



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0138273
(43) 공개일자 2018년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 29/786 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 29/7869 (2013.01)
C04B 35/6264 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0078159
(22) 출원일자 2017년06월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박원상
경기도 용인시 수지구 상현로 67-12 131동 803호
(상현동, 금호베스트빌4차아파트)
김건모
경기도 화성시 동탄반석로 96 407동 2502호 (반
송동, 솔빛마을경남아너스빌아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 고려

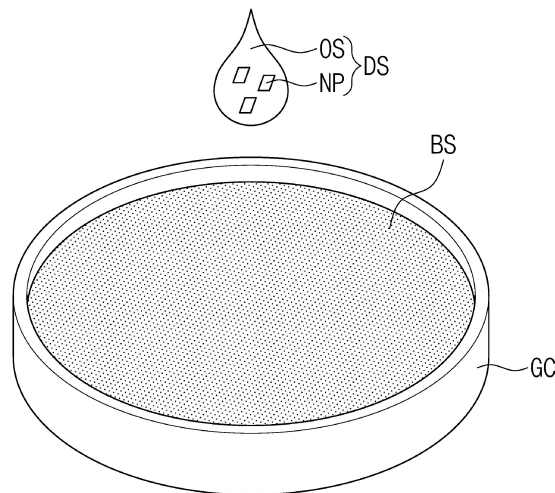
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 박막 형성 방법 및 이를 이용한 표시 장치의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법은 제1 유기 용매를 포함하는 기반 용매를 준비하는 단계, 및 상기 기반 용매 상에 금속 산화물 박막이 형성되도록 나노 금속 산화물이 분산된 분산액을 도포하는 단계를 포함한다. 상기 분산액을 도포하는 단계에서 상기 나노 금속 산화물의 계면 자기조립(interfacial assembly)이 유도된다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

H01L 27/3262 (2013.01)

H01L 51/5237 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

(72) 발명자

김민우

경기도 화성시 청계동 동탄순환대로21길 15, 신안
인스빌 리베라 아파트 1349동 203호

추혜용

경기도 화성시 동탄중앙로 220 (반송동 , 메타폴리
스) D-1804

홍종호

경기도 용인시 기흥구 강남동로 128 (상하동 , 강
남마을한라비발디아파트) 906동 2002호

김시훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김주영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

남윤석

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

송명훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

우정현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이상윤

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

제1 유기 용매를 포함하는 기반 용매를 준비하는 단계; 및

상기 기반 용매 상에 금속 산화물 박막이 형성되도록 나노 금속 산화물이 분산된 분산액을 도포하는 단계를 포함하고,

상기 분산액을 도포하는 단계에서

상기 나노 금속 산화물의 계면 자기조립(interfacial assembly)이 유도되는 박막 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분산액은

상기 나노 금속 산화물이 제2 유기 용매에 분산된 것이고,

상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 극성이 큰 박막 형성 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 낮은 증기압을 가지고,

상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 높은 표면 장력을 가지는 박막 형성 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제2 유기 용매는

에틸 아세테이트, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디클로로벤젠, 및 디메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 박막 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는

N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 박막 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기반 용매는

물을 더 포함하는 박막 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 기반 용매는

상기 기반 용매의 전체 부피를 기준으로,
상기 제1 유기 용매 80% 이상; 및
잔량의 물을 포함하는 박막 형성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 나노 금속 산화물은
몬모릴로나이트, 제올라이트, 티타늄디옥사이드, 및 지르코늄디옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 박막 형성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 나노 금속 산화물은
표면에 무극성 탄화수소 사슬을 포함하는 박막 형성 방법.

청구항 10

기판을 포함하는 표시 부재를 준비하는 단계; 및
상기 표시 부재 상에 적어도 하나의 봉지층을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 봉지층을 형성하는 단계는
금속 산화물 박막을 형성하는 단계; 및
상기 금속 산화물 박막을 상기 표시 부재 상에 전사시키는 단계를 포함하고,
상기 금속 산화물 박막을 형성하는 단계는
제1 유기 용매를 포함하는 기반 용매를 준비하는 단계; 및
상기 기반 용매 상에 상기 금속 산화물 박막이 형성되도록 나노 금속 산화물이 분산된 분산액을 도포하는 단계를 포함하고,
상기 분산액을 도포하는 단계에서
상기 나노 금속 산화물의 계면 자기조립(interfacial assembly)이 유도되는 표시 장치의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 분산액은
상기 나노 금속 산화물이 제2 유기 용매에 분산된 것이고,
상기 제2 유기 용매는 상기 제1 유기 용매에 비해 극성이 큰 표시 장치의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 제2 유기 용매는
에틸 아세테이트, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디클로로벤젠, 및 디메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 표시 장치의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 낮은 증기압을 가지고,

상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 높은 표면 장력을 가지는 박막 형성 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는

N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 표시 장치의 제조 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 기반 용매는

물을 더 포함하는 표시 장치의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 기반 용매는

상기 기반 용매의 전체 중량을 기준으로,

상기 제1 유기 용매 80% 이상; 및

잔량의 물을 포함하는 표시 장치의 제조 방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 나노 금속 산화물은

몬모릴로나이트, 실리카, 제올라이트, 티타늄디옥사이드, 및 지르코늄디옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 표시 장치의 제조 방법.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 나노 금속 산화물은

표면에 무극성 탄화수소 사슬을 포함하는 표시 장치의 제조 방법.

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 기판은 실리콘, 실리콘 웨이퍼, 유리, 및 고분자 필름으로 이루어진 군에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 표시 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 박막 형성 방법 및 이를 이용한 표시 장치의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 향상된 공정 속도를 통해 용이하게 박막을 형성할 수 있는 박막 형성 방법 및 이에 의하여 형성된 박막을 이용하여 신뢰도가

향상된 표시 장치를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 발광 표시 장치는 애노드, 유기 발광층 및 캐소드로 구성되는 유기 발광 소자를 포함한다. 유기 발광층은 수분 또는 산소에 매우 취약하다. 구체적으로, 유기 발광 표시 장치 외부로부터 수분 또는 산소가 침투하는 경우, 발광층이 변질되어 다크 스팟(dark spot), 픽셀 수축(pixel shrinkage) 등과 같은 각종 불량 발생할 수 있다. 이에, 유기 발광 소자를 보호하기 위한 봉지부가 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본 발명의 일 목적은 공정 속도가 향상되고 우수한 박막 특성을 가지는 박막의 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [0004] 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 박막 특성을 가지는 박막 봉지층을 적용하여 수분 및 산소 등의 외부 이물에 대한 신뢰성이 향상된 표시 장치의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법은 제1 유기 용매를 포함하는 기반 용매를 준비하는 단계, 및 상기 기반 용매 상에 금속 산화물 박막이 형성되도록 나노 금속 산화물이 분산된 분산액을 도포하는 단계를 포함한다. 상기 분산액을 도포하는 단계에서, 상기 나노 금속 산화물의 계면 자기조립(interfacial assembly)이 유도된다.
- [0006] 상기 분산액은 상기 나노 금속 산화물이 제2 유기 용매에 분산된 것일 수 있다. 상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 극성이 클 수 있다.
- [0007] 상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 낮은 증기압을 가질 수 있다. 상기 제1 유기 용매는 상기 제2 유기 용매에 비해 높은 표면 장력을 가질 수 있다.
- [0008] 상기 제2 유기 용매는 에틸 아세테이트, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디클로로벤젠, 및 디메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0009] 상기 제1 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 기반 용매는 물을 더 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 기반 용매는 상기 기반 용매의 전체 부피를 기준으로, 상기 제1 유기 용매 80% 이상, 및 잔량의 물을 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 나노 금속 산화물은 몬모릴로나이트, 제올라이트, 티타늄디옥사이드, 및 지르코늄디옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 나노 금속 산화물은 표면에 무극성 탄화수소 사슬을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 표시 장치의 제조 방법은 기판을 포함하는 표시 부재를 준비하는 단계, 및 상기 표시 부재 상에 적어도 하나의 봉지층을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 봉지층을 형성하는 단계는 금속 산화물 박막을 형성하는 단계, 및 상기 금속 산화물 박막을 상기 표시 부재 상에 전사시키는 단계를 포함한다. 상기 금속 산화물 박막을 형성하는 단계는 제1 유기 용매를 포함하는 기반 용매를 준비하는 단계, 및 상기 기반 용매 상에 상기 금속 산화물 박막이 형성되도록 나노 금속 산화물이 분산된 분산액을 도포하는 단계를 포함한다. 상기 분산액을 도포하는 단계에서 상기 나노 금속 산화물의 계면 자기조립(interfacial assembly)이 유도된다.
- [0015] 상기 기판은 실리콘, 실리콘 웨이퍼, 유리, 및 고분자 필름로 이루어진 군에 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 따르면, 빠른 공정 속도로 박막 특성이 우수한 박막을 형성할 수

있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 표시 장치의 제조 방법에 따르면, 우수한 박막 특성을 가지는 박막 봉지층을 적용하여 수분 및 산소 등의 외부 이물에 대한 신뢰성이 향상된 표시 장치를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법을 개략적으로 도시한 사시도들이다.

도 2a 내지 도 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법 중 일부 공정을 개략적으로 도시한 단면도들이다.

도 3a 및 도 3b는 층상 딥-코팅법(LbL dip-coating)을 이용하여 형성한 금속 산화물 박막의 촬영 사진이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법을 이용하여 형성한 금속 산화물 박막의 촬영 사진이다.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법을 이용하여 형성한 금속 산화물 박막 표면의 전자 현미경 촬영 사진이다.

도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 따라 형성된 박막의 광 투과도를 나타낸 그래프이다.

도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 따라 형성된 박막의 정규화된 전도도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 박막들의 사진이다.

도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 박막 형성 방법 중 일부 공정에 있어서, 용매에 따른 나노 금속 산화물의 분산도를 비교한 사진들이다.

도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 대하여, 기판 용매 조건을 달리하여 비교한 공정 사진들이다.

도 10a 내지 도 10d는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 대하여, 기판 용매 조건을 달리하여 비교한 공정 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명한다. 본 명세서에서, 어떤 구성요소(또는 영역, 층, 부분 등)가 다른 구성요소 "상에 있다", "연결 된다", 또는 "결합 된다"고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 연결/결합될 수 있거나 또는 그들 사이에 제3의 구성요소가 배치될 수도 있다는 것을 의미한다.

[0020] 동일한 도면부호는 동일한 구성요소를 지칭한다. 또한, 도면들에 있어서, 구성요소들의 두께, 비율, 및 치수는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. "및/또는"은 연관된 구성들이 정의할 수 있는 하나 이상의 조합을 모두 포함한다.

[0021] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0022] 또한, "아래에", "하측에", "위에", "상측에" 등의 용어는 도면에 도시된 구성들의 연관관계를 설명하기 위해 사용된다. 상기 용어들은 상대적인 개념으로, 도면에 표시된 방향을 기준으로 설명된다.

[0023] "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0025] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법을 개략적으로 도시한 사시도들이다. 이하에서

는 도 1a 내지 도 1d를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 대하여 설명한다.

- [0026] 도 1a 내지 도 1c를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법은 제1 유기 용매를 포함하는 기반 용매를 준비하는 단계, 및 기반 용매 상에 나노 금속 산화물이 분산된 분산액을 도포하는 단계를 포함한다.
- [0027] 도 1a를 참조하면, 반응 용기(GC) 내에 기반 용매(BS)를 준비한다. 반응 용기(GC)는 유리 용기일 수 있다. 도 1a에서는 박막이 형성되는 반응기 구성 중에서 용매가 채워지는 반응 용기(GC)만을 예시적으로 도시하였으나, 이에 한정되지 않고 박막이 형성되는 반응을 위한 다른 반응기 구성이 더 포함될 수 있다. 예를 들어, 박막 형성 반응기는 박막이 형성되는 반응을 위해 증발 속도를 조절하는 건조 장치 등을 더 포함할 수도 있다.
- [0028] 기반 용매(BS)는 제1 유기 용매를 포함한다. 제1 유기 용매는 극성이 강한 유기 용매일 수 있다. 예를 들어, 제 1 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 에탄올, 및 메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 기반 용매는 제1 유기 용매 이외에 물을 더 포함할 수 있다. 기반 용매가 물을 포함할 경우, 기반 용매 전체 부피를 기준으로 제1 유기 용매가 약 80% 이상 포함되고, 물은 약 20% 이하로 포함될 수 있다.
- [0029] 도 1b를 참조하면, 반응 용기(GC) 내에 채워진 기반 용매(BS) 상에 분산액(DS)을 도포한다. 분산액(DS) 내에는 나노 금속 산화물 입자(NP)가 분산되어 있다. 나노 금속 산화물 입자(NP)는 제2 유기 용매(OS)에 분산된 것일 수 있다.
- [0030] 제2 유기 용매(OS)는 기반 용매(BS)에 비해 극성이 작은 것일 수 있다. 구체적으로, 제2 유기 용매(OS)는 기반 용매(BS)에 포함된 제1 유기 용매에 비해 극성이 작은 것일 수 있다. 제2 유기 용매(OS)는 제1 유기 용매에 비해 극성이 작아, 무극성인 나노 금속 산화물 입자(NP)가 분산되기에 용이한 용매에 해당할 수 있다. 제2 유기 용매(OS)는 제1 유기 용매에 비해 나노 금속 산화물 입자(NP)가 분산되는 성질이 큰 용매일 수 있다.
- [0031] 제2 유기 용매(OS)는 제1 유기 용매에 비해 높은 증기압을 가질 수 있다. 제2 유기 용매(OS)는 제1 유기 용매에 비해 낮은 표면 장력을 가질 수 있다. 예를 들어, 제2 유기 용매(OS)는 실온 조건에서 제1 유기 용매에 비해 약 15 dyn/cm 내지 약 25 dyn/cm 낮은 표면 장력 값을 가질 수 있다.
- [0032] 제2 유기 용매(OS)는 제1 유기 용매에 비해 높은 증기압 및 낮은 표면 장력 값을 가지고 있어, 제1 유기 용매에 비해 증발 속도가 빠를 수 있다. 제2 유기 용매(OS)는 제1 유기 용매 상에 도포되었을 때 빠른 증발 속도로 인하여 표면에너지 경사를 형성할 수 있고, 이에 따라 마랑고니 힘(Marangoni force)이 유도될 수 있다.
- [0033] 제2 유기 용매(OS)는 예를 들어, 에틸 아세테이트, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디클로로벤젠, 및 디메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0034] 나노 금속 산화물 입자(NP)는 미세 크기의 금속 산화물 입자일 수 있다. 나노 금속 산화물은 나노, 또는 마이크로 스케일의 입자로서, 제2 유기 용매(OS)와의 혼합에 의해 분산이 가능한 금속 산화물 입자를 의미하는 것일 수 있다. 나노 금속 산화물 입자(NP)는 예를 들어, 몬토틸로나이트, 제올라이트, 티타늄디옥사이드, 및 지르코늄디옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0035] 나노 금속 산화물 입자(NP)는 예를 들어, 표면에 무극성 탄화수소 사슬을 포함하는 것일 수 있다. 나노 금속 산화물 입자(NP)는 표면에 무극성 탄화수소 사슬을 포함하여, 보다 극성이 작은 제2 유기 용매(OS)에 잘 분산되고, 제1 유기 용매에 잘 분산되지 않는 것일 수 있다. 제2 유기 용매(OS)에 나노 금속 산화물 입자(NP)를 분산시킬 때, 분산성을 향상시키기 위하여 소니케이션(sonication)에 의해 분산될 수도 있다.
- [0036] 도 1c를 참조하면, 분산액이 도포된 후 제1 유기 용매와 제2 유기 용매 계면에서의 나노 금속 산화물의 계면 자기조립(interfacial assembly)에 의해 박막(IOL-F)이 형성된다. 도 1c에서는 박막(IOL-F)이 반응 용기(GC)의 중앙부에서 형성된 것으로 예시적으로 도시하였으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0037] 계면 자기조립은 제1 유기 용매와 제2 유기 용매간의 표면 에너지 차이에 의해 발생하는 마랑고니 힘에 의한 것일 수 있다. 박막(IOL-F)은 분산액에 포함된 나노 금속 산화물로 이루어진 금속 산화물 박막일 수 있다. 박막(IOL-F)은 공정 조건에 따라, 두께나 밀집도가 상이하게 형성될 수 있다. 박막(IOL-F)의 구체적인 형성 공정에 대해서는 후술한다.
- [0038] 도 1c 및 도 1d를 참조하면, 형성된 박막(IOL-F)을 기판(SUB)에 전사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0039] 기판(SUB)은 표시 장치의 베이스 기판일 수 있다. 표시 장치는 예를 들어, 유기 발광 표시 장치일 수 있다. 도

시하지는 않았으나, 기관(SUB) 상에는 버퍼층 등의 기능층 및 디스플레이 소자의 구동을 위한 구동부가 배치될 수 있다. 기관(SUB) 상에는 구동부에 의해 구동되는 유기 발광 소자가 배치될 수 있다. 기관(SUB)은 표시 장치의 베이스 기관으로 사용될 수 있는 다양한 기관이 사용될 수 있다. 예를 들어, 기관(SUB)은 실리콘, 실리콘 웨이퍼, 유리, 및 고분자 필름으로 이루어진 군에 선택되는 적어도 하나를 포함하는 기관일 수 있다.

[0040] 박막(IOL-F)은 기관(SUB) 상에 전사될 수 있다. 전사 방법은 열 또는 광을 이용한 전사 방법이 이용될 수 있다. 전사 공정은 액상에 형성된 박막(IOL-F)을 기관(SUB)에 전사하고, 잔여 용매를 제거하기 위해 건조시키는 공정으로 이루어 질 수 있다. 박막(IOL-F)이 기관(SUB) 상에 전사되면, 기관(SUB) 상에 박막층(IOL)이 형성될 수 있다. 박막층(IOL)은 무기 박막층일 수 있다. 박막층(IOL)은 나노 금속 산화물을 포함하는 무기 박막층일 수 있다.

[0041] 박막층(IOL)은 유기 발광 표시 장치의 박막 봉지층 중 적어도 한 층일 수 있다. 박막층(IOL)은 기관(SUB) 상에 형성되어, 유기 발광 소자를 밀봉하는 층일 수 있다. 박막층(IOL)은 나노 금속 산화물을 포함하는 무기 박막층으로, 유기 발광 소자에 진입하는 외부 수분 및 산소를 차단하는 무기 박막 봉지층일 수 있다. 도 1d에서는 박막층(IOL)이 단일층으로 형성된 것을 예시적으로 도시하였으나, 박막층(IOL)은 복수로 형성될 수 있다. 박막층(IOL)은 복수의 무기 박막 봉지층일 수 있다. 박막층(IOL)이 복수층으로 형성될 경우, 복수의 박막층(IOL) 사이에는 유기 박막 봉지층이 형성될 수도 있다.

[0042] 도 2a 내지 도 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법 중 일부 공정을 개략적으로 도시한 단면도들이다. 이하에서는 도 2a 내지 도 2c를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 대하여 설명한다. 한편, 도 1a 및 도 1d에서 설명한 구성과 동일한 구성은 동일한 참조 부호를 부여하고 설명은 생략한다.

[0043] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 반응 용기(GC)에 채워진 기반 용매(BS) 상에 분산액(DS)이 도포된다. 분산액(DS)에는 나노 금속 산화물 입자(NP)가 분산되어 있다. 분산액(DS)은 제2 유기 용매(OS)를 포함하고, 나노 금속 산화물 입자(NP)는 제2 유기 용매(OS)에 분산되어 있을 수 있다.

[0044] 도 2c를 참조하면, 분산액이 도포된 후, 제1 유기 용매를 포함하는 기반 용매(BS)와 제2 유기 용매(OS) 사이의 계면에서 나노 금속 산화물의 계면 자기조립(interfacial assembly)이 유도될 수 있다.

[0045] 제2 유기 용매(OS)는 기반 용매(BS)에 비해 극성이 작은 것일 수 있다. 구체적으로, 제2 유기 용매(OS)는 기반 용매(BS)에 포함된 제1 유기 용매에 비해 극성이 작아, 무극성인 나노 금속 산화물 입자(NP)가 보다 잘 분산되는 성질을 가질 수 있다. 나노 금속 산화물 입자(NP)는 표면에 무극성 탄화수소 사슬을 포함하여, 보다 극성이 작은 제2 유기 용매(OS)에서 분산성이 높고, 보다 극성이 큰 기반 용매(BS) 및 기반 용매(BS)에 포함된 제1 유기 용매에서 분산성이 낮을 수 있다.

[0046] 제2 유기 용매(OS)는 높은 증기압 및 낮은 표면 장력 값을 가지는 것일 수 있다. 제2 유기 용매(OS)는 높은 증기압 및 낮은 표면 장력을 가져, 빠른 증발 속도를 가질 수 있다. 예를 들어, 도 2c와 같이 반응 용기(GC)와 용매 사이의 부착력에 의해 용매의 경사가 형성되고, 반응 용기(GC)와 용매 사이의 계면에서 제2 유기 용매(OS)가 빠른 속도로 증발(EF)할 수 있다. 이에 따라, 용매 표면에서 제2 유기 용매(OS)의 농도가 불균일하게 되고, 이는 표면 에너지의 경사를 발생시키게 된다. 이러한 표면 에너지의 경사로 인해, 용매 표면에서는 제2 유기 용매(OS)의 농도가 높은 곳에서 농도가 낮은 방향으로 마랑고니 힘(MF)이 유도될 수 있다.

[0047] 분산액에 분산되어 있던 나노 금속 산화물 입자(NP)는 유도된 마랑고니 힘(MF)에 의하여 일 방향으로 이동하게 된다. 마랑고니 힘(MF)에 의해 이동하는 나노 금속 산화물 입자(NP)는 서로 충돌하고 오버랩되면서, 분해 및 재조립 과정을 진행하게 된다. 도 1c에서는 마랑고니 힘(MF)이 일 방향인 반응 용기(GC) 측벽 방향으로 유도되는 것을 일 예로 도시하였으나, 제2 유기 용매(OS)의 불균일한 증발로 인해 반응 용기(GC) 측벽 방향이 아닌 다양한 방향으로 마랑고니 힘(MF)이 유도될 수 있다. 나노 금속 산화물 입자(NP)는 다양한 방향으로 이동하면서 서로 충돌하고 오버랩되면서, 마랑고니 힘(MF)에 의해 분해되지 않을 정도로 강하게 결합할 때까지 자가조립(self-assembly) 과정을 거친다. 나노 금속 산화물 입자(NP)의 자가 조립은 제2 유기 용매(OS)가 모두 증발되거나, 분산된 나노 금속 산화물 입자(NP)가 모두 소모될 때까지 진행된다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에서는 기반 용매에 포함된 제1 유기 용매와 분산액에 포함된 제2 유기 용매 사이의 증기압 및 표면 장력값의 차이로 인해 유도되는 마랑고니 힘에 의해 나노 금속 산화물의 자가조립이 이루어진다. 나노 금속 산화물의 자가 조립을 위해 충분한 힘이 유도되기 위해서는, 제1 유기 용매와 제2 유기 용매 사이에 증기압 및 표면 장력값의 차이가 충분히 커야 한다. 본 발명의 일 실시예에서, 제1 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈이고, 제2 유기 용매는 에틸 아세테이트일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, 나노 금

속 산화물은 몬모릴로나이트 일 수 있다.

- [0049] 실은 조건에서 N-메틸-2-피롤리돈의 표면 장력은 약 40.79 dyn/cm 이고, 에틸 아세테이트의 표면 장력은 약 23.9 dyn/cm 이다. N-메틸-2-피롤리돈은 물(water)에 비해 표면 장력이 낮으나, 무극성 입자인 나노 금속 산화물에 대한 분산 특성을 유지하면서 충분히 큰 표면 장력 값을 가져, 에틸 아세테이트와 같은 휘발성 용매 사이에서 큰 마랑고니 힘을 유도할 수 있는 용매로 적합한 것일 수 있다.
- [0051] 도 3a 및 도 3b는 층상 딥-코팅법(LbL dip-coating) 을 이용하여 형성한 금속 산화물 박막의 촬영 사진이다. 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법을 이용하여 형성한 금속 산화물 박막의 촬영 사진이다. 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법을 이용하여 형성한 금속 산화물 박막 표면의 전자 현미경 촬영 사진이다.
- [0052] 도 3a 내지 도 5b를 참조할 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법을 이용하여 형성한 금속 산화물 박막은 층상 딥-코팅법(LbL dip-coating)을 이용해 형성한 금속 산화물 박막에 비해 금속 산화물 사이의 응집이 잘 이루어져 밀도 높은 무기 박막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다. 층상 딥-코팅법에 의해 나노 금속 산화물인 몬모릴로나이트를 적층할 경우, 균일한 분산이 이루어지지 않아, 응집이 잘 된 밀도 높은 무기 박막을 형성하는데 어려움이 있으나, 본 발명과 같이 계면 사이에 유도되는 마랑고니 힘을 이용해 나노 금속 산화물을 자가 조립할 경우, 나노 금속 산화물 사이의 거리가 매우 조밀한 무기 박막이 형성될 수 있다. 이에 따라, 제안 발명의 일 실시예에 따른 방법을 통해 나노 금속 산화물 박막을 형성할 경우, 표시 장치의 무기 봉지 박막으로 사용되었을 경우 유기 발광 소자 등으로 진입하는 수분 및 산소 등을 차단할 수 있다.
- [0053] 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 따라 형성된 박막의 광 투과도를 나타낸 그래프이다. 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 따라 형성된 박막의 정규화된 전도도를 나타낸 그래프이다. 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 박막들의 사진이다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 따라 형성된 박막은 박막 형성 시 분산액의 농도 조절에 따라, 박막의 두께를 조절하여 형성할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 분산액 중 나노 금속 산화물의 농도를 달리 함에 따라, 박막의 두께를 조절하여 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있다.
- [0055] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에서 유기 용매 대비 나노 금속 산화물의 농도를 달리하여 박막을 형성할 경우, 파장에 따른 광 투과도와 시간대별 전도도(conductance) 감소 속도가 상이한 것을 알 수 있다. 구체적으로, 나노 금속 산화물의 농도를 1mg/ml 로 할 경우, 가시 광 파장 영역에서 약 98%의 광 투과도를 보이고, 빠른 속도로 전도도(conductance)가 감소하는, 즉 박막의 저항이 높은 것으로 측정되었다. 나노 금속 산화물의 농도를 5 mg/ml 로 할 경우, 가시 광 파장 영역에서 약 92%의 광 투과도를 보이고, 중간 속도의 저항값을 가지는 것으로 측정되었다. 나노 금속 산화물의 농도를 10 mg/ml 로 할 경우, 가시 광 파장 영역에서 약 80%의 광 투과도를 보이고, 가장 낮은 박막 저항값을 가지는 것으로 측정되었다. 상기 실험 결과를 통해, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에서 나노 금속 산화물의 농도를 높일수록 두꺼운 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에서는 분산액 농도를 일정한 값으로 설정하여, 도 7에서와 같이 박막 봉지층으로 적용 가능한 두께로 무기 박막을 형성 할 수 있다. 이에 따라, 원하는 광 투과 특성 및 수분 투습 특성 등을 가지는 무기 박막 봉지층을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0056] 도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 박막 형성 방법 중 일부 공정에 있어서, 용매에 따른 나노 금속 산화물의 분산도를 비교한 사진들이다.
- [0057] 도 8a에서 좌측의 용기에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에서 휘발성이 높은 제2 유기 용매에 해당하는 에틸 아세테이트에 나노 금속 산화물인 몬모릴로나이트를 분산시킨 직후의 모습을 촬영하였다. 도 8a에서 우측의 용기에서는 증류수에 나노 금속 산화물인 몬모릴로나이트를 분산시킨 직후의 모습을 촬영하였다. 도 8b에서는 각 용기에 대하여 분산시킨 후 30분 이후의 모습을 촬영하였다. 도 8c에서는 각 용기에 대하여 분산시킨 후 2시간 이후의 모습을 촬영하였다.
- [0058] 도 8a 내지 도 8c를 참조하면, 제안 발명의 박막 형성 방법 중 일부 공정에 있어서, 나노 금속 산화물을 극성이 작은 제2 유기 용매에 분산시킴으로써, 우수한 분산 특성을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 나노 금속 산화물은 무극성을 가지고, 특히, 본 발명의 일 실시예에서 박막 형성 재료로 사용된 몬모릴로나이트는 무극성 탄화수소 사슬로 표면이 둘러싸여 있어, 극성 용매인 증류수 등에서는 분산 특성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 나노 금속 산화물을 극성 용매에 분산시킨 후 본 발명의 박막 형성 방법을 적용할 경우, 나노 금속 산

화물 입자가 분산되지 않고 침전 또는 부유 등의 현상이 발생하여, 계면 자기 조립을 유도함에 어려움이 있음을 확인할 수 있다.

[0059] 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에 대하여, 기반 용매 조건을 달리하여 비교한 공정 사진들이다.

[0060] 도 9a에서는 본 발명의 기반 용매로 유기 용매 대신 증류수를 사용한 것을 제외하고는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법으로 박막을 형성하였다. 도 9b에서는 기반 용매로 본 발명의 제1 유기 용매 조건에 해당하는 N-메틸-2-피롤리돈을 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법으로 박막을 형성하였다.

[0061] 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 본 발명은 기반 용매로 제1 유기 용매를 사용함으로써 마랑고니 힘에 따른 자기 조립 공정이 유도될 수 있음을 확인하였다. 기반 용매로 제1 유기 용매가 아닌 증류수를 사용할 경우, 증류수의 높은 표면 장력(70 dyn/cm, 실온 조건)으로 인해 마랑고니 힘을 크게 유도할 수 있으나, 나노 금속 산화물의 무극성 특성으로 인해 증류수 표면에서 분산도가 좋지 않아, 기반 용매와 분산액 사이 계면에서 나노 금속 산화물이 분산되기에 어려움이 있음을 알 수 있다. 이에 따라, 기반 용매로 증류수를 사용할 경우 도 9a에서와 같이 나노 금속 산화물 입자의 침전 및 부유 등이 일어나, 박막을 형성되지 않는다. 기반 용매로 본 발명에서와 같이 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용매를 사용할 경우, 증류수에 비해 표면 장력은 낮으나 휘발성 용매인 에틸 아세테이트와의 표면 장력 차이는 높게 유지할 수 있고, 또한 나노 금속 산화물 입자의 분산 특성이 향상되어, 마랑고니 힘에 따른 자기 조립 공정을 유도할 수 있다.

[0062] 도 10a 내지 10d에서는 유기 용매인 N-메틸-2-피롤리돈과 물을 혼합 비율을 달리한 용매를 기반 용매로 하여 박막을 형성한 사진들이다. 도 10a 내지 10d에서는 기반 용매를 달리한 것을 제외하고는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법으로 박막을 형성하였다.

[0063] 도 10a는 전체 부피를 기준으로 물이 80%, N-메틸-2-피롤리돈이 20% 혼합된 용매를 기반 용매로 하여 박막을 형성하였다. 도 10b는 전체 부피를 기준으로 물이 60%, N-메틸-2-피롤리돈이 40% 혼합된 용매를 기반 용매로 하여 박막을 형성하였다. 도 10c는 전체 부피를 기준으로 물이 40%, N-메틸-2-피롤리돈이 60% 혼합된 용매를 기반 용매로 하여 박막을 형성하였다. 도 10d는 전체 부피를 기준으로 물이 20%, N-메틸-2-피롤리돈이 80% 혼합된 용매를 기반 용매로 하여 박막을 형성하였다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 형성 방법에서, 기반 용매로 제1 유기 용매가 사용되는 것이 적합하나, 이에 한정되지 않고 기반 용매에는 물이 첨가될 수 있다. 소량의 물이 첨가될 경우, 나노 금속 산화물의 분산 특성을 유지하면서도, 기반 용매의 표면 장력을 향상시켜, 향상된 마랑고니 힘에 의한 자기조립 현상을 유도할 수 있다. 기반 용매에 물이 첨가될 경우, 기반 용매 전체 부피를 기준으로 유기 용매가 약 80% 이상 포함되고, 물은 약 20% 이하로 포함될 수 있다. 도 10a 내지 도 10d를 참조하면, 기반 용매 전체 부피를 기준으로 유기 용매인 N-메틸-2-피롤리돈이 80% 혼합된 용매에서만 박막이 형성되고(도 10d), 도 10a 내지 도 10c에 해당하는 공정 조건에서는 박막이 형성되지 않고 나노 금속 산화물 입자의 침전 및 부유 등이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

[0066] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

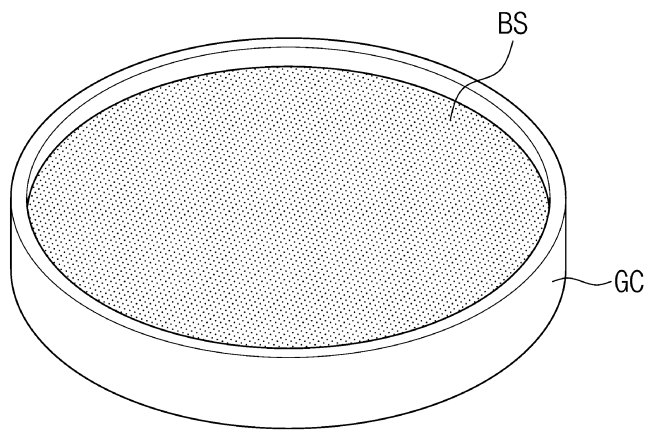
부호의 설명

[0067] BS: 기반 용매 DS: 분산액

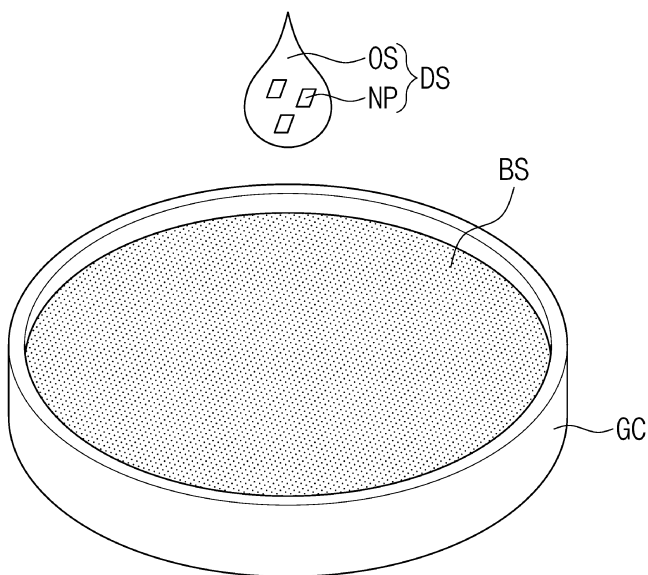
NP: 나노 금속 산화물 입자

도면

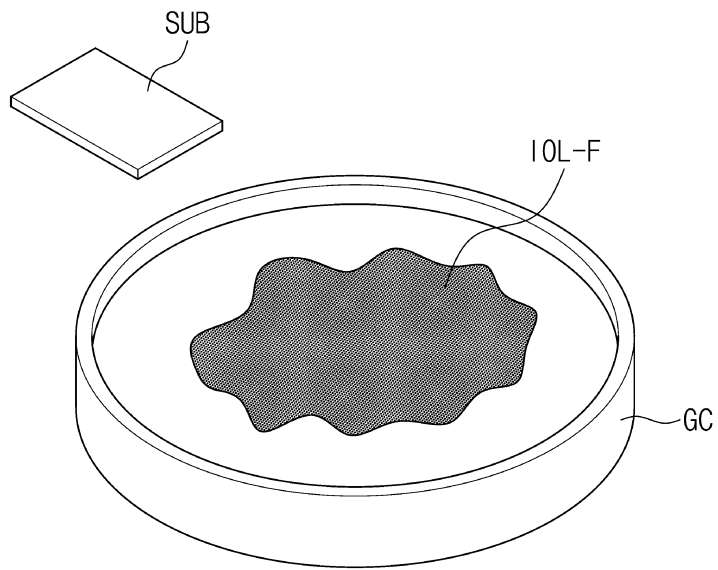
도면1a



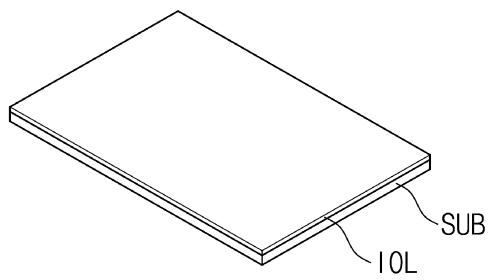
도면1b



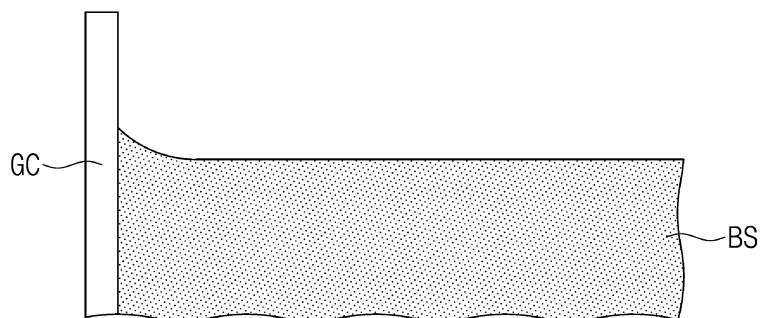
도면1c



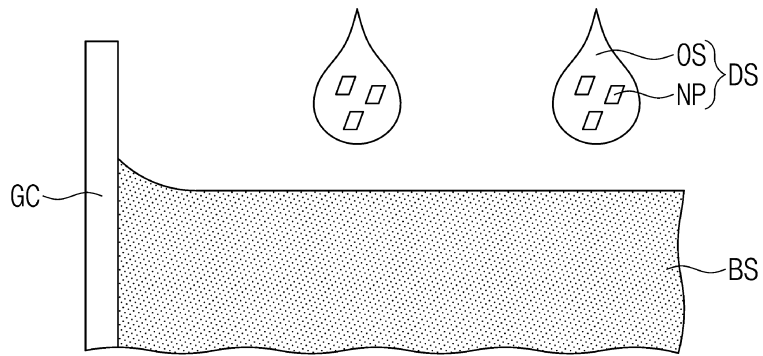
도면1d



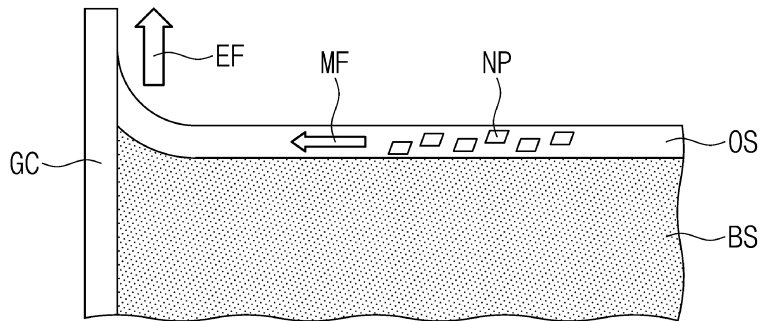
도면2a



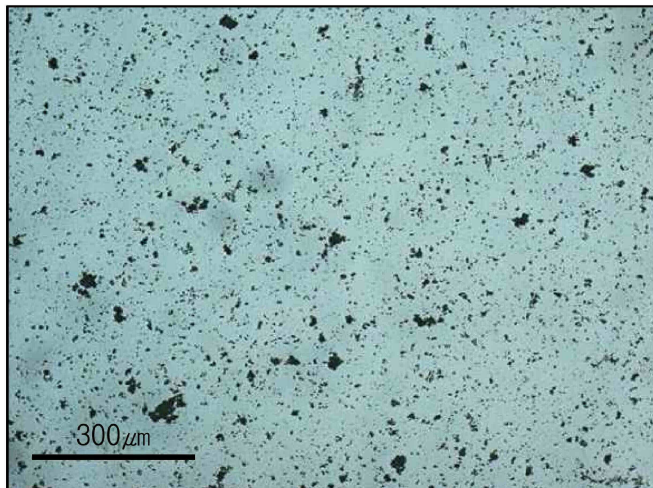
도면2b



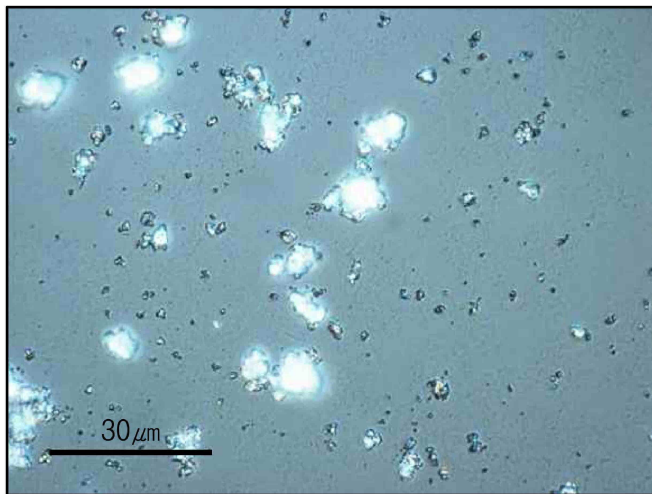
도면2c



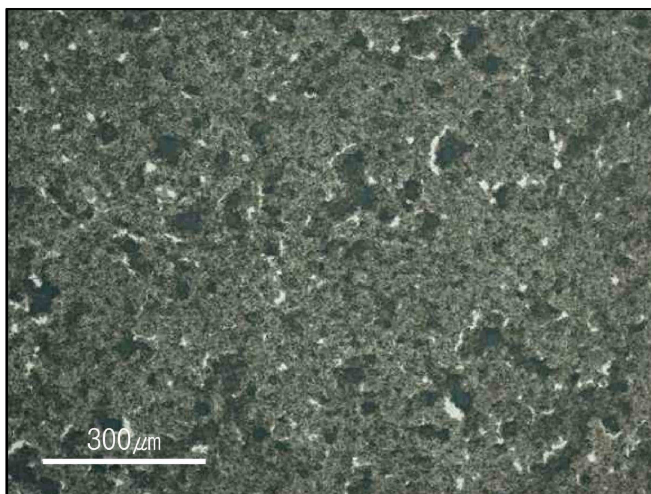
도면3a



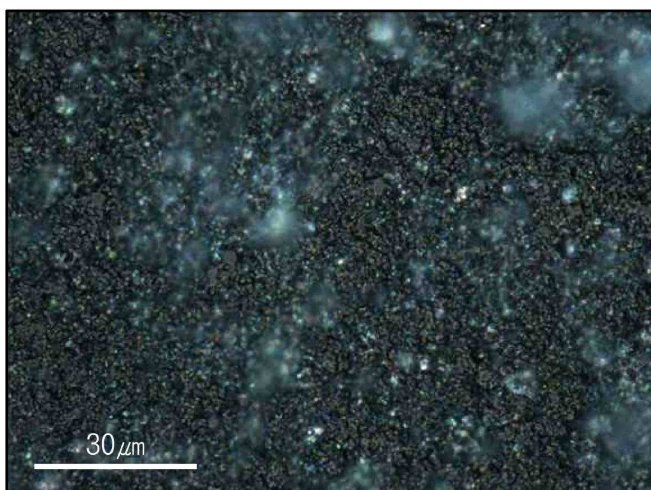
도면3b



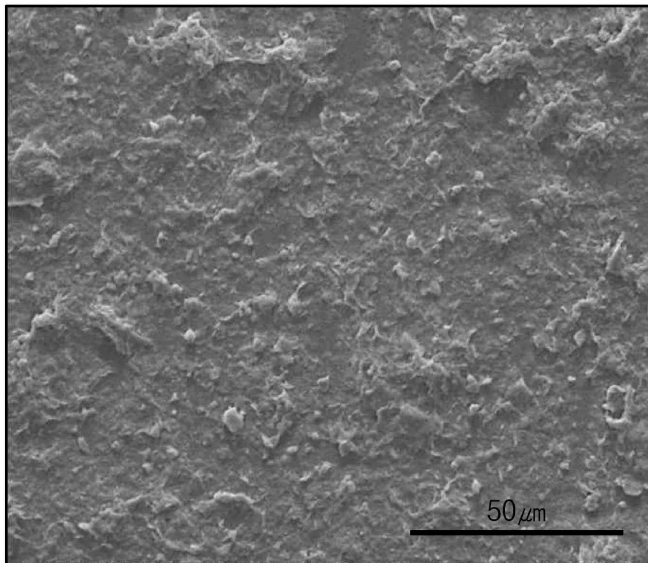
도면4a



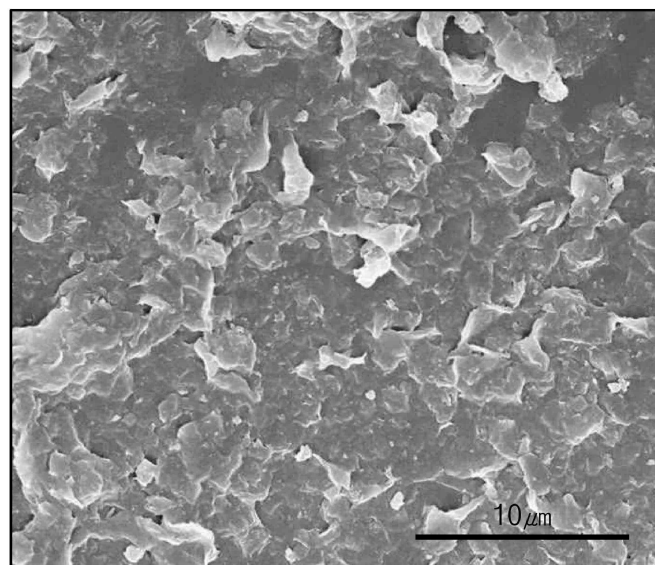
도면4b



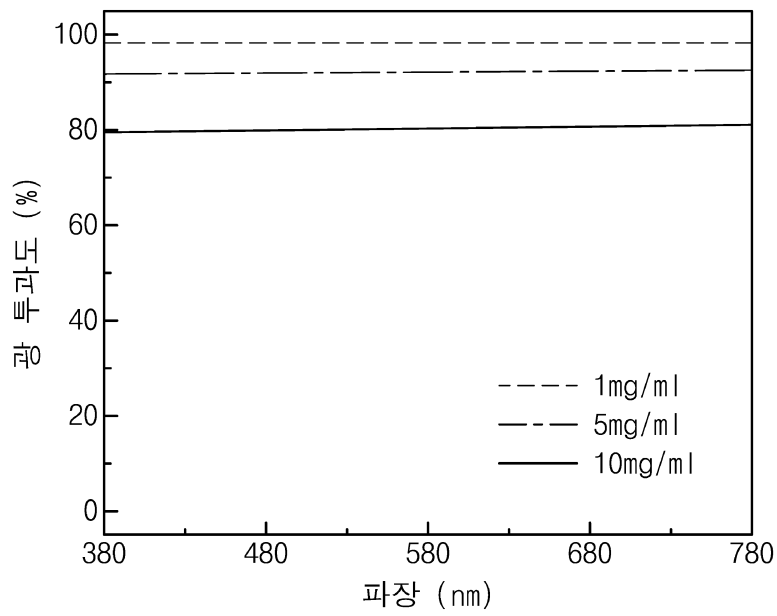
도면5a



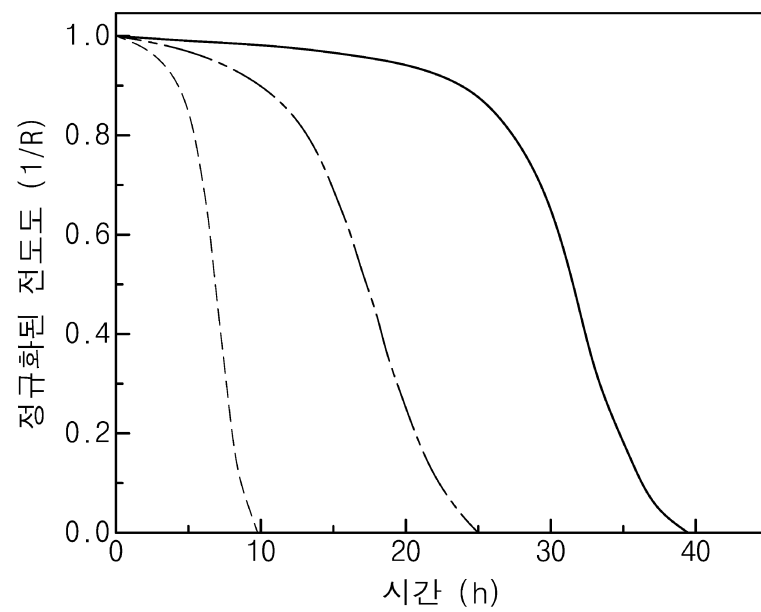
도면5b



도면6a



도면6b



도면7



도면8a



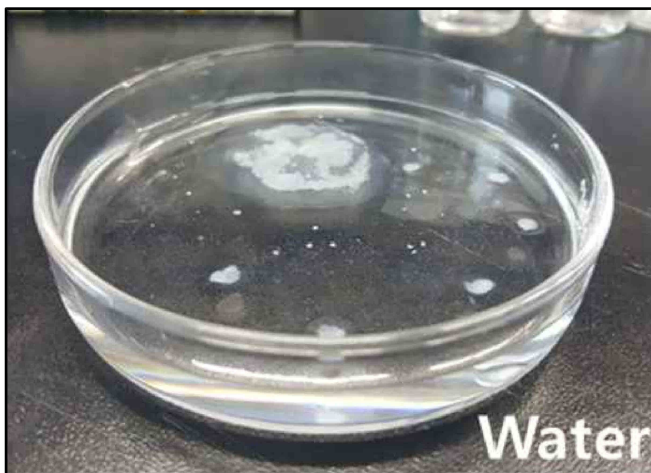
도면8b



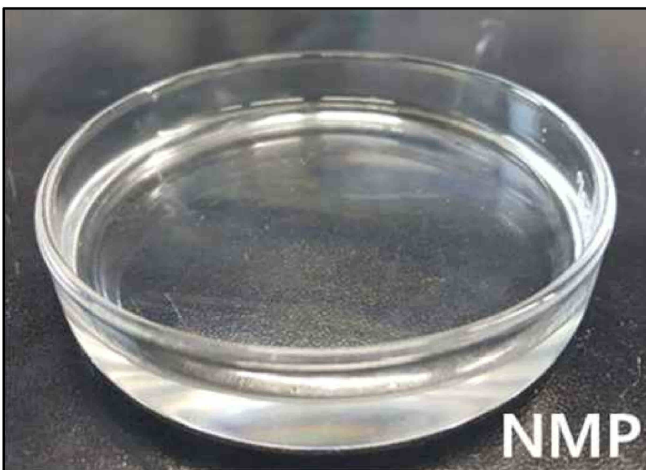
도면8c



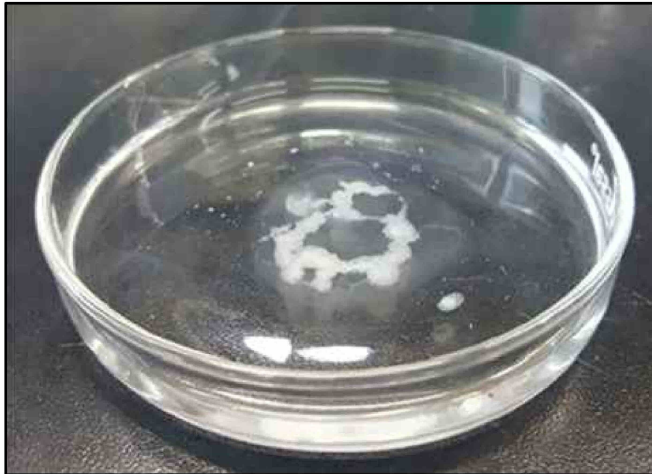
도면9a



도면9b



도면10a



도면10b



도면10c



도면10d

