

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
H05B 33/10

(11) 공개번호 10-2004-0062177
(43) 공개일자 2004년07월07일

(21) 출원번호 10-2002-0088506
(22) 출원일자 2002년12월31일

(71) 출원인 엘지.필립스 엘시디 주식회사
서울 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자 이광연
서울특별시송파구잠실1동99-505호

(74) 대리인 허용록

심사청구 : 있음

(54) 고분자 유기전계발광소자의 제조방법

요약

본 발명에 의한 고분자 유기전계발광소자의 제조방법은, 제 1전극, 유기 발광층, 제 2전극이 순차적으로 형성되는 유기전계발광소자의 제조방법에 있어서, 상기 제 1전극 상에 상기 유기 발광층이 형성되기 전에 상기 제 1전극의 표면을 초고주파 플라즈마를 통한 전처리를 하는 것을 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명에 의하면, 초고주파 플라즈마의 고전자밀도에 의해 ITO 전극 표면의 불순물 제거 및 일함수 증가 측면에서 유리하며, 또한, 고분자 유기전계발광소자의 제조공정에 있어 ITO 전극의 표면 전처리시 고 진공으로 변환할 필요가 없어 그 공정이 단순화되어 결국 소자의 대량 생산 측면에서 유리한 장점이 있다.

대표도

도 3

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a 내지 도 1c는 종래의 고분자 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 나타낸 도면.

도 2는 종래의 ITO 기판의 전처리 공정을 나타내는 순서도.

도 3은 본 발명에 의한 ITO 기판의 전처리 공정을 나타내는 순서도.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

2 : 제 1전극 3 : 정공 주입층

6 : 유기 발광층 9 : 제 2전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기전계발광소자에 관한 것으로, 특히 고분자 유기전계발광소자의 ITO전극을 초고주파 플라즈마로 전처리하는 고분자 유기전계발광소자 제조방법에 관한 것이다.

최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기전계발광소자(Organic Electro luminescence Device : 이하 '유기 EL 소자')의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.

상기 유기 EL 소자는 ITO와 같은 투명전극인 양극과 일함수가 낮은 금속(Ca, Li, Al : Li, Mg : Ag 등)을 사용한 음극 사이에 유기 박막층이 있는 구조로 되어 있으며, 이와 같은 유기 EL 소자에 순방향의 전압을 가하면 양극과 음극에서 각각 정공과 전자가 주입되고, 주입된 정공과 전자는 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 엑시톤이 발광 재결합(radiative recombination)을 하게 되는데 이를 전기발광 현상이라 한다.

여기서, 상기 유기 박막층의 재료는 저분자 또는 고분자 물질로 구분할 수 있으며 저분자 물질은 진공 증착법을 사용하고, 고분자 물질은 스프인 코팅 방법으로 기판 상에 박막을 형성한다. 또한, 낮은 전압에서 소자를 동작시키기 위해 유기 박막층의 두께는 약 1000 Å 정도로 매우 얇게 제작하는데, 박막이 균일하며 핀 홀(pin hole)과 같은 결함이 없어야 한다.

이러한 상기 유기 박막층은 단일 물질로 제작할 수 있으나, 일반적으로 여러 유기물질의 다층 구조를 주로 사용한다. 또한, 발광층에서 발광 전이가 효과적으로 일어나도록 형광 색소 또는 인광 색소를 도핑한다. 이 경우 주재료(host)에서 생성된 엑시톤이 도핑된 색소로 효과적으로 전달되도록 하는 것이 중요하다.

유기 EL 소자를 다층 박막 구조로 제작하는 이유는 유기 물질의 경우 정공과 전자의 이동도가 크게 차이가 나므로 정공 전달층(HTL)과 전자 전달층(ETL)을 사용하면 정공과 전자가 유기 발광층(EML)으로 효과적으로 전달될 수 있기 때문이다. 이렇게하여 상기 유기 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하면 발광 효율이 높아지게 된다.

또한, 경우에 따라서는 양극과 정공 전달층 상에 전도성 고분자 또는 Cu-Pc 등의 정공 주입층(HIL)을 추가로 삽입하여 정공 주입의 에너지 장벽을 낮추며, 더 나아가 음극과 전자 전달층 사이에 LiF 등의 약 5 ~ 10 Å 정도의 얇은 완충층(전자 주입층(EIL))을 추가하여 전자 주입의 에너지 장벽을 줄여서 발광 효율을 증가시키고 구동 전압을 낮춘다.

단, 상기 유기 박막층이 고분자 물질로 형성된 경우에는 상기 정공 주입층 및 정공 전달층이 하나의 층으로 형성되어 구성되고, 또한 상기 전자 전달층 및 전자 주입층은 형성되지 않는 경우가 일반적이다.

도 1a 내지 도 1c는 종래의 고분자 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 나타낸 도면이다.

도 1a 내지 도 1c를 참조하여 유기 EL 소자의 발광 원리를 설명하면 다음과 같다. 단 도면에서는 전자를 -, 정공을 + 로, 그리고 전자와 정공의 이동을 화살표로 나타내었다. 또한, 와 는 각각 제 1전극과 제 2전극의 일함수를, EA 와 IP는 각각 전자 친화도 및 이온화 포텐셜을 나타내는 것이며, HOMO와 LUMO는 최고 점유분자 궤도(Highest Occupied Molecular Orbital, valance band)와 최저 비점유 분자 궤도(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, conduction band)를 나타낸다.

먼저 도 1a에 도시한 바와 같이, 제 1전극(2)과 제 2전극(9) 사이에 전위(V_{CA})가 인가되지 않으면, 정공 주입층(3), 유기 발광층(6)은 열역학적 평형 상태로, 각 층의 페르미 준위(Fermi level)는 서로 일치하게 된다.

그러나, 두 전극(2, 9) 사이에 전위(V_{CA})가 인가되면, 도 1b에 도시한 바와 같이 제 1전극(2)으로부터 정공이 정공 주입층(3)의 HOMO로 점차 주입되며, 제 2전극으로부터 전자가 유기 발광층(6)의 LUMO로 주입된다. 단, 이 때 도 2b에 도시된 바 같이 인가전압 V_{CA} 가 구동전압 또는 턴 온 전압(V_{onset})보다 낮으면, 정공이나 전자들이 유기 발광층(6)으로 이동되지 못하며, 전계 발광이 일어나지 않는다.

결국 도 1c에 도시한 바와 같이 인가전압 V_{CA} 가 V_{onset} 을 능가하면, 정공이나 전자들이 상기 유기 발광층(6)으로 주입되어 정공과 전자의 발광성 재결합으로 전계 발광이 발생된다.

그러나, 상기와 같은 구조를 갖는 종래의 고분자 유기 EL 소자에 있어서 상기 제 1전극인 ITO는 유기막층(정공 주입층 등)과의 접합 계면에 대해 유기물 등의 불순물 제거, 일함수 값의 적절한 균형 및 상기 유기막층과의 접착력 향상 등을 위해 반드시 적절한 표면 전처리(pre-treatment)를 거쳐야 하는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 ITO 전극 표면의 전처리에 있어 초고주파 플라즈마를 사용함으로써, 챔버를 고진공으로 하지 않고도 ITO 전극의 표면 불순물의 제거 및 일함수를 효율적으로 증가시키는 고분자 유기전계발광소자의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 고분자 유기전계발광소자의 제조방법은, 제 1전극, 유기 발광층, 제 2전극이 순차적으로 형성되는 유기전계발광소자의 제조방법에 있어서, 상기 제 1전극 상에 상기 유기 발광층이 형성되기 전에 상기 제 1전극의 표면을 초고주파 플라즈마를 통한 전처리를 하는 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 제 1전극은 ITO전극이며, 상기 초고주파 플라즈마를 통한 전처리는 0.5 토르 정도의 저 진공의 챔버 내에서 이루어짐을 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명에 의하면, 초고주파 플라즈마의 고전자밀도에 의해 ITO 전극 표면의 불순물 제거 및 일함수 증가 측면에서 유리하며, 또한, 고분자 유기전계발광소자의 제조공정에 있어 ITO 전극의 표면 전처리시 고 진공으로 변환할 필요가 없어 그 공정이 단순화되어 결국 소자의 대량 생산 측면에서 유리한 장점이 있다.

본 발명을 설명하기에 앞서 종래 고분자 유기전계발광소자 ITO 전극의 전처리 공정을 살펴보면 다음과 같다.

도 2는 종래의 ITO 기판의 전처리 공정을 나타내는 순서도이다.

도 2를 참조하면, ITO층이 형성된 기판에 유기막층을 증착하는 유기박막 증착공정에 투입하기 전에 상기 ITO 기판에 존재하는 파티클(particle)을 제거하기 위해 DI water로 세정한 다음, 추가로 초음파를 이용하여 세정한다. (a)

다음으로 이렇게 초음파 세정을 한 ITO 기판 기판을 오븐(oven)에서 베이킹(baking)하여 잘 건조시킨 다음에 진공 챔버(vacuum chamber)에 투입하여 자외선 오존 세정(UV ozone cleaning) 과정을 거치게 되는데, 이 과정에서는 상기 챔버 내에 산소 가스를 공급하고 챔버 내의 진공도를 $(2\sim3)\times 10^{-1}$ torr 정도로 유지하면서 자외선 램프(UV lamp)를 작동시켜 산소 가스가 자외선 광과 반응하여 발생하는 오존에 의해 기판을 세정하게 된다. (b)

상기 세정 공정이 끝난 후 마지막으로 ITO 전극의 표면특성을 향상시키기 위해 플라즈마 처리를 하게 되는데 이 과정은 상기 자외선 오존 세정과 마찬가지로 아르곤(Ar) 또는 산소(O_2) 가스를 공급하면서 상기 챔버 내의 진공을 10^{-7} torr로 상승시킨 후 RF(Radio Frequency) 제너레이터(generator)에 의해 플라즈마를 발생시키고 이 때 발생된 이온(ion) 및 라디칼(radical)에 의해 상기 ITO 표면을 식각함으로써 표면특성을 개선한다. (c)

이 때 표면특성의 개선은 ITO전극의 일함수가 증가되는 것을 말하며, 이를 통해 소자의 효율(cd/A) 및 수명이 개선된다.

그러나, 상기와 같은 플라즈마 처리에 있어 상기 RF 플라즈마를 사용할 경우 상당한 고 진공을 필요로 하기 때문에 소자의 양산시 비용면에서 상당히 불리하며, 또한 상기 RF 플라즈마는 전자 밀도가 낮아 더 이상의 표면 특성 향상을 달성할 수 없는 단점이 있다.

이에 본 발명은 상기 RF 플라즈마를 이용한 ITO 전극 표면 전처리에 대해 초고주파(microwave) 플라즈마를 이용함으로써 상기 문제를 극복한다.

이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

도 3은 본 발명에 의한 ITO 기판의 전처리 공정을 나타내는 순서도이다.

도 3을 참조하면, 본 발명에 의한 ITO 기판의 전처리에 있어 세정 공정은 종래의 공정과 동일하며, 플라즈마를 이용한 표면 처리 공정에서 그 차이가 있다.

즉, 본 발명에 의한 ITO 기판의 전처리 공정은 먼저 ITO층이 형성된 기판에 유기막층을 증착하는 유기박막 증착공정에 투입하기 전에 상기 ITO 기판에 존재하는 파티클(particle)을 제거하기 위해 DI water로 세정한 다음, 추가로 초음파를 이용하여 세정한다. (a)

다음으로 이렇게 초음파 세정을 한 ITO 기판 기판을 오븐(oven)에서 베이킹(baking)하여 잘 건조시킨 다음에 진공 챔버(vacuum chamber)에 투입하여 자외선 오존 세정(UV ozone cleaning) 과정을 거치게 되는데, 이 과정에서는 상기 챔버 내에 산소 가스를 공급하고 챔버 내의 진공도를 $(2\sim3)\times 10^{-1}$ torr 정도로 유지하면서 자외선 램프(UV lamp)를 작동시켜 산소 가스가 자외선 광과 반응하여 발생하는 오존에 의해 기판을 세정하게 된다. (b)상기 세정 공정이 끝난 후 마지막으로 ITO 전극의 표면특성을 향상시키기 위해 플라즈마 처리를 하게 되는데, 본 발명의 경우 상기 플라즈마 처리가 종래와 구별된다.

즉, 상기 과정에 있어서 종래와 같이 상기 챔버 내의 진공을 10^{-7} torr로 상승시킨 후 RF(Radio Frequency) 제너레이터(generator)에 의해 플라즈마를 발생키는 것이 아니라, 상기 챔버 내의 진공을 그 전 공정의 진공 상태를 유지하며, 초고주파(Microwave) 제너레이터(generator)에 의해 플라즈마를 발생시키는 것이다.

여기서, 상기 챔버 내의 진공을 그 전 공정 즉, 자외선 오존 세정(UV ozone cleaning) 공정에서의 진공도 $(2\sim3)\times 10^{-1}$ torr 정도 보다 낮은 0.5 torr로 할 경우도 가능하다.

정리하여 본 발명에 의한 플라즈마 처리 공정을 설명하면, 아르곤(Ar) 또는 산소(O_2) 가스를 공급하면서 상기 챔버 내의 진공을 기존과 동일하게 또는 그보다 낮게 유지한 뒤 초고주파(Microwave) 제너레이터(generator)에 의해 플라즈마를 발생시키고 이 때 발생된 이온(ion) 및 라디칼(radical)에 의해 상기 ITO 표면을 식각함으로써 표면특성을 개선하는 것이다. (c)

이와 같은 상기 초고주파는 일반적으로 2.45GHz 정도의 주파수를 가지며, 이는 약 13.56MHz 정도의 주파수를 갖는 RF에 비해 고 전자밀도를 이루게 되어 결국 상기 초고주파를 이용한 플라즈마의 경우가 ITO 전극 표면의 불순물 제거 및 일함수 증가 측면에서 더 효율적이다 할 수 있다.

또한, 상기와 같은 플라즈마 처리에 있어 상기 초고주파 플라즈마를 사용할 경우 RF 플라즈마 공정시와 같은 상당한 고 진공을 필요로 하지 않기 때문에 소자의 양산시 비용면에서 상당히 유리하다.

발명의 효과

이상의 설명에서와 같이 본 발명에 따른 고분자 유기전계발광소자의 제조방법에 의하면, 초고주파 플라즈마의 고 전자밀도에 의해 ITO 전극 표면의 불순물 제거 및 일함수 증가 측면에서 우수한 장점이 있다.

또한, 고분자 유기전계발광소자의 제조공정에 있어 ITO 전극의 표면 전처리시 고 진공으로 변환할 필요가 없어 그 공정이 단순화되어 양산 측면에서 유리한 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

제 1전극, 유기 발광층, 제 2전극이 순차적으로 형성되는 유기전계발광소자의 제조방법에 있어서,

상기 제 1전극 상에 상기 유기 발광층이 형성되기 전에 상기 제 1전극의 표면을 초고주파 플라즈마를 통한 전처리를 하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기전계발광소자 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 제 1전극은 인듐-틴-옥사이드 전극임을 특징으로 하는 고분자 유기전계발광소자 제조방법.

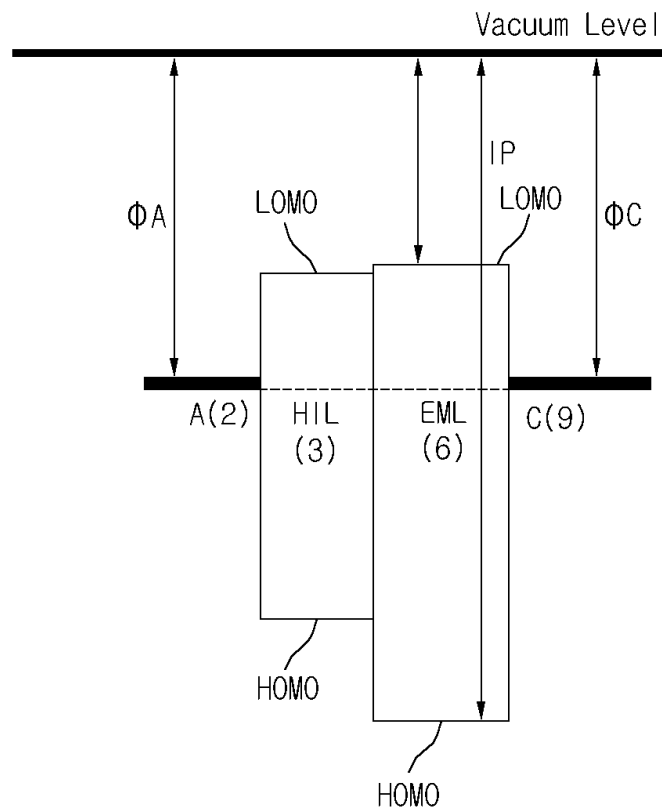
청구항 3.

제 1항에 있어서,

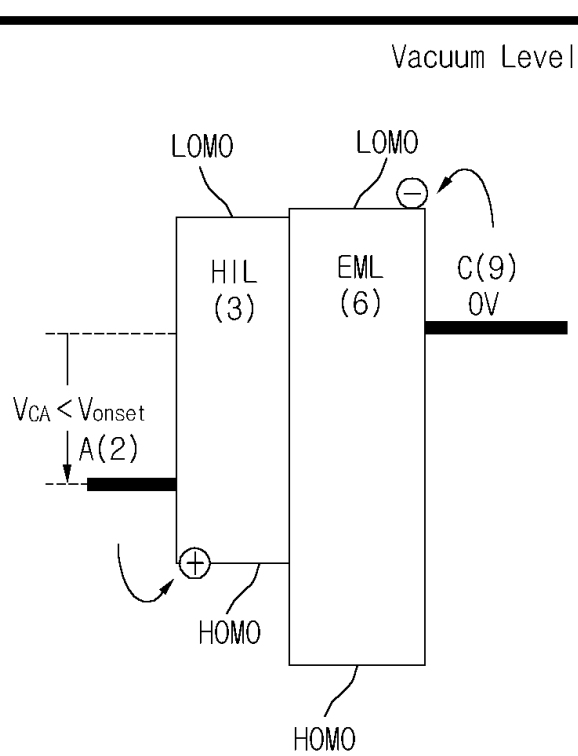
상기 초고주파 플라즈마를 통한 전처리는 0.5 토르 정도의 저 진공의 챔버 내에서 이루어짐을 특징으로 하는 고분자 유기전계발광소자 제조방법.

도면

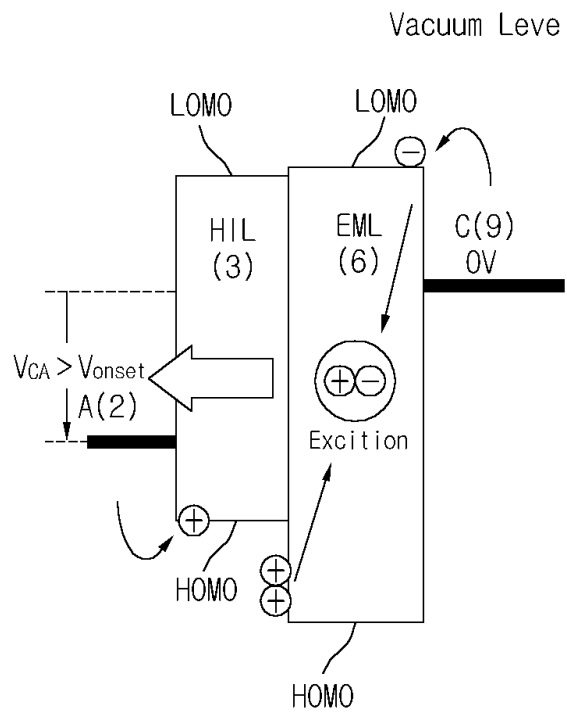
도면1a



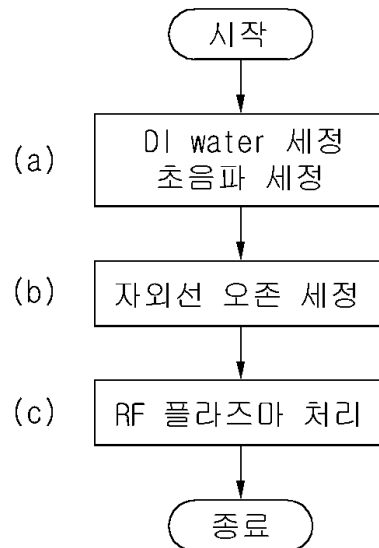
도면1b



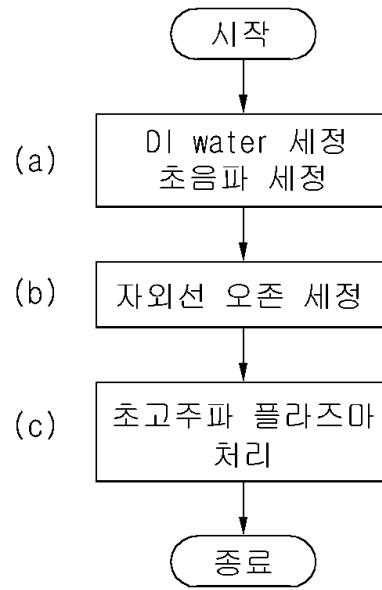
도면1c



도면2



도면3



专利名称(译)	聚合物有机电致发光器件的制造方法		
公开(公告)号	KR1020040062177A	公开(公告)日	2004-07-07
申请号	KR1020020088506	申请日	2002-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	LEE KWANGYEON 이광연		
发明人	이광연		
IPC分类号	H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/56 H01L2251/308		
其他公开文献	KR100511875B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明的制造聚合物有机电致发光器件的方法是制造有机电致发光器件的方法，其中依次形成第一电极，有机发光层和第二电极，其中在第一电极上形成有机发光层用微波等离子体预处理第一电极的表面。根据本发明，微波等离子体的高电子密度在去除ITO电极表面上的杂质和增加功函数方面是有利的。此外，在制造聚合物有机电致发光器件的过程中，因此简化了该过程，这在装置的大规模生产方面是有利的。 3

