자층 증착법의 경우 한층/한사이클(One Monolayer/One Cycle) 이하의 증착 속도로 박막을 성장할 수 있어 원자들의 구성비가 잘 맞고, 핀홀(Pin-Hole)이 거의 없으며, 커버력이 우수한 알루미늄옥사이드 박막을 성장할 수 있다.

이하에서는, 상술한 실시예에 따라서 제조된 보호막의 특성을 살펴본다. 150°C에서 TMA와 물을 전구체로 사용하여 성장한 알루미늄옥사이드 박막은 0.90 내지 1.3Å/cycle의 성장 속도로 성장되어 632.8nm파장에서, 막 두께가 189.9nm 인 경우, 굴절율이 1.618, 130°C에서 성장된 막 두께가 211.3nm 인 알루미늄옥사이드 박막의 경우, 굴절율이 1.605로 측정되었다. 이와 같은 굴절율은 박막의 치밀도를 나타내는 것으로, 참고로 350°C에서 성장된 박막의 굴절율이 1.647로 측정된 것과 비교하여, 고온의 원자증착법으로 진행된 보호막의 경우와 유사한 정도의 특성을 나타내고 있다. 또한, RBS(Rutherford Backscattering Spectrometer) 분석에 의한 Al:O의 조성비는 35:65로서 40:60의 이상적인 비율에 비해 산소의 함량이 다소 많은 것으로 분석되었다. 오존이나 산소 플라즈마를 전구체로 사용하는 플라즈마-인핸스드 원자층 증착법(Plasma-enhanced ALD)으로 성장한 Al과 O의 조성이 더 잘 맞는 박막을 얻을 수 있다. 한편, 상술한 결과와 더불어

어, 저온에서 성장한 알루미늄옥사이드 박막의 표면 사진도 350℃에서 성장한 것과 거의 동일한 특성을 보여주고 있음을 확인하였다. 특히, 플라스틱 기판상에 제조된 알루미늄옥사이드 등의 UV-Vis 스펙트럼을 측정시 굴절율에 의해 플라스틱 기판 자체보다도 더 우수한 투과도를 보여줌으로써 디스플레이 소자의 보호막으로서 적절한 특성을 보여준다. 따라서, 상술한 바와 같은 저온 공정의 보호막의 특성은 유기발광소자의 보호막으로 채용하기에는 충분한 특성이다.

한편, 알루미늄옥사이드막을 성장시키는 온도를 변화시켜 감에 따른 박막의 특성을 살펴보면, 물전구체를 사용하는 경우 70℃ 미만의 경우는 알루미늄옥사이드막이 성장되지 않음이 관찰된 반면, 플라즈마 전구체를 사용하는 경우는 상온에서도 알루미늄 옥사이드막이 성장됨을 관찰하였고, 220℃를 초과하는 경우는 평판 디스플레이 소자를 보호하기 절연막으로 사용하기에는 다소 부적절하다. 즉, 플라스틱 기판 등의 경우 220℃를 초과하는 공정을 채용하는 것은 바람직하지 않다. 따라서, 바람직한 공정 온도는 상온 내지 220℃이다.

한편, 상술한 바와 같은 무기절연막에 부가하여 유기절연막을 무기 절연막의 상부 및/또는 하부에 형성하여 무기절연막과 유기절연막의 다중 구조 형식으로 보호막을 형성할 수도 있다. 이러한 구조는 예를 들어 금속막(116) 상에 유기절연막과 무기절연막을 각각 N회 반복적으로 적층하여 형성할 수 있다. 유기 절연막은 진공 증착법과 스핀코팅법을 이용하는 것이 가능하고, 예를 들어, 모노머를 열적으로 증기화하고 진공증착하여 TCVDPF(Thermal Chemical-Vapor-Deposition Polymer)박막을 형성한다. 폴리머의 종류로는 특별히 한정되지 않고 다양한 종류가 가능하며 예를 들어 PPX(parylene(poly-p-xylylene), PCPX(poly-2-chloro-p-xylylene), poly[2-methoxy-5-(2'-ethyhexyl loxy)-1,4-phenylene vinylene]등이다. 한편, 폴리머의 종류로는 테프론 계열이 이용될 수도 있다. 유기 절연막의 두께는 대략 0.5 내지 수 μm 정도로 형성한다.

또한, 무기 절연막상에 보호막용 금속막을 부가할 수도 있다. 즉, 금속막(116) 상부에 무기 절연막과 Al, W, TaN 또는 TiN 등의 보호막용 금속막을 형성할 수도 있다. 이 때, 무기절연막과 보호막용 금속막은 각각 1개 이상씩 포함하여 적층한 형태인 다중 적층구조로 형성할 수 있다. 보호막용 금속막은 열증착법 (thermal evaporation), 스퍼터링 및 원자층 증착법 등을 이용하여 예를 들어 1000Å 정도로 증착 가능하다. 이와 같은 보호막용 금속막을 부가하면 수분 보호 특성을 증가시킬 수 있는 효과가 있어, 보호막의 특성을 향상시킬 수 있다.

또한, 필요에 따라서는 금속막(116)과의 접착문제 등의 이유로 인해서 유기 절연막을 무기절연막 상에 형성하는 것도 가능하고, 보호막용 금속막과 무기절연막 사이에 형성할 수도 있다. 특히, 유기발광 소자의 활성층의 에지 등과 보호막이 접촉되는 구조로 보호막을 형성시에는 알루미늄옥사이드의 전구체로서 물, 산소 또는 오존 등을 사용하는 경우, 이 전구체들이 유기발광소자의 활성층 등에 직접 접촉하는 것을 방지하기 위해서 유기 절연막을 먼저 형성하는 것이 바람직하다.

또한, 유기절연막/무기절연막/보호막용 금속막 삼중구조를 형성할 수도 있다. 따라서, 이를 정리하면, 유기절연막, 무기 절연막 및 보호막용 금속막 중 적어도 무기절연막을 포함하여 2중층, 3중층 또는 이러한 적층구조를 1 내지 5회 반복하여 적층한 다중구조로 형성할 수 있다.

(제 2 실시예)

도 2b는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 유기발광소자의 보호막 형성방법을 설명하기 위해 도시한 유기발광소자의 단면도로서, 도 2b는 상부로 빛이 발광하는 탑에미션 방식의 유기발광소자를 도시한 단면도이다.

도 2a에 도시된 유기발광소자와 달리 상부로 빛을 발광하기 위해 예를 들어 Si 등의 불투명 기판(200) 상에 캐소드 전극(114), 전자 주입층(112), 전자 수송층(110), 발광층(108), 정공 수송층(106), 정공 주입층(104) 및 애노드 전극(102)으로 적층된 구조로 유기발광소자가 형성된다. 또 다른 유기발광 소자의 구조로는 하부로 발광하는 경우와 동일한 형태로 적층하되 상부 금속 전극(캐소드)를 투명하도록 증착한 후, 투명전극을 그 상부에 형성하는 구조도 가능하다.

이와 같이 제조된 유기발광소자를 보호하기 위해 무기 절연막으로 보호막(118)을 형성한다. 이 경우, 보호막으로 무기 절연막을 형성하는 방법 등에 관해서는 제 1 실시예의 경우와 동일하므로 설명의 편의를 위해서 생략한다.

한편, 도 2b에서 설명한 바와 같이, 캐소드 전극(114)이 기판(200)에 인접한 하부 전극으로 사용되고, 애노드 전극(102)이 상부 전극으로 사용된 유기발광소자의 경우 상부 전극으로 ITO, ZnO:Al등의 투명옥사이드 전극을 증착하는 경우는 따로 금속막없이 연속으로 절연막 형성이 가능하여 패키징 공정을 간단하게 할 수도 있다.

또한, 제 1 실시예의 경우와 마찬가지로, 무기절연막에 부가하여 유기절연막을 무기 절연막의 상부 및/또는 하부에 형성하여 무기절연막과 유기절연막의 다중 구조 형식으로 보호막을 형성할 수도 있다. 즉, 무기 절연막과 유기절연막을 각각 1

개 이상씩 포함하여 적층한 형태인 다중 적층구조로 형성할 수 있다. 특히, 전술한 바와 같이 상부 전극으로 ITO, ZnO:Al 등의 투명옥사이드 전극을 증착하는 경우는 투명 옥사이드 전극과 무기 절연막의 접촉상태가 비교적 양호하여 무기 절연막과 유기절연막 중 어느 것이 먼저 증착하더라도 양호한 접촉 특성을 나타낸다.

본 발명에 의한 다른 실시예에서는, 기관의 전부 또는 일부를 전술한 실시예에서 설명한 바와 같은 저온 공정의 무기절연막 (알루미늄옥사이드, 징크옥사이드 (ZnO) 타이타늄옥사이드(Titanium Oxide), 탄탈륨옥사이드 (Tantalum Oxide), 지르코늄옥사이드(ZrO₂), hafnium옥사이드(HfO₂), 실리콘옥사이드(SiO₂), 실리콘나이트라이드 (Si₃N₄) 알루미늄나이트라이드(AIN), 알루미늄옥시나이트라이드(AION))을 증착할 수 있다. 즉, 기관의 상면, 하면 및 측면을 모두 또는 일부분(예를 들어 소자가 형성될 기관의 상면에만 형성하는 경우 등)에 기관을 보호할 목적으로 또는 기관의 불순물이 소자에 침입하는 것을 막을 목적으로 이용될 수 있다.

특히, 알루미늄옥사이드 등의 UV-Vis 스펙트럼을 측정할 결과 굴절율에 의해 플라스틱 기관 자체보다도 더 우수한 투과도를 보여줌으로써 디스플레이 소자의 보호막으로서 적절한 특성을 보여준다. 따라서, 이러한 특성을 이용하여 기관 전체를 보호막으로 형성하는 것이 가능하게 된다. 필요에 따라서는 무기 절연막 또는 유기보호막을 다중구조로 적층할 수 있음은 물론이다. 또한, 무기절연막과 보호막용 금속막이 다층구조로 형성되고 이 구조와 다시 유기 절연막이 다층 구조로 형성되는 것도 가능하다. 다만, 보호막용 금속막이 부가되는 경우는 막의 두께에 따라서 불투명해질 수 있으므로, 탑에미션 구조로 발광하는 경우에 채용하는 것이 바람직하다.

결론적으로, 본 발명의 기술적 사상은 상기 바람직한 실시예에 따라 구체적으로 기술되었으나, 상기한 실시예는 그 설명을 위한 것이며 그 제한을 위한 것이 아님을 주의하여야 한다. 또한, 본 발명의 기술 분야의 통상의 전문가라면 본 발명의 기술 사상의 범위 내에서 다양한 실시예가 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은 박막 구성 원소를 포함하는 전구체들의 표면 및 기상의 화학반응을 이용하여 절연막을 제조 공정시, 저온에서 특성이 우수한 보호막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 이를 유기발광소자뿐만 아니라 디지털페이퍼, 그외의 수분 및 산소에 민감한 소자의 보호막으로 이용하여 소자의 수명과 특성을 유지할 수 있는 효과가 있다.

본 발명에 의한 절연막은 낮은 온도의 공정을 통해서 증착되므로 발광소자로 이용되는 플라스틱 기관에 포함되어 있는 수분, 산소 등을 기관 위에 제조되는 소자와 효과적으로 차단하기 위한 보호막으로 사용하여 유기발광소자나 디지털페이퍼 등의 휘는 소자(Flexible Device)의 수명을 늘릴 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

평판 디스플레이 소자를 기관 상에 제조하는 단계;

보호막을 형성하기 위해, 상기 기관 상에 제조된 상기 평판 디스플레이 소자를 챔버 내에 배치하는 단계;

상기 보호막을 구성하는 원소를 포함하되, 산소 플라즈마, 질소 플라즈마, 및 암모니아 플라즈마 중에서 적어도 하나를 포함하는 전구체를 상기 챔버에 주입하는 단계; 및

상기 전구체들 간의 표면화학반응을 통하여 플라즈마 인헨드 원자층 증착법으로 20 내지 220℃의 온도에서 무기 절연막의 보호막을 형성하는 단계를 포함하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 평판 디스플레이 소자는 기관 상에 제 1 전극, 발광층 및 제 2 전극을 포함하여 제조된 유기발광 소자이고, 기관을 통과하여 발광하는 것을 특징으로 하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 무기절연막에 유기절연막 및/또는 보호막용 금속막을 부가하여 2중층, 3중층 또는 이러한 적층구조를 1회 이상 반복하여 적층한 다적층구조로 보호막을 형성하는 것을 특징으로 하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 평판 디스플레이 소자는 기판 상에 제 1 전극, 발광층 및 제 2 전극을 포함하여 제조된 유기발광 소자이고, 탑에미션 방식으로 발광하는 것을 특징으로 하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 무기절연막에 유기절연막을 부가하여 2중층 또는 이러한 적층구조를 1회 이상 반복하여 적층한 다적층구조로 보호막을 형성하는 것을 특징으로 하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 무기 절연막은 알루미늄옥사이드, 징크옥사이드, 타이타늄옥사이드, 탄탈륨옥사이드, 지르코늄옥사이드, 하프늄옥사이드, 실리콘옥사이드, 실리콘나이트라이드, 알루미늄 나이트라이드, 알루미늄옥시나이트라이드 중 어느 하나 인것을 특징으로 하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법.

청구항 10.

제 3 또는 제 5 항에 있어서, 상기 유기 절연막은 TCVDPF(Thermal Chemical-Vapor-Deposition Polymer)박막인 것을 특징으로 하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성방법.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 기판은 유리기판 또는 플라스틱 기판인 것을 특징으로 하는 평판 디스플레이 소자의 보호막 형성 방법.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

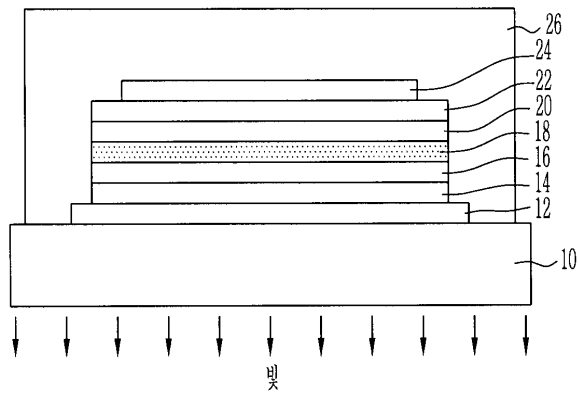
삭제

청구항 17.

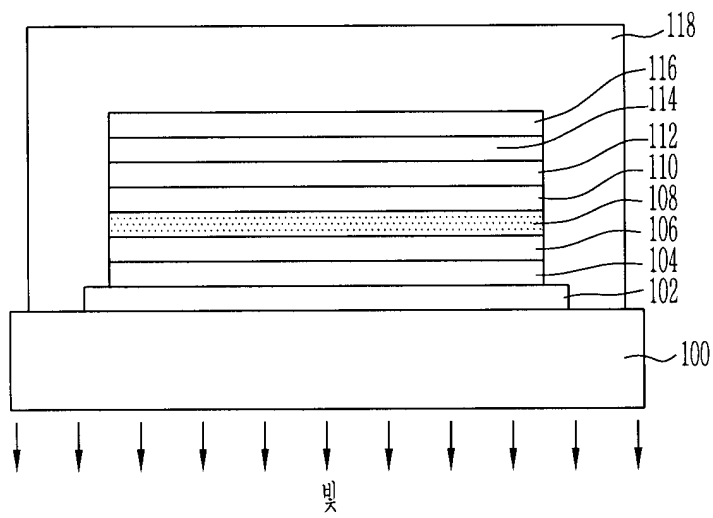
삭제

도면

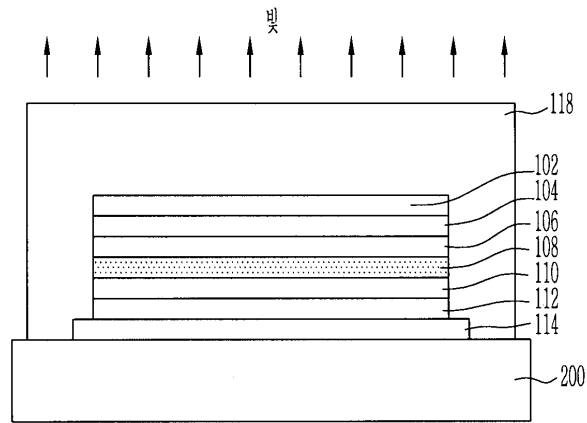
도면1



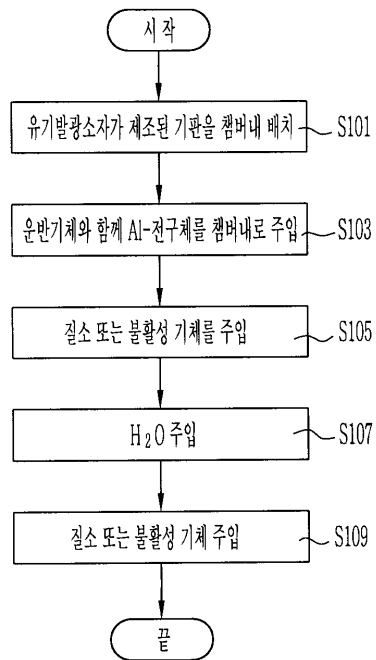
도면2a



도면2b



도면3



专利名称(译)	形成平板显示装置的保护膜的方法和平板显示装置		
公开(公告)号	KR100507463B1	公开(公告)日	2005-08-10
申请号	KR1020020060108	申请日	2002-10-02
[标]申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
当前申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
[标]发明人	PARK SANGHEE 박상희 YUN SUNJIN 윤선진 LEE YONGEUI 이용의 KIM YOUNGSHIN 김용신		
发明人	박상희 윤선진 이용의 김용신		
IPC分类号	H05B33/04		
CPC分类号	H01L21/02274 H01L21/0229 H01L21/02365 H01L21/0262 H01L51/0096 H01L51/5203 H01L51/5237 H01L51/5253 H01L51/56 H01L2251/5338 H01L2251/558 H01L2924/12044		
代理人(译)	SHIN , YOUNG MOO		
优先权	1020020004434 2002-01-25 KR		
其他公开文献	KR1020030064599A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种平板显示装置及其形成保护层的方法，以通过在低温工艺中形成保护层来维持寿命和特性。 构成：平板显示装置被制造在基板（100）上。形成在基板上的平板显示装置被转移到处理室以形成保护层（118）。将包括保护层的元素的多个前体注入到腔室中。通过使用前体之间的表面反应的原子层沉积法，在20至220°C的温度下形成无机绝缘层的保护层。平板显示装置是包括第一电极（102），电致发光层和第二电极（114）的有机电致发光装置。通过将有机绝缘层和保护金属层（116）堆叠到无机绝缘层上来形成保护层。

