

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 4월 2일 (02.04.2015)



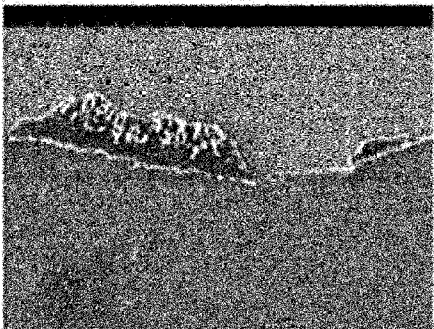
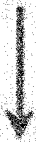
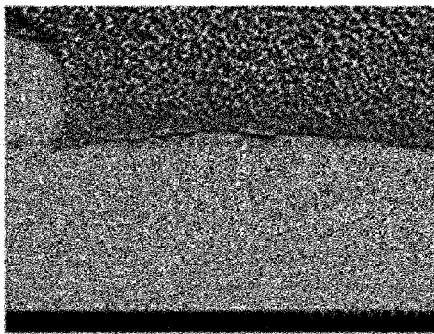
(10) 국제공개번호
WO 2015/047044 A1

- (51) 국제특허분류: *H01L 51/56* (2006.01) *H01L 51/52* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009227
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 30일 (30.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0116489 2013년 9월 30일 (30.09.2013) KR
10-2014-0131934 2014년 9월 30일 (30.09.2014) KR
- (71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)**
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: **함윤혜 (HAHM, Yun Hye)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
이정형 (LEE, Jung Hyoung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM)**;
135-936 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC ELECTRONIC DEVICE

(54) 발명의 명칭 : 유기전자장치의 제조 방법



(57) Abstract: The present application relates to a method for manufacturing an organic electronic device, an organic electronic device manufactured by the same, and a use thereof. The present application can provide a method capable of efficiently performing exposure of a pad area, among processes for manufacturing an organic electronic device, through a simple process and thereby preventing inflow and the like of contaminants, an organic electronic device manufactured by the method, and a use thereof.

(57) 요약서: 본 출원은 유기전자장치의 제조 방법, 그 유기전자장치 및 그 용도에 관한 것이다. 본 출원에서는 유기전자장치의 제조 공정에서 패드 영역의 노출을 단순한 공정으로 효율적으로 수행할 수 있고, 그에 따라 오염 물질의 유입 등도 방지할 수 있는 방법, 그 방법에 따라 제조된 유기전자장치 및 그 용도를 제공할 수 있다.

WO 2015/047044 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 유기전자장치의 제조 방법

기술분야

[1] 본 출원은, 유기전자장치의 제조 방법, 그 유기전자장치 및 상기 장치의 용도에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 유기전자장치(OED; Organic Electronic Device)의 종류에는

유기발광소자(OLED, Organic Light Emitting Device), 유기태양전지, 유기 감광체(OPC) 또는 유기 트랜지스터 등이 포함된다.

[4] 유기전자장치는 수분 등과 같은 외부 인자에 취약한 유기층을 포함하기 때문에, 예를 들면, 특허문헌 1 내지 4 등은 외래 물질의 침투를 차단할 수 있는 구조들을 제안하고 있다.

[5] 특히, 기판으로서 배리어성이 우수한 유리 기판을 사용하는 경우와 달리 기판으로서 고분자 필름 등을 사용하는 플렉서블 구조의 경우 상기와 같은 외래 물질의 침투 차단이 보다 중요한 이슈이다.

[6] 이에 따라 상기 플렉서블 구조에서는 소자 제작 과정에서 소자의 상부 전면에 배리어층을 형성하는 공정이 요구될 수 있다.

[7] 그런데, 상부 전면에 배리어층을 형성하는 경우에도 외부 회로 등과 연결되는 패드 영역은 노출시킬 필요가 있다. 따라서, 상기 노출을 위해 배리어층을 형성할 때에 마스크 등을 사용하는 것을 생각할 수 있지만, 이에 따라 공정의 수가 증가하게 되고, 상기에 따라 균일한 배리어층을 형성하기 어려운 문제도 있다. 특히 배리어성이 우수한 배리어층을 형성하기 위한 방법으로서 소위 ALD(Atomic Layer Deposition) 방식을 적용하게 되면, 공정 속성상 마스크링 공정을 적용하는 것 자체가 쉽지 않다. 이에 대한 대안으로서 배리어층의 형성 전에 점착 시트 등을 상기 패드 영역에 부착하고, 배리어층 형성 후에 상기 점착 시트를 제거하는 공정도 고려될 수 있다(예를 들면, 특허 문헌 6).

[8] 그렇지만, 상기 공정에 따르면, 점착 시트 등에 의한 패드 영역의 오염이 발생할 가능성이 매우 높고, 그에 따라 소자의 성능이 크게 떨어지게 되는 문제가 있다.

[9]

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] (특허문헌 1) 미국특허 제6,226,890호

[13] (특허문헌 2) 미국특허 제6,808,828호

[14] (특허문헌 3) 일본공개특허 제2000-145627호

[15] (특허문헌 4) 일본공개특허 제2001-252505호

- [16] (특허문헌 5) 일본등록특허 제3861758호
 [17] (특허문헌 6) 한국공개 특허 제2012-0072710호
 [18]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 본 출원은, 유기전자장치의 제조 방법, 그 유기전자장치 및 그 용도를 제공한다. 본 출원에서는 유기전자장치의 제조 공정에서 패드 영역의 노출을 단순한 공정으로 효율적으로 수행할 수 있고, 그에 따라 오염 물질의 유입 등도 방지할 수 있는 방법, 그 방법에 따라 제조된 유기전자장치 및 그 용도를 제공하는 것을 주요 내용으로 한다.

[20]

과제 해결 수단

- [21] 본 출원의 제조 방법은, 소자 영역과 패드 영역이 형성되어 있는 기판상에 배리어층과 같은 무기물의 층을 형성하는 과정에서 상기 패드 영역상에 상기 패드 영역과의 밀착성이 낮은 고분자층을 형성하여 마스킹하고, 무기물층의 형성 후에 상기 고분자층의 제거를 통해 패드 영역을 노출시키는 것을 주요 내용 중 하나로 한다.
- [22] 이에 따라 본 출원의 제조 방법은, 순차 적층되어 있는 제 1 전극층; 유기층 및 제 2 전극층을 포함하는 소자 영역과 상기 제 1 및 제 2 전극층 중 하나 이상과 전기적으로 연결되어 있는 패드 영역이 상부에 형성되어 있는 기판의 적어도 상기 패드 영역상에 제 1 고분자막을 형성하는 단계; 상기 기판상에 무기물층을 형성하는 단계 및 상기 제 1 고분자막을 제거하여 패드 영역을 노출시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [23] 상기에서 소자 영역과 패드 영역이 형성되어 있는 기판의 형태는 특별히 제한되지 않고, 공지의 내용이 적용될 수 있다.
- [24] 도 1은 예시적인 상기 기판(101)으로서, 상부에 제 1 전극층(2011), 유기층(2012) 및 제 2 전극층(2013)을 포함하는 소자 영역(201)과 패드 영역(301)이 형성되어 있는 기판(101)을 보여준다. 상기 기판에는 공지의 내용에 따라 활성 영역(예를 들면, 발광 영역)을 규정하는 절연층이 형성되어 있을 수 있다.
- [25] 본 출원에서, 용어 상부는 특별히 달리 규정하지 않는 한, 제 1 전극층에서 제 2 전극층을 향한 방향을 의미하고, 용어 하부는 특별히 달리 규정하지 않는 한, 제 2 전극층에서 제 1 전극층을 향한 방향을 의미할 수 있다.
- [26] 이하 명세서에서는 설명의 편의를 위하여 상기 구조에서 제 1 전극층의 하부에 존재하는 모든 요소를 포함하는 영역을 기판 영역으로 호칭하고, 제 1 전극층과 제 2 전극층 및 그 사이에 존재하는 모든 요소를 포함하는 영역을 소자 영역으로 호칭할 수 있다.
- [27] 기판 영역에 포함되는 상기 기판(101)으로는 특별한 제한 없이 공지의 소재가

사용될 수 있다. 예를 들어, 유기전자장치로서 플렉서블 장치를 구현하고자 하는 경우 기관으로는 업계에서 통상 플렉서블 소자의 구현에 사용될 수 있는 것으로 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 플렉서블 소자의 구현에 사용될 수 있는 것으로 알려져 있는 기관의 대표적인 예로는 박막의 유리 필름이나 고분자 필름 등이 있다. 유리 필름으로는, 소다석회 유리, 바륨/스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄 규산 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리 또는 석영 등으로 형성된 필름이 예시될 수 있고, 고분자 필름으로는, PI(polyimide), PEN(Polyethylene naphthalate), PC(polycarbonate), 아크릴 수지, PET(poly(ethylene terephthalate)), PES(poly(ether sulfide)) 또는 PS(polysulfone) 등을 포함하는 필름이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [28] 유기전자장치가 유기발광장치이고, 유기층에서 생성된 광이 기관 영역측으로 방출되도록 설계되는 장치라면, 상기 기관으로는 투광성 필름을 사용할 수 있다. 용어 투광성 필름은, 예를 들면, 가시광 영역 중 어느 하나의 광 또는 전체 가시광 영역의 광에 대한 투과율이 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상 또는 80% 이상인 필름을 의미할 수 있다. 다만, 광이 기관 영역이 아닌 다른 방향으로 방출되도록 설계되는 경우에 기재 필름이 반드시 투광성 필름일 필요는 없다. 필요하다면 필름의 표면 등에는 알루미늄 등의 반사성 물질을 사용하여 반사층이 형성되어 있을 수도 있다. 필요에 따라서 상기 기재 필름은, 구동용 TFT(Thin Film Transistor)가 존재하는 TFT 기재 필름일 수도 있다.
- [29] 기관으로 고분자 필름을 사용하는 경우에 상기 필름으로는 열팽창계수(CTE)가 5ppm/°C 내지 70ppm/°C의 범위 내에 있는 것을 사용할 수 있다. 유기전자장치를 구성하는 각 층은 서로 특성, 예를 들면, 팽창 또는 수축 거동이 상이한 소재로 이루어지고, 이에 따라 온도나 습도 등의 외부 요인 또는 소자의 구부림(bending) 등에 의해 결함(defect)이 발생할 수 있는데, 이러한 결함의 완화 또는 방지를 위해 기재 필름의 열팽창계수가 조절될 수 있다. 상기에서 열팽창계수(CTE)의 다른 하한은, 10 ppm/°C 정도일 수 있고, 다른 상한은, 예를 들면, 65ppm/°C, 60ppm/°C, 55ppm/°C 또는 50ppm/°C 정도일 수 있다.
- [30] 기관으로 고분자 필름을 사용하는 경우에 상기 필름으로는 유리전이온도가 200°C 이상인 것을 사용할 수 있다. 기재 필름상에는 고온에서 진행될 수 있는 증착이나 패터닝 공정 등이 수행될 수 있고, 이러한 경우에 최종 장치의 성능을 고려하여 기재 필름의 유리전이온도를 상기 범위 내로 조절할 수 있다. 유리전이온도는, 다른 예시에서 210°C 이상, 220°C 이상, 230°C 이상, 240°C 이상 또는 250°C 이상일 수 있다. 유리전이온도의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면, 400°C, 350°C 또는 300°C 정도일 수 있다.
- [31] 기관의 표면 거칠기(RMS, Root Mean Square)는 0.1 nm 내지 5 nm의 범위 내로 조절될 수 있다. 유기전자소자의 구조에서는 상기 기관 상부에 배리어층을 포함하여 내구성이 확보될 수 있는데, 기관 상부에 직접 배리어층이 형성되는 경우 RMS가 상기 범위 내에 있는 기관 표면에 배리어층을 형성함으로써,

배리어층의 성능을 개선할 수 있다. RMS는, 다른 예시에서 4 nm 이하, 3 nm 이하, 2.5 nm 이하 또는 2 nm 이하일 수 있다.

- [32] 유기전자장치가 유기발광장치이고, 유기층에서 생성된 광이 기관 영역측으로 방출되도록 설계되는 장치라면, 기관으로는, 굴절률이 약 1.5 이상, 약 1.6 이상, 약 1.7 이상 또는 약 1.75 이상인 것을 사용할 수 있다. 본 명세서에서 용어 굴절률은, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 약 550 nm 파장의 광에 대하여 측정된 굴절률이다. 기관의 굴절률을 상기 범위로 조절하여, 예를 들면, 유기층에서의 광이 진행하는 과정에서 발생할 수 있는 전반사의 확률을 줄이는 등의 방식으로 높은 광추출 효율을 유지할 수 있다. 기관의 굴절률의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면, 2.0 정도일 수 있다.
- [33] 필요하다면, 기관으로는 헤이즈(haze)가 있는 것을 사용할 수 있다. 헤이즈를 가지는 경우에 기관의 헤이즈는 3% 내지 90%의 범위 내에 있을 수 있다. 헤이즈의 다른 하한은, 예를 들면, 5% 또는 10% 정도일 수 있다. 또한, 헤이즈의 다른 상한은, 예를 들면, 85%, 80%, 75%, 70%, 65%, 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 35% 또는 30% 정도일 수 있다. 기관이 헤이즈를 가지도록 하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 헤이즈를 발생시키기 위해 통상 적용되고 있는 방식이 적용될 수 있다. 예를 들면, 고분자 필름의 경우, 주변 고분자 매트릭스와는 상이한 굴절률을 가지고, 적절한 평균 입경을 가지는 산란 입자를 첨가하는 방식이나, 고분자 자체에 헤이즈를 나타낼 수 있도록 하는 단량체, 예를 들면, 고분자의 주쇄와는 상이한 범위의 굴절률을 나타내는 단량체를 중합시키고, 이러한 고분자를 사용하여 필름을 형성하는 방법 등이 적용될 수 있다.
- [34] 기관의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 목적하는 성능, 예를 들면, 가요성이나 광추출 효율 또는 배리어성을 고려하여 적정 범위에서 선택될 수 있다. 예를 들면, 기관의 두께는 10 μ m 내지 50 μ m의 범위 내 또는 20 μ m 내지 30 μ m의 범위 내일 수 있다.
- [35] 기관 영역은 배리어층을 포함할 수 있다. 유리 기관과 같이 재료의 속상상 배리어성이 우수한 기관이 적용되는 리지드(rigid) 소자와는 달리 배리어성이 떨어지는 고분자 필름 등이 적용되는 플렉서블 소자 구조의 특성상 기관 영역에는 기재 필름측으로부터 침투하는 수분 등의 외부 인자를 차단할 수 있는 배리어층이 요구될 수 있다. 용어 배리어성은, 수분 또는 습기 등과 같이 유기층 등의 소자의 성능에 악영향을 줄 수 있는 외부 인자의 침투를 차단, 억제 또는 완화할 수 있는 성능을 의미할 수 있다.
- [36] 예를 들어, 배리어층은, WVTR(water vapor transmission rate, WVTR)이 10⁻⁴ g/m²/day 이하일 수 있다. 본 명세서에서 WVTR은, 40°C 및 90% 상대 습도 조건에서 측정기(예를 들면, PERMATRAN-W3/31, MOCON, Inc.)를 사용하여 측정될 수치일 수 있다.
- [37] 배리어층의 재료로는 수분 및 산소 등의 외부 인자의 침투를 완화, 방지 또는 억제할 수 있는 것으로 알려진 것을 사용할 수 있다. 이러한 소재로는, In, Sn, Pb,

Au, Cu, Ag, Al, Ti 및 Ni 등의 금속; TiO, TiO₂, Ti₃O₃, Al₂O₃, MgO, SiO, SiO₂, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₃ 및, CeO₂ 및 등의 금속 산화물; SiN 등의 금속 질화물; SiON 등의 금속 산질화물; MgF₂, LiF, AlF₃ 및 CaF₂ 등의 금속 불화물; 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 폴리메틸(메타)크릴레이트 등의 폴리((메타)아크릴레이트); 폴리이미드; 폴리우레아; 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리디클로로디플루오로에틸렌, 또는 클로로트리플루오로에틸렌과 디클로로디플루오로에틸렌의 공중합체 등의 불소계 폴리머; V3D3(trivinyltrimethylcyclotrisiloxane), HVDSO(hexamethyldisiloxane) 또는 TVTISO(1,3,5-trivinyl-1,1,3,5,5-pentamethyltrisiloxane) 등의 소제로부터 형성되는 유기 실리콘; 주쇄에 환상 구조를 갖는 불소계 폴리머; 또는 상기 폴리머를 형성하는 단량체 중에서 2종 이상의 공중합체 등이나 기타 흡수율 1% 이상인 흡수성 재료나 흡수 계수 0.1% 이하인 방습성 재료 등으로 알려진 재료들이 포함될 수 있다.

- [38] 배리어층은 단층 구조이거나 다층 구조일 수 있다. 다층 구조인 경우에 배리어층은, 동종 또는 이종의 무기물층이나 유기물층이 적층된 구조이거나, 혹은 무기물층과 유기물층이 적층된 구조를 포함할 수 있다. 다층 구조의 경우 각층이 모두 배리어성을 가지는 재료로 형성되어야 하는 것은 아니며, 최종적으로 형성된 다층 구조가 목적하는 배리어성을 나타낼 수 있다면, 다층 구조 중 일부의 층은 배리어성이 없는 층으로 형성될 수도 있다. 본 출원에서 용어 무기물층 또는 유기물층은, 반드시 무기물 또는 유기물만으로 형성되는 층을 의미하는 것은 아니며, 각각 무기물 또는 유기물을 주성분, 예를 들면, 중량을 기준으로 60 중량% 이상 또는 60 중량%를 초과하는 양으로 포함하는 층을 의미할 수 있다. 배리어층의 형성 과정에서 발생할 수 있는 핀홀(pin hole) 등과 같은 결함의 증식(propagation) 등을 방지하고, 보다 우수한 배리어성을 가지는 층을 형성하는 측면에서 배리어층을 다층 구조로 형성할 수 있다. 또한, 다층 구조의 배리어층은, 후술하는 굴절률이 확보되는 배리어층의 형성에도 유리할 수 있다.
- [39] 배리어층은 하부에 존재하는 기판과의 굴절률의 차이가 가능한 작은 것이 적절할 수 있다. 예를 들면, 배리어층과 기판과의 굴절률의 차이의 절대값은, 약 1 이하, 0.7 이하, 0.5 이하 또는 0.3 이하일 수 있다. 따라서, 기판이 전술한 바와 같은 높은 굴절률을 가지는 경우에는 배리어층도 그와 동등한 수준의 굴절률이 확보될 수 있다. 예를 들면, 배리어층의 굴절률은, 약 1.5 이상, 약 1.6 이상, 약 1.7 이상 또는 약 1.75 이상일 수 있다. 배리어층의 굴절률을 상기 범위로 조절하여, 예를 들면, 유기층에서의 광이 진행되는 과정에서 발생할 수 있는 전반사의 가능성을 줄이는 등의 방식으로 높은 광추출 효율을 유지할 수 있다. 배리어층의 굴절률의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면, 2.0 정도일 수 있다.
- [40] 배리어층은, 예를 들면, 제 1 굴절률을 가지는 제 1 서브층과 상기 제 1

굴절률과는 다른 제 2 굴절률을 가지는 제 2 서브층의 적층 구조를 포함할 수 있다. 필요한 경우에 상기 적층 구조는 2회 이상 반복될 수 있다. 예를 들어, 전술한 바와 같은 높은 굴절률의 확보를 위하여, 상기 제 1 서브층으로는 굴절률이 1.4 내지 1.9의 범위 내에 있는 층을 형성하고, 상기 제 2 서브층으로는 굴절률이 2.0 내지 2.6인 층을 형성할 수 있다. 이러한 층들이 각각 하나 이상 형성되어 전술한 굴절률의 배리어층이 형성될 수 있다. 이러한 구조의 예로는, Al_2O_3 층 및 TiO_2 층의 적층 구조가 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[41] 배리어층의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 의도된 용도에 따라서 적합하게 선택될 수 있다. 예를 들면, 배리어층의 두께는 5 nm 내지 60 nm의 범위 내 또는 10 nm 내지 55 nm의 범위 내에 있을 수 있다. 배리어층이 다층 구조인 경우에 다층 구조 내의 각 서브층의 두께 범위는, 예를 들면 약 0.5 nm 내지 10 nm 또는 약 0.5 nm 내지 5 nm의 범위 내일 수 있다.

[42] 우수한 배리어성 그리고 필요한 경우에 높은 굴절률의 달성을 위하여 배리어층을 형성하는 조건이 조절될 수 있다. 높은 배리어성을 확보하는 방법으로는, 배리어층을 평탄면, 예를 들면, 표면 거칠기(RMS, Root Mean Square)가 5 nm 이하, 4.5 nm 이하, 4.0 nm 이하, 3.5 nm 이하, 3.0 nm 이하, 2.5 nm 이하, 2.0 nm 이하, 1.5 nm 이하, 1.0 nm 이하 또는 0.5 nm 이하인 면에 형성하는 방식을 들 수 있다. 배리어층을 상기와 같은 평탄면상에 형성함으로써 우수한 막질을 가져서 높은 배리어성이 확보되는 층이 얻어질 수 있다. 배리어층이 형성되는 면의 표면 거칠기는, 자체적으로 평탄도가 우수한 소재를 사용하여 조절하거나, 혹은 후술하는 바와 같이 버퍼층 등을 통해 조절할 수 있다. 높은 배리어성을 확보하는 또 다른 방식으로는 배리어층의 형성 과정에서의 온도를 조절하는 방식이 있다. 즉, 통상 배리어층은, 물리적 또는 화학적 증착 방식을 사용하여 형성할 수 있는데, 이 과정에서 증착 온도를 고온, 예를 들면, 200°C 이상의 수준으로 조절할 경우에 배리어층이 형성되는 면의 평탄도가 상기와 같이 조절되지 않는 경우에도 우수한 배리어성이 확보될 수 있다.

[43] 높은 배리어성을 확보하는 또 다른 방식으로는 배리어층 또는 그 배리어층이 형성되는 면이 되는 버퍼층을 형성하는 방식을 조절하는 방식이 있다. 즉, 통상 배리어층 또는 버퍼층은, 스퍼터링(sputtering), PLD(Pulsed Laser Deposition), 전자빔 증착(Electron beam evaporation), 열증착(thermal evaporation) 또는 L-MBE(Laser Molecular Beam Epitaxy) 등과 같은 PVD(physical Vapor Deposition) 또는 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy), iCVD(initiated chemical vapor deposition), PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 또는 ALD(Atomic Layer Deposition), MLD(Molecular Layer Deposition) 등의 CVD(Chemical Vapor Deposition) 등의 방식으로 형성할 수 있는데, 사용되는 소재에 따라 적절한 형성 방식을 선택함으로써 배리어층 또는 버퍼층의 성능을 극대화할 수 있다. 상기 본 출원에서 기술한 재료를 사용한 층의 형성에는 CVD 방식이 적용될 수 있고, 특히 ALD 또는 iCVD 방식이 적용될

수 있다. 보다 적합한 성능의 확보를 위하여 무기물층의 형성에는 ALD 방식을 적용하고, 유기물층의 형성에는 iCVD 방식을 적용할 수 있다. 본 명세서에서 용어 ALD층은 ALD 방식으로 형성된 층을 지칭하고, iCVD층은 iCVD 방식으로 형성된 층을 지칭한다.

- [44] 기판 영역은, 추가적인 층을 포함할 수 있다. 기판 영역에 추가적으로 존재할 수 있는 층으로는, 산란층, 버퍼층, 캐리어 기판, 배리어 필름 또는 접착층 등이 예시될 수 있다.
- [45] 버퍼층은, 층간 밀착성의 확보 또는 배리어층의 형성 시와 같이 평탄한 면이 요구되는 경우에 형성될 수 있다. 버퍼층이 형성될 수 있는 위치로는, 상기 기판의 상부, 후술하는 산란층이 형성되는 경우에 그 상부 또는 배리어층과 제 1 전극층의 사이 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 후술하는 바와 같이 필요한 경우에는 상부 영역도 버퍼층이 형성될 수 있으며, 본 명세서에서는 구별의 편의를 위하여 기판 영역에 형성되는 버퍼층은 제 1 버퍼층으로 호칭하고, 상부 영역에 형성되는 버퍼층은 제 2 버퍼층으로 호칭할 수 있다.
- [46] 유기층에서 광이 발생하고, 발생된 광이 기판 영역측으로 방출되도록 설계되는 경우에 상기 버퍼층은 고굴절층으로 형성될 수 있다. 본 명세서에서 용어 고굴절층은, 굴절률이 1.6 이상, 1.65 이상, 1.7 이상 또는 1.75 이상인 층을 의미할 수 있다. 고굴절층의 굴절률의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 약 2.5 또는 2.0 정도일 수 있다.
- [47] 버퍼층을 형성하는 소재는, 효율적인 형성이 가능하고, 층간 밀착성이나 평탄도를 적절하게 확보할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 버퍼층은, 예를 들면, Al 등의 금속, SiO_x, SiO_xN_y, SiN_x, AlO_x, ZnSnO_x, ITO, ZnO, IZO, ZnS, MgO 또는 SnO_x 등의 무기 소재, 폴리이미드, 플루오렌 고리를 가지는 카도계 수지(caldo resin), 우레탄, 에폭시드, 폴리에스테르, 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐알코올, 폴리아미드, 폴리티올, 폴리((메타)아크릴레이트) 또는 V3D3(trivinyltrimethylcyclotrisiloxane), HVDSO(hexamethyldisiloxane) 또는 TVTISO(1,3,5-trivinyl-1,1,3,5,5-pentamethyltrisiloxane) 등의 소재로부터 형성되는 유기 실리콘 등과 같은 유기 소재 등을 사용하여 형성할 수 있다. 다른 예시에서 버퍼층은, 지르코늄, 티탄 또는 세륨 등의 금속의 알콕시드 또는 아실레이트(acylate) 등의 화합물을 카복실기 또는 히드록시기 등의 극성기를 가지는 바인더와 배합한 소재를 사용하여 형성할 수도 있다. 상기 알콕시드 또는 아실레이트 등의 화합물은 바인더에 있는 극성기와 축합 반응하고, 바인더의 골격 내에 상기 금속을 포함시켜 고굴절률을 구현할 수 있다. 상기 알콕시드 또는 아실레이트 화합물의 예로는, 테트라-*n*-부톡시 티탄, 테트라이소프로폭시 티탄, 테트라-*n*-프로폭시 티탄 또는 테트라에톡시 티탄 등의 티탄 알콕시드, 티탄 스테아레이트(stearate) 등의 티탄 아실레이트, 티탄 킬레이트류,

테트라-n-부톡시지르코늄, 테트라-n-프로폭시 지르코늄, 테트라이소프로폭시 지르코늄 또는 테트라에톡시 지르코늄 등의 지르코늄 알콕시드, 지르코늄 트리부톡시스테아레이트 등의 지르코늄 아실레이트, 지르코늄 킬레이트류 등이 예시될 수 있다.

- [48] 버퍼층을 전술한 소재 중에서 적절한 소재를 선택하여 형성할 수 있다. 버퍼층이 높은 굴절률을 가지는 것이 요구되는 경우에, 전술한 소재 중에서 자체적으로 굴절률이 높은 소재를 선택하거나, 혹은 상기에서 선택된 적절한 소재와 고굴절 입자를 배합하거나, 혹은 소재 중에 Ti 전구체(Ti precursor) 등과 같은 고굴절 물질을 도입한 소재를 사용할 수 있다. 상기에서 용어 「고굴절 입자」는, 예를 들면, 굴절률이 1.5 이상, 2.0 이상 2.5 이상, 2.6 이상 또는 2.7 이상인 입자를 의미할 수 있다. 고굴절 입자의 굴절률의 상한은, 예를 들면, 목적하는 굴절률을 만족시킬 수 있는 범위에서 선택될 수 있다. 고굴절 입자는, 예를 들면, 1 nm 내지 100 nm, 10 nm 내지 90 nm, 10 nm 내지 80 nm, 10 nm 내지 70 nm, 10 nm 내지 60 nm, 10 nm 내지 50 nm 또는 10 nm 내지 45 nm 정도의 평균 입경을 가질 수 있다. 고굴절 입자로는, 알루미늄, 알루미늄 실리케이트, 산화 티탄 또는 산화 지르코늄 등이 예시될 수 있다. 고굴절 입자로는, 예를 들면, 굴절률이 2.5 이상인 입자로서, 루틸형 산화 티탄을 사용할 수 있다. 루틸형의 산화 티탄은 여타의 입자에 비하여 높은 굴절률을 가지고, 따라서 상대적으로 적은 비율로도 목적하는 굴절률로의 조절이 가능할 수 있다.
- [49] 버퍼층을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 전술한 PVD 또는 CVD 중에서 적절한 방식이 적용될 수 있다. 다른 예시에서 버퍼층은, 티탄 알콕시드 또는 지르코늄 알콕시드 등의 금속 알콕시드 및 알코올 또는 물 등의 용매를 배합하여 코팅액을 제조하고, 이를 도포한 후에 적절한 온도에서 소성하는 졸겔 코팅 방식 등을 포함한 다양한 습식 또는 건식 코팅 방식으로도 형성할 수도 있다.
- [50] 버퍼층의 두께는 특별히 제한되지 않고, 버퍼층이 형성되는 위치 및 그 요구 기능 등을 고려하여 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 버퍼층이 평탄면을 확보하기 위하여 산란층상에 형성되는 경우에는 평탄면의 확보를 위해 기관상에 형성되는 경우에 비하여 다소 높은 두께가 요구될 수 있다.
- [51] 기관 영역의 적절한 헤이즈의 확보를 위하여, 기관 영역은 산란층을 추가로 포함할 수 있다. 본 출원에서 용어 산란층은, 예를 들면, 상기 층으로 입사되는 광을 산란, 굴절 또는 회절시킬 수 있도록 형성되는 모든 종류의 층을 의미할 수 있다. 산란층은 상기와 같은 기능이 나타나도록 구현되는 한 구현 형태는 특별히 제한되지 않고, 공지의 소재 및 방식을 통해 구현될 수 있다.
- [52] 기관 영역에 포함될 수 있는 다른 층으로는, 배리어 필름이 예시될 수 있다. 유리 기관 등과 같이 재료 속성상 배리어성이 우수한 기관이 사용되는 리지드 구조에 비하여 플렉서블 구조에서는 배리어성이 상대적으로 낮은 기관이 적용되고, 이에 따라서 배리어성의 보완을 위해 추가적인 배리어 필름이 예를

들면 기판의 하부에 존재할 수 있다. 배리어 필름으로는 특별한 제한 없이 적절한 배리어성과 필요한 경우에 투광성이 확보될 수 있는 것을 사용할 수 있다.

- [53] 배리어 필름은 예를 들면, 접착층에 의해 기판에 부착되어 있을 수 있다. 본 출원에서 용어 접착층은, 통상적으로 접착제로 호칭되고 있는 물질은 물론 소위 점착제로 호칭되는 소재 또는 점접착제로 호칭되는 소재 등을 사용하여 형성된 층도 포괄하는 용어이다. 상기 접착층을 형성하는 소재는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 아크릴 폴리머, 실리콘 폴리머, 고무계 폴리머, EVA(Ethylene vinyl acetate) 폴리머 또는 PIB(polyisobutylene) 등과 같은 올레핀 폴리머 등과 같은 공지의 점/접착 소재를 사용하여 형성할 수 있다.
- [54] 필요한 경우에 상기 접착층에는 적절한 수분 차단 소재가 배합될 수 있다. 이하, 본 명세서에서 수분 차단 소재가 배합된 접착층은 차단성 접착층으로 호칭될 수 있다. 본 명세서에서 용어 「수분 차단 소재」는 물리적 또는 화학적 반응 등을 통해, 외부로부터 유입되는 수분 또는 습기 등을 흡착 또는 제거할 수 있는 성분을 총칭하는 의미로 사용될 수 있다. 접착층에 배합될 수 있는 수분 차단 소재의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 금속 산화물, 유기금속산화물, 금속염 또는 오산화인(P_2O_5) 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 상기에서 금속 산화물의 구체적인 예로는, 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO) 또는 산화마그네슘(MgO) 등을 들 수 있고, 금속염의 예로는, 황산리튬(Li_2SO_4), 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산칼슘($CaSO_4$), 황산마그네슘($MgSO_4$), 황산코발트($CoSO_4$), 황산갈륨($Ga_2(SO_4)_3$), 황산티탄($Ti(SO_4)_2$) 또는 황산니켈($NiSO_4$) 등과 같은 황산염, 염화칼슘($CaCl_2$), 염화마그네슘($MgCl_2$), 염화스트론튬($SrCl_2$), 염화이트륨(YCl_3), 염화구리($CuCl_2$), 불화세슘(CsF), 불화탄탈륨(TaF_5), 불화니오븀(NbF_5), 브롬화리튬($LiBr$), 브롬화칼슘($CaBr_2$), 브롬화세슘($CeBr_3$), 브롬화셀레늄($SeBr_4$), 브롬화바나듐(VBr_3), 브롬화마그네슘($MgBr_2$), 요오드화바륨(BaI_2) 또는 요오드화마그네슘(MgI_2) 등과 같은 금속할로겐화물; 또는 과염소산바륨($Ba(ClO_4)_2$) 또는 과염소산마그네슘($Mg(ClO_4)_2$) 등과 같은 금속염소산염 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [55] 필요한 경우에 상기 접착층에는 적절한 산란 입자가 배합되어 있을 수 있고, 이에 따라 접착층 자체가 적절한 헤이즈를 나타낼 수도 있다. 접착층이 헤이즈를 나타내게 할 경우에 광 추출 효율이 개선될 수 있다. 접착층에 배합될 수 있는 산란 입자의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 접착층을 형성하는 수지의 굴절률을 고려하여 상기 산란층에 포함되는 산란 입자 중에서 적절한 종류가 선택되어 사용될 수 있다.
- [56] 기판 영역에 존재할 수 있는 다른 층으로는 또한 상기 기판의 하부에 일시적 또는 영구적으로 부착되어 있을 수 있는 캐리어 기판이 예시될 수 있다. 통상 캐리어 기판으로는 유리 기판과 같은 강성 기판이 적용될 수 있다.

- [57] 상기와 같은 각 구성을 포함할 수 있는 기관 영역은, 다양한 구조로 형성될 수 있다. 예를 들면, 기관 영역은, 하부 방향으로 배리어층과 기관이 순차 형성된 구조, 하부 방향으로 배리어층과 버퍼층과 기관이 순차 형성된 구조, 하부 방향으로 배리어층과 산란층과 기관이 순차 형성된 구조 또는 하부 방향으로 배리어층과 버퍼층과 산란층과 기관이 순차 형성된 구조를 포함할 수 있다. 또한, 기관 영역은 기관의 하부에 캐리어 기관이 형성되어 있는 구조 또는 기관의 하부에 수분 차단 소재 및/또는 산란 입자를 포함할 수 있는 접착층과 배리어 필름이 순차 형성되어 있는 구조를 포함할 수도 있다.
- [58] 기관 영역의 상부에 존재하는 소자 영역은 제 1 전극층과 제 2 전극층을 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 전극층의 사이에 존재하는 유기층을 또한 포함할 수 있다. 상기에서 제 1 및 제 2 전극층은, 유기전자장치에서 통상 사용되는 정공 주입성 또는 전자 주입성 전극층일 수 있다. 통상적으로 제 1 및 제 2 전극층 중 어느 하나는 정공 주입성 전극층으로 형성되고, 다른 하나는 전자 주입성 전극층으로 형성될 수 있다. 또한, 통상적으로 제 1 및 제 2 전극층 중 어느 하나는 투명 전극층으로 형성되고, 다른 하나는 반사 전극층으로 형성될 수 있다.
- [59] 정공 주입성인 전극층은, 예를 들면, 상대적으로 높은 일 함수(work function)를 가지는 재료를 사용하여 형성할 수 있고, 필요한 경우에 투명 또는 반사 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 예를 들면, 정공 주입성 전극층은, 일 함수가 약 4.0 eV 이상인 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 상기 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 재료로는, 금 등의 금속, CuI, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), ZTO(Zinc Tin Oxide), 알루미늄 또는 인듐이 도핑된 아연 옥사이드, 마그네슘 인듐 옥사이드, 니켈 텅스텐 옥사이드, ZnO, SnO₂ 또는 In₂O₃ 등의 산화물 재료나, 갈륨 니트라이드와 같은 금속 니트라이드, 아연 세레나이드 등과 같은 금속 세레나이드, 아연 셀파이드와 같은 금속 셀파이드 등이 예시될 수 있다. 투명한 정공 주입성 전극층은, 또한, Au, Ag 또는 Cu 등의 금속 박막과 ZnS, TiO₂ 또는 ITO 등과 같은 고굴절의 투명 물질의 적층체 등을 사용하여서도 형성할 수 있다.
- [60] 정공 주입성 전극층은, 증착, 스퍼터링, 화학 증착 또는 전기화학적 수단 등의 임의의 수단으로 형성될 수 있다. 또한, 필요에 따라서 형성된 전극층은 공지된 포토리소그래피나 새도우 마스크 등을 사용한 공정을 통하여 패턴화될 수도 있다.
- [61] 전자 주입성 전극층은, 예를 들면, 상대적으로 작은 일 함수를 가지는 재료를 사용하여 형성할 수 있으며, 예를 들면, 상기 정공 주입성 전극층의 형성을 위해 사용되는 소재 중에서 적절한 투명 또는 반사 소재를 사용하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전자 주입성 전극층도, 예를 들면, 증착법 또는 스퍼터링법 등을 사용하여 형성할 수 있으며, 필요한 경우에 적절히 패턴닝될 수 있다.

- [62] 전극층의 두께는, 예를 들면, 약 90 nm 내지 200 nm, 90 nm 내지 180 nm 또는 약 90 nm 내지 150 nm 정도의 두께를 가지도록 형성될 수 있다.
- [63] 제 1 및 제 2 전극층의 사이에는 유기층이 존재한다. 상기 유기층은 적어도 2개의 발광 유닛을 포함할 수 있다. 이와 같은 구조에서 발광 유닛에서 발생한 광은 반사 전극층에 의해 반사되는 과정 등을 거쳐서 투명 전극층측으로 방출될 수 있다.
- [64] 유기층은, 제 1 발광 중심 파장을 가지는 제 1 발광 유닛과 제 2 발광 중심 파장을 가지는 제 2 발광 유닛을 포함할 수 있고, 필요하다면, 그 이상의 발광 유닛을 포함할 수도 있다. 또한, 유기층이 상기와 같이 복수의 발광 유닛을 포함하는 구조인 경우에 적절한 발광을 위하여 각 발광 유닛의 사이에는 중간 전극층 또는 전하발생층이 추가로 존재할 수 있다. 따라서 발광 유닛들은 전하 발생 특성을 가지는 중간 전극층이나 전하 발생층(CGL; Charge Generating Layer) 등에 의해 분할되어 있는 구조를 가질 수도 있다.
- [65] 발광 유닛을 구성하는 재료는 특별히 제한되지 않는다. 업계에서는 다양한 발광 중심 파장을 가지는 형광 또는 인광 유기 재료가 공지되어 있으며, 이러한 공지의 재료 중에서 적절한 종류를 선택하여 상기 발광 유닛을 형성할 수 있다. 발광 유닛의 재료로는, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)(tris(4-methyl-8-quinolinolate)aluminum(III))(Alq3), 4-MAIq3 또는 Gaq3 등의 Alq 계열의 재료, C-545T(C₂₆H₂₆N₂O₂S), DSA-아민, TBSA, BTP, PAP-NPA, 스피로-FPA, Ph₃Si(PhTDAOXD), PPCP(1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene) 등과 같은 시클로페나디엔(cyclopentadiene) 유도체, DPVBi(4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl), 디스티릴 벤젠 또는 그 유도체 또는 DCJTB(4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran), DDP, AAAP, NPAMLI, ; 또는 Firpic, m-Firpic, N-Firpic, bon₂Ir(acac), (C₆)₂Ir(acac), bt₂Ir(acac), dp₂Ir(acac), bzq₂Ir(acac), bo₂Ir(acac), F₂Ir(bpy), F₂Ir(acac), op₂Ir(acac), ppy₂Ir(acac), tpy₂Ir(acac), FIrppy(fac-tris[2-(4,5'-difluorophenyl)pyridine-C'2,N] iridium(III)) 또는 Btp₂Ir(acac)(bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C3') iridium(acetylactonate)) 등과 같은 인광 재료 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 발광 유닛은, 상기 재료를 호스트(host)로 포함하고, 또한 페릴렌(perylene), 디스티릴비페닐(distyrylbiphenyl), DPT, 퀴나크리돈(quinacridone), 루브렌(rubrene), BTX, ABTX 또는 DCJTB 등을 도펀트로 포함하는 호스트-도펀트 시스템(Host-Dopant system)을 가질 수도 있다.
- [66] 발광 유닛은 또한 후술하는 전자 수용성 유기 화합물 또는 전자 공여성 유기 화합물 중에서 발광 특성을 나타내는 종류를 적절히 채용하여 형성할 수도 있다.
- [67] 유기층은, 발광 유닛을 포함하는 한, 이 분야에 공지된 다른 다양한 기능성층을

추가로 포함하는 다양한 구조로 형성될 수 있다. 유기층에 포함될 수 있는 층으로는, 전자 주입층, 정공 저지층, 전자 수송층, 정공 수송층 및 정공 주입층 등이 예시될 수 있다.

- [68] 전자 주입층 또는 전자 수송층은, 예를 들면, 전자 수용성 유기 화합물(electron accepting organic compound)을 사용하여 형성할 수 있다. 상기에서 전자 수용성 유기 화합물로는, 특별한 제한 없이 공지된 임의의 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 유기 화합물로는, p-테르페닐(p-terphenyl) 또는 쿼아테르페닐(quaterphenyl) 등과 같은 다환 화합물 또는 그 유도체, 나프탈렌(naphthalene), 테트라센(tetracene), 피렌(pyrene), 코로넨(coronene), 크리센(chrysen), 안트라센(anthracene), 디페닐안트라센(diphenylanthracene), 나프타센(naphthacene) 또는 페난트렌(phenanthrene) 등과 같은 다환 탄화수소 화합물 또는 그 유도체, 페난트롤린(phenanthroline), 바소페난트롤린(bathophenanthroline), 페난트리딘(phenanthridine), 아크리딘(acridine), 퀴놀린(quinoline), 키노사린(quinoxaline) 또는 페나진(phenazine) 등의 복소환화합물 또는 그 유도체 등이 예시될 수 있다. 또한, 플루오르세인(fluoroceine), 페리렌(perylene), 프타로페리렌(phthaloperylene), 나프타로페리렌(naphthaloperylene), 페리논(perynone), 프타로페리논, 나프타로페리논, 디페닐부타디엔(diphenylbutadiene), 테트라페닐부타디엔(tetraphenylbutadiene), 옥사디아졸(oxadiazole), 아르다진(aldazine), 비스벤조옥사조린(bisbenzoxazoline), 비스스티릴(bisstyryl), 피라진(pyrazine), 사이크로펜타디엔(cyclopentadiene), 옥신(oxine), 아미노퀴놀린(aminoquinoline), 이민(imine), 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸(diaminocarbazole), 피란(pyrane), 티오피란(thiopyrane), 폴리메틴(polymethine), 메로시아닌(merocyanine), 퀴나크리돈(quinacridone) 또는 루부렌(rubrene) 등이나 그 유도체, 일본특허공개 제1988-295695호, 일본특허공개 제1996-22557호, 일본특허공개 제1996-81472호, 일본특허공개 제1993-009470호 또는 일본특허공개 제1993-017764호 등의 공보에서 개시하는 금속 킬레이트 착체 화합물, 예를 들면, 금속 킬레이트화 옥사노이드화합물인 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄[tris(8-quinolinolato)aluminium], 비스(8-퀴놀리노라토)마그네슘, 비스[벤조(에프)-8-퀴놀리노라토]아연{bis[benzo(f)-8-quinolinolato]zinc}, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄, 트리스(8-퀴놀리노라토)인듐[tris(8-quinolinolato)indium], 트리스(5-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄, 8-퀴놀리노라토리튬, 트리스(5-클로로-8-퀴놀리노라토)갈륨, 비스(5-클로로-8-퀴놀리노라토)칼슘 등의 8-퀴놀리노라토 또는 그 유도체를 배립자로 하나 이상 가지는 금속 착체, 일본특허공개 제1993-202011호, 일본특허공개 제1995-179394호, 일본특허공개 제1995-278124호 또는 일본특허공개 제1995-228579호 등의 공보에 개시된

옥사디아졸(oxadiazole) 화합물, 일본특허공개 제1995-157473호 공보 등에 개시된 트리아진(triazine) 화합물, 일본특허공개 제1994-203963호 공보 등에 개시된 스틸벤(stilbene) 유도체나, 디스티릴아릴렌(distyrylarylene) 유도체, 일본특허공개 제1994-132080호 또는 일본특허공개 제1994-88072호 공보 등에 개시된 스티릴 유도체, 일본특허공개 제1994-100857호나 일본특허공개 제1994-207170호 공보 등에 개시된 디올레핀 유도체; 벤조옥사졸(benzooxazole) 화합물, 벤조티아졸(benzothiazole) 화합물 또는 벤조이미다졸(benzoimidazole) 화합물 등의 형광 증백제; 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(3-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 디스티릴벤젠, 1,4-비스(2-에틸스티릴)벤질, 1,4-비스(3-에틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)-2-메틸벤젠 또는 1,4-비스(2-메틸스티릴)-2-에틸벤젠 등과 같은 디스티릴벤젠(distyrylbenzene) 화합물; 2,5-비스(4-메틸스티릴)피라진, 2,5-비스(4-에틸스티릴)피라진, 2,5-비스[2-(1-나프틸)비닐]피라진, 2,5-비스(4-메톡시스티릴)피라진, 2,5-비스[2-(4-비페닐)비닐]피라진 또는 2,5-비스[2-(1-피레닐)비닐]피라진 등의 디스티릴피라진(distyrylpyrazine) 화합물, 1,4-페닐렌디메틸리딘, 4,4'-페닐렌디메틸리딘, 2,5-크실렌디메틸리딘, 2,6-나프틸렌디메틸리딘, 1,4-비페닐렌디메틸리딘, 1,4-파라-테레페닐렌디메틸리딘, 9,10-안트라센디일디메틸리딘(9,10-anthracenediylidimethylidene) 또는 4,4'-(2,2-디-티-부틸페닐비닐)비페닐, 4,4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐 등과 같은 디메틸리딘(dimethylidene) 화합물 또는 그 유도체, 일본특허공개 제1994-49079호 또는 일본특허공개 제1994-293778호 공보 등에 개시된 실라나민(silanamine) 유도체, 일본특허공개 제1994-279322호 또는 일본특허공개 제1994-279323호 공보 등에 개시된 다관능 스티릴 화합물, 일본특허공개 제1994-107648호 또는 일본특허공개 제1994-092947호 공보 등에 개시되어 있는 옥사디아졸 유도체, 일본특허공개 제1994-206865호 공보 등에 개시된 안트라센 화합물, 일본특허공개 제1994-145146호 공보 등에 개시된 옥시네이트(oxynate) 유도체, 일본특허공개 제1992-96990호 공보 등에 개시된 테트라페닐부타디엔 화합물, 일본특허공개 제1991-296595호 공보 등에 개시된 유기 삼관능 화합물, 일본특허공개 제1990-191694호 공보 등에 개시된 쿠마린(coumarin)유도체, 일본특허공개 제1990-196885호 공보 등에 개시된 페리렌(perylene) 유도체, 일본특허공개 제1990-255789호 공보 등에 개시된 나프탈렌 유도체, 일본특허공개 제1990-289676호나 일본특허공개 제1990-88689호 공보 등에 개시된 프탈로페리논(phthaloperonyne) 유도체 또는 일본특허공개 제1990-250292호 공보 등에 개시된 스티릴아민 유도체 등도 저굴절층에 포함되는 전자 수용성 유기 화합물로서 사용될 수 있다. 또한, 상기에서 전자 주입층은, 예를 들면, LiF 또는 CsF 등과 같은 재료를 사용하여 형성할 수도 있다.

[69] 정공 저지층은, 주입된 정공이 발광 유닛을 지나 전자 주입성 전극층으로

진입하는 것을 방지하여 소자의 수명과 효율을 향상시킬 수 있는 층이고, 필요한 경우에 공지의 재료를 사용하여 발광 유닛과 전자 주입성 전극층의 사이에 적절한 부분에 형성될 수 있다.

- [70] 정공 주입층 또는 정공 수송층은, 예를 들면, 전자 공여성 유기 화합물(electron donating organic compound)을 포함할 수 있다. 전자 공여성 유기 화합물로는, N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)프로판, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, 비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)페닐메탄, N,N'-디페닐-N,N'-디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-비스(디페닐아미노)쿠아드리페닐[4,4'-bis(diphenylamino)quadruphenyl], 4-N,N-디페닐아미노-(2-디페닐비닐)벤젠, 3-메톡시-4'-N,N-디페닐아미노스티렌, N-페닐카르바졸, 1,1-비스(4-디-p-트리아미노페닐)시크로헥산, 1,1-비스(4-디-p-트리아미노페닐)-4-페닐시크로헥산, 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메탄, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[4-(디-p-톨릴아미노)스티릴]스티렌, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐 N-페닐카르바졸, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-테르페닐, 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(3-아세나프테닐)-N-페닐아미노]비페닐, 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌, 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]비페닐페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]p-테르페닐, 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(8-플루오란테닐)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-피레닐)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-페릴레닐)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-코로네닐)-N-페닐아미노]비페닐(4,4'-bis[N-(1-corononyl)-N-phenyl amino]biphenyl), 2,6-비스(디-p-톨릴아미노)나프탈렌, 2,6-비스[디-(1-나프틸)아미노]나프탈렌, 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌, 4,4'-비스[N,N-디(2-나프틸)아미노]테르페닐, 4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)페닐]아미노}비페닐, 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-피레닐)아미노]비페닐,

2,6-비스[N,N-디-(2-나프틸)아미노]플루오렌 또는 4,4'-비스(N,N-디-p-톨릴아미노)테르페닐, 및 비스(N-1-나프틸)(N-2-나프틸)아민 등과 같은 아릴 아민 화합물이 대표적으로 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [71] 정공 주입층이나 정공 수송층은, 유기화합물을 고분자 중에 분산시키거나, 상기 유기 화합물로부터 유래한 고분자를 사용하여 형성할 수도 있다. 또한, 폴리파라페닐렌비닐렌 및 그 유도체 등과 같이 소위 p-공역 고분자(p-conjugated polymers), 폴리(N-비닐카르바졸) 등의 정공 수송성 비공역 고분자 또는 폴리실란의 s-공역 고분자 등도 사용될 수 있다.
- [72] 정공 주입층은, 구리프탈로시아닌과 같은 금속 프탈로시아닌이나 비금속 프탈로시아닌, 카본막 및 폴리아닐린 등의 전기적으로 전도성인 고분자 들을 사용하여 형성하거나, 상기 아릴 아민 화합물을 산화제로 하여 루이스산(Lewis acid)과 반응시켜서 형성할 수도 있다.
- [73] 상기와 같은 소재로 형성되는 유기층의 구체적인 구조는 특별히 제한되지 않는다. 이 분야에서는 정공 또는 전자 주입 전극층과 유기층, 예를 들면, 발광 유닛, 전자 주입 또는 수송층, 정공 주입 또는 수송층을 형성하기 위한 다양한 소재 및 그 형성 방법이 공지되어 있으며, 상기 유기전자장치의 제조에는 상기와 같은 방식이 모두 적용될 수 있다.
- [74] 본 출원의 제조 방법에서는 상기와 같은 소자 영역과 패드 영역이 형성되어 있는 기관의 상부에 제 1 고분자막을 형성하는 과정을 포함한다. 이 때 상기 고분자막은 소자 영역과 패드 영역을 포함하는 모든 기관의 표면에 형성될 수도 있고, 패드 영역의 상부에만 형성될 수도 있으나, 공정 효율 측면에서 패드 영역의 상부에만 형성되는 것이 좋다. 패드 영역의 상부에만 제 1 고분자막을 형성하기 위해서는, 예를 들면, 후술하는 고분자막의 형성 과정에서 적절한 마스킹 공정을 적용하는 방식을 사용할 수 있다.
- [75] 상기 제 1 고분자막은 패드 영역과 접착력이 떨어지거나, 혹은 패드 영역과는 접착되지 않는 소재를 사용하여 형성할 수 있다.
- [76] 통상적으로 패드 영역이 상기 언급한 제 1 또는 제 2 전극층이 연장되어 형성되고 있는 점을 고려할 때 상기와 같은 소재로는 소수성을 가지는 고분자 소재를 들 수 있다.
- [77] 소수성을 가져서 패드 영역과 낮은 접착력을 보이거나, 혹은 접착력을 보이지 않는 고분자 소재는 업계에서 용이하게 인식될 수 있으며, 예를 들면, 상기 소재로는, 할로겐으로 치환된 탄화수소기(할로겐화 탄화수소기) 또는 탄화수소기와 같은 소수성의 관능기를 포함하는 고분자 소재가 예시될 수 있다.
- [78] 본 명세서에서 용어 탄화수소기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소와 수소로 이루어진 화합물 또는 그러한 화합물의 유도체로부터 유도되는 1가 잔기를 의미할 수 있다. 예를 들면, 탄화수소기는, 1개 내지 25개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 탄화수소기로는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 또는 아릴기 등이

예시될 수 있다. 상기와 같은 탄화수소기에 할로젠 원자가 적어도 1개 치환되어 있는 관능기, 즉 할로젠화 탄화수소기를 적정 비율 포함하는 고분자는 소수성을 나타내고, 통상적으로 패드 영역의 제작에 적용되는 소재와 낮은 접착성을 보인다. 상기에서 탄화수소기에 치환되어 있을 수 있는 할로젠 원자의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 불소기가 치환되어 있을 수 있다.

[79] 한편, 본 명세서에서 용어 알킬기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 의미할 수 있다. 상기 알킬기는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있다. 또한, 상기 알킬기는 임의적으로 하나 이상의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.

[80] 본 명세서에서 용어 알케닐기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 2 내지 16, 탄소수 2 내지 12, 탄소수 2 내지 8 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 의미할 수 있다. 상기 알케닐기는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있고, 임의적으로 하나 이상의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.

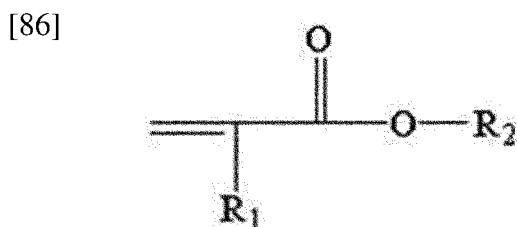
[81] 본 명세서에서 용어 알키닐기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 2 내지 16, 탄소수 2 내지 12, 탄소수 2 내지 8 또는 탄소수 2 내지 4의 알키닐기를 의미할 수 있다. 상기 알키닐기는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있고, 임의적으로 하나 이상의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.

[82] 본 명세서에서 용어 아릴기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 벤젠 고리 또는 2개 이상의 벤젠 고리가 연결되어 있거나, 하나 또는 2개 이상의 탄소 원자를 공유하면서 축합 또는 결합된 구조를 포함하는 화합물 또는 그 유도체로부터 유래하는 1가 잔기를 의미할 수 있다. 본 명세서에서 말하는 아릴기의 범위에는 통상적으로 아릴기로 호칭되는 관능기는 물론 소위 아르알킬기(aralkyl group) 또는 아르알킬기 등도 포함될 수 있다. 아릴기는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 21, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다. 아릴기로는, 페닐기, 디클로로페닐, 클로로페닐, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 벤질기, 톨릴기, 크실릴기(xylyl group) 또는 나프틸기 등이 예시될 수 있다.

[83] 상기와 같은 고분자의 주쇄 골격 또는 할로젠화 탄화수소기 등의 치환기의 비율은 특별히 제한되지 않고, 패드 영역과 나타낼 접착성 등을 고려하여 적절하게 선택될 수 있다.

[84] 예를 들면, 상기 고분자는, 하기 화학식 1의 화합물 등을 단량체 성분으로 사용하여 형성한 고분자일 수 있다.

[85] [화학식 1]



- [87] 화학식 1에서 R_1 은 수소 또는 알킬기이고, R_2 는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환되어 있거나 비치환된 탄화수소기이다.
- [88] 본 출원의 방법에서 상기와 같은 고분자를 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않는다. 다만, 균일한 고분자막의 형성과 이어지는 제거 공정의 용이성 등을 고려할 때에 상기 고분자막은 iCVD(initiated chemical vapor deposition) 방식으로 형성될 수 있다. iCVD 방식은 개시제를 사용한 고분자의 기상 증착 방식이고 이 방식을 적용하여 균일한 고분자막을 용이하게 형성할 수 있다. 본 출원에서 iCVD 방식을 통해 상기 고분자막을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방식에 따라 진행될 수 있다. 다만, 외부 물질의 유입 등에 의한 오염 방지 등의 관점에서 상기 iCVD 공정은 진공 조건에서 진행하는 것이 유리하다. 이 때, 상기 진공 조건은, 완전한 진공 조건을 의미하는 것은 아니고, 통상적으로 진공 조건으로 간주되고 있는 진공 조건도 포함되며, 예를 들면, 압력이 약 200 mT 내지 1T 정도인 조건이 포함될 수 있다. 그렇지만, 상기 조건은 예시적인 것이며 이는 외부 오염을 방지할 수 있을 범위로 유지될 수 있는 한 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [89] 상기와 같은 iCVD 방식으로 상기 고분자막을 형성함으로써 효율적으로 목적하는 고분자막을 적어도 패드 영역상에 형성할 수 있다.
- [90] 적절한 마스크링 효과와 추후 제거의 용이성 등을 고려하여 상기 고분자막의 두께가 조절될 수 있다. 예를 들면, 상기 고분자막은 약 100 nm 이상 또는 약 150 nm 이상으로 형성될 수 있다. 또한, 상기 고분자막은 약 1,000 nm 이하, 900 nm 이하, 800 nm 이하, 700 nm 이하 또는 600 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 상기 두께의 범위는 목적하는 마스크링 효과 또는 제거 과정이 용이성 등을 고려하여 변경될 수 있다.
- [91] 도 2는 상기와 같은 방식으로 패드 영역상에 고분막(401)을 형성한 경우를 예시적으로 보여준다.
- [92] 상기와 같은 공정 후에 무기물층을 형성할 수 있다. 상기에서 무기물층은, 예를 들면, 배리어층일 수 있으나, 그 외에도 요구되는 기능에 따라 다양한 무기물층이 형성될 수 있다. 한편, 본 명세서에서 용어 무기물층은, 예를 들면, 중량을 기준으로 무기물을 50% 이상 또는 60% 포함하는 층일 수 있다. 무기물층은, 무기물만을 포함하거나, 상기 범위 내로 무기물을 포함한다면 유기물과 같은 다른 성분을 포함할 수도 있다.
- [93] 무기물층은, 상기 제 1 고분자막을 포함한 기판상의 전체 영역에 형성될 수도 있다.
- [94] 무기물층을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방식에 따라 형성될 수 있다. 예를 들면, 무기물층으로 배리어층을 형성하고자 할 경우에, 상기 기판 영역에서 언급한 소자 및 방식에 따라 상기 무기물층을 형성할 수 있고, 바람직하게는 ALD(Atomic Layer Deposition) 방식으로 상기 무기물층을 형성할 수 있다.

- [95] 도 3은 상기와 같은 방식으로 무기물층(501)을 형성한 경우를 예시적으로 보여주고 있다.
- [96] 상기 과정에 이어서 제 1 고분자막을 제거하여 패드 영역을 노출시킬 있다. 즉, 상기와 같은 방식으로 무기물층을 형성하면, 패드 영역과 상기 무기물층의 사이는 제 1 고분자막이 존재하고, 이는 패드 영역과 쉽게 제거될 수 있는 부분이므로, 효율적으로 패드 영역만을 노출시킬 수 있다.
- [97] 상기 과정에서 제 1 고분자막을 제거하는 방식은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 형성된 무기물층의 상부에 접착 시트 또는 접착 시트 등을 부착한 후에 박리하는 방식, 상기 제 1 고분자막만을 선택적으로 에칭할 수 있는 에천트를 사용한 에칭 방식 또는 레이저 패터닝 방식 등이 적용될 수 있다.
- [98] 도 4는 상기와 같은 과정을 거쳐 패드 영역을 노출시킨 경우를 예시적으로 보여주는 도면이다.
- [99] 상기와 같은 제조 방법에서는, 추가 공정으로 무기물층을 형성하기 전에 소자 영역에 제 2 고분자막을 형성하는 과정을 수행할 수 있다. 즉, 예를 들어, 제 1 고분자막과는 다르게 상기 무기물층과 우수한 밀착성을 나타낼 수 있는 다른 고분자막을 소자 영역에 형성하여 상기 공정의 효율성을 높이고, 보다 내구성 등이 우수한 소자의 제작이 가능할 수 있다.
- [100] 이 때 사용될 수 있는 소재로는 무기물층과 우수한 밀착성을 보일 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 무기물층이 ALD 방식으로 형성되는 경우에는 상기 ALD층과 우수한 밀착성을 보이는 것으로 알려져 있는 친수성 소재를 사용하여 제 2 고분자막을 형성할 수 있다.
- [101] 이러한 고분자막들은, 예를 들면, 히드록시기, 에폭시기, 아미노기 또는 카복실기 등의 관능기를 포함하는 고분자막들이 예시될 수 있다.
- [102] 상기와 같은 고분자의 주쇄 골격 또는 히드록시기 등과 같은 치환기의 비율은 특별히 제한되지 않고, 무기물 등과의 접착성 등을 고려하여 적절하게 선택될 수 있다.
- [103] 예를 들면, 상기 제 2 고분자막은, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트 또는 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트 등과 같은 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시폴리에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트 또는 2-히드록시폴리프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등의 히드록시폴리알킬렌글리콜 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 및 말레산 무수물 등의 카복실기 함유 단량체; 글리시딜 (메타)아크릴레이트 등과 같은 글리시딜기를 가지는 단량체 또는 (메타)아크릴아미드 등과 같은 아미드계 단량체 등을 사용하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [104] 본 출원에서 상기와 같은 제 2 고분자막을 형성하는 방식도 특별히 제한되는

것은 아니고, 예를 들면, 제 1 고분자막의 경우와 동일하게 iCVD 방식으로 형성할 수 있다.

- [105] 본 출원의 제조 공정은 상기와 같은 주요 단계를 포함하는 한, 유기전자장치의 성능 개선을 위해 적용될 수 있는 것으로 공지된 다른 공정 등도 필요한 경우에 포함할 수 있다.
- [106] 본 출원은 또한 상기와 같은 방식으로 제조된 유기전자장치에 대한 것이다. 상기 방식의 경우, 패드 영역에 제 1 고분자층을 형성한 후에 그를 통해 패드 영역을 노출시키는 과정이 수행되므로, 상기 제조된 유기전자장치는 적어도 패드 영역에 상기 제 1 고분자층을 포함할 수도 있다.
- [107] 따라서, 상기 유기전자장치는, 순차 적층되어 있는 제 1 전극층; 유기층 및 제 2 전극층을 포함하는 소자 영역과 상기 제 1 또는 제 2 전극층과 전기적으로 연결되어 있는 패드 영역이 상부에 형성되어 있는 기판; 상기 기판상의 소자 영역의 상부에 형성되어 있는 무기물층 및 상기 기판의 패드 영역에 형성되어 있는 상기 제 1 고분자를 포함할 수 있다.
- [108] 상기 유기전자장치의 세부적인 내용은 이미 기술한 바와 같다.
- [109] 따라서, 상기 유기전자장치에서 상기 무기물층은 ALD막일 수 있고, 하나의 예시에서 배리어층일 수 있다.
- [110] 또한, 상기 유기전자장치에서 상기 제 1 고분자는, 전술한 할로젠 치환된 탄화수소기 또는 탄화수소기 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 제 2 고분자막, 즉 상기 화학식 1의 화합물 또는 그 중합 단위를 포함하는 고분자막도 상기 유기전자장치에 형성되어 있을 수 있다.
- [111] 또한, 상기 유기전자장치는, 소자 영역과 무기물층의 사이에 상기 제 2 고분자막을 포함할 수 있다.
- [112] 기타 상기 장치에 대한 사항은 상기 기술한 내용이 동일하게 적용될 수 있다.
- [113] 본 출원은 또한 상기 유기전자장치, 예를 들면, 유기발광장치의 용도에 관한 것이다. 상기 유기발광장치는, 예를 들면, 액정표시장치(LCD; Liquid Crystal Display)의 백라이트, 조명, 각종 센서, 프린터, 복사기 등의 광원, 차량용 계기 광원, 신호등, 표시등, 표시장치, 면상발광체의 광원, 디스플레이, 장식 또는 각종 라이트 등에 효과적으로 적용될 수 있다. 하나의 예시에서 본 출원은, 상기 유기발광소자를 포함하는 조명 장치에 관한 것이다. 상기 조명 장치 또는 기타 다른 용도에 상기 유기발광소자가 적용될 경우에, 상기 장치 등을 구성하는 다른 부품이나 그 장치의 구성 방법은 특별히 제한되지 않고, 상기 유기발광소자가 사용되는 한, 해당 분야에 공지되어 있는 임의의 재료나 방식이 모두 채용될 수 있다.

[114]

발명의 효과

- [115] 본 출원에서는 유기전자장치의 제조 공정에서 패드 영역의 노출을 단순한

공정으로 효율적으로 수행할 수 있고, 그에 따라 오염 물질의 유입 등도 방지할 수 있는 방법, 그 방법에 따라 제조된 유기전자장치 및 그 용도를 제공할 수 있다.

[116]

도면의 간단한 설명

[117] 도 1 내지 4는 본 출원의 예시적인 유기전자장치의 제조 방법의 각 단계를 나타내는 모식도이다.

[118] 도 5는 실시예에서의 결과를 보여주는 SEM 사진이다.

[119] 도 6 및 7은 실시예 1과 비교예 1의 J-V 곡선의 비교 그래프이다.

[120]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[121] 이하, 본 출원에 따른 실시예 및 본 출원에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 출원을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[122]

[123] 실시예 1.

[124] 도 1과 같이 순차 적층되어 있는 제 1 전극층(2011), 유기층(2012) 및 제 2 전극층(2013)을 포함하는 소자 영역(201)과 패드 영역(301)이 상부에 형성되어 있는 기판(101)을 사용하였다. 상기에서 소자 영역과 패드 영역은 공지의 방식으로 제조하였다. 우선 기판(101)으로 플렉서블 기판인 PI(polyimide) 필름을 캐리어 기판인 유리 기판 상에 위치시키고, PI 필름상에 배리어층을 형성하였다. 배리어층은, ALD(Atomic Layer Deposition) 방식으로 단독 증착 시에 굴절률이 약 1.6 내지 1.8 정도의 범위 내인 Al_2O_3 의 층과 단독 증착 시에 굴절률이 약 2.0 내지 2.4 정도의 범위 내인 TiO_2 의 층을 교대로 번갈아 증착하여 최종적으로 굴절률이 약 1.8 정도가 되도록 형성하였다. Al_2O_3 의 층은 공지의 ALD 방식에 따라서 약 200°C의 온도에서 전구체로서 트리메틸알루미늄층과 물(H_2O)층을 번갈아 흡착시켜 형성하였으며, TiO_2 의 층은 역시 공지된 ALD 방식에 따라 약 200°C의 온도에서 전구체로서 $TiCl_4$ 의 층과 물(H_2O)층을 번갈아 흡착시켜 형성하였다. 형성 시에 각 Al_2O_3 의 층 및 TiO_2 의 층의 두께는 각각 약 2 nm 내지 5 nm의 범위 내가 되도록 하여 최종적으로 약 40 nm 정도의 두께의 배리어층을 형성하였다. 이어서 배리어층상에 공지의 소재를 사용하여 정공 주입성 투명 전극층, 정공 수송층, 발광 파장이 약 380 내지 500 nm의 범위 내에 있는 제 1 발광 유닛, n형 유기반도체층, p형 유기반도체층, 발광 파장이 약 500 내지 700 nm의 범위 내에 있는 제 2 발광 유닛, 정공블록층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 전자 주입성 반사 전극층을 순차 형성하여 소자 영역 및 패드 영역을 형성하였다.

[125]

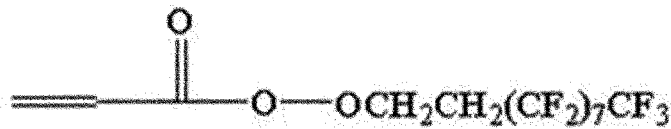
이어서, 도 2와 같이 마스크 공정을 적용하여 상기 패드 영역상에 제 1 고분자층(401)을 iCVD 방식으로 형성하였다. iCVD층은 단량체로서 하기 화학식 A의 화합물을 사용하고, 개시제로서 TBPO(t-butylperoxoate)를 사용하여

형성하였다. iCVD층은 약 350°C의 온도로 유지된 필라멘트로 상기 단량체와 개시제의 혼합물에서 개시제를 열분해시키고, 중합 반응을 온도가 약 30°C 내지 50°C 정도로 유지되어 있는 진공 챔버 내부에 있는 상기 패드 영역의 표면에서 유도하여 약 200 nm의 두께로 형성하였다.

[126] 이어서 제 1 고분자층을 포함한 기판의 전체 면에 도 3과 같이 ALD 방식으로 배리어층인 무기물층(501)을 형성하였다. 배리어층은 상기 언급한 방식에 준하여 Al₂O₃의 층을 형성하여 제조하였다. 그 후, 상기 ALD층의 표면에 점착 테이프를 부착한 후에 박리하여 패드 영역상의 제 1 고분자층과 함께 상기 ALD층을 제거함으로써 도 4와 같은 형태의 장치를 제조하였다.

[127] [화학식 A]

[128]



[129] 도 4는 상기와 같은 과정을 촬영한 SEM(Scanning electron microscope) 사진이다. 도 4의 상부 도면은 제 1 고분자층과 함께 ALD층을 제거하기 전의 도면이고, 하부 도면은 제 1 고분자층과 함께 ALD층을 제거한 후의 도면이다.

[130] 각 도면에서 점선 부분은 제 1 고분자층이 형성된 부분과 형성되지 않은 부분의 경계를 표시하고, 각 도면에서 점선의 상부 부분은 제 1 고분자층과 함께 ALD층이 형성된 부분이고, 하부 부분은 ALD층만이 형성된 부분이다.

[131] 도면으로부터 패드 영역상에 형성된 제 1 고분자층은 ALD층과 함께 깔끔하게 제거되었으나, 제 1 고분자층이 형성되지 않은 부분의 ALD층은 잔존하고 있음을 알 수 있다.

[132] 상기 도 4의 하부 부분에 대하여 EDS 원소 분석기로 원소 분석을 수행한 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

[133] 하기 표 1과 같이 제 1 고분자층과 함께 ALD층이 제거된 영역(패드 영역)은 ALD층의 성분인 알루미늄(Al)이 관찰되지 않았고, 이에 따라 해당 성분이 잘 제거된 것을 확인할 수 있었다.

[134] 표 1

[Table 1]

패드 영역			소자 영역		
원소	Weight%	Atomic%	원소	Weight%	Atomic%
C	35.53	51.15	O	62.78	87.45
O	43.47	46.99	Al	9.67	7.99
Pt	20.99	1.86	K	3.11	1.77
			Pt	24.44	2.79
Totals	100.00	100.00	Totals	100.00	100.00

[135]

[136] 실시예 2.

[137] 실시예 1과 동일한 방식으로 유기전자장치를 제조하되, 제 1 고분자층의 증착 후에 역시 마스크 공정을 통해 상기 제 1 고분자층이 증착되지 않은 영역에 GMA(glycidyl methacrylate)를 단량체로 사용한 iCVD 방식으로 제 2 고분자층을 형성한 후에 ALD층의 형성을 진행하고, 점착 시트를 통해 제 1 고분자층을 박리하였다. 실시예 1과 동일한 방식으로 결과를 검토하였고, 실시예 1과 같이 제 1 고분자층이 형성되어 있던 부위의 ALD층만이 깔끔하게 제거된 것을 확인할 수 있었다.

[138]

[139] 비교예 1.

[140] 패드 영역 상에 iCVD막을 형성하지 않고, 그 대신 점착 패드를 덧댄 후에 ALD막을 형성하고 상기 점착 패드를 박리하여 패드 영역을 노출시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기전자장치를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 비교예 1의 장치와 실시예 1의 장치의 성능을 비교한 것을 도 6 및 7에 나타내었다. 도 6은 실시예의 경우의 J-V 곡선이며, 도 7은 비교예 1의 경우의 J-V 곡선이다. 도 6 및 7의 비교로부터 확인되는 바와 같이, 실시예 1의 경우 안정적인 J-V 곡선을 얻었으나, 비교예 1의 경우에는 점착 패드에 의한 외부 물질의 유입으로 J-V 곡선이 매우 불안정하게 나타난 것을 확인할 수 있다.

[141]

[142] [부호의 설명]

[143] 101: 기관

[144] 201: 소자 영역

[145] 301: 패드 영역

[146] 2011: 제 1 전극층

[147] 2012: 유기층

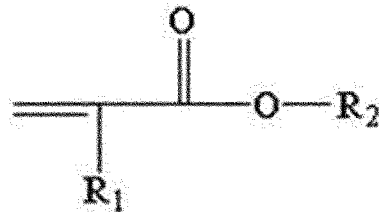
[148] 2013: 제 2 전극층

- [149] 2014: 절연층
- [150] 401: 제 1 고분자막
- [151] 501: 무기물층
- [152]
- [153]
- [154]

청구범위

- [청구항 1] 순차 적층되어 있는 제 1 전극층; 유기층 및 제 2 전극층을 포함하는 소자 영역과 상기 제 1 또는 제 2 전극층과 전기적으로 연결되어 있는 패드 영역이 상부에 형성되어 있는 기판의 적어도 상기 패드 영역상에 제 1 고분자막을 형성하는 단계; 상기 기판상에 무기물층을 형성하는 단계 및 상기 제 1 고분자막을 제거하여 패드 영역을 노출시키는 단계를 포함하는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 제 1 고분자막은 iCVD 방식으로 형성하는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 제 1 고분자막은 200 mT 내지 1T의 범위 내의 압력 하에서 형성되는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 제 1 고분자막은 100 nm 이상의 두께로 형성하는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 제 1 고분자막은 탄화수소기 또는 할로젠화 탄화수소기를 포함하는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 제 1 고분자막은, 하기 화학식 1의 화합물을 사용하여 형성하는 유기전자장치의 제조 방법:

[화학식 1]



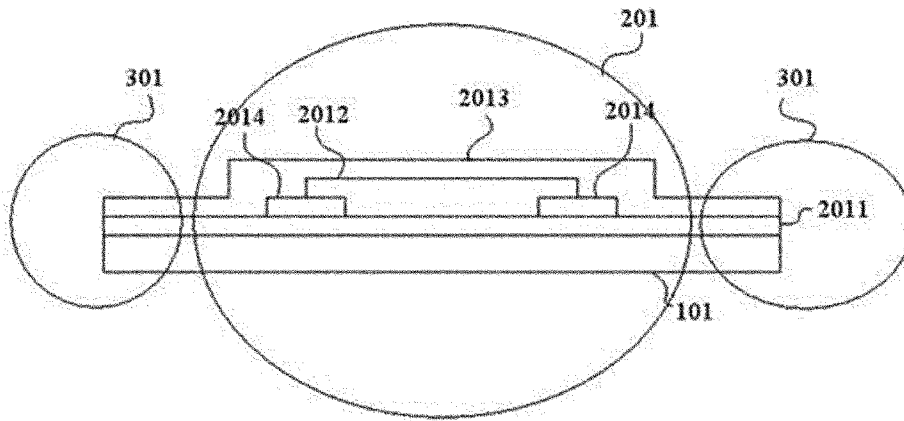
화학식 1에서 R₁은 수소 또는 알킬기이고, R₂는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환 또는 비치환되어 있는 탄화수소기이다.

- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 무기물층은 ALD 방식으로 형성하는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 무기물층은, 배리어층인 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 무기물층을 형성하기 전에 소자 영역 상에 제 2 고분자층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 제 2 고분자막은 히드록시기, 에폭시기, 아미노기 또는 카복실기를 포함하는 유기전자장치의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서, 제 2 고분자막은 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 히드록시폴리아알킬렌글리콜

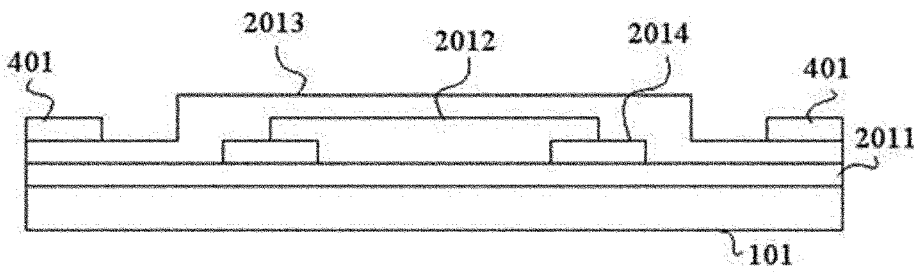
(메타)아크릴레이트, 카복실기 함유 단량체; 글리시딜기를 가지는 단량체 또는 아미드계 단량체를 사용하여 형성하는 유기전자장치의 제조 방법.

- [청구항 12] 기판; 상기 기판의 상부에 형성되어 있으며, 순차 적층되어 있는 제 1 전극층; 유기층 및 제 2 전극층을 포함하는 소자 영역; 상기 기판의 상부에 형성되어 있으며, 상기 제 1 또는 제 2 전극층과 전기적으로 연결되어 있는 패드 영역; 상기 소자 영역의 상부에 형성되어 있는 무기물층 및 상기 패드 영역상에 존재하고 있고, 할로겐화 탄화수소기 또는 탄화수소기를 포함하는 제 1 고분자를 포함하는 유기전자장치.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서, 소자 영역과 무기물층의 사이에 제 2 고분자막을 포함하는 유기전자장치.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서, 제 2 고분자막은 히드록시기, 에폭시기, 아미노기 또는 카복실기를 포함하는 유기전자장치.
- [청구항 15] 제 12 항의 유기전자장치를 포함하는 디스플레이용 광원.
- [청구항 16] 제 12 항의 유기전자장치를 포함하는 조명 기구.

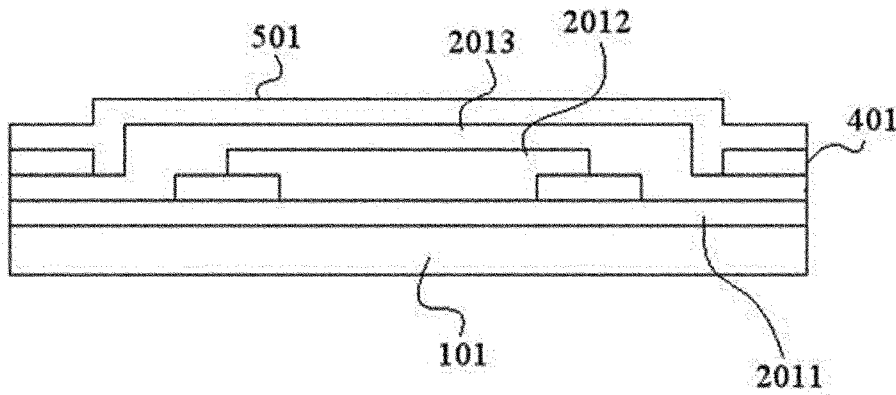
[Fig. 1]



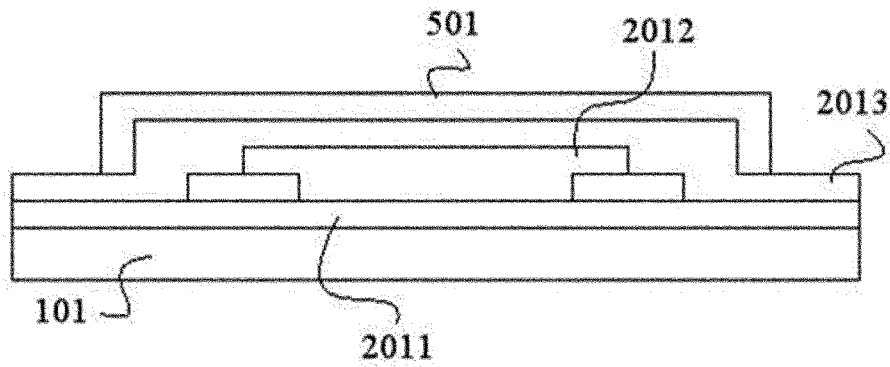
[Fig. 2]



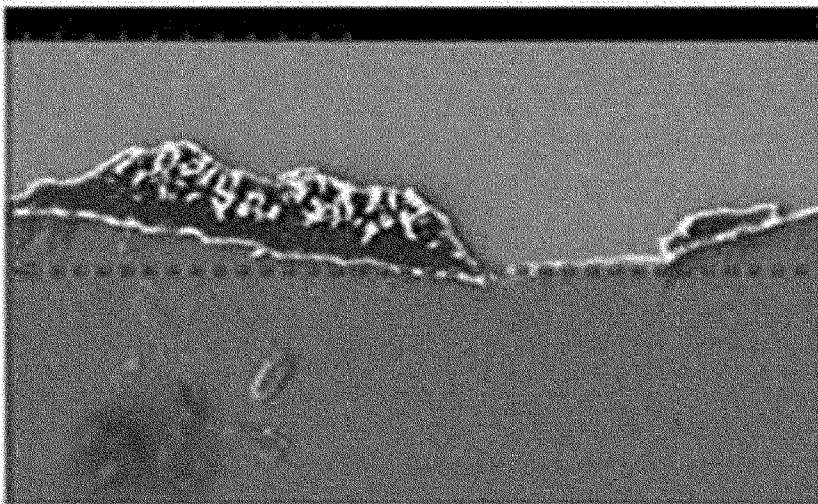
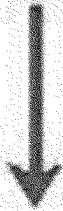
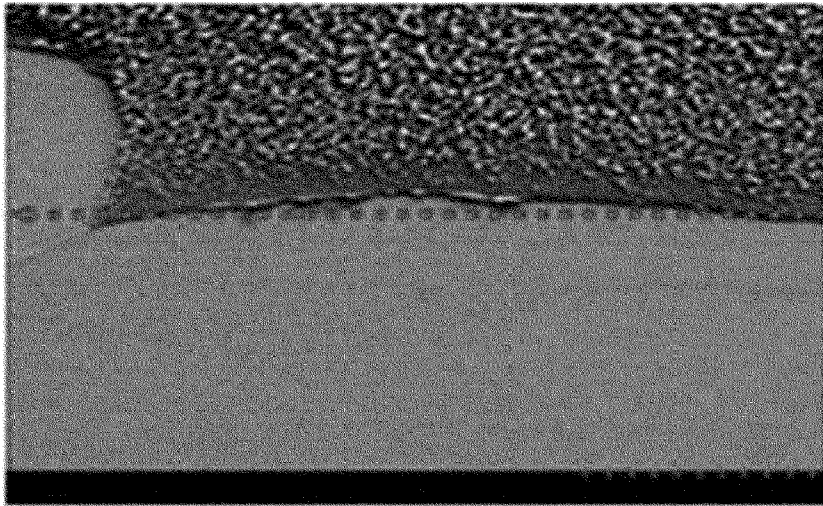
[Fig. 3]



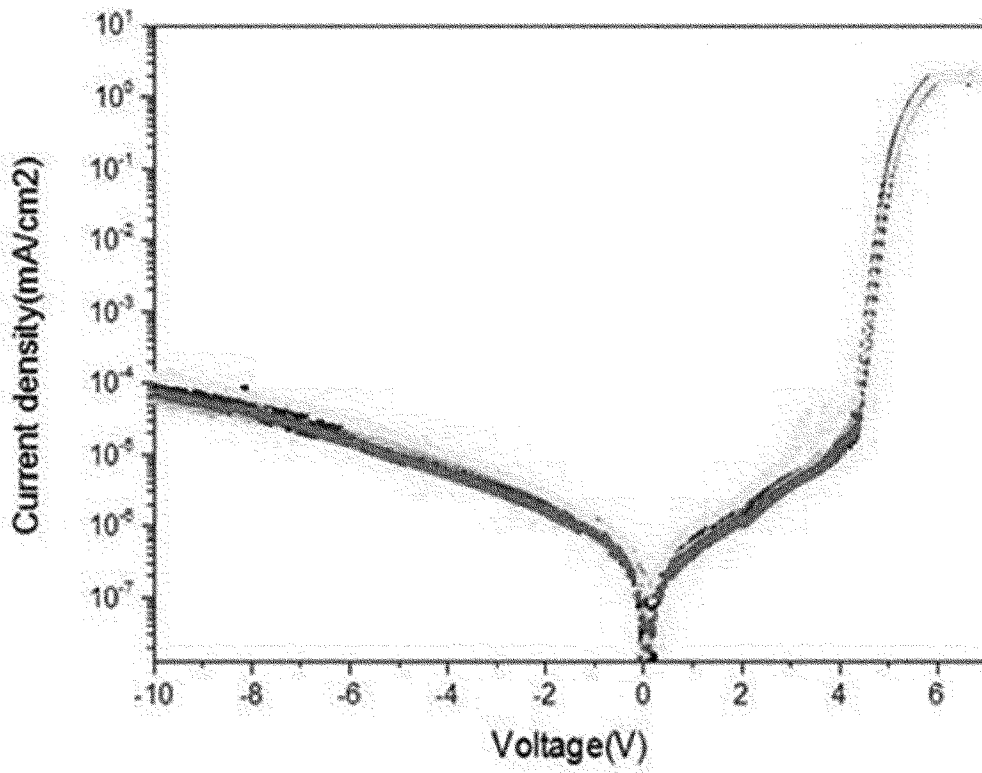
[Fig. 4]



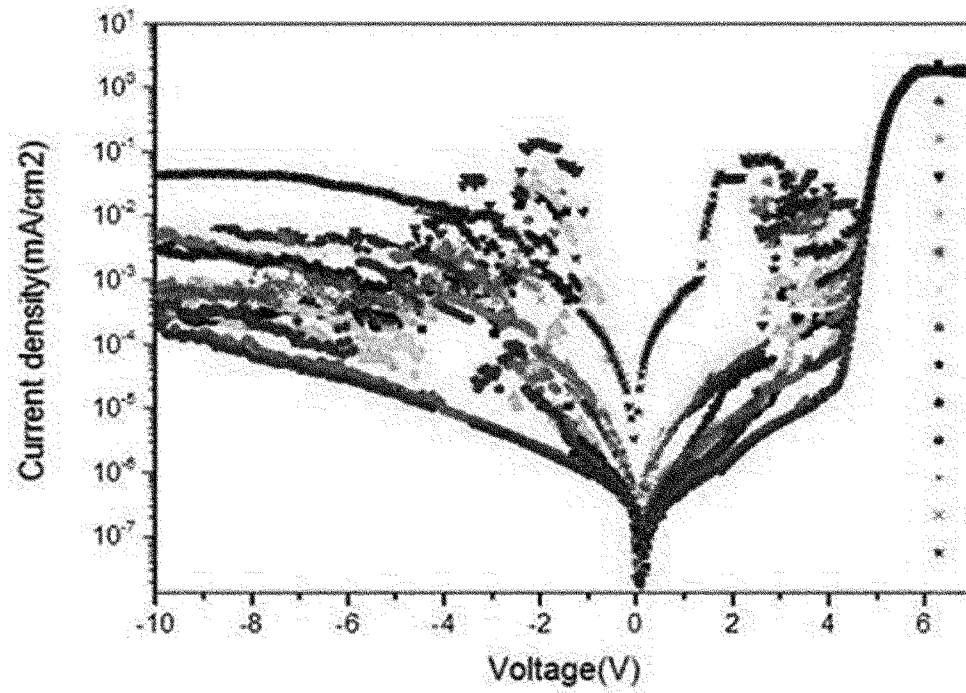
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/009227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/56(2006.01)i, H01L 51/52(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/56; H05B 33/00; H01L 21/60; H05B 33/22; H01L 51/52; H05B 33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic light emitting device, polymer, inorganic matter, pad, display

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0018007 A1 (LG DISPLAY CO.,LTD.) 20 February 2013 See paragraphs [0026]-[0123]; and figures 2-3f.	12,13,15,16
Y		1-11,14
Y	KR 10-2003-0012157 A (LG DISPLAY CO.,LTD.) 12 February 2003 See pages 2-5; and figures 1-10b.	1-11
Y	KR 10-2011-0063046 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 June 2011 See paragraphs [0006]-[0033]; and figures 1-4.	7,10,11,14
A	KR 10-0559132 B1 (DONGBU-ANAM SEMICONDUCTOR INC) 15 March 2006 See pages 2-4; and figures 1a-5.	1-16
A	US 2008-0224600 A1 (IM, Choong-Youl et al.) 18 September 2008 See paragraphs [0020]-[0045]; and figures 1-3G.	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 JANUARY 2015 (09.01.2015)

Date of mailing of the international search report

09 JANUARY 2015 (09.01.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/009227

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0018007 A	20/02/2013	NONE	
KR 10-2003-0012157 A	12/02/2003	KR 10-0415616 B1	24/01/2004
KR 10-2011-0063046 A	10/06/2011	KR 10-1095022 B1	20/12/2011
KR 10-0559132 B1	15/03/2006	KR 10-2005-0014356 A	07/02/2005
US 2008-0224600 A1	18/09/2008	KR 10-0838082 B1 US 7663311 B2	16/06/2008 16/02/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01L 51/56(2006.01)i, H01L 51/52(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 51/56; H05B 33/00; H01L 21/60; H05B 33/22; H01L 51/52; H05B 33/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기발광소자, 고분자, 무기물, 패드, 노출

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0018007 A1 (엘지디스플레이 주식회사) 2013.02.20 단락 [0026]-[0123]; 및 도면 2-3f 참조.	12, 13, 15, 16
Y		1-11, 14
Y	KR 10-2003-0012157 A (엘지 필립스 엘시디 주식회사) 2003.02.12 페이지 2-5; 및 도면 1-10b 참조.	1-11
Y	KR 10-2011-0063046 (한국과학기술연구원) 2011.06.10 단락 [0006]-[0033]; 및 도면 1-4 참조.	7, 10, 11, 14
A	KR 10-0559132 B1 (동부아남반도체 주식회사) 2006.03.15 페이지 2-4; 및 도면 1a-5 참조.	1-16
A	US 2008-0224600 A1 (CHOONG-YOUL IM et al.) 2008.09.18 단락 [0020]-[0045]; 및 도면 1-3G 참조.	1-16

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 01월 09일 (09.01.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 01월 09일 (09.01.2015)
--------------------------------------------	-------------------------------------------

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473	심사관 김도원 전화번호 +82-42-481-5560
------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0018007 A	2013/02/20	없음	
KR 10-2003-0012157 A	2003/02/12	KR 10-0415616 B1	2004/01/24
KR 10-2011-0063046 A	2011/06/10	KR 10-1095022 B1	2011/12/20
KR 10-0559132 B1	2006/03/15	KR 10-2005-0014356 A	2005/02/07
US 2008-0224600 A1	2008/09/18	KR 10-0838082 B1 US 7663311 B2	2008/06/16 2010/02/16