

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

H05B 33/22
H05B 33/26
H01L 51/30
H01J 1/70

(11) 공개번호 10-2005-0086413
(43) 공개일자 2005년08월30일

(21) 출원번호 10-2005-7003720

(22) 출원일자 2005년03월03일

번역문 제출일자 2005년03월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/027759

(87) 국제공개번호 WO 2004/023436

국제출원일자 2003년09월03일

국제공개일자 2004년03월18일

(30) 우선권주장 0210865 2002년09월03일 프랑스(FR)

(71) 출원인 코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자 다마니, 브라힘
프랑스, 부롱 말로뜨 77780, 비스 뒤 뒤르제르 62
귀즈망, 킬라움
프랑스, 브노-레-샤브롱 77250, 뒤 드 세느, 52

(74) 대리인 청운특허법인

심사청구 : 없음

(54) 발광 디스플레이 디바이스 제조용 물질

요약

본 발명은 발광 디스플레이 디바이스 제조용 물질에 대한 것이다. 상기 물질은 유리 또는 비트로세라믹 기판, 상기 기판의 한면에 증착되고 단일 또는 혼합, 도핑하거나 하지 않은 적어도 하나의 투명 전도 산화물(TCO)을 필수적으로 포함하는 제1 층, 단순 또는 혼합, 도핑하거나 하지 않은 적어도 하나의 투명 전도 산화물의 제2 TCO 층을 포함하며, 상기 두 TCO 층은 제1 TCO 층이 1nm보다 큰 거칠기를 갖고 제2 TCO 층은 1nm 이하의 거칠기를 가지며, 상기 두 TCO 층을 갖는 제품의 가시 영역의 투과도는 적어도 80%이며, 제2 TCO 층의 일함수는 제1 TCO 층의 일함수보다 크고 4.6eV보다 크며, 바람직하게는 4.8eV보다 크다. 상기 제1 TCO 층은 바람직하게 주석으로 도핑된 인듐 산화물(ITO)이고 제2 TCO 층은 안티몬이 도핑된 주석 산화물(ATO)이다. 본 발명은 또한 발광 디스플레이 디바이스, 구체적으로 상기 물질이 애노드면에 도입된 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

대표도

도 2

색인어

발광, 디스플레이, TCO, LED, OLED

명세서

기술분야

본 발명은 2002년 9월3일에 출원된 프랑스 특허출원 제02-10865호를 우선권으로 하며, 본 발명의 참조문헌으로 포함한다.

본 발명은 발광 디스플레이 디바이스(luminous display devices), 구체적으로 유기 발광 다이오드(organic light emitting diodes) 제조용 물질에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 물질의 제조방법과 디스플레이 디바이스, 구체적으로 상기 물질을 도입한 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

배경기술

디스플레이 디바이스, 및 구체적으로 디스플레이 스크린은 최근 상당한 발전을 거듭하고 있다. OLED로 알려진 유기 발광 다이오드는 저비용으로 보다 발광성을 가지면 보다 효율적인 디스플레이 모듈의 근원이 되는 기술이며 차세대 발광 스크린의 기초를 이룬다. 그럼에도, 특히 평면 스크린의 개발에 근본적으로 적용할 수 있는 이러한 기술은 아직 충분히 신뢰할 정도가 아니며 완전하게 이해되지 않고 있다. 기본 OLED 셀이 투명 애노드 및 캐소드로 작용하는 금속 층사이에 샌드위치된 적층의 유기 박막으로 이루어져있음을 상기해야한다.

통상적으로, 상기 유기 층은 정공주입층(hole injecting layer), 정공전달층(hole transporting layer), 광자방출층(photon-emitting layer) 및 전자전달층(electorn transport layer)을 포함한다. 적절한 전류가 OLED에 적용되면, 양전하와 음전하가 방출 층에서 재결합되어 광을 생성시킨다. 유기층의 구조와 사용되는 애노드 및 캐소드의 종류는 방출층에서의 재결합 과정을 최대화할 수 있고, 또한 OLED 디바이스에서 발광을 향상시킬 수 있도록 선택된다. 따라서 OLED 타입의 디스플레이 디바이스는 보다 가볍고 부피가 덜한 스크린상에 정보를 보다 잘 공개하도록 한다. OLED 기술은 최근에 빠르게 발전하고 있으나 여전히 많은 어려움을 안고 있다.

최근 OLED 타입의 다이오드를 개발하기 위한 주요 방법 중 하나는 애노드로 작용하는 투명 전도층(transparent conducting layer)으로, 일반적으로 ITO로 알려진 주석으로 도핑된 인듐 산화물 층($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)을 사용하는 것이다. 기판상에 직접 증착된, 애노드로 작용하는 ITO층은 전도성 및 투명도가 우수한 장점이 있으나, 매우 거친 표면을 갖는 유리 기판상에 증착시키기 위해 사용되는 기술이 OLED의 우수한 기능을 손상시키고 전류 밀도에 상당한 불균일성과 심지어는 짧은 회전을 야기하는 단점이 있는 것으로 알려져 있다.

ITO 층을 갖는 OLED 타입 디바이스의 다른 단점은 ITO 층내의 인듐 원자가 전기장의 효과에 따라 이동하는 경향이 있다는 것이다.

또한, ITO 층의 단점으로는 낮은 일함수(work function)를 들 수 있다.

최근 상술한 문제들을 해결하고, 동시에 애노드의 전도율을 많이 손상시키지 않고 OLED 셀의 일함수를 개선시키고자 하는 다양한 노력들이 있어왔다.

기판상에 증착된 투명층의 거칠기를 감소시키기 위해서, 유럽특허출원 제0010786호에서는 거칠기를 감소시키고자 기판을 화학처리하는 방법을 제시하고 있다.

국제공개특허 제WO0145182호는 표면 거칠기를 줄이기 위해서 ITO 층을 증착시키는 변형 방법을 제시하고 있다.

ITO층을 플라즈마 처리하는 방법을 제시한 경우가 있는데, 구체적으로 국제공개특허 제WO97/48115호 및 미국특허 제6259202호이다.

국제공개특허 제WO97/48115호는 ITO 층을 플라즈마 처리하여 일함수를 개선시키고자 하였다.

미국특허 제6 262 441호는 일함수를 개선시키기 위해 반투명 금속층을 사용하였다.

국제공개특허 제WO01/15244호는 ITO층의 증착 과정 중 산화되는 것으로 부터 OLED의 유기층을 실질적으로 보호하기 위해서 부분산화된 금속의 중간층을 사용하였다.

국제공개특허 제WO99/13692호는 일함수를 증가시키기 위해 애노드와 발광층사이에 하나 이상의 폴리머층을 삽입시킨 OLED 타입의 물질을 개시하고 있다. 이와 유사하게, 미국특허 제5 998 803호, 제5 714 838호 및 제6 087 730호에는 애노드와 발광층사이에 유기층을 함유하는 OLED 타입의 디바이스를 기술하고 있다.

상술한 문헌의 모든 디바이스는 ITO 층을 사용하면서 알려진 문제점들 중 최소 하나를 줄이고자 하였으며, 구체적으로 상기 층의 표면 거칠기를 감소시키고 일함수를 증가시키고자 하였다.

결과적으로, 상술한 모든 문헌들은 상술한 문제중 적어도 하나를 제거하여 OLED 디바이스의 기능을 향상시키고자 하였다.

상술한 문헌들의 디바이스들 중에서, 투명 ITO 애노드 및 유기발광층, 전도 유기층, 구체적으로 정공주입층의 효율을 개선시키고 ITO층의 거칠기에 바람직하지 못한 영향을 줄일 수 있는, PEDOT로 알려진 폴리(에틸렌디옥시)티오펜과 같은 도핑 폴리머를 갖는 층들이 특히 흥미롭다.

그러나, 캡슐화시켰어도, 유리 폴리머는 한정된 화학 안정성 및 상당히 낮은 전도율(통상적으로 ITO에 대해 약 1 내지 $5.10^{-2}\Omega$ 내 $10^{-4}\Omega$)을 갖는 문제가 있다.

- 본 발명의 요약 -

본 발명의 발명자들은 ITO보다 높은 일함수를 갖는 투명 전도 산화물을 갖는, ITO 애노드와 발광층사이에 전도 폴리머층을 함유하는 OLED 타입의 디바이스에서 상기 폴리머층을 교체하여서, ITO층을 사용하는 종래 당 분야에서 알려진 모든 결함을 제거할 수 있었다.

보다 구체적으로, 전도 투명 산화물층, 구체적으로 졸-겔 타입 공정을 통해 증착된 층이 표면 거칠기를 상당히 감소시키고 적절하게 선택된 전도 투명 산화물을 통해서 유기층의 화학 안정성 부재, 특히 사용중 산화 위험성과 관련된 문제를 피하고, 중간 유기층으로 얻을 수 있는 것보다 상당히 높은 일함수를 얻을 수 있음을 발견하였다.

또한, 투명 전도 산화물을 적절히 선택하여, 전도 산화물층이 이동을 억제하는 보호막으로 작용하여, 전기장 효과에 따라서 ITO로 부터 유래된 인듐 이동을 상당히 개선시킬 수 있음을 발견하였다.

상기와 같은 투명 전도 산화층을 사용할 경우의 또 다른 장점은 디바이스를 사용시 발생하는 전기장에 따른 ITO 층 유래의 인듐의 이동을 막을 수 있는 보호막을 형성시킬 수 있다는 점이다.

당 분야의 연구를 따라가기 위해, 본 발명의 발명자들은 제1 전도 산화층보다 높은 일함수를 갖는 제2 투명 전도 산화물로 필수적으로 구성된 층인 제1 투명 전도 금속 산화물을 갖는 거친 표면에 증착시키는 개념을 ITO보다는 투명 산화물로 확장시켰고 애노드로 사용되는 제1 층과 발광층사이의 일함수를 갖는 다른 투명 전도 금속 산화물의 제2 층을 표면에 증착시켜서 OLED 타입 디바이스용 애노드로 사용된 모든 거친 금속 산화물층의 결점을 피할 수 있었다.

또한, 두 타입의 금속 산화물을 적절하게 선택하여, 제2 금속 산화층을 통해서, 전기장에 의한 제1 층의 원자 이동을 막을 수 있는 보호막을 형성할 수 있었다.

본 발명의 다른 장점을 이하 첨부된 도면을 참조하여 이하 좀 더 구체적으로 설명한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 제1 측면에 따르면, 본 발명은 주로 투명도 및 거칠기 및 일함수 값에 따라 각각 선택된 투명 전도 산화층으로 덮힌, 투명 기판, 보다 구체적으로는 유리 또는 비트로세라믹 기판을 갖는 새로운 타입의 샌드위치 타입 물질에 관한 것이다.

본 발명의 제2 측면에 따르면, 본 발명은 상기 물질이 도입된 발광 디스플레이 디바이스, 구체적으로 OLED 타입의 다이오드에 관한 것이다.

본 발명의 제3 측면에 따르면, 본 발명은

- 유리 또는 비트로세라믹 기판,

- 상기 기판의 한면에 증착되고 단일 또는 혼합, 도핑되거나 되지 않은 적어도 하나의 투명 전도 산화물을 갖는, 이하 제1 TCO 층이라 명명되는 제1층,

- 상기 제1 TCO 층상에 증착되고 단일 또는 혼합, 도핑되거나 되지 않은 적어도 하나의 투명 전도 산화물을 갖는 이하 제2 TCO 층이라 명명되는 제2층을 갖는 물질에 관한 것이며,

상기 두 TCO 층은

- 상기 제1 TCO 층은 1nm보다 큰 거칠기를 갖고 상기 제2 TCO 층은 1nm 이하의 거칠기를 가지며,

- 상기 제1 및 제2 TCO 층을 갖는 제품의 가시 영역의 투과도는 적어도 80%이며,

- 상기 제2 TCO층의 일함수는 제1 TCO 층보다 크며 4.6eV보다 크고, 바람직하게는 4.8eV보다 크다.

상기 물질은 도 1에 개략적으로 나타내었다.

이는 유리 또는 비트로세라믹 기판(1)을 갖는 샌드위치 타입 물질이다.

상기 기판은 높은 표면 거칠기를 갖는 투명 전도 산화물의 제1 층(2)으로 코팅되었다. 상기 거칠기는 TCO 층(2) 및 제2 TCO 층(3)사이의 경계면에서 파선으로 도 1에 단순화하여 나타내었다.

상기 제1 투명 전도 산화층은 일반적으로 통상적인 진공 스프레이 공정 또는 화학기상증착 공정(CVD)을 통해서 기판상에 증착되었다.

상기 주어진 산화물 타입용 증착 타입은 일반적으로 우수한 전도성을 야기하나 또한 비교적 높은 표면 거칠기를 유도하는 것으로 당분야에서 알려져 있다.

제1 층(2)에 증착된 제2 전도 층(3)은 표면을 부드럽게 하며 전기 전도성 또는 투명도를 상당히 감소시키지 않도록 선택된다.

특히 제한되는 것은 아니나, 제2 전도 산화층은 바람직하게 1nm 이하의 거칠기를 갖도록 졸-겔 타입 공정으로 증착된다.

또한, 본 발명의 물질의 주요한 용도를 고려하기 위해서, 두개의 연속 TCO 층의 일함수는 제2 층의 일함수가 제1 층의 일함수보다 크고 상기 제2 층의 일함수는 4.6eV보다 크고 바람직하게는 4.8eV보다 크도록 선택된다.

상기 연속 TCO 층은 필요하다면 갈륨, 안티몬, 불소, 알루미늄, 마그네슘 및 아연으로 필수적으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 한 원소와 결합된, 주석, 아연, 인듐 및 카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속의 단일 또는 혼합 산화물 또는 이들의 혼합물의 형태인 적어도 하나의 산화물로 필수적으로 이루어지며, 상기 원소는 혼합 산화물 또는 산화물들의 혼합물의 조성물에 들어가거나 상기 산화물의 도핑제로 작용한다.

상기 산화물들은 단일 또는 혼합 산화물 또는 산화물들의 혼합물일 수 있다.

혼합 산화물의 예는 다음을 포함한다:

- Ga-In-O
- Ga-In-Sn-O
- Zn-In-O
- Zn-In-Sn-O
- Sb-Sn-O
- Zn-Sn-O
- Mg-In-O
- Cd-In-O
- Cd-Sn-O
- Cd-Sn-In-O.

상기 예들은 모두 아연, 인듐 및 주석을 포함하는 군으로 부터 선택된 적어도 하나의 금속 혼합 산화물이다.

도핑 산화물의 예는 불소로 도핑된 주석 산화물($\text{SnO}_2\text{:F}$) 또는 안티몬으로 도핑된 주석 산화물($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) 또는 ITO로 불리는 주석으로 도핑된 인듐 산화물을 포함한다.

본 발명의 구체적인 일 실시예에 따르면, 제1 TCO 층은 다음의 성분을 필수성분으로 포함한다:

- 주석 도핑된 인듐 산화물($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$), 또한 ITO라 함
- 불소 도핑된 주석 산화물($\text{SnO}_2\text{:F}$), 또한 FTO라 함
- 알루미늄 도핑된 아연 산화물(ZnO:Al), 또한 AZO라 함
- 안티몬으로 도핑된 주석 산화물($\text{SnO}_2\text{:Sb}$), 또한 ATO라 함.

상술한 바와 같이, 가장 일반적으로 기술된 OLED 타입 디바이스의 애노드는 우수한 전기 전도성을 갖고 있으나, 우수한 디아오드 기능을 감소시킬 짧은 회선(circuit)을 야기할 수 있는 표면의 거칠기 때문에 디스플레이 디바이스용으로 사용하는데 문제가 있는 ITO 로 이루어졌다.

이러한 결점에도 불구하고 제1 TCO 층을 부드럽게 할 수 있는 제2 TCO 층의 장점때문에, ITO는 본 발명에 따른 물질의; 제1 TCO 층을 제조하기 위한 투명 전도 산화물로 바람직하다.

따라서, 본 발명의 구체적인 다양한 장점에 따르면, 상기 물질은 TIO를 갖는 제1 TCO 층 및 4.6eV 보다 큰, 바람직하게는 4.8eV보다 큰 일함수를 갖는 제2 TCO 층으로 구성된다.

이 경우, 제2 TCO 층을 구성하기 위해 선택된 산화물은 바람직하게 다음과 같이 구성된 군으로 부터 선택된다:

- SnO_2

- SnO₂:F
- SnO₂:Sb
- In₄Sn₃O₁₂
- Zn₂In₂O₅
- ZnSnO₃
- Zn₂SnO₄
- GaInO₃
- MgIn₂O₄.

상기 제2 TCO 층은 제1 층을 균일하게 하며, 따라서 1nm 미만의 표면 거칠기를 갖는 제2 층을 얻을 수 있다.

게다가, 선택된 제2 TCO 층 타입은 전기장 효과에 의한 ITO 층으로 부터의 인듐 원자의 이동을 제한하고 따라서 상기 이동에 대한 실제 화학 장벽을 구성하게 된다.

상술한 모든 또는 적어도 일부의 장점은 상술한 목록에서 선택된 제2 투명 전도 산화층으로 덮힌 제1 ITO 층을 사용하여 이를 수 있다.

제1 층이 ITO 층일 때 제2 TCO 층으로 사용된 상술한 다른 물질들은 비교적 높은 저항력에도 불구하고 ITO 층보다 높으며(보통 10⁻⁴Ω.cm 내지 3.10⁻⁴Ω.cm), 전도성 관점에서 완벽하게 수용할 만한 물질을 얻을 수 있음을 주지할 수 있다.

제1 층이 ITO 층일 때 제2 TCO 층으로 사용될 수 있는 투명 전도 산화물의 예 및 이들의 일함수와 저항률을 하기 표 1에 나타내었다

표 1.

TCO	일함수 eV	저항률 Ω .cm 10 ⁻⁴
SnO ₂	4.84	3-8
SnO ₂ :F	4.9	2-5
SnO ₂ :Sb	5	20
In ₄ Sn ₃ O ₁₂	4.9	2
Zn ₂ In ₂ O ₅	4.95	3-4
ZnSnO ₃	5.3	40
Zn ₂ SnO ₄	5.3	40
GaInO ₃	5.4	27

요구되는 다양한 기능을 위해 특히 적절한 물질은 안티몬으로 도핑된 주석 산화물(SnO₂:Sb)이며, 이하 ATO라 한다.

두개의 연속 층, 제1 ITO 층 및 제2 ATO 층의 선택은 유기-폴리머 정공주입층을 도입한 다이오드에 대한 훌륭한 대안을 제공한다.

ATO 층의 특성은 4.8eV를 넘는 일함수를 갖고 있고, 이는 유기발광층(보통 5.2eV)과 매우 유사한 일함수이며, 인듐 이동에 대한 우수한 화학장벽을 형성하기 때문에 특히 흥미롭다.

또한, 전구체 용액을 통한 졸-겔 타입 공정을 통해서 ITO 층상에 증착된 단일 ATO 층은 ITO 층의 표면 거칠기를 상당히 감소시킨다.

뿐만 아니라, 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, ITO 층 및 ATO 층으로 덮힌 유리 기판을 갖는 물질은 정공을 주입하기 위해서 효과적인 애노드로 OLED 타입 디바이스를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

보다 구체적으로, AOT 층으로 코팅된 유리 또는 비트로세라믹 기판상에 직접 증착된 ITO 층을 갖는 디바이스의 장점은 다음과 같다:

- 졸-겔 타입 공정을 통해 증착된 제2 ATO층은 매우 낮은 표면 거칠기를 갖게되며,
- ATO 일함수는 ITO의 일함수보다 높고 유기발광 층과 유사하고,
- ATO 층은 ITO보다 화학적으로 안정하다. 따라서 유기층을 향한 인듐 이동의 화학장벽으로 작용할 수 있으며,
- ATO는 통상적인 정공주입층인, PEDOT 또는 다른 폴리머보다 화학적으로 안정하고,
- 연속적인 두개의 투명 전도 금속 산화물 층의 사용은 유기 주입층을 반드시 사용하지 않아도 됨을 의미하며,
- 상기 기판 및 ATO/ITO는 OLED 타입 디바이스의 제조용으로 곧바로 사용할 수 있다.

본 발명의 샌드위치 물질의 다양한 층의 두께는 적요된 물질에 따라 다르다.

그럼에도, 일반적으로, 투명 유리 또는 비트로세라믹 기판은 0.1 내지 3mm의 두께를 갖는다.

상기 두께는 바람직하게 OLED 타입 물질용으로 1mm 보다 작도록 선택된다.

제1 TCO 층은 일반적으로 이에 한정되는 것은 아니나, OLED 타입 디바이스의 투명 애노드로 최근 사용되는 ITO 층의 두께와 유사하게, 100 내지 150nm 두께이다.

제2 TCO 층은 30 내지 200nm, 바람직하게 50 내지 150nm의 두께를 갖는다.

상술한 바와 같이, 상기 물질들은 발광 디스플레이 디바이스의 애노드 면으로 사용되는 분야에 특히 적합하다.

상기 발광 디스플레이 디바이스의 예로는, 크기에 상관없이, 다양한 종류의 발광 디스플레이 스크린, 특히, 핸드폰, 텔레비전 및 컴퓨터 스크린등이 있다.

발광 디스플레이 디바이스는 보다 구체적으로 본 발명의 물질이 애노드면을 구성하고 전기발광층과 캐소드로 덮힌 유기 발광 다이오드(OLED)를 포함한다.

도 2는 본 발명의 물질로 애노드면을 구성하고 있는 OLED 디바이스에 대한 개략도이다. 층(3)은 적어도 하나의 발광층과 금속 캐소드(5)를 갖는 부분(4)으로 덮혀있다.

캐소드(5)와 다양한 발광층(4)을 구성하는 물질은 OLED 타입 디바이스를 제조하기 위해 알려진 방법에서 최근 사용되고 있다.

본 발명의 마지막 측면에 따르면, 본 발명은 또한 본 발명의 물질의 제조방법 및 상기 물질을 함유하는 디바이스에 관한 것이다.

요구되는 거칠기를 갖는 두개의 연속 투명 전도 산화물 층을 유리 기판상에 증착시킬 수 있는 당 분야에서 알려진 모든 방법을 사용할 수 있다.

그러나, 두개의 연속 TCO 층의 각각의 거칠기를 고려하면, 졸-겔 타입 증착법을 사용하는 것이 1nm 보다 큰 거칠기를 갖는 제1 TCO 층으로 사전 코팅된 기판상에 제2 TCO 층을 증착시키기에 바람직하다.

사실, 상술한 바에 따르면, 졸-겔 증착법은 특히 낮은 표면 거칠기, 구체적으로 1nm 미만의 거칠기가 유도된다.

일반적으로, 졸-겔 증착 단계는 제2 TCO 층의 열 경화 단계가 뒤따른다.

높은 거칠기를 갖는 제1 TCO 층의 증착은 보통 진공 스프레이법 또는 화학기상증착법을 통해 수행된다.

작업 조건의 선택은 증착시킬 산화물의 종류 및 바람직한 두께에 따라 달라진다. 졸-겔 증착법에 있어서, 상기 조건은 구매가능한 TCO 전구체에 따라 선택된다. 주석 산화물 증착물용 전구체의 예로는 $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$, SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{OEt})_2$, 에틸-2-헥사노에이트와 같은 $\text{Sn}(\text{II})$ 알콕사이드, SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{OtBu})_4$ 와 같은 $\text{Sn}(\text{IV})$ 알콕사이드로 부터 선택된다. 주석의 전구체로 알려진 염 또는 유기금속 화합물을 또한 사용할 수 있다. 안티몬 산화물 증착의 경우, 안티몬 산화물을 증착시키기 위해 통상적으로 사용되는 모든 전구체를 사용할 수 있다. 이들은 유기금속 화합물 및 이들의 염, 구체적으로 $\text{Sb}(\text{III})$ 의 알콕사이드 및 SbCl_3 또는 SbCl_5 와 같은 염화물이다.

일반적으로, 금속 산화물 전구체로써, 통상적으로 사용되는 모든 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로, 유기금속 산화물 또는 이들 금속의 염을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 금속 산화물 전구체는 유기 용매, 예를 들어, 휘발성 알콜 용액 또는 현탁액으로 사용할 수 있다. 휘발성 알콜의 예로는 탄소수 1 내지 10의 알콜, 직쇄 또는 측쇄, 구체적으로 메탄올, 에탄올, 헥산올 및 이소프로판올을 포함한다. 글리콜을 또한 사용할 수 있으며, 특히 에틸렌 글리콜 또는 에틸 아세테이트와 같은 휘발성 에스테르를 또한 사용할 수 있다.

산화층을 증착시키기 위해 사용되는 조성물은 다른 성분, 구체적으로 물 또는 디아세톤 알콜, 아세틸 아세톤, 아세트산 및 포름아마이드와 같은 안정제를 바람직하게 포함할 수 있다.

상기 박막은 유체 조성물로 코팅층을 제조하기 위해 통상적으로 사용되는 방법을 통해 증착될 수 있다. 상기 박막 증착은 코팅된 기판을 전구체 용액에 함침시키거나 또는 원심분리를 통해 기판에 용액을 적용하거나, 또는 기판 표면에 용액을 분무하는 방법들을 통해서 이를 수 있다.

보통, 상기 증착 층은 이후 22 내지 150°C 사이, 바람직하게는 60°C의 온도에서 열처리되고, 450 내지 600°C의 온도 범위에서 2분 내지 1시간 동안 열처리되고, 바람직하게는 550°C에서 약 15분간 열처리된다.

상술한 바와 같이, 졸-겔 타입 공정은 제2 TCO 층을 증착하기 위해 사용하기 적합하고, 구체적으로 평활성을 얻을 수 있고, 적절하게 낮은 거칠기를 얻게된다. 졸-겔 타입 공정을 기초로한 TCO 층을 위한 증착법의 사용은 경화전에, 소프트 리소그라피를 통해서 상기 층에 규칙적인 구조 및 구체적으로 OLED 타입 다이오드의 방출 층을 통해 방출되는 파장 범위의 주기적 미세구조를 프린트할 수 있는 장점이 있다.

졸-겔 타입 공정을 사용하여 TCO를 증착하는 방법의 이러한 장점은 본 발명과 동일한 날에 출원된 특허출원에 기술된 바와 같이, 현재의 OLED의 단점 중 하나, 즉 도파관 효과때문에 발광 층에서 방출되는 광이 다이오드 구조내에 트랩되고, 다이오드의 모서리로 부터 외부까지만 존재하여, 이러한 효과가 존재하는 부위는 디스플레이 분야에서 쓸모없게 만드는 사실로 인한 낮은 발광 효율과 같은 단점을 줄일 수 있다. 사실, 투명 전도 산화물(TCO) 층을 통한 방출 평면까지 정상적으로 존재하는 광만이 OLED에 의해 디스플레이되는 이미지를 형성하도록 픽셀화하는 데 유용하다.

졸-겔 타입 공정을 사용하여 증착법을 수행시, 구체적으로, 제2 TCO 층을 증착할 때, 본 발명의 발명자들은 졸-겔 용액 증착법을 위한 통상적인 조건을 사용하더라도, 얇은 기판을 코팅시, 특히 1nm 미만의 두께를 갖는 기판을 코팅하는 경우 상기 방법을 변형하는 것이 바람직함을 발견하였다.

사실, 기판이 비교적 얇을 경우, 특히 1mm 미만일 때 졸-겔 증착법에 의한 층을 건조시키는 단계에서 문제가 발생한다. 이러한 코팅 기판의 건조시 문제점은 기판이 얇을 수록 더욱 문제가 됨을 발견하였다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 다른 용액들이 제시되었고, 이들은 졸-겔 타입 방법을 사용한 층의 증착방법, 구체적으로 1mm 미만의 두께를 갖는 기판을 증착하는 방법에 관한 본 출원과 동일한 날에 출원된 특허출원에 제시되었다.

상기 특허 출원에 따르면, 졸-겔 타입 방법을 사용하여 비교적 얇은 기판에 층을 증착시킬 때, 증발 단계 시 헤이즈의 형성과 관련된 건조 문제를 해결할 수 있는 세가지 용액이 제공된다.

보다 구체적으로, 상기 문제를 해결하기 위한 목적으로 본 발명의 발명자들에 의해 수행된 연구는 열 및/또는 증발 속도를 감소시키기 위해, 용매를 바꾸거나 증착물로 사용되는 액상 매질을 변형시키거나, 또는 보다 균일하게 건조되도록 졸-겔 공정에서 사용되는 액상 매질의 온도를 증가시키거나, 또는 액상층으로 코팅된 후 곧바로, 및 액상 매질을 증발시키기 전 및 증착층을 경화시키기 전에 샘플을 가열시키거나 할때 발생하는 문제를 극복할 수 있는 가능성을 보여주었다.

상기 개선된 공정 타입은 이하 실시예를 통해 수행하였다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 물질의 개략도이다. 상기 도면은 실제 비율이 아니다.

도 2는 본 발명에 따른 물질이 도입된 OLED 디바이스를 나타내는 개략도이다.

실시예

이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하나, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예에서 사용되고 제조된 다양한 물질들을 하기에 설명하였다:

a. 필름 두께의 측정

필름 두께는 TENCOR P10 타입 니들 표면 프로파일러를 사용하여 측정하였다. 하기 주어진 값은 서로 다른 위치에서 측정한 7 값의 평균값이다.

b. 표면 저항력

피름 저항력은 2mm 떨어진 골드 접면을 기초로한 4 선형점법(four linear point technique)을 사용하여 24시간 후 측정하였다. 이론에 따라서 측정된 저항력으로 부터 층의 저항력을 얻기 위해 4.53의 계수를 사용하였다.

c. 거칠기

피크-밸리(peak-valley) 거칠기(R_{pv}) 및 평균 거칠기(R_{rms})를 백색광 간섭계(white light interferometer)(Zygo New View 5000) 및 원자력 현미경(atomic force microscopy)(AFM법이라고도 함)으로 측정하였다.

d. 일함수

켈빈 프로브(Kelvin probe)(KP-Technology Limited)를 사용하여 측정하였다.

e. 광학 성질

샘플 투과도를 수직입사(normal incidence)용 레퍼런스(reference)로 공기를 사용하여 200 내지 3000nm의 범위에서 Cary 5E(Varian) 타입 측광기를 사용하여 측정하였다.

실시예 1

ITO 층 및 ATO 층으로 코팅된 유리 지지체

1. 진공 스프레이법을 사용하여 ITO 층으로 코팅되고 삼성 코닝사에서 판매하는 0.7mm 유리 기판.

상기 ITO 층은 하기의 특성을 갖는다:

- 192nm의 두께,
- $7.6\Omega/\square$ 의 표면 저항력,
- $5\mu\text{m}^2$ 이상에서 측정된 4.7nm의 평균 거칠기(R_{rms}),
- $5\mu\text{m}^2$ 이상에서 측정된 31.1nm의 피크-밸리 거칠기(R_{pv}),
- 4.3 내지 4.6eV의 일함수
- 가시 영역에서 83%의 투과도.

2. 안정제인 4-하이드록시-4-메틸-펜탄온(CAS123-42-2)과 디아세테이트 디클로라이드 $\text{SnCl}_2(\text{OAc})_2$ 를 에탄올에 용해시켜 코팅 용액을 제조하였다. 주석과 안티몬의 상대적인 양을 측정하여 7몰%의 최종 도핑을 부여하였다. 주석에 대한 안정제의 상대적인 농도는 2몰%이다. 에탄올을 첨가하여 0.5몰/l의 최종 주석 농도를 얻었다.

25cm/분의 제거속도로 25°C의 온도에서 상기 코팅 용액에 기판을 함침시켜 증착시켰다.

ATO의 단일층을 증착시킨 후, 상기 코팅 기판을 550°C에서 15분간 가열시켰다.

상기 코팅 특성은 다음과 같다:

- 표면 저항력 : 17 내지 $20\Omega/\square$,
- 광학 투과도 :82%,
- 일 함수 :4.8 내지 5.2eV
- 코팅 두께 :108nm(ITO는 + 192nm),
- 평균 거칠기(R_{rms}) : 100nm^2 평당 0.4nm,
- 피크-밸리 거칠기(R_{pv}) : 100nm^2 평당 3.8nm.

실시에 2(비교예)

비교를 목적으로, 동일한 증착 및 열 처리 조건하에서 실시예 1에서 사용된 동일한 전구체 용액의 ATO 층을 실시예 1과 유사한 유리 기판에 직접 증착시켰으나, ITO 층으로 코팅하지 않았다.

코팅은 다음의 특징을 갖는다:

- 표면 저항력 : $1890\Omega/\square$,
- 광학 투과도 :85%,

- 일 함수 :4.8 내지 5.2eV
- 코팅 두께 :108nm,
- 100nm² 평당 평균 거칠기(R_{rms}) : 1nm,
- 100nm² 평당 피크-밸리 거칠기(R_{pv}) : 3.6nm.

실시에 3(비교예)

비교의 목적으로, 실시예 2에서 사용된 동일한 전구체 용액으로 부터 8 연속 ATO 층을 동일한 증착 및 열 후처리 조건에서 실시예 2와 동일한 기판에 직접 증착시켰다.

코팅은 다음의 특성을 갖는다:

- 표면 저항력 : 50 내지 55Ω/□,
- 광학 투과도 :65%,
- 일 함수 :4.8 내지 5.2eV
- 코팅 두께 :600nm,
- 100nm² 평당 평균 거칠기(R_{rms}) : 2.5nm,
- 100nm² 평당 피크-밸리 거칠기(R_{pv}) : 8nm.

본 발명에 따라 코팅된 지지체(ATO/ITO) 및 비교 실시예 2와 3에 따라 코팅된 지지체 및 ITO 층만으로 코팅된 다양한 지지체의 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2.

	ITO	ATO/TIO 실시예 1	ATO 실시예 2	ATO 실시예 3
표면 저항력(Ω/□)	7.6	7	1890	50-55
광학 투과도(%)	83	82	85	65
일함수(eV)	4.3-4.6	4.8-5.2	4.8-5.2	4.8-5.2
코팅 두께(nm)	192	45/192	108	600
R _{rms} (nm)	4.7	0.4	1	2.5
R _{pv} (nm)	31.1	3.8	3.6	8

상기 실시예 및 도면을 통해 본 발명을 전반적이며 구체적으로 설명하였다. 그러나, 당 분야의 당 업자라면 본 발명이 개시된 일 실시예에 한정되는 것이 아니며 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형이 가능함을 알 것이다. 따라서, 하기 청구항으로 정의된 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 변형이 가능하며, 이는 본 발명에 포함된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- 유리 또는 비트로세라믹 기판,

- 상기 기판의 한면에 증착되고 단일 또는 혼합, 도핑되거나 되지 않은 적어도 하나의 투명 전도 산화물을 갖는, 이하 제1 TCO 층이라 명명되는 제1층,

- 상기 제1 TCO 층상에 증착되고 단일 또는 혼합, 도핑되거나 되지 않은 적어도 하나의 투명 전도 산화물을 갖는 이하 제2 TCO 층이라 명명되는 제2층을 포함하고,

상기 두 TCO 층은

- 상기 제1 TCO 층은 1nm보다 큰 거칠기를 갖고 상기 제2 TCO 층은 1nm 이하의 거칠기를 가지며,

- 상기 제1 및 제2 TCO 층을 갖는 제품의 가시 영역의 투과도는 적어도 80%이며,

- 상기 제2 TCO층의 일함수는 제1 TCO 층보다 크며 4.6eV보다 큰 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 제2 TCO층의 일함수는 4.8eV보다 큰 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 두 TCO층은 갈륨, 안티몬, 불소, 알루미늄, 마그네슘 및 아연으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와 결합가능한, 주석, 아연, 인듐 및 카드뮴으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속의 단일 또는 혼합 산화물 또는 이들의 혼합물 형태인 적어도 하나의 산화물을 포함하며, 상기 원소는 상기 혼합 산화물 또는 이들의 혼합물의 조성물로 들어가거나 상기 산화물의 도핑제로 작용하는 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 제1 TCO층은

- 주석이 도핑된 인듐 산화물($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), 이하 ITO라 함,

- 불소가 도핑된 주석 산화물($\text{SnO}_2:\text{F}$),

- 알루미늄이 도핑된 아연 산화물($\text{ZnO}:\text{Al}$) 및

- 안티몬이 도핑된 주석 산화물($\text{SnO}_2:\text{Sb}$)을 필수성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 제2 TCO 층은

- SnO_2

- $\text{SnO}_2:\text{F}$

- $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

- $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$

- $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$

- ZnSnO_3

- Zn_2SnO_4

- GaInO_3

- MgIn_2O_4 로 이루어진 군으로 부터 선택된, 도핑되거나 도핑되지 않은 적어도 하나의 산화물로 필수적으로 구성되는 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 제2 TCO 층은 안티몬(ATO)로 도핑된 주석 산화물 층, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 제2 TCO 층의 두께는 30 내지 200nm인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 제2 TCO층의 두께는 50 내지 150nm인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 기판의 두께는 0.1 내지 3mm인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 10.

애노드 및 캐소드를 포함하며, 상기 애노드면은 제1항에 따른 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 디스플레이 디바이스.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 디바이스는 적어도 하나의 발광층으로 코팅된 물질을 애노드면상에 도입한 유기 발광 다이오드(OLED)이며, 상기 적어도 하나의 발광 층은 상기 물질의 제2 TCO층과 금속 캐소드사이에 삽입된 것을 특징으로 하는 발광 디스플레이 디바이스.

청구항 12.

졸-겔 타입 코팅 공정을 통해 제1 TCO층, 제2 TCO층으로 사전 코팅된 유리 또는 비트로세라믹 기판상에 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 물질 또는 디바이스의 제조방법.

청구항 13.

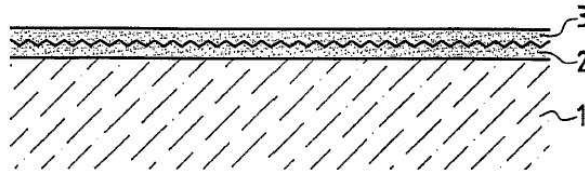
제11항에 있어서, 상기 방법은 상기 제2 TCO층에 대한 열 경화 단계를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

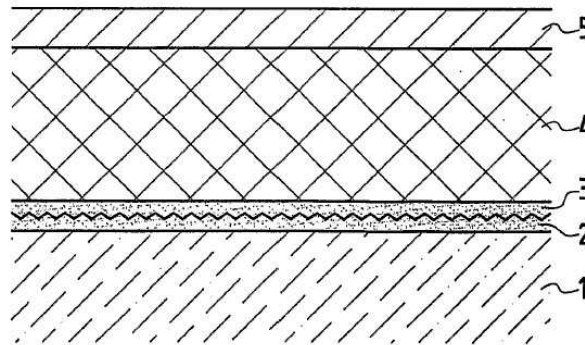
제11항에 있어서, 상기 제1 TCO 층의 예비 증착은 진공 스프레이 공정 또는 화학 기상증착 형태로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	用于制造发光显示装置的材料		
公开(公告)号	KR1020050086413A	公开(公告)日	2005-08-30
申请号	KR1020057003720	申请日	2003-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	康宁股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	康宁公司		
当前申请(专利权)人(译)	康宁公司		
[标]发明人	DAHMANI BRAHIM 다마니브라힘 GUZMAN GUILLAUME 귀즈망길라움		
发明人	다마니,브라힘 귀즈망,길라움		
IPC分类号	H05B33/22 H05B33/28 C04B35/457 H01L51/52 H01L51/50 C03C17/34 H05B33/26 H01L51/30 H01J1/70		
CPC分类号	C04B2235/3206 C04B35/457 C03C17/3417 C04B2235/444 C04B2235/3284 C04B2235/3293 H01L51/5206 C04B2235/9653 C04B2235/963 C04B2235/3286 H05B33/22 C04B2235/3294 C04B2235/96 C04B2235/449 C04B2235/445 H05B33/28 H01L51/5088 C04B35/01 H01L51/5215		
优先权	2002010865 2002-09-03 FR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及辐射显示装置制造材料。该材料包括第一层，碱性或混合，其必须包括单一或混合，并且至少一种透明导电氧化物(TCO)在玻璃或玻璃陶瓷基板中蒸发而不会混合。衬底的一页，和至少一种透明导电氧化物的第二TCO层，其掺杂或不掺杂。并且两个TCO层具有第一TCO层大于1nm的粗糙度，第二TCO层的粗糙度小于1nm。并且具有两个TCO层的产品的可视部分的渗透率至少为80%。并且第二TCO层的功函数大于第一TCO层的功函数并且其大于4.6eV。并且优选地，它大于4.8eV。第一TCO层可以是第二TCO层，铟是A掺杂的氧化铟(ITO)，优选是锡掺杂的氧化锡(ATO)。此外，本发明涉及辐射显示装置和有机发光二极管，其中具体地将材料引入阳极表面。辐射，显示器，TCO，LED，OLED。

