



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0145596
 (43) 공개일자 2016년12월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/5206 (2013.01)
H01L 51/0096 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7029067
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월20일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년10월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2015/051069
- (87) 국제공개번호 WO 2015/162367
 국제공개일자 2015년10월29일
- (30) 우선권주장
 1453584 2014년04월22일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
쌩-고뱅 글래스 프랑스
 프랑스, 에프-92400 꾸르브브와, 아비뉴 달자스
 18
- (72) 발명자
이 영성
 서울특별시 강서구 양천로75길 19 강변힐스테이트
 아파트 102동 1504호
한 진우
 서울특별시 강서구 화곡로21길 18-1 3층
- (74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 OLED를 위한 지지된 투명 전극

(57) 요 약

본 발명은 (i) 광물 유리의 투명 기판, (ii) 적어도 30 중량%의 Bi₂O₃을 함유하는 고지수(high-index) 에나멜로 형성된 산란 층, (iii) 원자 층 침착(ALD)에 의해 침착된, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 및 HfO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유전체 금속 산화물의 장벽 층, 및 (iv) 투명 전도성 산화물(TCO)의 층을 연속적으로 포함하는, 유기 발광 다이오드(OLED)를 위한 지지된 투명 전극에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기와 같은 전극의 제조 방법 및 상기와 같은 전극을 포함하는 OLED에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 2251/303 (2013.01)

H01L 2251/305 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 광물 유리로 제조된 투명 기판;
- (ii) 적어도 30 중량%의 Bi_2O_3 을 함유하는 고지수(high-index) 에나멜로부터 형성된 산란 층;
- (iii) 원자 층 침착(ALD)에 의해 침착된, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 및 HfO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유전체 금속 산화물의 장벽 층; 및
- (iv) 투명 전도성 산화물(TCO)의 층

을 연속적으로 포함하는, 유기 발광 다이오드(OLED)를 위한 지지된 투명 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, ALD에 의해 침착된 장벽 층이 TiO_2 , ZrO_2 및 HfO_2 로부터 선택된 보다 고지수 ($n > 2$)의 산화물 층과 복수의 Al_2O_3 층을 교대로 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, TCO 층 아래 또는 위에 그와 직접 접촉하는 금속 격자를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, ALD에 의해 침착된 장벽 층이 5 내지 200 nm의 두께, 바람직하게는 10 내지 100 nm의 두께인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 산란 층을 형성하는 고지수 에나멜이, 층의 두께에 걸쳐 분산된, 광을 산란하는 요소를 함유하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 고지수 에나멜과 아래에 놓인 보다 저지수 매체 사이의 계면이 적어도 $0.1 \mu\text{m}$, 바람직하게는 0.2 내지 $5 \mu\text{m}$, 특히 0.3 내지 $3 \mu\text{m}$ 의 산술 평균 편차 R_a 를 갖는 조도 프로파일을 갖는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED).

청구항 8

하기 연속 단계:

- (a) 면들 중 하나 상에, 적어도 30 중량%의 Bi_2O_3 을 함유하는 고지수 에나멜로부터 형성된 산란 층을 보유하는 투명 기판을 제공하는 단계;
- (b) 원자 층 침착(ALD)에 의해 고지수 에나멜 상에 Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 및 HfO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유전체 금속 산화물의 장벽 층을 형성하고 그와 직접 접촉시키는 단계; 및
- (c) 유전체 금속 산화물 층 (b) 위에 투명 전도성 산화물(TCO)의 층을 형성하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 다이오드(OLED)를 위한 지지된 투명 전극의

제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 투명 전도성 산화물 층과 직접 접촉하는 금속 격자를 형성하는 단계 (d)를 추가로 포함하며, 상기 단계 (d)가 적어도 하나의 산 애칭 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 금속 격자가 유전체 금속 산화물 장벽 층 및 TCO 층 모두와 접촉하도록 단계 (d)를 단계 (b) 이후 및 단계 (c) 이전에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 금속 격자가 TCO 층과는 접촉하지만 금속 산화물 장벽 층과는 접촉하지 않도록 단계 (d)를 단계 (c) 이후에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기 발광 다이오드 내에서 바람직하게는 애노드로서 사용되도록 의도되는 지지된 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기 발광 다이오드 (OLED)는, 적어도 하나는 가시광에 대해 투명한 2개의 전극, 및 적어도 1개의 발광 층 (LE 층)을 포함하는 박막 다층을 포함하는 광전자 장치이다. 상기 발광 층은 적어도 한편으로는 LE 층과 캐소드 사이에 위치한 전자 주입 또는 수송 층 (EIL 또는 ETL)과, 다른 한편으로는 LE 층과 애노드 사이에 위치한 정공 주입 또는 수송 층 (HIL 또는 HTL) 사이에 개재된다.

[0003]

투명 전극 캐리어 및 그와 접촉하는 투명 전극을 포함하는 OLED는 종래로부터 기판-방출 OLED 또는 하단-방출 OLED라 지칭된다. 투명 전극은 이 경우에 전형적으로 애노드이다.

[0004]

유사하게, 불투명 전극 캐리어를 포함하는 OLED는 상단-방출 OLED라 지칭되는데, 이는 그에 따라 방출이 캐리어와 접촉하지 않는 투명 전극, 일반적으로 캐소드를 통해 발생하기 때문이다.

[0005]

주어진 전위 한계치를 초과하면, OLED의 발광 파워는 애노드와 캐소드 사이의 전위차에 직접적으로 의존한다. 그 전체 면적에 걸쳐 균일한 발광 파워를 갖는 대형 OLED를 제조하기 위해, 일반적으로 OLED의 경계 및 OLED의 중앙 상에 위치한 전류 입력 단자들 사이의 오믹(ohmic) 강하를 최대한 제한해야 한다. 이와 같은 오믹 강하를 제한하는 하나의 공지된 방식은 전형적으로 그 두께를 증가시킴으로써 전극의 시트 저항 (R_s 또는 R_{\square})을 감소시키는 것이다.

[0006]

그러나, 상기와 같은 전극 두께의 증가는 그것이 투명 전극일 수 있을 경우에 상당한 문제점을 제기한다. 구체적으로, 이들 전극에 사용되는 재료, 예를 들어 ITO (인듐 주석 산화물)는 불충분한 광 투과율을 갖고 매우 비싸며, 이는 500 nm 초과의 두께는 전혀 유리하지 않음을 의미한다. 실제로, ITO 층은 약 150 nm를 초과하지 않는다.

[0007]

금속 격자로 애노드를 라이닝(lining)함으로써 이와 같은 불충분한 ITO 전도도의 문제점을 경감시키거나 또는 극복하는 것이 널리 공지되어 있다. 따라서, 금속 격자, 예를 들어 구리 또는 보다 빈번하게는 Mo/AI/Mo 또는 Cr/AI/Cr 3중층 (MAM 격자, MAM은 금속/알루미늄/금속을 나타냄)으로 제조된 격자는 전기 광학 장치, 예컨대 OLED에서 ITO로 제조된 투명 애노드의 비저항(resistivity)을 제한하는데 통상적으로 사용된다 (US 2006/0154550, US 2010/0079062, WO2005/053053).

[0008]

상기와 같은 금속 격자는 일반적으로 캐소드 스퍼터링에 의해 연속 금속 박막을 침착시킴으로써 형성되고, 이어서 이 필름은 포토리소그래피에 패턴화되며, 상기 패턴화는 천공부에서 금속을 제거하기 위해 약산 및 강산, 전형적으로 H_3PO_4 , HNO_3 및 CH_3COOH 의 적절한 혼합물 중에서 애칭하는 단계를 포함한다. ITO를 애칭하기 위해 일반적으로 사용되는 강산의 혼합물, 예컨대 왕수 ($HCl + HNO_3$)를 또한 사용할 수 있다. 그러나, 금속 격자가

ITO 상에 존재하는 경우에는, 에칭을 제어하는 것 및 ITO 표면이 손상되는 것을 방지하는 것이 어렵다.

[0009] 본 출원인이 높은 비스무트 함량을 갖는 고지수(high-index) 에나멜 기반의 내부 추출 층을 보유하는 OLED에 대해 기판 상에서 상기와 같은 산 에칭 단계를 수행했을 때, 본 출원인은 유감스럽게도 최종 제품에서 높은 누출 전류 및 점차적인 암점 (핀홀(pinhole))의 형성을 관찰하고 놀랐다. OLED 분야에서 상당히 광범위한 문제점인 상기와 같은 누출 전류는, 애노드가 캐소드에 국소적으로 지나치게 가까운 위치에서의 단락(short-circuit)으로 인한 것이다. 그들은 일반적으로 유기 필름 다층 (ETL/LE/HTL)의 두께에 대해 무시할 수 없는 정도의 텔리프(relief)를 갖는 표면 불규칙성으로부터 초래된다.

[0010] 높은 비스무트 함량을 갖는 고지수 에나멜에 기반한 IEL을 포함하는 기판의 전자 현미경에 의한 분석에 따르면, 이와 같은 표면 불규칙성의 기원은, 유리 프릿(frit)의 용융에 의해 형성되는 동안 에나멜 층의 표면 상에서 터지면서 고화되는 공기 베블의 존재로 인한 극소의 크레이터(crater)인 것으로 나타났다 (도 1 참조). 이들 극소의 크레이터는 수가 제한적이고 크기가 너무 작아서 상기와 같은 기판 상에 제조된 OLED에서 발생하는 임의의 누출 전류는 허용 한도 내에서 남아 있어야 한다. 따라서, 이들 크레이터는 높은 비스무트 함량을 갖는 에나멜의 범용한 내산성으로 인해 에칭 동안 상당히 속이 파이고 확장되는 것으로 생각된다.

[0011] 상당히 놀라운 점은 내부 추출 층 (IEL)의 고지수 에나멜과 직접 접촉하는 금속 층이 에칭되는 경우뿐만 아니라 금속 층이 ITO (애노드) 층 위쪽에 침착되는 경우에도 상기 효과가 관찰된다는 것이다. 비록 보다 드물지만 TCO 층 (금속 격자 없음)의 화학적 에칭 동안에도 동일한 효과가 관찰되었고, 이는 (포토레지스트) 마스크에 의한 실질적 텔리프 (크레이터) 대역의 불충분한 보호에 기인한 것이었다.

[0012] 또한, IEL과 애노드 사이에, 20 내지 $150 \mu\text{m}$ 범위의 두께를 갖고 산에 저항하는 것으로 공지된 장벽 층, 예컨대 TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 또는 규소 산질화물 (SiON)의 층을 캐소드 스퍼터링에 의해 침착하는 것은 이들 기판으로부터 제조된 OLED에서 관찰되는 핀홀의 수 및 누출 전류를 유의하게 감소시키지 못한다.

[0013] 도 3은 100 nm 두께의 SiON 장벽 층 상에 마그네트론 캐소드 스퍼터링에 의해 자체적으로 침착된 ITO 애노드 (두께 약 $150 \mu\text{m}$) 상에 마그네트론 캐소드 스퍼터링에 의해 침착된 금속 층의 산 에칭 후 관찰된 표면 결함을 나타낸다.

발명의 내용

[0014] 본 발명은 원자 층 침착 (ALD)에 의해 형성되는 특정 금속 산화물의 매우 얇은 층에 의해, 높은 비스무트 함량을 갖는 에나멜 층의 표면 내 작은 결함 (크레이터, 도 1)을 산 에칭으로 인한 열화로부터 효과적으로 보호할 수 있다는 발견에 기초한 것이다.

[0015] 이와 같은 얇은 보호 층은 한편으로는 에나멜 산란 층 (IEL)과 다른 한편으로는 애노드의 금속 격자 사이에 위치해야 한다. 그것은 TCO 및 금속 격자로 구성된 애노드 아래에, 바람직하게는 에나멜 층 바로 위에 형성될 것이다.

[0016] 따라서, 본 발명의 한 대상은

[0017] (i) 광물 유리로 제조된 투명 기판;

[0018] (ii) 적어도 30 중량%의 Bi_2O_3 을 함유하는 고지수 에나멜로부터 형성된 산란 층;

[0019] (iii) ALD에 의해 침착된, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 및 HfO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유전체 금속 산화물의 장벽 층; 및

[0020] (iv) 투명 전도성 산화물 (TCO)의 층

[0021] 을 연속적으로 포함하는, OLED를 위한 지지된 투명 전극이다.

[0022] 본 발명의 다른 대상은 ALD에 의해 장벽 층을 침착시키는 것을 포함하는, 상기와 같은 투명 전극의 제조 방법, 및 상기와 같은 투명 전극을 함유하는 OLED (유기 발광 다이오드)이다.

[0023] 상기 규정된 바와 같은 투명 전극은 반드시 금속 격자를 포함할 필요는 없음을 알 것이다. 구체적으로, 본 출원인은 상기 규정된 바와 같은 지지된 전극의 마케팅을 구상하며, 그의 TCO 애노드는 후속적으로 에칭에 의해 구조화되고 OLED 제조자에 의해 금속 격자가 제공될 것이다. TCO의 산 에칭 단계에서, 그리고 산 에칭 단계를 또한 수반하는 금속 격자의 형성 동안, ALD에 의해 침착된 보호 층은 비스무트-풍부 에나멜을 산에 의한 부식으

로부터 효과적으로 보호하고, 최종 OLED에서 편홀이 형성되는 것을 방지할 것이다.

[0024] 물론 본 발명은 또한 상기 층 (i) 내지 (iv) 외에도, 전극의 전도도를 증가시키도록 의도되는 금속 격자를 포함하는 지지된 완전 투명 전극에 관한 것이다. 상기 금속 격자는 TCO 층 아래에 또는 그 상에 위치할 수 있고, 그와 직접 전기적 접촉하여야 한다.

[0025] 따라서, 제1 실시양태에서 본 발명의 투명 전극은

[0026] ○ 광물 유리로 제조된 투명 기판;

[0027] ○ 적어도 30 중량%의 Bi_2O_3 을 함유하는 고지수 에나멜로부터 형성된 산란 층;

[0028] ○ ALD에 의해 침착된, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 및 HfO 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유전체 금속 산화물의 장벽 층;

[0029] ○ 투명 전도성 산화물 (TCO)의 층; 및

[0030] ○ TCO 층과 직접 접촉하는 금속 격자

[0031] 를 순서대로 포함한다.

[0032] 제2 실시양태에서, 마지막 두 층의 순서는 제1 실시양태와 반대이고, 본 발명의 투명 전극은

[0033] ○ 광물 유리로 제조된 투명 기판;

[0034] ○ 적어도 30 중량%의 Bi_2O_3 을 함유하는 고지수 에나멜로부터 형성된 산란 층;

[0035] ○ ALD에 의해 침착된, Al_2O_3 , TiO_2 및 ZrO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유전체 금속 산화물의 장벽 층;

[0036] ○ TCO 층과 직접 접촉하는 금속 격자; 및

[0037] ○ 투명 전도성 산화물 (TCO)의 층

[0038] 을 연속적으로 포함한다.

[0039] 광물 유리로 제조된 기판은 구상된 용도와 상용성인 임의의 두께일 수 있다. 종래로부터, 0.3 내지 5 mm, 특히 0.7 내지 3 mm의 두께를 갖는 유리 시트가 사용된다. 그러나, 상기와 같은 얇은 두께의 유리 시트 상에의 에나멜 층, 이 경우에 고지수 에나멜 층의 형성과 연관된 기계적 문제점이 해결된다면, 보다 얇은 두께를 갖는, 전형적으로 50 nm 내지 300 nm의 초박형 유리 시트를 사용하는 것을 또한 구상할 수 있다.

[0040] 기판에 적어도 30 중량%의 Bi_2O_3 을 함유하는 고지수 에나멜로부터 형성된 산란 층이 배치된다. 여기서 표현 "고지수"는 적어도 1.7, 바람직하게는 1.8 내지 2.2의 굴절률 ($\lambda = 550 \text{ nm}$ 에서)을 갖는 에나멜을 의미하는 것으로 이해된다.

[0041] 산란 층 (ii)은 내부 광-추출 층 (IEL)의 역할을 한다.

[0042] 오랫동안 OLED 분야에서는, 발광 층에 의해 생성된 광 중 단지 작은 분율만이 투명 애노드 및 유리 기판을 통해 외부쪽으로 방출되는 것으로 공지되어 있다. 구체적으로, 유리 기판의 광학 지수(optical index) ($n_{\text{유리}} = 1.5$)는 유기 층 ($n = 1.7$ 내지 1.8) 및 투명 애노드 ($n = 1.9$ 내지 2.1)의 광학 지수보다 더 낮기 때문에, 광의 대부분 (약 50%)은 도파관에서 처럼 상기 고지수 층에 포획되고, 특정 수의 반사 후에 흡수된다. 기판의 유리 ($n_{\text{유리}} = 1.5$)와 주변 공기 ($n_{\text{공기}} = 1.0$) 사이의 계면에서 유사한 효과가 발생하여, 발광 층에 의해 방출된 광의 약 20%가 포획된다.

[0043] 예를 들어 산란 입자를 함유하는 고지수 에나멜에 의해 형성된 광 추출 수단을 유리 기판과 투명 애노드 사이에 삽입함으로써, 또는 산란성이도록 거칠며 고지수 에나멜 층에 의해 평탄화되는 계면에 의해, OLED의 고지수 층에서의 상기와 같은 광의 포획 (총 내부 반사)을 감소시키는 것이 공지되어 있다.

[0044] 따라서, 표현 "산란 층"은 본 발명에서

[0045] - 산란 요소가 분산되어 있는 고굴절률의 에나멜 층; 및

- [0046] - 상이한 지수의 두 매체 사이의 거친 계면, 전형적으로 고지수 에나멜 층으로 커버된 특정 조도의 릴리프를 갖는 유리의 표면
- [0047] 을 포괄한다.
- [0048] 따라서, 한 실시양태에서, 산란 층을 형성하는 고지수 에나멜은 층의 두께에 걸쳐 분산된, 광을 산란하는 요소를 함유한다. 상기와 같은 산란 요소는 에나멜의 지수보다 더 높거나 또는 더 낮은 굴절률을 갖는다. 광을 산란하기 위해, 이들 요소는 추출되는 광의 파장에 대해 크기가 무시할 수 없는 정도이어야 하며, 크기가 예를 들어 0.1 내지 5 μm , 바람직하게는 0.4 내지 3 μm 이다. 이들 산란 요소는 예를 들어 용융되기 전 유리 프릿에 첨가되는 고체 입자, 프릿이 용융될 때 형성되는 결정, 또는 심지어 프릿의 용융 단계 동안 형성되고 고화 에나멜 중에 포획되는 공기 베블일 수 있다.
- [0049] 다른 실시양태에서, 산란 효과는 고지수 에나멜 ($n \geq 1.7$)과 아래에 놓인 저지수 매체 (유리 기판, 또는 유리 표면 상에 형성된 저지수 층) 사이의 계면의 조도로부터 초래된다. 고지수 에나멜과 아래에 놓인 저지수 매체 (기판) 사이의 계면은 바람직하게는 적어도 0.1 μm , 바람직하게는 0.2 내지 5 μm , 특히 0.3 내지 3 μm 의 산술 평균 편차 R_a 를 갖는 조도 프로파일을 갖는다.
- [0050] 유리 기판과 에나멜 사이에 저굴절률 ($n < 1.6$)의 중간 층 (예를 들어, 고지수 에나멜을 기판에서 유래하는 알칼리-금속 이온의 확산으로부터 보호하는 장벽 층)이 제공되는 경우, 상기 조도 프로파일을 갖는 릴리프를 갖는 것은 상기 저지수 층과 고지수 에나멜 사이의 계면이다.
- [0051] 물론, 거친 유리 표면 상에 침착된 고지수 에나멜 내로 예를 들어 공기 베블과 같은 산란 요소를 도입함으로써 산란 층의 상기 두 실시양태를 조합하는 것이 가능하며, 여기서 필수 사항은 IEL의 상부 면이 고지수 에나멜의 상부 면과 일치해야 한다는 것이다.
- [0052] 고지수 에나멜이 수득될 수 있게 하는 여러 유리 조성물이 존재한다. 본 발명은 특히, 산에 대한 화학적 내성이 상당히 낮아 도입부에 설명된 바와 같은 누출 전류 및 펀홀을 초래하는, 높은 비스무트 함량을 갖는 에나멜에 중점을 둔다.
- [0053] 본 발명의 고지수 에나멜은 적어도 30 중량%, 바람직하게는 적어도 50 중량%, 특히 적어도 65 중량%의 Bi_2O_3 을 함유한다. 이와 같은 에나멜은 공지되어 있고, 예를 들어 국제 특허 출원 WO2013/187736 및 특허 출원 PCT/FR 2014/050370 및 FR 1 360 522 (본 출원인 명의이며, 본 출원의 출원 시점에 아직 공개되지 않았음)에 기재되어 있다.
- [0054] 고지수 에나멜은 예를 들어 55 내지 84 중량%의 Bi_2O_3 , 약 20 중량% 정도의 BaO , 5 내지 20 중량%의 ZnO , 1 내지 7 중량%의 Al_2O_3 , 5 내지 15 중량%의 SiO_2 , 5 내지 20 중량%의 B_2O_3 및 0.3 중량% 정도의 CeO_2 를 함유한다.
- [0055] 본 발명에서 유전체 금속 산화물 층 (층 (iii))은 상기한 고지수 에나멜 상에 ALD (원자 층 침착)에 의해 침착된다. 상기 침착은 바람직하게는 고지수 에나멜 표면 상에 직접 수행된다. 원자 층 침착은 극히 얇고 균일하며 불투과성인 층이 형성될 수 있게 하는 널리 공지된 방법이다.
- [0056] 표면과 접촉하는 기상 전구체는 화학흡착 또는 물리흡착에 의해 단일층의 형태로 표면 상에 흡착된다. 전구체 가스를 퍼징한 후, 흡착된 전구체와 반응할 수 있는 제2 기상 성분을 챔버 내로 수용한다. 반응 후, 챔버를 다시 퍼징하고, "흡착-퍼징-반응-퍼징" 사이클을 재가동할 수 있다.
- [0057] 하기 표에는 본 발명의 층 (iii)의 유전체 금속 산화물이 형성될 수 있게 하는 전구체 및 반응물의 몇몇 예가 제공되어 있다.

유전체 산화물	금속	기상 전구체	기상 반응물
Al ₂ O ₃	Al(CH ₃) ₃		H ₂ O
ZrO ₂	Zr[(N(CH ₃)(C ₂ H ₅)] ₄	테트라카스(에틸메틸아미노)지르코늄	H ₂ O
TiO ₂	Ti[N(CH ₃) ₂] ₄	테트라카스(디메틸아미노)티타늄	H ₂ O

[0058]

[0059] 독자는 또한 개관 논문, 예컨대 마르쿠 레스켈라에(Markku Leskelae) 등에 의한 문헌["Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures", Thin Solid Films, 409 (2002) 138 - 146] 및 스티븐 엠. 조지(Steven M. George)에 의한 "Atomic Layer Deposition: An Overview"라는 제목의 문헌[Chem. Rev. 2010, 110, 111 - 131]을 참고할 수 있으며, 여기에는 많은 전구체/반응물 시스템의 예가 제공되어 있다.

[0060]

[0060] 장벽 층은 단일 금속 산화물로 이루어진 단순한 층이거나, 또는 다양한 금속 산화물의 복수의 연속 하위층(sublayer)으로부터 형성된 사실상 복잡한 층일 수 있으며, 모두 ALD에 의해 침착된다.

[0061]

[0061] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, ALD 장벽 층은, 바람직하게는 TiO₂, ZrO₂ 및 HfO₂로부터 선택된 고지수 ($n > 2$)의 산화물 층과 복수의 Al₂O₃ 층 ($n =$ 약 1.7)을 교대로 포함한다. 구체적으로, 알루미늄 산화물은 금속을 에칭하기 위해 사용되는 왕수와 같은 강산에 대해 매우 내성인 이점을 갖는다. 그러나, OLED의 유기 층의 굴절률에 비해 비교적 낮은 굴절률 및 그로부터 초래되는 광손실은 두꺼운 Al₂O₃ 단일층의 사용을 금지한다. TiO₂, ZrO₂ 또는 HfO₂의 층과 Al₂O₃ 층을 교대로 함으로써, 광손실의 증가 없이 ALD 층의 전체 두께를 증가시키는 것이 가능하다.

[0062]

[0062] ALD 층의 전체 두께는 그것이 단순한지 또는 복잡한지의 여부에 따라 바람직하게는 5 내지 200 nm, 특히 10 내지 100 nm이다. Al₂O₃의 하위층과 보다 고지수의 하위층, 예컨대 TiO₂, ZrO₂ 및 HfO₂의 하위층을 교대로 포함하는 복잡한 층일 수 있는 경우, 각각의 하위층의 두께는 바람직하게는 1 내지 50 nm, 특히 2 내지 10 nm이다. 하위층의 수는 2 내지 200개, 바람직하게는 3 내지 100개, 특히 5 내지 10개일 수 있다. Al₂O₃ 하위층의 수는 바람직하게는 2 내지 5개이고, 특히 2 또는 3개이다.

[0063]

[0063] 한 바람직한 실시양태에서, 하위층의 스택의 2개의 바깥 층은 인접한 재료와 우수한 접촉을 보장하는 Al₂O₃ 층이다.

[0064]

[0064] 전자 현미경 하에, ALD에 의해 침착된 유전체 금속 산화물의 층은 캐소드 스팍터링에 의해 침착된 층과 용이하게 구별될 수 있다. 그것은 공지된 바와 같이, 극히 균일한 두께; 얇은 두께의 경우에도 완전한 연속성; 및 매우 현저한 릴리프를 갖는 표면에 걸쳐서도, 아래에 놓인 기판의 릴리프에 대한 높은 순응성(conformity)을 특징으로 한다.

[0065]

[0065] 사실상 투명 전극은 ALD에 의해 형성된 층 위쪽에 위치한다. 이와 같은 전극은, 일반적으로 캐소드 스팍터링에 의해 침착되는 TCO 층, 및 금속 격자로 이루어지며, 이를 두 구조물은 서로 접촉한다. 상기 설명된 바와 같이, 금속 격자는 TCO 층 아래에 - TCO 층과 ALD 층 사이에 - 또는 TCO 층 상에 존재할 수 있다.

[0066]

[0066] 본 발명은 특히 특정 격자 구조 또는 격자 치수로 제한되지 않는다. 격자를 형성하는 금속의 성질 또한 중요하지 않다. 그러나, 전형적으로 마스크를 통한 금속 층의 산 에칭 단계를 포함하는 공정을 사용하여 격자를 형성하는 것이 필수적이다. 구체적으로, 도입부에 설명된 바와 같이, 본 출원인은 완성된 제품에서 관찰되는 결함(누출 전류, 핀홀)의 근본 원인인 것으로 보이는 것이 이와 같은 산 에칭 단계임을 관찰하였다. 포토리소그래피 및 산 에칭에 의해 상기와 같은 격자를 형성하는 방법은 공지되어 있다.

[0067]

[0067] 본 출원인은 OLED가 금속 격자를 포함하지 않는 경우에도 누출 전류를 일으키는 핀홀은 좀처럼 관찰하지 못했다. 이들 핀홀의 애스펙트(aspect)를 전자 현미경 하에 조사하면, 그것들은 또한 속이 파인 크레이터에 명백하게 상응함을 알 수 있다 (도 4 참조). 본 출원인은 이와 같은 표면 결함의 화학적 에칭은, 표면 릴리프가 지나치게 현저하여 얇은 (1 내지 2 μm) 포토레지스트 층에 의해서는 적합하게 보호할 수 없는 영역 내에서 TCO 층을 산 에칭하는 동안 이행된다고 생각된다. IEL 층의 에나멜과 TCO 사이의 ALD에 의해 침착된 장벽 층을 사

용하면 상기와 같은 유형의 편홀이 효과적으로 방지된다.

[0068] TCO 층은, 유전체 금속 산화물 층에 의해 보호되는 고지수 에나멜 상에 통상의 침착 공정, 예컨대 마그네트론 캐소드 스퍼터링, 즐-겔 공정 또는 열분해 (CVD)에 의해 침착된다.

[0069] 원칙적으로, OLED (HTL/LE/ITL)의 유기 다층의 평균 지수에 가까운 상당히 높은 굴절률을 갖는 임의의 투명 또는 반투명 전도성 산화물을 상기 전극 층에 사용할 수 있다. 상기와 같은 재료의 예로서, 투명 전도성 산화물, 예컨대 알루미늄-도핑된 아연 산화물 (AZO), 인듐-도핑된 주석 산화물 (ITO), 주석 아연 산화물 (SnZnO) 또는 주석 이산화물 (SnO_2)을 언급할 수 있다. 이들 재료는 유리하게는, HTL/LE/ITL 다층을 형성하는 유기 재료의 흡수 계수보다 매우 더 낮은 흡수 계수, 바람직하게는 0.005 미만, 특히 0.0005 미만의 흡수 계수를 갖는다. 바람직하게는 ITO가 사용될 것이다. 투명 전도성 산화물 층의 두께는 전형적으로 50 내지 200 nm이다.

[0070] 본 발명의 OLED를 위한 지지된 투명 전극의 제조 방법은 적어도 3개의 하기 연속 단계를 포함한다:

[0071] (a) 면들 중 하나 상에, 적어도 30 중량%의 Bi_2O_3 을 함유하는 고지수 에나멜로부터 형성된 산란 층을 보유하는 투명 기판을 제공하는 단계;

[0072] (b) 원자 층 침착 (ALD)에 의해 고지수 에나멜 상에 Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 및 HfO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유전체 금속 산화물의 층 (장벽 층)을 형성하고 그와 직접 접촉시키는 단계; 및

[0073] (c) 유전체 금속 산화물 층 (b) 상에 TCO 층을 형성하는 단계.

[0074] 본 발명에 따른 방법이 단지 상기와 같은 3개의 단계만을 포함하는 경우에는, 후속적으로 금속 격자를 수용하도록 의도되는 중간 생성물 (기판/고지수 에나멜/ALD 층/TCO 층)이 얻어진다.

[0075] 본 발명에 따른 지지된 완전 투명 전극의 제조 방법은 물론 투명 전도성 산화물 층과 직접 접촉하는 금속 격자를 형성하는 추가 단계 (단계 (d))를 추가로 포함할 것이며, 상기 단계 (d)는 적어도 하나의 산 에칭 단계를 포함한다.

[0076] 이와 같은 산 에칭 단계는, 예를 들어 스크린 인쇄 또는 포토리소그래피에 의해 생성된 마스크로 커버된 연속 금속 층 상에서 수행되며, 여기서 산은 격자의 천공부가 형성되도록 마스크로 커버되지 않은 특정 대역 내의 금 속을 제거하는 기능을 한다.

[0077] 금속 층의 두께 및 그에 따른 생성된 격자의 높이는 약 수백 나노미터, 전형적으로 0.5 내지 1 μm , 바람직하게는 0.6 내지 0.8 μm 이다. 격자 가닥의 폭은 일반적으로 10 μm 내지 약 100 μm 이다.

[0078] 본 발명에 따른 방법의 제1 실시양태에서, 단계 (d)는 금속 격자가 TCO 층과는 접촉하지만 금속 산화물 장벽 층과는 접촉하지 않도록 단계 (c) 이후에 수행된다.

[0079] 제2 실시양태에서, 단계 (d)는 금속 격자가 유전체 금속 산화물 장벽 층 및 TCO 층 모두와 접촉하도록 단계 (b) 이후 및 단계 (c) 이전에 수행된다.

[0080] 금속 격자는 항상 릴리프를 형성하는데, 이는 TCO 층이 제2 실시양태에서와 같이 금속 격자 상에 침착되는 경우에도 이들 두 구조물의 각 두께 (TCO 층의 경우 0.05 내지 0.2 μm 및 격자의 경우 0.5 내지 1 μm)로 인해 TCO 층이 상기 릴리프를 커버 및 평탄화하지 못할 것이 명백하기 때문이다.

[0081] 따라서 어떠한 경우에든, 금속 격자는 산에 의해 에칭된 천공부를 당연히 남기는 부동태화 층으로 커버되어야 하며, 이는 비폐쇄된 최종 OLED의 조명 대역을 형성한다. 부동태화 층을 갖는 전극 격자의 부동태화는 또한 OLED 제조 기술분야의 통상의 기술자의 일반 지식의 일부를 형성한다.

[0082] 발광 층이 적용되기 전에, OLED 기판은 유리하게는 상기한 기판의 릴리프가 평탄화될 수 있게 하는 PEDOT/PSS (폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리(스티렌 솔포네이트))와 같은 유기 정공 주입 재료에 의해 공지된 방식으로 커버 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

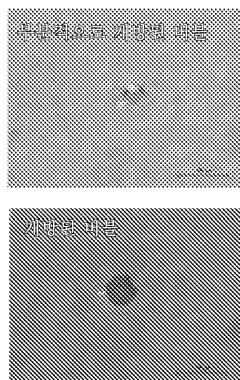
[0083] 0.7 mm 두께의 광물 유리 시트 상에, 하기 조성 (중량% 단위)을 갖는 유리 프렛을 용융시킴으로써 고지수 에나

멜 층을 침착시켰다: 65% Bi₂O₃, 12.6% ZnO, 12.9% SiO₂, 2.6% Al₂O₃ 및 6.9% B₂O₃.

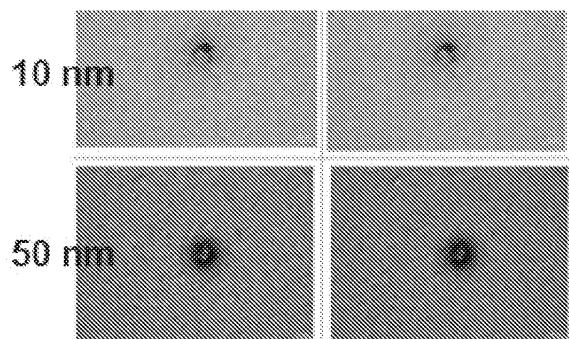
- [0085] 유기 매체 중의 유리 프럿의 페이스트 (프럿 75 중량%, 휘발성 유기 용매 22 중량% 및 에틸 셀룰로스 3%)를 스크린 인쇄에 의해 침착 및 건조시키고 (130°C에서 약 20분), 430°C에서 20분간의 열 처리로 에틸 셀룰로스를 제거한 후, 프럿을 10분 동안 540°C로 가열하였다. 상기 용융 단계는 대기압에서 수행하였고, 이는 에나멜 층 내에 많은 공기 베블을 형성시켰다. 이와 같이 하여 형성된 고지수 에나멜 층은 터지면서 고화되는 공기 베블로 인해 표면 결함을 함유하였다.
- [0086] 도 1은 에나멜 표면 상의 부분 개방된 베블 (부분적으로 개방된 베블) 및 완전 개방된 베블 (개방된 베블)의 두 주사 전자 현미경 (SEM) 사진을 나타낸다.
- [0087] 다음으로, 상기와 같은 고지수 에나멜을 보유하는 두 기판 샘플 상에, Al₂O₃ 층을 각각 10 nm 및 50 nm의 두께로 침착시켰다. 도 2는, 좌측에, ALD 층에 의해 보호되는 상기와 같은 에나멜 상에서 관찰된 두 표면 결함 (터지면서 고화된 공기 베블)의 SEM 현미경 사진을 나타낸다.
- [0088] 다음으로, 동일한 기판을 45°C의 온도에서 100초 동안 pH < 1의 인산 용액 중에서 산 에칭 단계로 처리하였다.
- [0089] 도 2는, 우측에, 에칭 단계 후의 동일한 표면 결함의 SEM 현미경 사진을 나타낸다. 그의 애스펙트는 에칭 전 애스펙트와 엄격히 동일한 것을 알 수 있다.
- [0090] 비교로서, 도 3은, 상기와 동일한 조성의 에나멜 상의 100 nm 두께의 SiON 장벽 층 상에 자체적으로 침착된 ITO 애노드 (약 150 μm의 두께) 상에 침착된 금속 층 내에서의 산 에칭 (45°C의 온도에서 100초 동안 pH < 1의 인산 용액 중) 후 관찰된 표면 결함의 두 SEM 현미경 사진을 나타내며, 상기 ITO 애노드 및 장벽 층은 마그네트론 캐소드 스퍼터링에 의해 침착된 것이다.
- [0091] 이들 결함 (도 2와 동일한 배율)은 원래의 공기 베블보다 상당히 더 크다.

도면

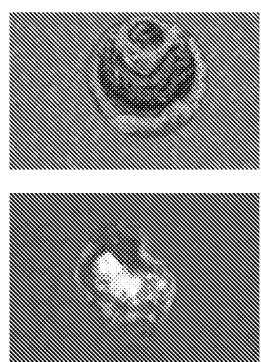
도면1



도면2



도면3



도면4

