



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0016347
(43) 공개일자 2011년02월17일

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01) H01L 21/203 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0074008

(22) 출원일자 2009년08월11일

심사청구일자 2009년08월11일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

홍문표

경기도 성남시 분당구 정자동 한솔마을청구아파트 107-1103

장진녕

대전광역시 유성구 어은동 52번지 핵융합연구센터 응용연구팀

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

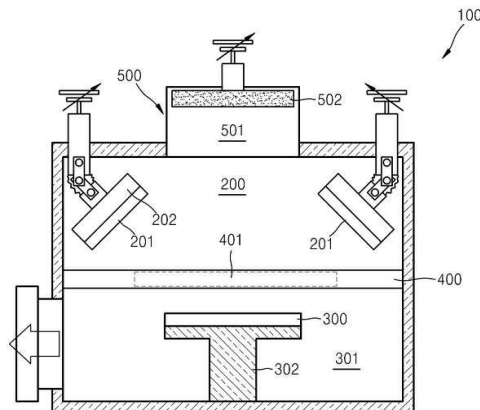
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 전자 물질막의 형성 방법 및 이를 적용한 전자소자의 제조 방법 및 장치

(57) 요약

스퍼터링을 기반으로 하는 전자, 전기 소자용도의 박막의 형성방법에 관해 기술된다. 기판이나 기판상에 형성된 하부 적층 또는 구조물을 플라즈마에 의한 손상으로부터 보호할 수 있으면서도 양질의 전기/물질적 특성을 가지는 막질을 얻을 수 있다. 대상물질로서는 도전성, 반도체, 저항성 물질이 포함될 수 있으며, ITO(Indium Tin Oxide)와 같은 TCO(Transparent Conductive Oxide) 물질이 포함될 수 있다. 증착법은 스퍼터링에 의한 단위 전자 물질막 또는 단위 전극층 형성과 비반응성 원소로부터 얻어진 중성 입자빔에 의한 단위 전자 물질막 또는 전극층의 표면처리를 포함 한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이유중

인천광역시 서구 불로동 월드아파트 106-803

이봉주

대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트
103-1001

유석재

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 303-1601

강석준

경기도 시흥시 정왕동 1786 두산아파트 114-502

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ITAC1090080400050001000100100

부처명 정보통신연구진흥원

연구관리전문기관

연구사업명 대학정보통신연구센터지원사업

연구과제명 [1차년도-사업체]모바일 태양광발전 시스템용 정보소재 연구

기여율

주관기관 주식회사 와이에스썸텍

연구기간 2008년 06월 01일 ~ 2008년 12월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

전자물질을 타겟으로 이용하는 스퍼터링 법에 의해 기판 상에 단위 물질막을 형성하는 단계;

비반응성 가스로부터 얻어진 중성입자빔을 상기 단위 물질막에 입사시켜 상기 단위물질막을 후처리하는 단계;
그리고

상기 단위 물질막을 형성 단계와 상기 후처리하는 단계를 반복 실시하여 복수의 단위 물질막에 의한 다층구조의 물질막을 형성하는 단계;를 포함하는 전자 물질막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중성 입자빔은, 상기 비반응성 가스를 이용한 플라즈마 발생 과정 또는 발생된 플라즈마 중의 양이온의 중성화 과정 중에 형성되는 것을 특징으로 하는 전자 물질막의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전자물질은 TCO(Transparent Conductive Oxide)인 것을 특징으로 하는 전자 물질막의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전자 물질은 ITO(Indium Tin Oxide)인 것을 특징으로 하는 전자 물질막의 제조방법.

청구항 5

제 1 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 비반응성 가스는 상기 스퍼터링 법에서 사용되는 플라즈마 가스와 동일한 것을 특징으로 하는 전자 물질막의 제조방법.

청구항 6

제 1 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 비반응성 가스는 Ar 인 것을 특징으로 하는 전자 물질막의 제조방법.

청구항 7

제 1 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 단위 물질막을 형성하는 단계와 상기 단위 물질막을 후처리하는 단계 중 적어도 어느 하나의 단계는 상기 기판으로 진행하는 플라즈마에 의한 하전입자를 자기장을 이용하는 플라즈마 리미터에 의해 차단하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 물질막의 제조방법.

청구항 8

전자소자에 내재된 일부 기능에 관련된 기능성 적층이 기판 상에 형성되고, 상기 기능성 적층 위에는 소정의 전자 물질막이 형성 되는 전자 소자의 제조방법에 있어서,

전자물질을 타겟으로 이용하는 스퍼터링 법에 의해 상기 기능성 적층 위에 단위 물질막을 형성하는 단계;

상기 단위 물질막을 비반응성 가스로부터 얻어진 중성입자빔을 상기 단위 물질막에 입사시켜 상기 단위 물질막을 후처리하는 단계; 그리고

상기 단위 물질막을 형성 단계와 상기 후처리하는 단계를 반복 실시하여 복수의 단위 물질막에 의한 다층구조의

전자물질막을 형성하는 단계;를 포함하는 전자소자의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 단위 물질막을 후처리하는 중성 입자빔은, 상기 비반응성 가스를 이용한 플라즈마 발생 과정 또는 발생된 플라즈마 중의 양이온의 중성화 과정 중에 형성하는 것을 특징으로 하는 전자 소자의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 전자물질은 TCO(Transparent Conductive Oxide)인 것을 특징으로 하는 전자 소자의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전자 물질은 ITO(Indium Tin Oxide)인 것을 특징으로 하는 전자 소자의 제조방법.

청구항 12

제 8 내지 제 11 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 비반응성 가스는 상기 스퍼터링 법에서 사용되는 플라즈마 가스와 동일한 것을 특징으로 하는 전자 소자의 제조방법.

청구항 13

제 8 내지 제 11 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 비반응성 가스는 Ar 인 것을 특징으로 하는 전자 소자의 제조방법.

청구항 14

제 8 내지 제 11 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 단위 물질막을 형성하는 단계와 상기 단위 물질막을 후처리하는 단계 중 적어도 어느 하나의 단계는 상기 기관으로 진행되는 플라즈마에 의한 하전입자를 자기장을 이용하는 플라즈마 리미터에 의해 차단하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 소자의 제조방법.

청구항 15

OLED를 구동하는 액티브매트릭스 어드레싱 구조물을 포함하는 기능성 적층이 마련된 기관을 준비하는 단계;

상기 기능성 적층 위에 플라즈마에 의한 스퍼터링 기반의 증착법에 의해 단위 전극층을 증착하는 단계;

상기 단위 전극층을 중성 입자 빔으로 후처리하는 단계; 그리고

상기 단위 전극층을 증착하는 단계와 단위 전극층을 후처리하는 단계를 다수회 반복하여 다층 구조의 전극층을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 OLED 디스플레이의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 OLED는 제 1 전극과 제 2 전극 및 이들 사이의 유기 발광막을 포함하며, 상기 다층 구조의 전극층은 상기 제 1 전극과 제 2 전극 중의 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 OLED 디스플레이의 제조방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 OLED는 제 1 전극과 제 2 전극 및 이들 사이의 제 3 전극을 포함하고, 상기 제 1 전극과 제 3 전극 사이와

제 3 전극과 제 2 전극의 사이 각각에 유기 발광막이 마련되고, 상기 다층 구조의 전극층은 상기 제 1 전극, 제 2 전극 및 제 3 전극 중 적어도 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 OLED 디스플레이의 제조방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 단위 전극층은 ITO로 형성하는 것을 특징으로 하는 OLED 디스플레이의 제조방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 단위 전극층을 증착하는 단계는 플라즈마에 의해 스퍼터링된 고체원소를 증착하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 OLED 디스플레이의 제조방법.

청구항 20

제 15 항 내지 19 항 중의 한 항에 있어서,

상기 단위 전극층을 형성하는 단계와 상기 단위 전극층을 후처리하는 단계 중의 적어도 어느 한 단계는 자기장에 의한 플라즈마 리미터를 이용하여 상기 기판으로의 플라즈마에 의한 하전입자 진행을 차단하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 OLED 디스플레이의 제조방법.

청구항 21

고체원소 타겟에 대한 플라즈마 스퍼터링이 진행되는 플라즈마 챔버;

상기 플라즈마 챔버에 인접하는 것으로 상기 타겟으로부터 스퍼터링된 고체원소가 증착되는 기판이 위치하는 기판 챔버;

상기 플라즈마 챔버와 기판 챔버의 사이에 위치하여 플라즈마 챔버로부터의 플라즈마 이동을 제한하는 플라즈마 리플렉터; 그리고 상기 플라즈마 챔버 위에 형성되는 것으로 플라즈마 챔버로부터 발생된 플라즈마 이온이 유도되는 금속성 리플렉터와 금속성 리플렉터가 위치하는 중성입자 챔버를 구비하는 중성입자빔 발생부를 구비하는 스퍼터링 기반의 증착장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 전자 물질 막의 형성방법과 이를 응용한 전자소자, 유기발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, 이하 OLED) 디스플레이 및 유기 태양광 수광 소자와 같은 유기재료 기반의 기능성 소자의 제조방법에 관한 것으로 특히 플라즈마 에 취약한 기능성 적층(functional stacked layer) 구조에 적합한 성막 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 대학정보통신연구센터지원사업 및 고려대학교 산학협력재단의 신기술 연구 개발 지원 사업의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.[과제고유번호: ITAC1090080400050001000100100, 과제명: [1차년도-사업체]모바일 태양광발전 시스템용 정보소재 연구]]

배경 기술

[0003] 차세대 평면형 표시 장치로서 주목 받고 있는 OLED 디스플레이는 자발광, 넓은 시야각, 고속 응답 특성 등의 우수한 특성을 갖고 있다. OLED는 캐소드 전극과 애노드 전극 사이의 유기 발광막에서, 전자-정공결합에 의한 여기자(exiton)의 생성 및 발광성 천이(Radiative Transition)를 이용하는 것이다. 유기 발광막의 양측에는 전자 및 정공의 주입을 돕는 전하 수송층이 마련된다. 이러한 OLED는 유리 기판이나 액티브 매트릭스 어드레싱(Active Matrix addressing) 구조물 위에 형성된다.

[0004] OLED를 이용한 디스플레이에서는 일반적으로 기판 상에 상기 액티브매트릭스 어드레싱 구조물이 형성되고 그 위에 다수의 OLED가 배열되는 구조를 가지는데, OLED로부터의 광이 전방으로 통과하는 전면 발광(top emission)

구조와 반대로 그 하부의 기판을 통과하도록 하는 배면발광(bottom emission) 구조로 나뉜다. 배면 발광구조의 경우는 OLED로부터 발생한 빛이 액티브매트릭스 어드레싱 구조물을 통과해야 하는 관계로 광 흡수가 클 뿐 아니라 액티브매트릭스 어드레싱 구조물 중의 빛이 차단되는 박막트랜지스터와 같은 소자에 의한 개구율(aspect ratio)의 감소가 불가피하다. 따라서, OLED 디스플레이에서는 배면발광구조보다 전면발광구조가 유리하다.

[0005] 배면 발광구조와 전면 발광구조의 OLED 디스플레이의 공통점은 모두 액티브매트릭스 어드레싱 구조물 위에 형성되는 점이며, 그리고 유기 발광막의 양측에 마련된 전극 중 하나는 광의 통과를 허용해야 한다는 점이다. 광 통과를 허용하는 전극은 투명도전성 산화물(Transparent Conductive Oxide, 이하 TCO)로 주로 형성되며, 그 대표 물질로서는 전기적 특성 및 광학적 특성에서 여타 물질에 비해 우수한 주석산화물(Indium Tin Oxide, 이하 ITO)가 있다.

[0006] 전술한 바와 같이 OLED 디스플레이에서는 개구율면에서 유리한 전면발광형이 주로 채택되며, 따라서 OLED에서 OLED의 적층 구조에서 상부 전극이 ITO 등의 TCO 물질로 형성된다. TCO 중의 대표적인 물질인 ITO는 스퍼터링 방법에 의해 성막되는데, ITO 가 성막되는 적층 구조물에 유기 발광막이 존재하며 따라서 ITO 증착 시 그 하부의 유기 발광막을 포함하는 하부 적층 구조에 대하여 플라즈마에 의한 손상이 발생하지 않도록 해야 한다. 특히, ITO 증착시 하부의 비정질 상태의 유기 발광막을 보호하여 유기 발광막이 재결정하는 것을 방지해야 한다. 이를 위해서는 통상 100℃ 이하의 저온에서 증착 공정이 진행되어야 한다. 또한 증착 직후의 ITO는 전기적 특성이 좋지 않기 때문에 전기적 특성 향상을 위한 후 처리가 요구되는데, 이때에도 하부의 유기 발광막의 손상을 방지하기 위한 저온 처리 공정이 필요하다. 상기 기술적 과제는 초고효율을 갖는 적층형 유기발광 소자의 개발과 저원가/고효율 태양전지 기술로 각광받고 있는 유기재료 기반의 적층형 태양광 수광 소자의 개발에도 반드시 요구되는 사항이다.

[0007] 또한, 차세대 디스플레이 분야에서 가장 많은 관심과 활발한 연구가 이루어지고 있는 플라스틱 기판 기반의 가요성 디스플레이(flexible display)는, 플라스틱 기판의 수분과 산소에 대한 투습률 향상과 기판의 표면 특성을 향상시키기 위해 다양한 유기재료 및 무기재료의 다층막이 적용된다. 이러한 가요성 디스플레이는 역시 ITO, IZO(Indium Zinc Oxide) 등의 TCO를 전극물질로 적용하는데, ITO 전극은 증착 된 후 역시 전기적 특성을 확보를 위한 후속 열처리 과정을 요구한다.

[0008] 전술한 바와 같이 어떤 기판이나 기판 상의 하부 적층 구조물 위에 ITO 등의 전극을 형성하고 이를 후속 처리함에 있어서 높은 공정 온도는 기판이나 하부 전극 구조물의 손상을 야기할 수 있으며, 따라서 이를 방지하거나 감소시키기 위한 저온 증착 및 저온 후처리(after treatment)에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

[0009] 예시적 실시 예에 따르면, 저온 공정 하에서도 양질의 전자 물질막을 형성하는 방법 및 장치가 제시된다.

[0010] 예시적 실시 예에 따르면, 전자 물질막 형성시 적층 대상물에 대하여 플라즈마에 의한 손상을 감소시킬 수 있는 방법 및 장치가 제시된다.

[0011] 예시적 실시 예에 따르면, 양질의 투명 전극을 가지는 OLED 의 제조방법 및 이를 적용하는 디스플레이의 제조방법이 제공된다.

[0012] 예시적 실시 예에 따르면,

[0013] 전자물질을 타겟으로 이용하는 스퍼터링 법에 의해 기판 상에 단위 물질막을 형성하는 단계;

[0014] 상기 단위 물질막을 비반응성 가스로부터 얻어진 중성입자빔을 상기 단위 물질막에 입사시켜 상기 단위물질막을 후처리하는 단계; 그리고

[0015] 상기 단위 물질막을 형성 단계와 상기 후처리하는 단계를 반복 실시하여 복수의 단위 물질막에 의한 다층구조의 물질막을 형성하는 단계;를 포함하는 전자 물질막의 제조방법이 제공된다.

[0016] 구체적인 한 실시 예에 따르면, 상기 중성 입자빔은 상기 비반응성 가스를 이용한 플라즈마 발생, 플라즈마 중의 양이온의 중성화하는 단계에 의해 형성할 수 있으며, 상기 전자물질은 TCO(Transparent Conductive Oxide), 더 구체적으로는 ITO(Indium Tin Oxide)이다.

[0017] 구체적인 다른 실시 예에 따르면

[0018] 상기 비반응성 가스는 상기 스퍼터링 법에서 사용되는 플라즈마 가스와 동일하며, 더 구체적으로 비반응성 가스

로서 Ar 이 사용될 수 있다.

- [0019] 구체적이고 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 단위 물질막을 형성하는 단계와 상기 단위 물질막을 후처리하는 단계 중 적어도 어느 하나의 단계는 상기 기관으로 진행되는 플라즈마에 의해 발생된 이온 및 전자와 같은 하전입자를 플라즈마 리미터에 의해 차단하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 구체적인 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 기관은 유리, 플라스틱 중 어느 하나의 재료의 판재를 포함할 수 있다.
- [0021] 다른 예시적 실시 예에 따르면,
- [0022] 전자소자에 내재된 일부 기능에 관련된 기능성 적층이 기관 상에 형성되고, 상기 기능성 적층 위에는 소정의 전자 물질막이 형성 되는 전자 소자의 제조방법에 있어서,
- [0023] 전자물질을 타겟으로 이용하는 스퍼터링 법에 의해 상기 기능성 적층 위에 단위 물질막을 형성하는 단계;
- [0024] 상기 단위 물질막을 비반응성 가스로부터 얻어진 중성입자빔을 상기 단위 물질막에 입사시켜 상기 단위 물질막을 후처리하는 단계; 그리고
- [0025] 상기 단위 물질막을 형성 단계와 상기 후처리하는 단계를 반복 실시하여 복수의 단위 물질막에 의한 다층구조의 전자물질막을 형성하는 단계;를 포함하는 전자소자의 제조방법이 제공된다.
- [0026] 또 다른 예시적 실시 예에 따르면,
- [0027] OLED를 구동하는 액티브매트릭스 어드레싱 구조물을 포함하는 기능성 적층이 마련된 기관을 준비하는 단계;
- [0028] 상기 기능성 적층 위에 플라즈마에 의한 스퍼터링 기반의 증착법에 의해 단위 전극층을 증착하는 단계;
- [0029] 상기 단위 전극층을 중성 입자 빔으로 후처리하는 단계; 그리고
- [0030] 상기 단위 전극층을 증착하는 단계와 단위 전극층을 후처리하는 단계를 다수회 반복하여 다층 구조의 전극층을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 OLED 디스플레이의 제조방법이 제공된다.
- [0031] 다른 실시 예에 따른 OLED 디스플레이의 제조방법에서,
- [0032] 상기 OLED는 제 1 전극 전극과 제 2 전극 및 이들 사이의 유기 발광막을 포함하며, 상기 다층 구조의 전극층은 상기 제 1 전극과 제 2 전극 중의 어느 하나 이다.
- [0033] 또 다른 실시 예에 따른 OLED 디스플레이의 제조방법에서,
- [0034] 상기 OLED는 제 1 전극 전극과 제 2 전극 및 이들 사이의 제 3 전극을 포함하고, 상기 제 1 전극과 제 3 전극 사이와 제 3 전극과 제 2 전극의 사이 각각에 유기 발광막이 마련되고, 상기 다층 구조의 전극층은 상기 제 1 전극, 제 2 전극 및 제 3 전극 중 적어도 어느 하나 이다.
- [0035] 예시적 실시 예에 따른 증착장치는:
- [0036] 고체원소 타겟에 대한 플라즈마 스퍼터링이 진행되는 플라즈마 챔버;
- [0037] 상기 플라즈마 챔버에 인접하는 것으로 상기 타겟으로부터 스퍼터링된 고체원소가 증착되는 기관이 위치하는 기관 챔버;
- [0038] 상기 플라즈마 챔버와 기관 챔버의 사이에 위치하여 플라즈마 챔버로부터의 플라즈마 이동을 제한하는 플라즈마 리미터; 그리고
- [0039] 상기 플라즈마 챔버 위에 형성되는 것으로 플라즈마 챔버로부터 발생된 플라즈마 이온이 유도되는 금속성 리플렉터와 금속성 리플렉터가 위치하는 중성입자 챔버를 구비하는 중성입자빔 발생부를 구비한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0041] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유

사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 이하, 다양한 실시 예들에 따른 전자물질막, 전자물질막을 이용하는 전자소자 및 OLED 디스플레이의 제조방법 등에 대해 설명한다.

- [0042] 기본적으로 이하에서 설명되는 실시 예들은 스퍼터링 법을 기반으로 하는 단위 물질막의 증착과 단위 물질막을 중성입자빔으로 후처리하는 단계를 포함하며, 이러한 두 단계는 소정 주기 반복 실시되어 목적하는 두께를 가지는 다층 구조의 전자 물질막을 형성한다.
- [0043] 전자 물질막은, 예를 들어 증착 후 열처리등과 같은 후처리가 요구되는 것들로서 비반응성 가스로부터 얻어진 중성입자빔의 입사에 의한 에너지 전달에 의해 후처리된다. 이러한 후처리에 의하면 스퍼터링 법으로 증착된 단위 물질막이 충분한 활성에너지 및 결정구조를 갖기 위해 필요한 에너지를 얻게 되어 박막의 전기적 특성이 향상될 수 있다.
- [0044] 이러한 방법에 따르면 저온에서도 양질의 전자 물질막을 형성할 수 있으며, 그 하부에 마련되는 전자소자의 기능성 적층, 예를 들어 OLED의 유기 발광막이나 그 아래의 액티브매트릭스 어드레스 구조물(적층) 등을 플라즈마로 인한 손상으로부터 보호할 수 있다. 이러한 전자 물질막은 전자소자에서 요구하는 여하의 기능성 물질로도 형성될 수 있으며, 이하의 실시 예에서는 전자물질의 일례로서 낮은 전기적 저항(electric resistance)과 함께 높은 광투과도(optical transmittance)가 요구되는 ITO(Indium Tin Oxide)를 기준으로 설명되며, 그러나, 이러한 특정한 재료는 본 실시 예의 기술적 범위를 제한하지 않는다.
- [0045] 도 1 내지 도 3은 본 실시 예의 개념을 설명하는 도면이다.
- [0046] 도 1에 도시된 바와 같이 기판(1) 상에 단위 물질막(2)을 매우 얇게, 예를 들어 수nm의 두께로 형성한다. 이때 단위 물질막(2)은 스퍼터링 법에 의해 형성하며, 선택적인 요소로서, 플라즈마에 의한 기판(1)의 손상을 억제하기 위하여 고체원소(3a) 또는 중성입자 빔(3b) 진행 경로 상에는 자기장을 형성하여 플라즈마에 의해 발생된 하전입자의 통과를 제한하는 자석 어레이 구조의 플라즈마 리미터(4, plasma limiter)가 선택적으로 위치할 수 있다. 이에 따르면, 기판(1) 측으로는 높은 에너지를 갖는 이온 및 전자와 같은 하전입자들의 이동이 차단되기 때문에 기판(1) 또는 기판(1)에 미리 형성되는 기능성 적층을 플라즈마로부터 보호할 수 있다. 이와 같이 플라즈마 리미터(4)를 사용하게 되면 고체 원소나 중성 입자빔이 도달하지 않는 그림자 영역(shadow)가 발생하게 되는데, 이를 방지하기 위하여 리미터(4)의 자석어레이 사이에 증착을 위해 뚫려 있는 공간의 깊이에 대해 기판(1)을 수직인 방향으로 왕복 운동 시키고, 스퍼터링 건을 기판의 운동방향과 같은 방향으로 길게 장착하여 기판(1)의 목적하는 모든 영역에 고른 증착이 가능하도록 한다. 따라서 플라즈마에 의한 기판 손상 등을 방지하기 위한 바람직한 실시 예는 플라즈마 리미터를 적용한다.
- [0047] 도 2에 도시된 바와 같이 상기 단위 물질막(2)에 중성입자 빔(5)을 입사시켜 단위 물질막(2)에 대한 중성입자빔의 충돌(bombardment 또는 collision)에 의해 단위 물질막(2)의 조직을 후처리(after treatment)한다. 여기에서 충돌은 단위 물질막(2)에 대한 식각을 일으키지 않는 조건하에 이루어지며 따라서 단위 물질막(2)에 활성 에너지와 결정화를 위해 필요한 에너지를 전달하는 효과를 낳는다. 후처리 단계에서도 플라즈마에 의한 기판 또는 기능성 적층의 손상을 방지하기 위하여 역시 전술한 플라즈마 리미터(4)가 이용될 수 있다. 중성 입자빔(5)에 의한 단위 물질막(2)의 후처리에서도 상기 플라즈마 리미터(4)의 적용은 선택적이며, 그러나, 역시 단위 물질막(2)이나 그 아래의 기판이나 기능성 적층의 보호를 위해서는 플라즈마 리미터(4)의 적용이 선호된다.
- [0048] 도 3에 도시된 바와 같이 도 1과 도 2의 과정을 다수 회 반복하여 예들어 100nm 두께를 가지는 다층의 구조의 전자 물질막(2a)을 얻는다. 이러한 전자 물질막(2a)은 다양한 재료로 형성될 수 있으며, 예를 들어 ITO와 같은 TCO 전극 물질로 형성될 수 있다.
- [0049] 위와 같은 과정은 단위 물질막의 적층 및 이의 후처리가 연속해서 반복 수행되기 때문에 인시튜(in situ)로 진행되는 것이 바람직하다.
- [0050] 이러한 전자 물질막(2a)의 형성하는 장치는 도 4에 도시된 바와 같은 스퍼터링 기반 증착 장치가 적용될 수 있다.
- [0051] 도 4를 참조하면, 증착 장치(100)는 플라즈마 챔버(200)와 기판 챔버(301)를 구비하며, 이들 사이에는 플라즈마 리미터(plasma limiter, 400)를 구비한다.

- [0052] 구체적으로 증착 장치(100)의 플라즈마 챔버(200) 내에는 타겟(201)이 장착되는 것으로 소정의 바이어스 전압이 인가되는 스퍼터링 장치(202)가 구비된다. 그리고, 플라즈마 챔버(200)의 위에는 별개의 챔버(501)를 가지는 중성 입자빔 장치(500)가 마련된다. 중성 입자빔 장치(500)의 중성 입자빔 챔버(501)는 상기 플라즈마 챔버(200)와 분리되어 있으며 공간적으로는 통한다. 중성 입자빔 챔버(501) 내에는 소정 음 전압으로 바이어스 되는 금속성 리플렉터(502)가 마련된다. 금속성 리플렉터(502)는 음의 전압으로 바이어스 됨으로써 플라즈마 챔버(200)에 있는 플라즈마 이온을 유도하여 양이온을 중성입자로 전환하며, 이 중성입자를 기관 챔버(301)로 반사하는 기능을 가진다. 양이온의 중성화는 플라즈마 양이온의 리플렉터(502)에 충돌에 의해 야기되며, 이러한 중성화는 일반적으로 알려진 바와 같이 Auger 중성화의 과정을 통해 일어날 수 있다.
- [0053] 위의 구조에서 스퍼터링 장치에 사용되는 플라즈마 발생 장치의 일반 요소들은 생략되었고 기능상 주요한 요소만 언급되었다.
- [0054] 한편, 플라즈마 리미터(400)에 의해 플라즈마 챔버(201)와 격리되어 있는 기관 챔버(301)에는 기관(300)이 장착되는 홀더(302)가 마련된다. 홀더(302)는 도 5에 표시된 화살표의 방향으로 왕복운동 또는 스캐닝이 가능한 왕복운동 구조물에 의해 지지된다. 이러한 홀더(302)의 운동과 운동방향은 상기 플라즈마 리미터(400)에 의해 기관(300) 위에 증착물질이 도달하지 않는 영역을 제거하기 위한 것이다.
- [0055] 상기 플라즈마 리미터(400)는 스퍼터링 된 입자와 중성입자빔이 통과하는 개구(401)를 가지는데, 이는 도 5에 도시된 바와 같이 상기 개구(401)가 슬릿 형태로서 다수 나란하게 마련된다. 그리고, 개구(401)들의 사이에는 개구(401)를 가로 지르는 방향(도면에서 좌우방향)으로 자기장을 형성하는 마그네트 장치(402)가 마련된다. 마그네트 장치(402)에 의해 형성되는 자기장은 플라즈마에 의해 발생하는 하전입자, 즉 이온과 전자들의 통과를 방지시켜 플라즈마에 의한 하전입자들을 플라즈마 챔버 내로 국한시켜 기관 챔버(301)로의 진입을 방지한다. 도면에서 화살표는 기관 챔버(301)의 홀더에 의한 기관(300)은 왕복운동(스캐닝) 방향을 나타낸다. 이러한 플라즈마 리미터(400)는 공지요소로서 더 이상 구체적으로 설명되지 않는다.
- [0056] 상기와 같은 구조의 스퍼터링 기반 증착장치는 플라즈마 챔버(200)와 이격된 영역에 중성입자 챔버(501)가 공간적으로 이격되어 있는 구조적 특징을 가진다. 플라즈마 챔버에서 스퍼터링 장치가 작동하는 동안 스퍼터링된 고체원소가, 중성입자발생장치가 동작되지 않는 경우, 즉, 금속성 리플렉터에 바이어스 전압이 안 걸리는 경우, 중성입자 챔버로 진행하지 않으며 따라서 고체원소 이온에 의한 리플렉터의 오염을 막을 수 있다. 그리고, 플라즈마 소스 가스, 예를 들어 Ar 중성입자를 효율적으로 생성할 수 있다. 이와 같이 플라즈마 챔버와 중성입자챔버가 별도로 형성되는 경우는 단위 물질막 형성시 중성입자(빔)를 이용하지 않고 타겟으로 부터 스퍼터링된 고체 원소를 직접 증착하는데 적합하다. 상기 구조는 플라즈마 챔버와 중성이온 챔버가 같은 공간 내에 마련되는 구조, 예를 들어 플라즈마 챔버의 상부 천정 부분에 금속성 리플렉터가 마련되는 공지의 구조에서 발생할 수 있는 스퍼터링된 고체 원소가 리플렉터에 직접 접촉되어 오염되는 문제를 해결 할 수 있다.
- [0057] 다른 실시 예는 OLED의 제조방법을 제공하며, 이에 대해 구체적으로 설명한다. 이하의 설명에서는 도 2, 3에 도시된 증착장치를 이용한 OLED의 제조방법이 설명된다.
- [0058] 선행된 공정을 통해서, 액티브매트릭스 어레이 구조 및 OLED에서 상부전극 바로 하부 적층까지 형성된 기관을 준비한다. 본 실시 예에 따라, 기관 위에서는 상기 OLED의 상부 전극으로서 ITO 막을 형성하는 방법이 설명되며, 따라서 고체원소 타겟 물질로서는 ITO 가 이용된다.
- [0059] (a) 플라즈마 챔버(200) 내로 반응성 없는 플라즈마 가스, 예를 들어 Ar를 도입한다.
- [0060] (b) 상기 플라즈마 챔버(200) 내에 플라즈마 방전을 통해 상기 가스를 플라즈마로 전환한다.
- [0061] (c) 상기 플라즈마를 플라즈마 챔버(200)의 ITO 타겟을 충돌시켜 ITO 고체 원소를 플라즈마 챔버 공간으로 스퍼터링한다.
- [0062] (d) 상기 고체원소를 기관 챔버(301) 내로 유도하여 기관 표면에 수nm의 ITO 단위 전극층을 형성한다. 이때에 다른 실시 예에 따라 플라즈마 리미터(400)를 ITO 고체원소 진행경로 상에 배치함으로써 플라즈마에 의한 하전입자를 제한 할 수 있다. 이러한 단위 전극층의 증착은 70℃ 이하의 저온에서 진행될 수 있다.
- [0063] (e) 플라즈마 챔버(200) 내의 스퍼터링 장치를 정지 시킨 후, 플라즈마 챔버(200)내에 주입되고 있는 비반응성 가스, 예를 들어 Ar 가스를 이용하여 플라즈마를 발생시킨다.
- [0064] (f) 상기 플라즈마 내의 양이온을 소정 바이어스 전압이 인가되는 중성입자 챔버(501) 내의 금속성 리플렉터

(502)로 유도한다.

- [0065] (g) 금속성 리플렉터(502)에 상기 양이온을 충돌시켜 Auger 중성화 과정에 의한 중성입자빔을 형성한다.
- [0066] (h) 상기 중성입자빔을 상기 기관 챔버(301) 내로 도입하여 기관(300)에 형성된 단위 전극층을 표면 처리한다. 이때에 상기 플라즈마 리미터를 중성입자빔 진행 경로상에 위치시켜 플라즈마에 의한 하전입자를 제한시킬 수도 있다. 다른 실시 예는 플라즈마 리미터를 적용하지 않는다.
- [0067] (j) 상기의 (b) 내지 (h)까지 과정을 반복하여 다층의 단위 전극층을 포함하는 다층구조의 전극(층)을 얻는다. 이러한 전극의 제조방법은 OLED 디스플레이뿐 아니라 유기 태양광 수광 소자 및 전자종이 등의 다른 기능성 유기 소자에도 적용된다.
- [0068] 도 6은 여러 실시 예에 따라 제조된 ITO 전극(도전체)의 전기적 특성을 보이는 그래프로서 Ar 중성입자빔(Neutral Beam)의 처리시간(Ar NB treatment time) 변화에 따른 비저항(Resistivity), 이동전하밀도(Carrier Density) 및 전하이동도(Mobility)의 변화를 보인다.
- [0069] 도 7은 고체원소 타겟을 이용한 스퍼터링 기반의 중성입자빔 소스를 이용한 투명전도성산화물 전극 형성 방법에서 가장 낮은 비저항 값을 갖는 ITO 박막 형성 조건에서 형성된 ITO 투명전극의 투과도와 일반적인 스퍼터링 기법을 사용 후 300℃에서 열처리를 실시한 ITO 박막의 투과도 결과이다.
- [0070] 도 8은 고체원소 타겟을 이용한 스퍼터링 기법 기반의 중성입자빔 소스를 이용한 TCO 전극 형성 방법에서 가장 낮은 비저항 값을 갖는 ITO 박막 형성 조건에서 형성된 ITO 투명전극의 투과도와 일반적인 스퍼터링 기법을 사용 후 300℃에서 열처리를 실시한 ITO 박막의 투과도 결과이다.
- [0071] <실시예 1>
- [0072] 도 9는 기관(300) 위에 형성되는 OLED의 기본적인 구조를 개략적으로 보이는 단면도이다.
- [0073] OLED 디스플레이용 기관(300)은 기본적으로 유리나 플라스틱 판재 상에 액티브 매트릭스 어드레싱 구조가 형성된 구조를 가지며, 도 8에는 이러한 구조를 단순화하여 기관(300)으로 표시하였다.
- [0074] 기관(300) 위에는 OLED를 구성하는 다층구조의 적층물이 형성되어 있다. 이들 적층물은 캐소드(cathode, 320)와 애노드(anode, 380)를 포함하며, 본 실시 예에서 대상으로 하는 전자물질막은 애노드(380)이다. 캐소드(320)는 전자(electron)를 주입하기 위한 것으로 예컨대 알루미늄(Al), 칼슘(Ca) 및 바륨(Ba) 등으로 형성된다. 상기 애노드(380)는 정공(hole)이 주입되는 전극으로, 일 함수(work function)가 높고 발광된 빛이 외부로 나올 수 있는 전도성산화물을 포함한 투명 도전 물질로 만들어질 수 있으며, 본 실시 예에서는 ITO로 형성된다.
- [0075] 캐소드(320)와 애노드(380)의 사이에는 유기막(330 - 370)이 형성된다. 유기막은 유기 발광막(organic emitting layer, 360) 및 발광막(360)의 발광 효율을 높이기 위한 복수의 기능성 부대층(functionally auxiliary layer)을 포함한다. 부대층은 전자와 정공의 균형을 맞추기 위한 정공 전달층(hole transporting layer, 370), 전자 주입층(electron injection layer, 330), 전자 전달층(electron transporting layer, 340) 및 정공 저지층(hole blocking layer, 350)을 포함한다.
- [0076] 상기 정공 전달층(370)은 애노드(380)와 발광막(360) 사이에 위치하며, 정공이 애노드(380)에서 발광막(360)으로 용이하게 전달되도록 한다. 상기 정공 전달층(370)은 애노드(380)의 일함수(work function)와 유기 발광막(360)의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 준위 사이의 HOMO준위를 가지는 아래의 유기 물질 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0077] 예컨대, 유기 발광막(360)은 프탈로시아닌(phthalocyanine), N,N'-bis(1-naphtyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(NPB), p-phenylenediamine(PPD), CuPc, m-MTDATA, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD), 폴리아닐린(polyaniline) 및 폴리티오펜(polythiophene)에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기와 같은 구조에 저하여 정공 전달층(370) 외에 정공 주입층(미도시)이 더 포함될 수 있다.
- [0078] 전자 전달층(340) 및 전자 주입층(330)은 발광막(360)과 캐소드(320) 사이에 위치하며, 전자가 캐소드(320)에서 발광막(360)으로 용이하게 전달되도록 한다. 전자 전달층(340) 및 전자 주입층(330)은 캐소드(320)의 일함수와 발광막(360)의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위 사이의 LUMO 준위를 가지는 물질로 만들어지며, 예컨대 리튬플로라이드(lithium fluoride, LiF), 리튬퀴놀레이트(lithium quinolate, Liq), 옥사디아졸(oxadiazole), 트리아졸(triazole) 및 트리아진(triazine) 중에서 선택된 적어도 하나의 물질을 포함할 수

있다.

- [0079] 상기 정공 저지층(350)은 발광막(360)과 전자 전달층(340) 사이에 위치하며, 정공이 발광막(360)을 통과하는 것을 차단할 수 있다. 정공 저지층(350)은 예컨대 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페나트롤린(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) (BCP) 따위를 포함할 수 있다.
- [0080] 유기 발광 소자를 제작하는 과정은 대략적으로 아래의 일례와 같다.
- [0081] 우선, 전술한 바와 같이 유리 및 플라스틱등의 절연성 판재 또는 이 위에 액티브매트릭스어드레싱 구조가 형성되는 기판(300) 위에 알루미늄(Al) 등의 반사형 전극을 스퍼터링(sputtering) 혹은 열증착(Thermal Evaporation) 등의 방법으로 캐소드(320)를 형성한다.
- [0082] 캐소드(320)위에 2nm의 Liq, 약 25nm의 Alq3, 약 5nm의 BCP를 차례로 증착하여 전자 주입층(330), 전자 전달층(340), 정공 저지층(350)을 차례로 형성한다.
- [0083] 다음, 정공 저지층(350) 위에 DPVBi를 약 15nm 정도 진공 증착하여 발광막(360)을 형성한다.
- [0084] 다음, 발광막(360) 위에 NPB를 약 50nm 정도 진공 증착하여 정공 전달층(370)을 형성한다.
- [0085] 다음, 애노드(380)는 전도성산화물을 포함한 투명 도전 물질로 만들며, 본 발명에서는 ITO를 사용한다. 이 때, 애노드(380)는 전술한 방법에 의하여 도 4, 5에 도시된 스퍼터링 기반 증착장치를 이용하여 충분한 두께를 가지도록 형성한다. 이러한 과정을 통해 기판(300) 위에는 Al/Liq/Alq3/BCP/DPVBi/NPB/ITO로 표현되는 적층 구조를 가지는 OLED 디스플레이가 제조된다.
- [0086] <실시예 2>
- [0087] 본 실시예에 따른 OLED 디스플레이는 전면발광형의 구조를 가지면서 전술한 실시예와는 달리 하부 전극이 애노드이며 상부 전극이 캐소드인 구조를 가질 수 있다. 이 실시예에서는 최하층의 애노드는 빛을 투과하지 않는 반사물질로 형성하며, 캐소드는 전술한 실시예에 따른 방법들에 따른 ITO 등의 TCO로 형성된다. 캐소드인 투명 도전성물질은 충분한 두께를 가지도록 단위 전극층의 형성, 단위 전극층의 후처리 과정을 반복 실시하는 전술한 방법에 의해 형성된다.
- [0088] <실시예 3>
- [0089] 본 실시예에 따른 OLED 디스플레이는 기본적인 전면 발광형 OLED를 이중으로 적층한 구조로서 도 9와 같은 구조를 가진다.
- [0090] 도 10을 참조하면, 기판(300) 위에 애노드인 제 1 전극(381)이 형성되어 있고, 제 1 전극(381)과 캐소드인 제 2 전극(321) 사이에는 제 3 전극(390)이 형성되어 있다. 제 1 전극(381)과 제 3 전극(321) 사이에는 제 1 유기막(311)이 형성되어 있고, 제 3 전극(390)과 제 2 전극(321) 사이에는 제 1 유기막(312)이 형성되어 있다. 유기막(311, 312)는 전술한 바와 같은 유기발광막과 복수의 부대층을 포함한다. 부대층은 전술한 바와 같이, 전자와 정공의 균형을 맞추기 위한 정공 전달층, 전자 주입층, 전자 전달층 및 정공 저지층을 포함할 수 있다.
- [0091] 위의 구조에서 제 1 전극(381)은 빛이 투과하지 못하는 반사형 물질로 형성하고, 제 2 전극(321) 및 제 3 전극(390)은 전도성산화물을 포함한 투명 도전 물질로, 본 실시예에 따른 전자물질막 제조방법에 의해 ITO로 형성된다.
- [0092] <실시예 4>
- [0093] 본 실시예에 따른 전자소자에 사용되는 플라스틱 판재는 Polyethylene terephthalate(PET), Polyethylene naphthalate(PEN), Polycarbonate(PC), Polyethersulfone(PES), Polyarylates(PAR), Polycyclic Olefin(PCO), Polyimide(PI) 등의 플라스틱 판재를 형성될 수 있으며, 상기 판재 외에 폴리머 재료 기반의 플라스틱 판재를 모두 포함할 수 있다. 플라스틱 판재의 구조는 도식으로 표시하지 않았으나, 상기 플라스틱 판재의 특성 향상을 위한 가스 베리어 코팅층을 사용할 수 있으며, 가스 베리어 코팅층은 기판의 수분 및 산소에 대한 투습률을 높이기 위한 단일막 혹은 다층막을 포함할 수 있고, 기판의 평탄도 및 특성을 향상시키기 위한 단일막 혹은 다층막 버퍼층을 포함할 수 있다. 플렉시블 소자의 경우, 플라스틱 판재 위에 투명재료의 전극이 형성되어야 하는데, 이 투명재료의 전극은 본 발명의 실시예의 제조방법에 따라, 예를 들어 ITO로 형성될 수 있다. 전술한 다양한 실시예에 따른 전자 물질막의 형성방법은 열에 약한 유기물 뿐 아니라 역시 열에 약한 플라스틱 판재 또는 기판에 전극 등의 전자물질막을 성공적으로 형성할 수 있다.

[0094] 가요성 디스플레이의 제조에 있어서는 전술한 실시 예의 방법에 의한 전자물질막으로서의 전술한 바와 같은 OLED 디스플레이의 제조방법에서의 전극의 제조방법과 실질적으로 동일한 방법에 의해 구현될 수 있다. 전술한 실시 예의 전극과 같은 전자 물질막의 제조방법은, 플렉시블 디스플레이, 플렉시블 초박막 액정 디스플레이, 태양전지, 전자 종이와 같은 다양한 가요성 소자의 제조방법에 적용될 수 있다.

[0095] 일반적으로 사용되는 전자 물질막으로서 투명전극은 증착 전기적 특성 향상을 위한 추가적인 열처리과정을 요구하는데, 이상에서 설명된 실시 예들에 따르면, 저온 하에서 다수 단위 물질막을 반복 적층하는 과정을 통해 목적하는 두께의 성막이 가능하다. 얻어진 전자 물질막은 성막과정 중 수행되는 중성입자빔에 의해 후처리에 의해 전기적 특성이 향상되며 따라서 기존의 열처리 과정이 필요 없게 된다. 이러한 과정에 더하여 플라스마 이온에 의한 기관의 공격을 방지하기 위한 플라스마 리미터의 적절한 이용을 통해 성막 중에 기관 이나 기관 상의 기능성 적층을 보호할 수 있게 된다. 또한, 단위 물질막을 성막은 일반적인 방법에서와 같이 스퍼터링된 고체원소를 직접 기관 상에 퇴적할 수 도 있는데, 다른 실시 예에 따르면 중성화과정을 통해 얻은 고체원소의 중성입자빔을 통해서 목적하는 단위 전자물질막을 형성함으로써 고성능의 전자물질막을 얻을 수 있다.

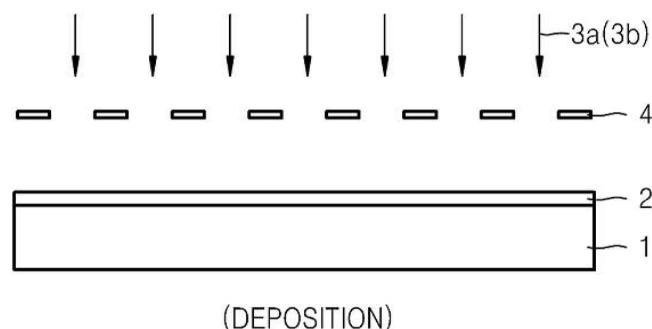
[0096] 이상에서 다양한 실시 예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 진정한 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면의 간단한 설명

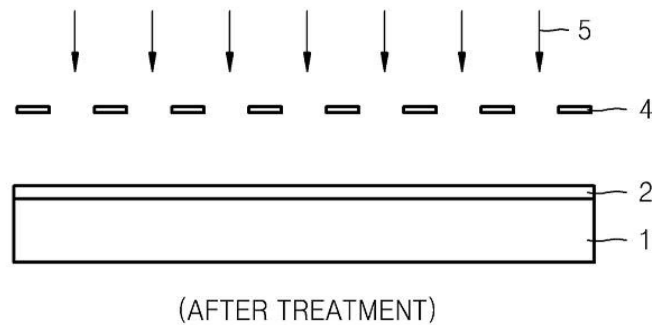
- [0097] 도 1 내지 도 3은 본 실시 예의 개념을 설명하는 전자 물질막 형성 과정을 보인다.
- [0098] 도 4는 본 실시 예에 따른 전자 물질막의 제조방법이 실시되는 증착장치의 개략적 구성도이다.
- [0099] 도 5는 도 4의 증착장치에 적용되는 플라스마 리미터의 개략적 구성을 보이는 평면도이다.
- [0100] 도 6은 다양한 실시 예에 따라 제조된 ITO 전극의 전기적 특성을 보이는 그래프이다.
- [0101] 도 7은 중성이온빔 소스의 바이어스 전압 변화에 따른 전기적 특성 변화를 보이는 그래프이다.
- [0102] 도 8은 고체원소 타겟을 이용한 스퍼터링 기반의 중성입자빔 소스를 이용해 제조된 ITO 투명전극의 투과도와 종래 스퍼터링 기법에 의해 제조된 ITO 박막의 투과도 변화를 보이는 그래프이다.
- [0103] 도 9은 한 실시 예에 따른 OLED의 개략적 단층 구조를 보이는 단면도이다.
- [0104] 도 10은 다른 실시 예에 따른 OLED의 개략적 단층 구조를 보이는 단면도이다.

도면

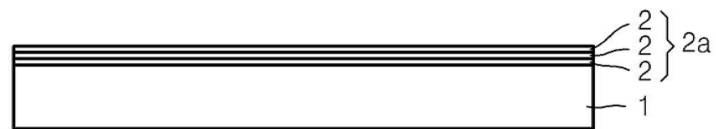
도면1



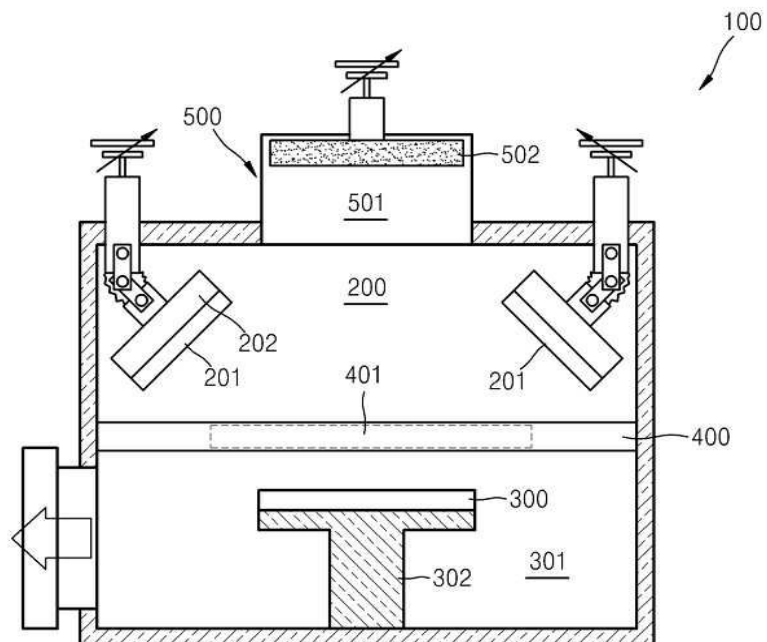
도면2



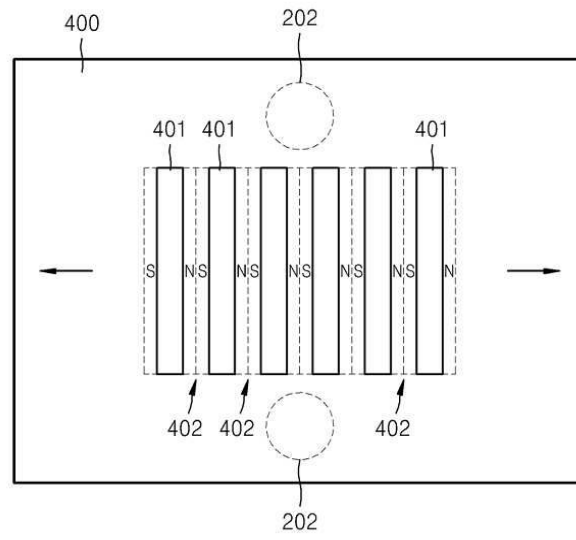
도면3



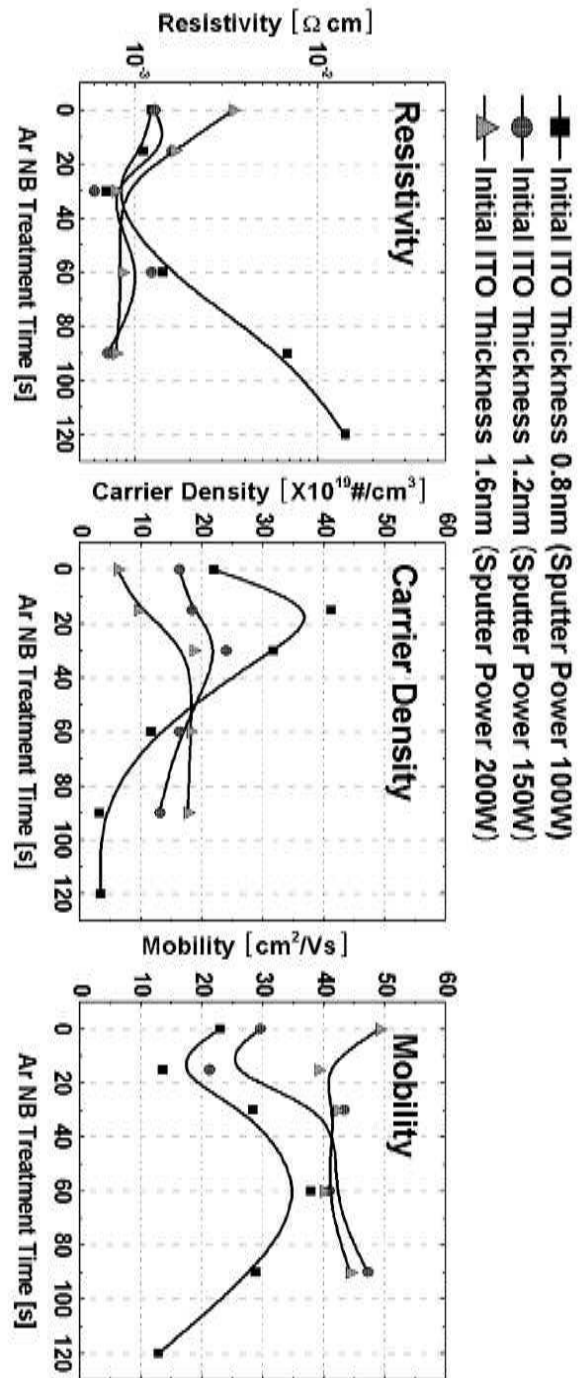
도면4



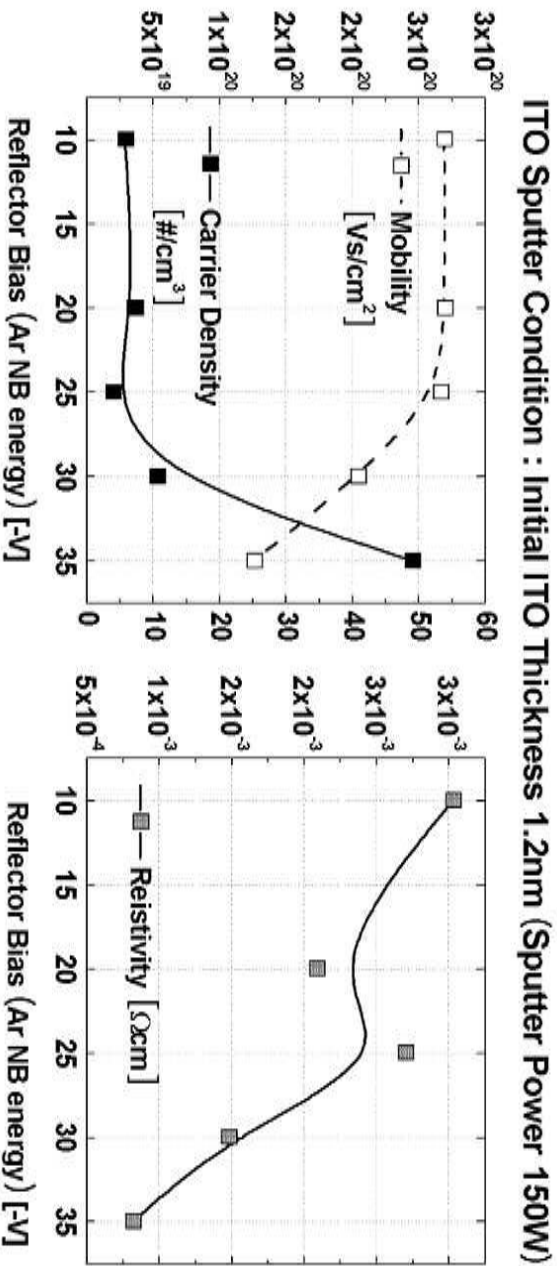
도면5



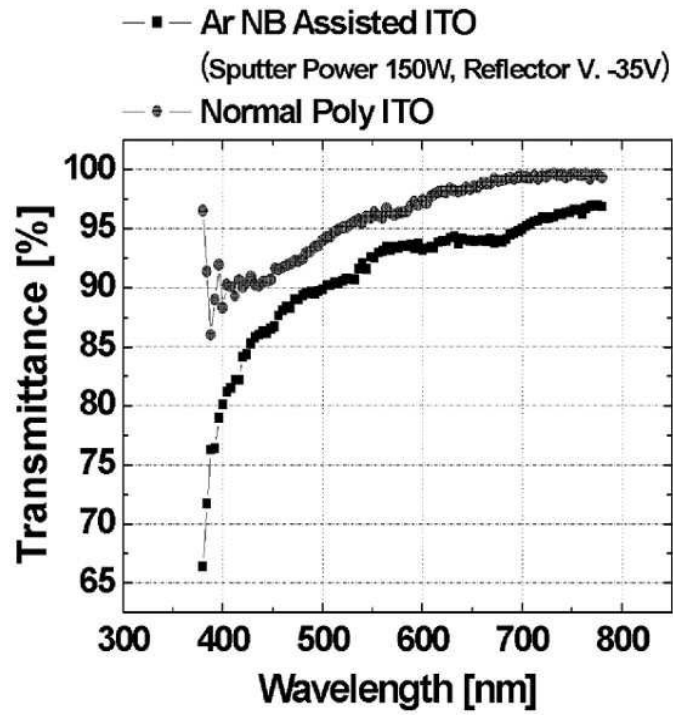
도면6



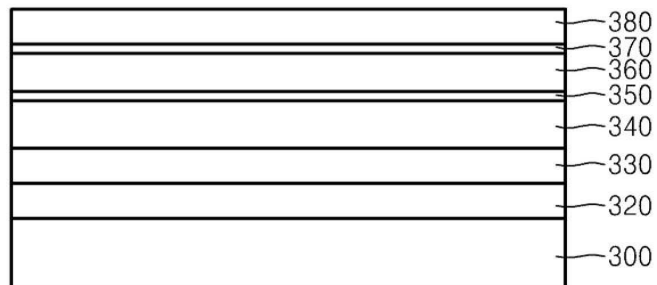
도면7



도면8



도면9



도면10

