



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0044942  
(43) 공개일자 2011년05월03일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/><i>H01L 51/50</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7025310</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월29일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년11월11일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/002601</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/139821<br/>국제공개일자 2009년11월19일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>12/118,880 2008년05월12일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>이스트맨 코닥 캄파니<br/>미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343</p> <p>(72) 발명자<br/>페도로브스카야, 엘레나, 에이.<br/>미국 14650 뉴욕주 로체스터 스테이트 스트리트 343<br/>아고스티넬리, 존, 알폰스<br/>미국 14650 뉴욕주 로체스터 스테이트 스트리트 343<br/>콕, 로날드, 스티븐<br/>미국 14650 뉴욕주 로체스터 스테이트 스트리트 343</p> <p>(74) 대리인<br/>양영준, 장수길</p> |
|--|--|

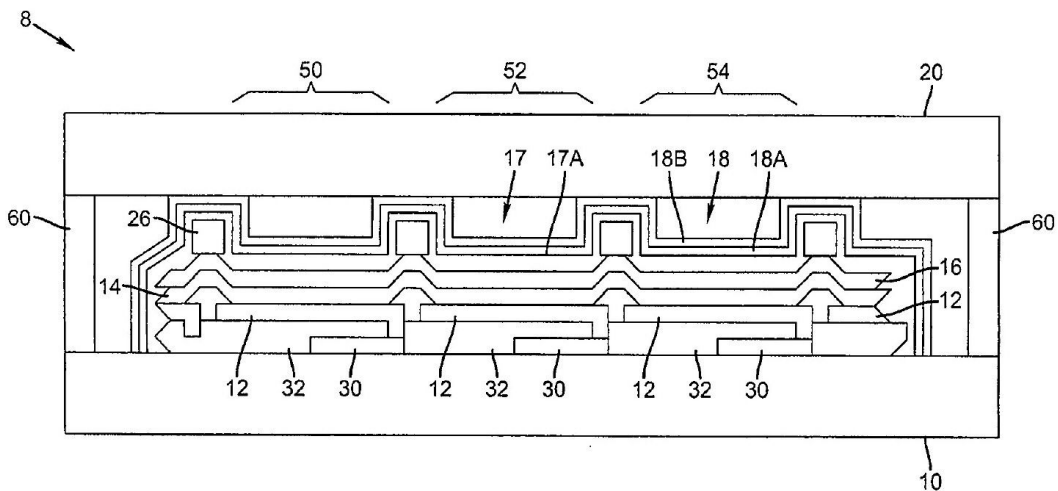
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 필터로 캡슐화된 OLED 디스플레이

(57) 요약

본 발명은 기판과; 기판의 제1 표면 상의 전자 소자와; 박막 전자 소자 상에서 제1 광학적 성질을 갖는 제1 무기 재료의 제1 박막 층과; 제1 박막 층 상에서 제1 광학적 성질과 상이한 제2 광학적 성질을 갖는 제2 무기 재료의 제2 박막 층으로서, 제1 층 또는 제2 층 중 적어도 1개가 또한 캡슐화 층이고, 제1 박막 층 및 제2 박막 층은 광학 필터의 적어도 일부를 형성하는, 제2 박막 층을 포함하는 캡슐화된 전자 소자에 관한 것이다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 기관과;
  - b) 기관의 제1 표면 상의 전자 소자와;
  - c) 박막 전자 소자 상에서 제1 광학적 성질을 갖는 제1 무기 재료의 제1 박막 층과;
  - d) 제1 박막 층 상에서 제1 광학적 성질과 상이한 제2 광학적 성질을 갖는 제2 무기 재료의 제2 박막 층 - 제1 층 또는 제2 층 중 적어도 1개가 또한 캡슐화 층이고, 제1 박막 층 및 제2 박막 층은 광학 필터의 적어도 일부를 형성함 -
- 을 포함하는 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 전자 소자는 발광 소자인 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 제1 및 제2 박막 층들은 각각 방출 광의 파장의 1/2보다 작거나 그와 동등한 광학적 두께를 갖는 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 제1 박막 층 또는 제2 박막 층 중 적어도 1개가 원자 층 피착 또는 화학 증착에 의해 형성되는 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 발광 소자는 유기 발광 소자(OLED)인 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 6

제2항에 있어서, 제1 광학적 두께를 갖는 제1 및 제2 박막 층들을 포함하는 제1 발광 영역 그리고 제2 광학적 두께를 갖는 제1 및 제2 박막 층들을 포함하는 제2 발광 영역을 더 포함하며, 제1 및 제2 광학적 두께는 상이한 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 제1 무기 재료 및 제2 무기 재료의 복수개의 교대하는 박막 층을 더 포함하는 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 제3 무기 재료의 제3 박막 층을 더 포함하는 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 제3 광학적 성질을 갖는 제1 무기 재료의 제3 박막 층을 더 포함하는 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 제3 광학적 성질은 피착 공정 파라미터들에 의해 제어되는 캡슐화된 전자 소자.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 제1 금속은 ZnO인 캡슐화된 전자 소자.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 제2 금속은  $Al_2O_3$ 인 캡슐화된 전자 소자.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 전자 소자는 광전 변환 소자인 캡슐화된 전자 소자.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 제1 박막 층은 주변의 자외선 광을 선택적으로 반사하는 캡슐화된 전자 소자.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 제1 박막 층은 굴절률의 그래디언트(a gradient in refractive index)를 갖는 캡슐화된 전자 소자.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 제1 박막 층은 루게이트 필터(rugate filter)인 캡슐화된 전자 소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 전자 발광 디스플레이; 센서 어레이; 그리고 주위의 박막 배리어 층 및 광학 박막 층을 갖는 그 외의 전자 소자와 같은 - 여기서, 박막 층들은 증착에 의해 구체적으로 상압 원자 층 피착 공정(atmospheric pressure atomic layer deposition process)에 의해 형성됨 - 박막 전자 소자 및 부품에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 광학 코팅 층 및/또는 컬러 필터 층으로서 기능하고 그에 의해 광 출력 및 수명을 개선하는 보호 박막 재료 층을 갖는 유기 전자 발광 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 박막 재료는 다양한 적용 분야에서 이용된다. 그 예는 특히 화합물 반도체, 디스플레이, LED, 광학 부품 및 안과 장치의 분야에서 연구 및 개발 그리고 생산 적용 분야를 포함한다. 박막 재료는 센서, 평판 디스플레이, 미세-전자 기계 시스템(MEMS: micro-electro mechanical system), 미세 회로, 생체 의학 소자, 광학 기구, 마이크로파 통신기, 집적 회로 그리고 일반적인 미세 전자 소자를 위한 맞춤형 코팅 및 패턴형 기판을 생성시키는 데 또한 사용된다.

[0003] 광학 코팅은 광선이 반사 및 투과되는 방식을 변화시키는 예컨대 렌즈, 디스플레이 또는 센서 등의 소자 또는 광학 부품 상에 위치되는 재료의 박막 층이다. 하나의 형태가 입사 광의 99% 이상을 반사하는 미러를 제조하는데 사용되는 고-반사 코팅이다. 또 다른 형태의 광학 코팅은 표면으로부터 원하지 않는 반사를 감소시키는 반사 방지 코팅이고, 통상적으로 안경 및 사진 렌즈에서 사용된다. 예컨대 SiN 또는 SiN 및  $SiO_2$ 로 구성되는 이중 층 반사-방지 코팅 등의 다층 반사-방지 코팅이 라이트(Wright) 등의 실리콘 태양 전지를 위한 이중 층 반사-방지 코팅(2005 IEEE, pp. 1237-1240)에 기재된 것과 같이 고-효율 태양 전지를 위해 사용될 수 있다. 이러한 형태의 광학 코팅은 가시 광을 투과시키면서 자외선 광을 차단한다.

[0004] 복잡한 광학 코팅은 예컨대 미국 특허 제6,859,323호[가솔리(Gasloli) 등]에 기재된 것과 같이 일부 범위의 파장에 걸쳐 높은 반사를 나타내지만 또 다른 범위에 걸쳐 반사-방지를 나타내고 그에 의해 이색성 박막 광학 필터의 제조를 가능케 한다.

[0005] 간섭 필터는 모든 관심 파장에 대해 거의 0의 흡광 계수를 유지하면서 1개 이상의 스펙트럼 밴드를 반사하지만 다른 것들을 투과시키는 광학 필터이다. 이러한 광학 필터는 상이한 굴절률을 갖고 그 스펙트럼 성질이 박막 경계에서 상이한 파장의 입사 광 및 반사 광들 사이에서 일어나는 파장 간섭 효과의 결과인 기관 상의 다층의 코팅(대개, 유전체 또는 금속 층)으로 구성된다.

[0006] 상이한 층의 간섭 필터 그리고 다른 광학 코팅은 요구 특성을 갖는 필터를 제조하기 위해 어떤 광학적 두께를 가지며, 여기에서 투명한 재료에 대한 광학적 두께는 재료의 기하학적 두께 x 그 굴절률로서 이해되고, 그에 따

라 광학 경로 길이와 동의어이다. 박막 광학 필터를 구성할 때에, 다층 박막 코팅이 종종 복사선의 적절한 파장의 1/4과 동일한 광학적 두께의 개별 층으로 제조되며, 여기에서 각각의 층은 그 층 전체에 걸쳐 일정한 재료 조성을 갖는 것으로 추정된다.

[0007] 위에서 설명된 종래의 계단식-굴절률 다층 필터와 대조적으로, 루게이트 필터(rugate filter)는 예컨대 비.이. 페릴루스(Perilloux)의 「박막 설계 조정 두께 그리고 다른 스톱밴드 설계 방법(SPIE 프레스, 2002)」에 기재된 것과 같이 필터의 평면에 직각인 방향으로 굴절률의 연속 변동(대개, 사인파)을 수용하는 한 부류의 광학 필터이다. 이러한 필터의 반사도는 특성 파장 주위에서 높은 반사율의 "스톱밴드(stopband)"를 나타내지만 다른 곳에서 매우 낮은 반사율을 나타낸다. 이들 필터는 다양한 센서 적용 분야에서 예컨대 단일 라인 스톱-밴드 필터(single line stop-band filter)로서 사용될 수 있다. 여러 개의 상이한 사인파 굴절률 분포를 조합함으로써, 루게이트 필터는 단순한 계단식-굴절률 프로파일을 사용하여 가능하지 않은 광학 응답 기능을 재현하도록 제조될 수 있다. 그러나 이러한 필터는 연속 굴절률 프로파일이 필터 재료의 밀도 및/또는 조성 면에서 연속 변동을 요구하기 때문에 제조하기 어렵다.

[0008] 간섭 필터는 디스플레이, 광 도파로, 광 스위치, 카메라의 후방부 내의 광 센서 등을 위해 반사 및 투과 광의 조성을 변형시켜 제어하기 위해 컬러 필터로서 그리고 컬러 필터 어레이로서의 어레이로 사용될 수 있다. 박막 간섭 필터를 기초로 하여 제조된 컬러 필터 및 컬러 필터 어레이의 장점은 내부에서 매우 높은 투과도이지만 외부에서 매우 낮은 투과도일 때의 그 높은 스펙트럼 선택도이고, 관심 패스밴드(passband)가 성취될 수 있다. 결과적으로, 이러한 컬러 필터를 갖는 디스플레이는 큰 한계 범위(large gamut)를 가질 수 있고, 매우 포화된 색상을 생성시킬 수 있다. 다층 박막 컬러 필터의 예가 미국 특허 제5,999,321호[브래들리(Bradley)에 기재되어 있다.

[0009] 전자 소자에서, 컬러 필터는 컬러 필터 어레이(CFA: color filter array)로서 조직될 수 있다. 카메라에서 사용되는 것들 등의 센서에서, CFA는 유색 신호의 검출을 가능케 하기 위해 전색 센서 앞에서 사용된다. CFA는 대개 어떤 패턴으로 아래에 위치되는 적색, 녹색 및 청색 영역의 어레이이다. 디지털 카메라에서 사용되는 통상의 어레이는 베이어 패턴 어레이(Bayer pattern array)이다. 각각의 색상의 해상도는 2x2 셀의 사용을 통해 최대한 적게 감소되고, 3개의 색상들 중에서, 녹색이 눈에 가장 민감하므로 각각의 셀 내에서 2배만큼 감지되도록 선택된 것이다.

[0010] 유사한 어레이가 디스플레이에서 사용되며, 여기에서 CFA는 색상 정보의 관찰을 가능케 하기 위해 백색-광 픽셀 앞에 정렬 상태로 위치된다. 예컨대, 미국 특허 제4,877,697호[볼만(Vollmann) 등]는 액정 디스플레이(LCD: liquid crystal display)를 위한 어레이를 기재하고 있고, 미국 특허 출원 공개 제2007/0123133호[윈터츠(Winters)]는 유기 발광 다이오드(OLED: organic light-emitting diode) 소자를 위한 어레이를 기재하고 있다.

[0011] 어레이는 요구 방식으로 상이한 유색 재료를 패터닝하기 위해 포토리소그래피를 사용하여 유색 잉크를 잉크-젯하는 방식 등을 포함하는 다수개의 방식으로 제조될 수 있다. 컬러 필터 어레이는 간섭(또는 이색성) 필터의 패턴으로서 또한 구성될 수 있다. 예컨대, 미국 특허 제5,120,622호[한라한(Hanrahan)]은 2개의 상이한 포토리소그래피 재료 층이 유전체 층의 후속의 피착을 위해 기판을 패터닝하도록 피착, 노광 및 현상되고 그에 후속하여 리프트-오프 공정(lift-off process)을 사용하여 원하지 않는 재료를 제거하는 포토리소그래피 기술을 사용하는 방법을 기재하고 있다.

[0012] LCD 디스플레이 및 CCD 어레이를 위한 유전체 간섭 필터 시스템을 생성시키는 방법이 미국 특허 제6,342,970호[스퍼거(Sperger) 등]에 기재되어 있다. 이 방법에 따르면, 상이한 필터 요소가 기판 코팅, 예컨대 리소그래피 공정을 통한 마스크, 플라즈마 식각 그리고 리프트 오프 기술을 사용하여 준비된다. 간섭 필터의 형태로 된 박막 코팅은 태양 에너지가 전기로 변환될 수 있는 효율을 개선하기 위해 광전 변환 소자에 또한 가해질 수 있다.

[0013] 광전 변환 소자는 직류 전기로 직접적으로 광을 변환시키는 고체-상태의 전기 소자이다. 소자의 전압-전류 특성은 광원의 특성, 소자에서 사용된 재료 그리고 그 설계의 함수이다. 태양 광전 변환 소자는 단결정, 다정질 또는 비정질 형태로 된 실리콘, 카드뮴 황화물, 카드뮴 텔루르 화합물 및 갈륨 비화물 등의 무기 재료; 또한 '저분자'(수백의 분자량의 분자)의 결정질 또는 다정질 필름, 진공 피착 또는 용액 처리에 의해 준비되는 저분자의 비정질 필름, 용액으로부터 처리되는 공액형 고분자[중합체 또는 저중합체(polymer or oligomer)]의 필름으로 구성되는 유기 재료; 그리고 다른 유기 고체 또는 무기 재료 중 어느 한쪽과 임의의 유기 재료의 조합을 포함하는 다양한 반도체 재료로 제조된다. 유기 광전 변환 소자에서 사용되는 유기 재료의 통상의 예가 유(Yu), 지.제이. 가오(Gao), 제이.씨. 후멜렌(Hummelen), 예프. 우들(Wudl) 및 에이.제이. 헤거(Heeger)의 1995, 사이언스 270(5243), 1789에 기재된 것과 같은 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 및 그 유도체 메톡시-에틸헥실옥시-페닐렌비

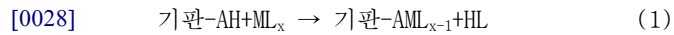
닐렌(MEH-PPV)이다.

- [0014] 예컨대 미국 특허 출원 공개 제2008/0000526호[마디간(Madigan)]에 기재된 것과 같이, 광전 변환 전지 상부 상에 위치되는 광학 재료의 층은 요구 범위의 파장의 광이 광전 변환 셀에 도달되게 하고 다른 파장의 광을 차단하거나 감소시키기 위해 반사 필터로서 사용될 수 있다. 이것은 광전 변환 전지의 변환 능력과 더 양호하게 조화되고 결국 광전 변환 소자의 성능을 개선하는 스펙트럼 특성을 갖는 광을 제공한다.
- [0015] 종래의 무기 태양 전지에 비해, 유기 광전 변환 소자는 경량, 기계적 가요성, 대량 생산에 대한 가능성, 착용 가능한 전원으로서의 그 용도 등의 낮은 비용의 매력적인 속성 때문에 태양 전지의 제조에 혁신을 일으킬 가능성을 갖는다. 그러나, 주위의 습기 및 산소와의 반응에 의해 유발되는 저하를 포함하는 열적 및 화학적 불안정성 그리고 또한 비교적 낮은-전력 변환 효율 등의 도전 과제가 상당한 난관을 표현한다.
- [0016] 유기 발광 다이오드(OLED)는 평판 디스플레이 및 영역 조명 램프를 위한 기술이다. 이 기술은 기관 상에 코팅되는 유기 재료의 박막 층에 의존한다. OLED 소자는 일반적으로 미국 특허 제4,476,292호[햄(Ham) 등]에서 개시된 것과 같은 저분자 소자 그리고 미국 특허 제5,247,190호[프렌드(Friend) 등]에서 개시된 것과 같은 고분자 OLED 소자로서 알려져 있는 2개의 포맷을 가질 수 있다. 어느 한쪽의 형태의 OLED 소자라도 순차적으로 애노드, 유기 EL 요소 및 캐소드를 포함할 수 있다. 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기 EL 소자는 통상적으로 유기 정공-수송 층(HTL: hole-transporting layer), 발광 층(EL: emissive layer) 및 유기 전자-수송 층(ETL: electron-transporting layer)을 포함한다. 정공 및 전자가 재결합되고, EL 층 내에서 광을 방출한다. 탕(Tang)[유기 전계 발광 다이오드, 응용 물리학 레터, 51(12), 1987, pp. 913-915; 도핑된 유기 박막의 전계 발광, 응용 물리학 저널, 65(9), 1989, pp. 3610-3616; 미국 특허 제4,769,292호] 등은 이러한 층 구조를 사용하는 상당한 효율의 OLED를 입증하였다. 그 이래로, 중합체 재료를 포함하는 대체의 층 구조를 갖는 다수개의 OLED가 개시되었고, 소자 성능이 개선되었다. 그러나, 유기 EL 요소를 포함하는 재료는 민감하고, 특히 습기 및 (예컨대, 140°C 초과)의 고온에 의해 쉽게 파괴된다.
- [0017] 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이 소자는 통상적으로 소자의 특정된 동작 및/또는 저장 수명 내에서 소자 성능의 조기 저하를 방지하기 위해 1000 ppm(part per million) 미만의 습도 수준을 요구한다. 패키징된 소자 내에서의 이러한 범위의 습도 수준으로의 환경의 제어는 통상적으로 캡슐화 층(encapsulating layer)으로 소자를 캡슐화함으로써 및/또는 소자를 밀봉함으로써, 및/또는 커버 내에 건조제를 제공함으로써 성취된다. 예컨대 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 황산염, 금속 할로겐화물 및 과염소산염 등의 건조제가 위에서-특정된 수준 미만으로 습도 수준을 유지하는 데 사용된다. 예컨대 습기-민감성 전자 장치를 위한 건조제 재료를 기재하고 있는 미국 특허 제6,226,890호[보로손(Boroson) 등]를 참조하기로 한다. 이러한 건조제 재료는 통상적으로 OLED 소자의 주변부 주위에 또는 OLED 소자 자체 위에 위치된다.
- [0018] 대체 접근법에서, OLED 소자는 내습성 재료의 얇은 다층 코팅을 사용하여 캡슐화된다. 예컨대, 유기 중합체의 층에 의해 분리되는 금속 또는 금속 산화물 등의 무기 재료의 층이 사용될 수 있다. 이러한 코팅은 예컨대 미국 특허 제6,268,695호[아피니토(Affinito)], 제6,413,645호[그라프(Graff) 등], 제6,522,067호[그라프 등] 및 미국 특허 출원 공개 제2006/0246811호(윈터즈 등)에 기재되었다. 이러한 캡슐화 층은 원자 층 피착(ALD: atom layer deposition)을 포함하는 다양한 기술에 의해 피착될 수 있다.
- [0019] 하나의 이러한 원자 층 피착 장치가 상이한 재료로 제조되는 제1 및 제2 박막 캡슐화 층의 사용을 기재하고 있는 제WO 01/082390호[고쉬(Ghosh) 등]에 추가로 기재되어 있으며, 여기에서 박막 층들 중 하나가 아래에서 논의된 원자 층 피착을 사용하여 50 nm로 피착된다. 이 개시물에 따르면, 별개의 보호 층 예컨대 파릴렌이 또한 채용된다. 이러한 다층 코팅은 통상적으로 OLED 재료를 충분히 보호하기 위해  $5 \times 10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/일 미만의 습기 투과 속도를 제공하려고 한다. 대조적으로, 통상의 중합체 재료는 대략 0.1 g/m<sup>2</sup>/일의 습기 투과 속도를 갖고, 추가의 습기 차단 층 없이 OLED 소자를 충분히 보호할 수 없다. 무기 습기 차단 층의 추가로, 0.01 g/m<sup>2</sup>/일이 성취될 수 있고, 무기 층과의 비교적 두꺼운 중합체 평탄화 층의 사용은 필요한 보호를 제공할 수 있다고 보고되었다. 스퍼터링 또는 진공 증발 등의 종래의 피착 기술에 의해 가해진 두꺼운 무기 층 예컨대 5 μm 이상의 ITO 또는 ZnSe가 또한 충분한 보호를 제공할 수 있지만, 더 얇은 종래의 코팅된 층은 단지 0.01 g/m<sup>2</sup>/일의 보호를 제공할 수 있다. 미국 특허 출원 공개 제2007/0099356호[팍(Park) 등]은 원자 층 피착을 사용한 평판 디스플레이의 박막 캡슐화를 위한 방법을 유사하게 기재하고 있다.
- [0020] 제WO 04/105149호[카시아(Carcia) 등]는 원자 층 피착에 의해 플라스틱 또는 유리 기관 상에 피착될 수 있는 가스 투과 배리어를 기재하고 있다. 원자 층 피착은 원자 층 에피택시(ALE: atomic layer epitaxy) 또는 원자 층 CVD(ALCVD: atomic layer CVD)로서 또한 알려져 있고, 여기에서의 ALD에 대한 인용은 모든 등가 공정을 나타내

도록 의도된다. ALD 코팅의 사용은 낮은 농도의 코팅 결함 상태에서 수십 nm의 두께에서 많은 차수의 크기만큼 투과도를 감소시킬 수 있다.

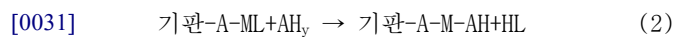
- [0021] 이들 얇은 코팅은 플라스틱 기판의 가요성 및 투명도를 보존한다. 이러한 물품은 용기, 전기 및 전자 적용 분야에서 유용하다. 그러나, 이러한 보호 층은 발광 유기 층보다 굴절률이 낮을 수 있으므로 광이 층 내에 포획되는 추가의 문제점을 또한 유발시킨다.
- [0022] OLED 디스플레이의 배리어 층에 대한 요건은 완전히 설명되지 않았지만, 팍 등(ALD에 의한 OLED의 초박형 필름 캡슐화, 전기 화학 및 고체-상태 레터즈, 8(2), H21-H23, 2005)은  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/일 미만의 물 투과 속도 그리고  $10^{-5}$  cc/m<sup>2</sup>/일 미만의 산소 투과 속도의 배리어 성질이 충분한 것으로 생각될 수 있다고 언급하고 있다.
- [0023] 일반적으로, 구체적으로 무기 유전체 층 및 중합체 층의 다층 조합은 아마도 투과의 증가된 지연 시간으로 인해 무기 단층보다 물 및 산소에 대해 3차수 초과 크기만큼 작은 투과성일 수 있다는 것이 밝혀졌다(지.엘. 그라프 등, 다층 배리어 필름을 통한 증기 투과의 기구: 지연 시간 대 평형 투과, 응용 물리학 저널, Vol. 96, No. 4, 2004, pp. 1840-1849). 12개 정도의 개별 층을 갖는 교대형 무기/유기 층을 갖는 배리어가 보고에 따르면 OLED에 의해 필요한 성능에 접근한다[엠.에스. 위버(Weaver) 등, 플라스틱 기판에 대해 연장된 동작 수명을 갖는 유기 발광 소자, 응용 물리학 레터 81, No. 16, 2002, pp. 2929-2931]. 결과적으로, 다수개의 기존의 박막 캡슐화 기술이 다층의 박막 대개 유기/무기 조합에 집중하고 있지만, 순수한 무기 또는 유기 캡슐화가 또한 알려져 있다. 무기 재료가 관련된 경우에, 캡슐화 층을 통한 투과가 대개 무기 필름 내의 결함에 의해 제어되므로, 높은 배리어성의 무기 층의 피착이 전체의 캡슐화 공정에서 가장 중요한 기술인 것으로 생각된다. 다수개의 층이 OLED 디스플레이를 위한 더 양호한 보호를 제공하지만, 더 두꺼운 층은 투명도 그 결과 디스플레이의 밝기 및 색상 포화도를 감소시킨다.
- [0024] 박막 층을 제조하는 데 널리 사용되는 기술들 중에는 화학 증착(CVD: chemical vapor deposition)이 있다. CVD는 기판 상에 요구 필름을 피착하기 위해 반응 챔버 내에서 반응되는 화학 반응성 분자를 사용한다. CVD 적용 분야를 위해 유용한 분자 전구체는 피착될 필름의 원소(원자) 성분을 포함하고, 통상적으로 추가의 원소를 또한 포함한다. CVD 전구체는 기판에서 반응되고 그에 의해 그 상에 박막을 형성하기 위해 챔버로 가스 상으로 전달되는 휘발성 분자이다. 화학 반응은 요구 필름 두께를 갖는 박막을 피착한다.
- [0025] 대부분의 CVD 기술에 공통적인 것은 CVD 반응기 내로 1개 이상의 분자 전구체의 양호하게-제어된 플럭스를 가할 필요성이다. 기판은 부산물의 효율적인 제거와 동시에 이들 분자 전구체들 사이의 화학 반응을 촉진시키기 위해 제어된 압력 조건 하에서 양호하게-제어된 온도에서 유지된다. 최적의 CVD 성능을 얻는 것은 공정 전체를 통해 가스 유동, 온도 및 압력의 정상 상태를 성취하고 지속시킬 수 있는 능력 그리고 과도 상태를 최소화 또는 제거할 수 있는 능력을 요구한다. 특히 반도체, 집적 회로 그리고 다른 전자 장치의 분야에서, 박막 특히 종래의 CVD 기술의 성취 가능한 한계를 넘는 우수한 등각 코팅 성질을 갖는 더 높은 품질 및 더 높은 밀도의 필름 특히 더 낮은 온도에서 제조될 수 있는 박막에 대한 요구가 있다.
- [0026] 원자 층 피착(ALD)은 그 종래의 CVD 기술에 비해 개선된 두께 해결책 및 등각 능력을 제공할 수 있는 대체의 필름 피착 기술이다. ALD 공정은 종래의 CVD의 종래의 박막 피착 공정을 단일의 원자-층 피착 단계들로 분할한다. 유리하게는, ALD 단계는 자기-종결형(self-terminating)이고, 자기 종결 노출 시간까지 또는 자기 종결 노출 시간을 넘어 수행될 때에 1개의 원자 층을 피착할 수 있다. 원자 층은 통상적으로 수 Å 이하의 정도로 통상의 치수를 갖는 0.1 내지 0.5의 분자 단층의 범위 내에 있다. ALD에서, 원자 층의 피착은 반응성 분자 전구체와 기판 사이의 화학 반응의 결과이다. 각각의 별개의 ALD 반응-피착 단계에서, 정밀 반응은 요구 원자 층을 피착하고, 분자 전구체 내에 원래 포함된 "부가" 원자를 실질적으로 제거한다. 그 가장 순수한 형태에서, ALD는 반응의 다른 전구체 또는 전구체들의 부존재 상태에서의 각각의 전구체의 흡착 및 반응과 관련된다. 실제로, 임의의 시스템에서, 소규모의 화학 증착 반응으로 이어지는 상이한 전구체의 어떤 직접적인 반응을 피하기 어렵다. ALD를 수행할 것을 요구하는 임의의 시스템의 목표는 소규모의 CVD 반응이 용인될 수 있다는 것을 인식하면서 ALD 시스템과 부합되는 소자 성능 및 속성을 얻는 것이다.
- [0027] ALD 적용 분야에서, 통상적으로 2개의 분자 전구체가 별개의 단계로 ALD 반응기 내로 유입된다. 예컨대, 금속 전구체 분자(ML<sub>x</sub>)는 원자 또는 분자 리간드(L)에 결합되는 금속 원소(M)를 포함한다. 예컨대, M은 Al, W, Ta, Si, Zn 등을 포함할 수 있지만 이것들에 제한되지 않는다. 금속 전구체는 기판 표면이 분자 전구체와 직접적으로 반응되도록 준비된 때에 기판과 반응된다. 예컨대, 기판 표면은 통상적으로 금속 전구체와 반응성인 수소-수용 리간드, AH 등을 포함하도록 준비된다. 황(S), 산소(O) 및 질소(N)가 일부의 통상적인 A 화학종이다. 가

스 금속 전구체 분자는 기관 표면 상의 모든 리간드와 효과적으로 반응되고, 그 결과 금속의 단일 원자 층의 피착을 생성시킨다:



[0029] 여기에서 HL은 반응 부산물이다. 반응 중에, 초기의 표면 리간드(AH)는 소비되고, 표면에는 L 리간드가 덮이며, 이것은 금속 전구체(ML<sub>x</sub>)와 추가로 반응될 수 없다. 그러므로, 반응은 표면 상의 모든 초기의 AH 리간드가 AML<sub>x-1</sub> 화학종으로 교체된 때에 자기-종결된다. 통상적으로, 반응 단계 후에는 제2 반응물 가스 전구체 재료의 별개의 유입 전에 챔버로부터 과도한 금속 전구체를 제거하는 불활성-가스 세정 단계가 후속된다.

[0030] 제2 분자 전구체가 그 다음에 금속 전구체를 향한 기관의 표면 반응성을 복원시키는 데 사용된다. 이것은 예컨대 L 리간드를 제거하고 AH 리간드를 재피착함으로써 수행된다. 이러한 경우에, 제2 전구체는 통상적으로 요구(대개, 비금속) 원소(A)(즉, O, N, S) 및 수소(즉, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S)를 포함한다. 그 반응은 다음과 같다:



[0032] 이것은 그 AH-덮인 상태로 다시 표면을 변환시킨다. (여기에서, 단순화를 위해, 화학 반응은 평형되지 않는다.) 요구된 추가의 원소(A)가 필름 그리고 바람직하지 않은 리간드(L) 내로 합체되고, 휘발성 부산물로서 제거된다. 또 다시, 반응은 반응 위치(이번에는, L 말단 위치)를 소비하고, 기관 상의 반응 위치가 완전히 고갈된 때에 자기-종결된다. 제2 분자 전구체가 그 다음에 제2 세정 단계에서 불활성 세정-가스를 유동시킴으로써 피착 챔버로부터 제거된다.

[0033] 이제, 요약하면, 기본 ALD 공정은 기관으로의 화학 약품의 플러시를 순차적으로 교대시키는 것을 요구한다. 위에서 논의된 것과 같은 대표적인 ALD 공정은 4개의 상이한 작업 단계를 갖는 사이클이다:

- [0034] 1. ML<sub>x</sub> 반응;
- [0035] 2. ML<sub>x</sub> 세정;
- [0036] 3. AH<sub>y</sub> 반응; 및
- [0037] 4. AH<sub>y</sub> 세정 그리고 그 다음의 단계 1로의 재복귀.

[0038] 개제된 세정 작업으로 그 초기의 반응 상태로 기관 표면을 복원시키는 표면 반응 및 전구체-제거를 교대시키는 이러한 반복된 순서가 통상의 ALD 피착 사이클이다. ALD 작업의 주요 특징은 그 초기의 표면 화학 상태로의 기관의 복원이다. 이러한 반복된 세트의 단계를 사용하여, 필름이 반응 속도론, 사이클당 피착량, 조성 및 두께 면에서 모두 동일한 균등하게 계량된 층으로 기관 상에 적층될 수 있다.

[0039] ALD는 전자 및 광학 장치의 부품에서 얇은 층의 금속 산화물을 형성하는 데 특히 적절하다. ALD로 피착될 수 있는 일반적인 부류의 기능성 재료는 전도체, 유전체 또는 절연체, 그리고 반도체를 포함한다.

[0040] 그러나, 종래에 개시된 것과 같은 ALD 및 CVD 공정은 진공 챔버 그리고 챔버에 가스를 충전한 다음에 가스를 제거하는 반복된 사이클을 요구하므로 비싸고 긴 시간을 요구한다. 더욱이, 이들은 대개 재료가 피착되는 가열 기관을 채용하고 있다. 이들 가열 기관은 통상적으로 OLED 소자에서 채용된 유기 재료가 용인할 수 있는 온도보다 높은 온도에 있다. 추가로, 이러한 공정에서 형성된 필름은 활성이 강하고 매우 취약할 수 있고, 그 결과 필름 위에서의 임의의 재료의 후속의 피착이 필름의 일체성을 파괴시킨다.

[0041] 시간 의존형 ALD 시스템의 고유한 한계를 극복하기 위한 하나의 접근법은 연속적으로 각각의 반응성 가스를 제공하고 연속적으로 각각의 가스를 통해 기관을 이동시키는 것이다. 이러한 공간 의존형 ALD 시스템이 공동-양도된 미국 특허 출원 제11/392,007호; 제11/392,006호; 제11/620,744호; 및 제11/620,740호에 기재되어 있다. 모든 이들 식별된 출원은 온전히 여기에서 인용된다. 이들 시스템은 연속적으로 유동되는 상호 반응성 가스의 바람직하지 않은 상호 혼합인 공간형 ALD 시스템의 어려운 측면들 중 하나를 극복하려고 한다. 특히, 미국 특허 출원 제11/392,007호는 상호 혼합을 방지하기 위해 신규한 횡단 방향 유동 패턴을 채용하고 있으며, 한편 미국 특허 출원 제11/620,744호 및 제11/620,740호는 개선된 가스 분리를 달성하기 위해 공정의 반응성 가스의 압력에 의해 부분적으로 부양되는 코팅 헤드를 채용하고 있다. 추가로, 위에서 언급된 미국 특허 출원에 기재된 피착 공정은 반응물의 농도 면에서 수 차수 정도의 크기만큼의 증가 그에 따라 표면 반응물 속도의 결과적인 향

상과 관련되는 대기압에서 수행된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0042] 위의 관점에서, 설계된 배리어 및 광학적 성질을 갖는 박막 재료 층을 갖는 전자 소자를 제조하는 공정 및 방법을 개발할 필요성이 있다는 것이 이해될 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0043] 간략하게, 하나의 태양에 따르면, 본 발명은 기관과; 기관의 제1 표면 상의 전자 소자와; 박막 전자 소자 상에서 제1 광학적 성질을 갖는 제1 무기 재료의 제1 박막 층과; 제1 박막 층 상에서 제1 광학적 성질과 상이한 제2 광학적 성질을 갖는 제2 무기 재료의 제2 박막 층으로서, 제1 층 또는 제2 층 중 적어도 1개가 또한 캡슐화 층이고, 제1 박막 층 및 제2 박막 층은 광학 필터의 적어도 일부를 형성하는, 제2 박막 층을 포함하는 캡슐화된 전자 소자에 관한 것이다.

[0044] 본 발명 그리고 그 목적 및 장점은 아래에서 제공된 양호한 실시예의 상세한 설명에서 더 명확해질 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0045] 본 명세서는 본 발명의 주제를 구체적으로 지정하고 명확하게 청구하는 특허청구범위로 결론이 내려지지만, 본 발명은 첨부된 도면과 연계하여 취해질 때에 다음의 상세한 설명으로부터 더 양호하게 이해될 것으로 믿어진다.

도1은 본 발명의 실시예에 따른 상부-발광 OLED 소자의 측단면도이다.

도2는 본 발명의 대체 실시예에 따른 컬러 필터를 갖는 OLED 소자의 단면도이다.

도3은 예에서 채용되는 박막 피착 공정의 방법의 하나의 실시예를 위한 소스 재료의 블록도이다.

도4는 본 공정에서 사용되는 피착 장치의 측단면도로서, 예의 박막 피착 공정이 적용되는 기관에 제공되는 가스 재료의 배열을 보여주고 있다.

도5a 및 도5b는 피착 작업 및 그 흡광도를 사용하여 제조되는 광학 필터인 캡슐화 다층 박막 적층체를 도시하고 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0046] 본 발명은 무기 캡슐화 층을 형성하는 박막 재료 층 그리고 동시에 광학 필터 층을 갖는 예컨대 OLED 등의 전자 소자에 관한 것이다.

[0047] 도1을 참조하면, 본 발명의 하나의 실시예에 따른 OLED 소자(8)는 기관(10), 제1 전극(12); 전도성 전극(16); 여러 개의 층(예컨대, 17A, 18A)을 포함하는 캡슐화 박막 패키지(17); 그리고 광학 필터(18)를 포함한다. 광학 필터(18)는 캡슐화 패키지 및 광학 필터가 공통 부분의 층(예컨대, 18A)을 갖도록 여러 개의 층(예컨대, 18A, 18B)을 포함한다. OLED 소자(8)는 제1 전극(12)과 전도성 전극(16) 사이에 형성되는 1개 이상의 유기 층(14)을 추가로 포함하며, 적어도 1개의 유기 층이 발광 층이다.

[0048] 상부 발광 OLED 소자의 실시예에서, 박막 캡슐화 패키지(17)는 투명한 상부 전도성 전극(16) 위에 형성되고, 광학 필터(18)가 캡슐화 패키지와 중첩 부분의 층을 갖도록 형성되고, 제1 전극(12)은 하부 전극이다. 하부 전극은 반사성일 수 있다. 전도성 전극(16)은 1개 이상의 유기 층의 광학 굴절률 이상의 광학 굴절률을 갖는 것이 양호하다. 이러한 상대 굴절률을 제공함으로써, 유기 층(14)으로부터 방출된 광이 유기 층(14)으로부터 동일하거나 더 높은 굴절률의 전도성 전극(16) 내로 이동될 수 있으므로, 광은 유기 층(14) 내에 내부 전반사에 의해 포획되지 않을 것이다.

[0049] 평탄화 층(32)을 갖는 박막 전자 부품(30)이 당업계에 공지된 것과 같이 OLED 소자를 제어하는 데 채용될 수 있다. 커버(20)가 OLED 및 전극 층 위에 제공되어 기관(10)에 부착되고 그에 의해 예컨대 접촉체(60)를 사용하여 OLED 소자를 보호한다.

[0050] 하부 제1 전극(12)은 발광 영역(50, 52, 54)을 형성하도록 패터닝될 수 있고, 한편 패터닝된 보조 전극(26)이 발광 영역들 사이에(도시됨) 또는 발광 영역 아래에(도시되지 않음) 형성될 수 있다. 전도성 전극(16)은 패터

닝되지 않고 유기 층(14) 위에 연속적으로 형성될 수 있다.

- [0051] 본 발명의 일부 실시예(도2)에서, 발광 유기 층(14)은 백색 광을 방출할 수 있으며, 이러한 경우에 컬러 필터(40R, 40G, 40B)가 광을 여과시켜 유색 발광 영역(50, 52, 54)을 갖는 풀-컬러 발광 소자를 제공하기 위해 예컨대 커버(20) 위에 형성될 수 있다. 일부 실시예에서, 컬러 필터(40R, 40G, 40B)가 박막 캡슐화 패키지(17)와 공통인 층을 갖는 다층 광 간섭 필터로서 형성될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 다양한 실시예에서, 보조 전극(26)이 도2에 도시된 것과 같이 1개 이상의 유기 층에 대향인 전도성 전극(16)의 측면 상에 형성될 수 있다. 이러한 층은 예컨대 미국 특허 제6,812,637호[콕(Cok) 등]에 기재된 것과 같이 마스크를 통해 금속을 스퍼터링하거나 증발시킴으로써 피착될 수 있다. 도2에 도시된 것과 같이, 보조 전극(26)은 전도성 전극(16)에 대향인 1개 이상의 유기 층(14)의 측면 상에 형성될 수 있고, 1개 이상의 유기 층(14) 내에 형성되는 비아(관통 구멍, via)(34)를 통해 전도성 전극(16)에 전기적으로 연결될 수 있다. 보조 전극은 종래의 포토리소그래피 기술을 사용하여 형성될 수 있고, 한편 비아는 예컨대 미국 특허 제6,995,035호(콕 등)에 기재된 것과 같이 레이저 용발을 사용하여 형성될 수 있다. 보조 전극을 형성하는 데 채용되는 재료는 예컨대 알루미늄, 은, 마그네슘 그리고 이들의 합금을 포함할 수 있다.
- [0053] 여기에서 채용된 것과 같이, 박막 캡슐화 패키지(17)는 각각의 층의 두께에 따라 1개 이상 바람직하게는 2개 내지 15개의 층(예컨대, 17A, 18A)을 포함한다. 이러한 층은 원자 층 피착 또는 다양한 화학 증착 공정에 의해 OLED 소자에 가해질 수 있고, 그에 의해 습기 및 산소에 의한 침투에 내성인 캡슐화 패키지(17)를 제공한다. 박막 캡슐화 패키지(17)의 각각의 층은 원자 층 피착 공정, 진공 화학 증착 공정 또는 상압 화학 증착 공정을 사용하여 형성될 수 있다. 이들 공정은 진공 세정 사이클을 갖는 시스템에서 또는 대기 중에서 중 어느 한쪽에서 상호 보완적인 반응성 가스의 그 사용 면에서 유사하다. 일반적으로, 유기 층의 손상을 피하기 위해 140°C 미만의 온도에서 박막 캡슐화 패키지(17)를 형성하는 것이 양호하다. 대체예에서, 박막 캡슐화 패키지(17)는 120°C 미만 또는 110°C 미만의 온도에서 형성될 수 있다. 나아가, 캡슐화 패키지의 1개 이상의 층이 어떤 광학적 성질을 갖는 무기 재료(예컨대, 18A)로 구성되고, 광학 필터(18)의 일부를 구성한다. 광학 필터(18)는 2개 이상 바람직하게는 2개 내지 20개의 박막 재료의 층(예컨대, 18A, 18B)을 포함하며, 1개 이상의 층(예컨대, 18B)이 다른 층 예컨대 층(18A)과 상이한 제2 광학적 성질을 갖는다.
- [0054] 박막 캡슐화 패키지(17)가 알루미늄 산화물 및 아연 산화물 등의 금속 산화물 화합물을 사용하여 유기 재료 위에 성공적으로 형성된다. 더욱이, 효과적인 캡슐화 층이 110°C의 온도에서 형성된다. 이러한 온도는 온도-민감성 유기 LED 재료와 양립 가능하다.
- [0055] 각각의 이러한 캡슐화 층은 제1 반응성 가스 재료 및 제2 반응성 가스 재료를 제공함으로써 형성되며, 여기에서 제1 반응성 가스 재료는 제2 반응성 가스 재료로 처리된 유기 층과 반응할 수 있다. 제1 반응성 가스 재료는 OLED의 노출된 표면을 완전히 덮고, 한편 제2 반응성 가스 재료는 제1 반응성 가스 재료와 반응하고 그에 의해 환경 오염물에 상당히 내성인 층을 형성한다. 대조적으로, 증발 또는 스퍼터링 등의 종래의 수단에 의해 피착된 층은 밀폐 층을 형성하지 않는다. 유기 재료를 보호하는 캡슐화 층을 위한 종래의 피착 기술은 문제가 있고, 개선점이 본 발명에 따른 박막 캡슐화 패키지(17)를 채용함으로써 발견되었다. 더욱이, 이러한 캡슐화 패키지를 가하는 양호한 증착 공정은 다른 공정에서 하부 유기 층에 의해 발생하는 잠재적인 손상을 감소시킨다.
- [0056] 다양한 금속 산화물, 질화물 그리고 다른 화합물이 박막 캡슐화 패키지(17)를 형성하는 데 채용될 수 있다. 예컨대, 박막 캡슐화 패키지(17)는 적어도 1개의 다른 화합물과 결합된 아연 산화물을 포함할 수 있다. 다른 화합물은 도펀트를 가함으로써 예컨대 인듐 주석 산화물을 형성하기 위해 주석 산화물과 인듐을 채용함으로써 생성되는 복잡한 혼합물일 수 있다.
- [0057] 다양한 두께가 후속의 소자 가공 및 대기 노출에 따라 박막 캡슐화 패키지(17)를 위해 채용될 수 있다. 박막 캡슐화 패키지(17)의 두께는 순차적으로 피착되는 반응성 가스의 층의 개수를 제어함으로써 선택될 수 있다.
- [0058] 파릴렌 중합체의 평탄화 하부 층이 당업자에 의해 이해되는 것과 같이 박막 캡슐화 패키지의 성능을 개선하는데 사용될 수 있다. OLED 캡슐화를 위한 파릴렌 층은 미국 특허 출원 공개 제2006/0246811호(윈터즈 등)에서 개시되어 있다. 예컨대, 120 nm 파릴렌 층의 중합체 층이 평탄화 효과를 성취하는 데 그리고 아마도 무기 캡슐화 층에 의해 생성되는 응력을 감소 또는 증가시키는 버퍼 층으로서 역할을 하는 데 채용될 수 있다.
- [0059] 도1의 OLED 소자를 다시 참조하면, 기관(10)은 OLED 소자(8)에 의해 방출된 광에 불투과성일 수 있다. 통상의 기관(10)을 위한 재료는 유리 또는 플라스틱이다. 제1 전극(12)은 반사성일 수 있다. 통상의 제1 전극(12)을

위한 재료는 알루미늄 및 은, 알루미늄 및 은의 합금, 또는 다른 금속 또는 금속 합금이다. 유기 층(14)은 적어도 발광 층(LEL: light emitting layer)을 포함하지만, 빈번하게는 전자 수송 층(ETL), 정공 수송 층(HTL), 전자 차단 층(EBL) 또는 정공 차단 층(HBL) 등의 다른 기능 층을 또한 포함한다. 다음의 논의는 기능 층의 개수 그리고 유기 층(14)을 위한 재료 선택과 독립적이다. 종종 정공-주입 층이 유기 층(14)과 애노드 사이에 추가되고, 종종 전자-주입 층이 유기 층(14)과 캐소드 사이에 추가된다. 동작에서, 양 전위가 애노드에 가해지고, 음 전위가 캐소드에 가해진다. 전자가 유기 층(14) 내로 주입되어 가해진 전기장에 의해 추진되고 그에 의해 애노드를 향해 이동되고; 정공이 애노드로부터 주입되어 가해진 전기장에 의해 추진되고 그에 의해 캐소드를 향해 이동된다. 전자 및 정공이 유기 층(14) 내에서 결합될 때에, 광이 OLED 소자(8)에 의해 발생 및 방출된다.

[0060] 전도성 전극(16)을 위한 재료는 인듐 산화물, 갈륨 산화물, 아연 산화물, 몰리브덴 산화물, 바나듐 산화물, 안티몬 산화물, 비스무트 산화물, 레늄 산화물, 탄탈륨 산화물, 텅스텐 산화물, 니오븀 산화물 또는 니켈 산화물 등의 무기 산화물을 포함할 수 있다. 이들 산화물은 비-화학량론비 때문에 전기적으로 전도성이다. 이들 재료의 비저항은 비-화학량론비 및 이동도의 정도에 의존한다. 이들 성질 그리고 광학 투명도는 피착 조건을 변화 시킴으로써 제어될 수 있다. 성취 가능한 비저항 및 광학적 투명도의 범위는 불순물 도핑에 의해 추가로 확장될 수 있다. 훨씬 더 큰 범위의 성질이 이들 산화물 중 2개 이상을 혼합함으로써 얻어질 수 있다. 예컨대, 인듐 산화물 및 주석 산화물, 인듐 산화물 및 아연 산화물, 아연 산화물 및 주석 산화물 또는 카드뮴 산화물 및 주석 산화물의 혼합물이 투명한 전도체로서 가장 통상적으로 사용된다.

[0061] 상부-방출 OLED 소자는, 기판(10)에 하부 제1 전극(12) 그리고 그 상에 형성되는 1개 이상의 유기 층(14)으로서, 적어도 1개의 유기 층이 발광 층인, 하부 제1 전극 및 유기 층을 제공함으로써; 하부 제1 전극(12)에 대향인 1개 이상의 유기 층 위의 투명한 전도성 산화물을 포함하는 전도성 보호 상부 전도성 전극(16)으로서, 전도성 전극(16)은 100 nm 미만의 두께를 갖는 층인, 전도성 전극을 형성함으로써; 그리고 전도성 전극(16)과 전기 접촉 상태로 패터닝된 보조 전극(26)을 형성함으로써 형성될 수 있다.

[0062] 대체예에서, 하부-발광 OLED 소자는 당업자에 의해 이해되는 것과 같이 투명한 전도성 산화물 층을 포함하는 전도성 보호 하부 전극을 제공함으로써 형성될 수 있다

[0063] 종래-기술의 원자 층 피착 공정이 본 발명의 캡슐화 패키지를 제조하는 데 채용될 수 있지만, 본 발명을 구성하는 방법의 하나의 실시예는 제1 및 제2 반응성 가스가 펌핑되는 복수개의 개구를 갖는 이동성 가스 분배 매니폴드 또는 전달 헤드를 채용하고 있다. 매니폴드는 박막 캡슐화 패키지(17)를 형성하기 위해 기판 위에서 이동된다. 이러한 방법은 공동-양도된 동시-계속-출원인 미국 특허 출원 제11/620,744호 그리고 미국 특허 출원 공개 제2008/0166880호 및 제2008/0166884호, 그리고 미국 특허 제7,413,982호[레비(Levy)] 및 제7,456,429호(레비)에 상세하게 기재되어 있으며, 그 개시 내용은 참조로 온전히 인용된다. 그러나, 본 발명에는 위에서 기술된 것과 같은 다양한 종래-기술의 증착 방법들 중 임의의 증착 방법이 채용될 수 있다.

[0064] 이와 같이, 캡슐화 패키지는 (필스형에 반대인) 연속 가스 재료 분배를 채용하는 피착 공정에 의해 OLED 소자에 가해질 수 있다. 이러한 피착 공정은 대기압 또는 대기압-부근에서의 작업 그리고 또한 진공 하에서의 작업을 가능케 하고, 밀봉되거나 개방-공기 분위기에서 작업될 수 있다. 바람직하게는, 피착 공정은 1/1000 기압 초과 의 내부 압력에서 진행된다. 더 바람직하게는, 투명한 캡슐화 패키지는 1 기압 이상의 내부 압력에서 형성된다.

[0065] ALD 공정에서, 캡슐화 패키지의 각각의 층은 1회에 1층씩 피착될 수 있기 때문에, 등각이고 균일한 두께를 갖는 경향이 있고 그에 따라 기판 상의 모든 영역 특히 그렇지 않으면 단락을 형성할 수 있는 핀홀 영역을 충전하는 경향이 있다. 유기 층 및 전극 위의 아연 산화물을 포함하는 다양한 필름의 피착이 성공적으로 나타난다. 반응될 수 있는 다양한 가스 재료가 박막 공정 기술 핸드북[Vol. 1, 글로커(Glocker) 및 샤(Shah) 편집, 물리학 연구소(IOP: Institute of Physics) 출판, 필라델피아 1995, 페이지 B1.5:1 내지 B1.5:16]; 및 박막 재료 핸드북[날와(Nalwa) 편집, Vol. 1, 페이지 103 내지 159]에 또한 기재되어 있다. 전자의 참조 문헌의 표 V1.5.1에서, II, III, IV, V, VI족 및 다른 족의 제1 금속-함유 전구체를 포함하는 다양한 ALD 공정을 위한 반응물이 나열되어 있다. 후자의 참조 문헌에서, 표 IV는 다양한 ALD 박막 공정에서 사용되는 전구체 조합을 나열하고 있다.

[0066] 본 발명의 OLED 소자는 요구되면 다양한 주지된 광학적 효과를 생성시켜 그 성질을 향상시키기 위해 캡슐화 패키지와 중첩 또는 조합되는 광학 필터를 또한 채용할 수 있다. 이것은 최대 투광률을 생성시키도록 캡슐화 패키지를 최적화하는 단계, 디스플레이 위에 눈부심-방지 또는 반사-방지 코팅을 제공하는 단계, 또는 디스플레이

위에 유색, 중성 밀도 또는 색 변환 필터를 제공하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 별개의 층의 코팅이 필터, 편광자 그리고 눈부심-방지 또는 반사-방지 필름을 형성하기 위해 캡슐화 패키지에 추가하여 제공될 수 있거나, 특히 다층 캡슐화 패키지의 경우에 캡슐화 패키지의 사전-설계된 특성으로서 포함될 수 있다. 이러한 광학적 효과가 미국 특허 출원 제11/861,442호에 추가로 기재되어 있다.

[0067] 본 발명은 능동- 또는 수동-매트릭스 OLED 소자 중 어느 한쪽의 소자로 또한 실시될 수 있다. 본 발명은 디스플레이 장치에서 또는 영역 조명 장치에서 또한 채용될 수 있다. 양호한 실시예에서, 본 발명은 미국 특허 제 4,769,292호(탕 등), 미국 특허 제5,061,569호[반슬리케(VanSlyke) 등]을 포함하지만 이것들에 제한되지 않는 특허에서 개시된 것과 같이 저분자 또는 고분자 OLED로 구성되는 평판 OLED 소자에서 채용된다. 유기 발광 디스플레이의 다수개의 조합 및 변형이 상부- 또는 하부-발광 구조 중 어느 한쪽의 구조를 갖는 능동- 및 수동-매트릭스 OLED 디스플레이의 양쪽 모두를 포함하는 이러한 소자를 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0068] 예

[0069] 코팅 장치의 설명

[0070] 모든 다음의 박막 예는 박막 피착 공정을 위한 소스 재료의 블록도인 도3에 표시된 유동 장치를 갖는 원자 층 피착을 위한 코팅 장치를 채용하고 있다.

[0071] 유동 장치에는 1 ppm 미만으로 산소 및 수질 오염을 제거하도록 정화된 질소 가스 유동(81)이 공급된다. 가스는 세정 가스의 유동 그리고 반응성 전구체를 선택하기 위해 발포기(bubbler)를 통해 전환되는 가스의 유동을 제어하는 여러 개의 유량계로 매니폴드에 의해 전환된다. 질소 공급에 추가하여, 공기 유동(90)이 또한 장치로 전달된다. 공기는 습기를 제거하도록 예열된다.

[0072] 다음의 유동 즉 질소 가스 내에 희석된 금속 전구체를 수용하는 금속(아연) 전구체 유동(92); 질소 가스 내에 희석된 비-금속 전구체 또는 산화제를 수용하는 산화제-함유 유동(93); 그리고 단지 불활성 가스로 구성된 질소 세정 유동(95)이 ALD 코팅 장치로 전달된다. 이들 스트림의 조성 및 유동은 아래에서 설명된 것과 같이 제어된다.

[0073] 가스 발포기(82)는 디에틸 아연을 수용한다. 가스 발포기(83)는 트리메틸 알루미늄을 수용한다. 가스 발포기는 실온에서 유지된다. 유량계(85, 86)는 각각 디에틸 아연 발포기(82) 및 트리메틸 알루미늄 발포기(83)로 순수한 질소의 유동을 전달한다. 디에틸 알루미늄 및 디에틸 아연의 유동은 OLED 소자 상에 교대형 캡슐화 층을 제공하기 위해 OLED 소자에 교대로 또는 순차적으로 공급될 수 있거나, 혼합된 층을 위해 동시에 공급될 수 있다.

[0074] 발포기의 출력 유동은 각각의 전구체 용액에 포화되는 질소 가스를 수용한다. 이들 출력 유동은 유량계(87)로부터 분배되는 질소 가스 희석 유동과 혼합되고 그에 의해 전체의 금속 전구체 유동(92)을 생성시킨다. 다음의 예에서, 유동은 다음과 같을 것이다:

[0075] 유량계(85): 디에틸 아연 발포기 유동으로

[0076] 유량계(86): 트리메틸 알루미늄 발포기 유동으로

[0077] 유량계(87): 금속 전구체 희석 유동으로

[0078] 가스 발포기(84)는 실온에서의 제어를 위한 순수한 물(또는 본 발명의 예에 대해 물 내의 암모니아)을 수용한다. 유량계(88)는 가스 발포기(84)로 순수한 질소 가스의 유동을 전달하며, 그 출력 유동은 포화된 수증기의 스트림을 나타낸다. 공기 유동이 유량계(91)에 의해 제어된다. 물 발포기 출력 유동 및 공기 스트림은 유량계(89)로부터의 희석 스트림과 혼합되고 그에 의해 가변 물 조성, 암모니아 조성, 산소 조성 및 총 유동을 갖는 전체의 산화제-함유 유동(93)을 생성시킨다. 다음의 예에서, 유동은 다음과 같을 것이다:

[0079] 유량계(88): 물 발포기로

[0080] 유량계(89): 산화제 희석 유동으로

[0081] 유량계(91): 공기 유동으로

[0082] 유량계(94)는 코팅 장치로 전달될 순수한 질소의 유동을 제어한다.

[0083] 스트림 또는 유동(92, 93, 95)은 그 다음에 도4에 표시된 것과 같이 채널 또는 마이크로챔버 슬롯으로부터 유도되는 대기압 코팅 헤드(100)로 전달된다. 대략 0.15 mm의 간극(96)이 긴 채널과 기관(97) 사이에 존재한다.

마이크로챔버는 대략 2.5 mm의 높이 그리고 0.86 mm의 폭을 갖고, 76 mm인 코팅 헤드의 길이만큼 연장된다. 이러한 구성에서의 반응물 재료는 슬롯의 중앙부로 전달되고, 전방 및 후방으로부터 유동된다.

[0084] 피착을 수행하기 위해, 코팅 헤드(100)는 기관의 일부 위에 위치되고, 화살표(98)에 의해 표시된 것과 같이 기관 위에서 왕복 방식으로 이동된다. 왕복 사이클의 길이는 32 mm이다. 왕복 사이클의 운동 속도는 30 mm/초이다.

[0085] OLED 시험 조건, 측정 및 분석의 설명

[0086] OLED 소자를 평가하는 데 사용된 시험 조건은 다음을 포함한다:

[0087] 1) 캐소드 및 애노드에 전압을 가함으로써 OLED 소자를 작동시킴.

[0088] 2) 3.72  $\mu\text{m}$ /픽셀 해상도 및 40x 배율 상태에서 소니 XC-75 블랙 앤드 화이트 CCD 카메라(Sony XC-75 black and white CCD camera)로 촬영하여 작동된 소자 상에 표시함. 정확한 암점(dark spot) 평가를 위해, 전압이 시험 아이콘 상의 암점의 존재 및 측정을 인식하기 위한 최상의 시각적 대비를 생성시키기 위해 소자에 가해진다.

[0089] 3) 소정 시간 동안 24°C의 실온, 50% 상대 습도(RH: relative humidity)에서 OLED 소자를 보관함(일부 장치).

[0090] 4) 가속된 습도/산소 내성 시험을 위해 85°C/85% RH(습도) 챔버(HC)에서 소자를 보관함.

[0091] 사용된 재료

[0092] (1)  $\text{Me}_3\text{Al}$ [알드리치 케미컬 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 이용 가능함].

[0093] (2)  $\text{Et}_2\text{Zn}$ [알드리치 케미컬 컴퍼니로부터 이용 가능함].

[0094] 코팅 장치를 사용하는 캡슐화 공정의 설명

[0095] OLED 소자는 비교 소자 1에서 상술된 것과 같이 구성된다. 캐소드 층을 형성한 후에, OLED 소자가 청정실로부터 취해지고, 박막 캡슐화 층을 피착하기 전에 대기에 노출된다. 62.5  $\text{mm}^2$ (2.5X2.5  $\text{in}^2$ )의 OLED 소자가 이러한 소자의 플래튼 상에 위치되고, 진공 장치에 의해 소정 위치에 유지되고, 110°C까지 가열된다. 유리 기관을 갖는 플래튼이 활성 전구체 가스의 유동을 유도하는 코팅 헤드 아래에 위치된다. 소자의 코팅 헤드 사이의 간격은 마이크로미터를 사용함으로써 30  $\mu\text{m}$ 로 조정된다.

[0096] 코팅 헤드는 (1) 불활성 질소 가스; (2) 질소, 공기 및 수증기의 혼합물; (3) 질소 내의 활성 금속 알킬 증기( $\text{Me}_3\text{Al}$  또는  $\text{Et}_2\text{Zn}$ )의 혼합물이 유동되는 고품형 채널을 갖는다. 활성 금속 알킬 증기의 유동 속도는 개별의 질량 유동 제어 미터에 의해 기밀 발포기 내에 수용된 순수한 액체( $\text{Me}_3\text{Al}$  또는  $\text{Et}_2\text{Zn}$ )를 통해 질소를 발포시킴으로써 제어된다. 수증기의 유동은 발포기 내의 순수한 물을 통과한 질소의 발포 속도를 조정함으로써 제어된다. 코팅 헤드의 온도는 40°C에서 유지된다. 코팅 공정은 특정된 개수의 사이클 동안 기관을 횡단하여 코팅 헤드를 진동시킴으로써 개시된다.

[0097] 다음의 실험에서, 26 sccm 또는 13 sccm의 유동 속도가 디에틸 아연을 공급하는 데 사용된다. 4 sccm의 유동 속도가 트리메틸 알루미늄 발포기 유동을 공급하는 데 사용된다. 180 sccm 또는 150 sccm의 유동 속도가 금속 전구체 희석 유동을 공급하는 데 사용된다. 15 sccm의 유동 속도가 물 발포기를 공급하는 데 사용된다. 180 sccm 또는 150 sccm의 유동 속도가 산화제 희석 유동을 공급하는 데 사용된다. 37.5 sccm 또는 31.3 sccm의 유동 속도가 공기 유동을 공급하는 데 사용된다.

[0098] 피착 공정은 요구 두께의 아연 산화물 또는 알루미늄 산화물 층을 생성시키기 위한 사이클의 개수를 구하도록 조정된다. 이러한 개수의 사이클은 그 다음에 요구된 것과 같이 OLED 소자에 캡슐화 층 또는 층들을 코팅하는 데 사용된다. 캡슐화 직후에, 소자는 전극에 전압을 가함으로써 작동된다.

[0099] 예 1

[0100] 층들의 개수 및 두께가 변동되는 다양한 다층의  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  적층체가 제조 및 시험되었다. 다층 적층체는 총 두께 면에서 2000 Å이다.

[0101] 그 결과는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{ZnO}$ 로 구성된 다층 필름 적층체가 적은 크랙을 나타내거나 크랙을 나타내지 않는다는 것을 보여주며, 이것은 응력이 다층 필름 적층체에 의해 더 양호하게 수용된다는 것을 의미한다.

- [0102] 다층 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO 필름 적층체는 양호한 보호를 제공할 수 있다 즉 본 발명의 소자들 중 2개가 24 및 48 시간의 습도 챔버 후에 OLED 픽셀의 중심부 내에서 암점 성장을 나타내지 않는다(모서리 성장은 기하 형상 및 유동 속도의 최적화에 의해 제거될 수 있음)는 것을 또한 보여준다. 이들 2개의 본 발명의 소자를 위한 코팅은 다음의 조합의 층을 포함한다.
- [0103] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 120 Å
- [0104] ZnO 100 Å
- [0105] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 Å
- [0106] ZnO 150 Å
- [0107] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 Å
- [0108] ZnO 200 Å
- [0109] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1000 Å
- [0110] 예 2
- [0111] OLED 소자에는 공간 의존형 원자 층 피착 헤드의 마이크로챔버 슬롯 내에서 2개의 산화물을 위한 전구체를 조합함으로써 그리고 또 다른 채널 내의 물을 사용함으로써 준비되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO의 혼합물을 함유하는 캡슐화 필름이 코팅된다.
- [0112] 총 450회의 진동 사이클이 수행된다. 코팅 공정 중에, 우선 120 Å의 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 피착된다. 그 다음에, 필름이 100%의 ZnO에 도달될 때까지, 트리메틸 알루미늄 발포기 유동 및 디에틸 아연 발포기 유동으로의 금속 전구체의 유동이 ZnO의 상대량을 증가시키고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상대량을 감소시키도록 점차로 변형된다. 그 다음에, 공정이 반대 방향으로 반복되고, 그에 의해 최종의 100 Å의 재료가 단지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되도록 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상대량을 증가시키면서 ZnO의 상대량을 감소시킨다. 혼합된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO 필름의 총 두께는 대략 2000 Å이다.
- [0113] 코팅 공정이 완료된 후에, 전압이 전극에 가해지고, 암점이 특성화된다. 소자가 그 다음에 7일 동안 25°C 및 50% RH에서 유지된다. 이러한 기간 중에, 소자가 반복적으로 시험되고, 작동될 때에 암점을 나타내지 않거나 최소의 성장을 나타낸다. 유사한 조건에서 유지되는 캡슐화되지 않은 소자와 비교할 때에, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZnO의 혼합된 필름은 습기 및 공기에 대해 상당히 더 양호한 보호를 제공한다.
- [0114] 그 결과는 필름이 크랙이 없거나, 더 적거나 더 작은 크랙 상태로 피착될 수 있다는 것을 보여준다. 혼합된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO는 아마도 기존의 피착 시스템 그리고 가스 혼합의 요소에서 조성을 제어하기 어렵기 때문에 습도 챔버 그리고 또한 다층 필름 적층체에서 시험이 수행되지 않지만, 혼합된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO 필름은 단일 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 단일 ZnO 필름보다 여전히 우수하다.
- [0115] 예 3
- [0116] 이러한 예에서, 박막 재료 코팅이 위에서 설명된 것과 유사한 장치를 사용하여 수행된다. 알루미늄 및 아연 산화물이 코팅된다. 알루미늄에 대해, 1M 용액의 헵탄 내의 트리메틸 알루미늄이 하나의 발포기 내에 있고, 물이 다른 발포기 내에 있다. 아연 산화물에 대해, 헥산 내의 디에틸 아연 15 wt.% 용액이 하나의 발포기 내에 있고, 물이 다른 발포기 내에 있다.
- [0117] 모든 산화물에 대해, 발포기를 통한 캐리어 가스의 유동 속도는 50 ml/분이다. 희석 캐리어 가스의 유동 속도는 물 반응물에 대해 300 ml/분이다. 불활성 분리기의 유동 속도는 2 l/분이다. 질소가 모든 경우에 캐리어 가스에 대해 사용된다. 조정이 산화물에 대한 두께 대 기관 진동의 횟수를 결정하기 위해 수행된다. 기관 온도는 ~220 °C이다.
- [0118] 캡슐화 간섭 필터가 ALD 시스템을 사용하여 62x62x1 mm의 유리 슬라이드 상에 상호 교환 가능하게 아연 산화물 및 알루미늄의 층을 피착함으로써 생성된다. 층들의 목표 두께는 기관 위로부터 다음의 순서로 되어 있다:
- [0119] 아연 산화물 100 nm

[0120]	알루미나	100 nm
[0121]	아연 산화물	100 nm
[0122]	알루미나	100 nm
[0123]	아연 산화물	100 nm
[0124]	알루미나	200 nm
[0125]	아연 산화물	100 nm
[0126]	알루미나	100 nm
[0127]	아연 산화물	100 nm
[0128]	알루미나	100 nm
[0129]	아연 산화물	100 nm

[0130] 필터 층의 개략도가 도5a에 도시되어 있다. 필터의 흡광도가 측정되고, 570 nm 근처에서 그리고 700 nm 주위에서 피크를 나타내며, 이것은 도5b에 도시되어 있다.

[0131] 예 4

[0132] 간접 필터를 갖는 캡슐화 패키지가 ALD 시스템을 사용하여 하부 발광 OLED 소자 상에 상호 교환 가능하게 아연 산화물 및 알루미나의 층을 피착함으로써 생성된다. 기판 온도는 110℃에서 유지된다. 층들의 목표 두께는 기판 위로부터 다음의 순서대로 되어 있다:

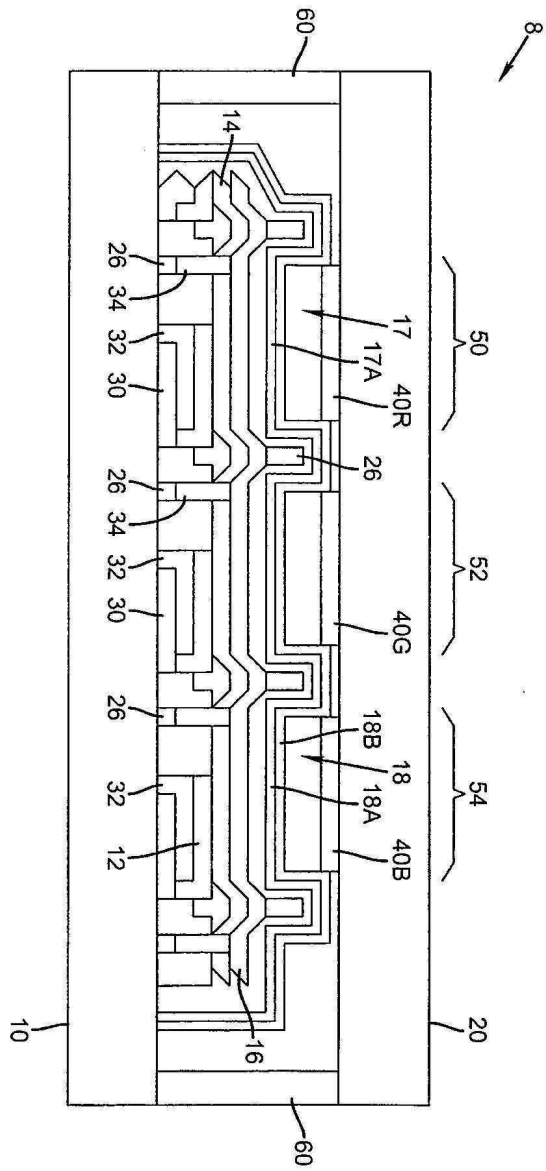
[0133]	아연 산화물	100 nm
[0134]	알루미나	100 nm
[0135]	아연 산화물	100 nm
[0136]	알루미나	100 nm
[0137]	아연 산화물	100 nm
[0138]	알루미나	200 nm
[0139]	아연 산화물	100 nm
[0140]	알루미나	100 nm
[0141]	아연 산화물	100 nm
[0142]	알루미나	100 nm
[0143]	아연 산화물	100 nm

**부호의 설명**

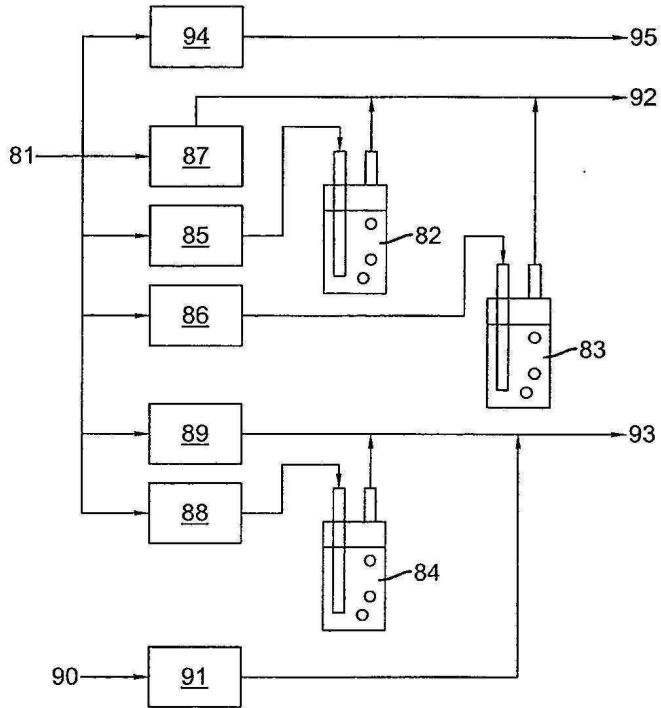
- [0144] 8: OLED 소자
- 10: 기판
- 12: 제1 전극
- 14: 유기 층
- 16: 전도성 전극
- 17: 캡슐화 박막 패키지
- 18: 광학 필터



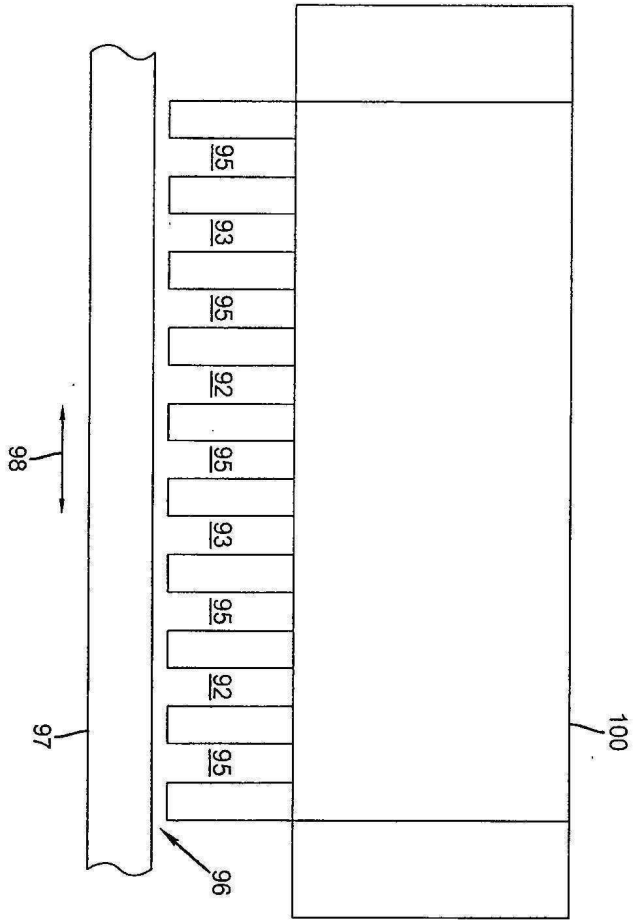
도면2



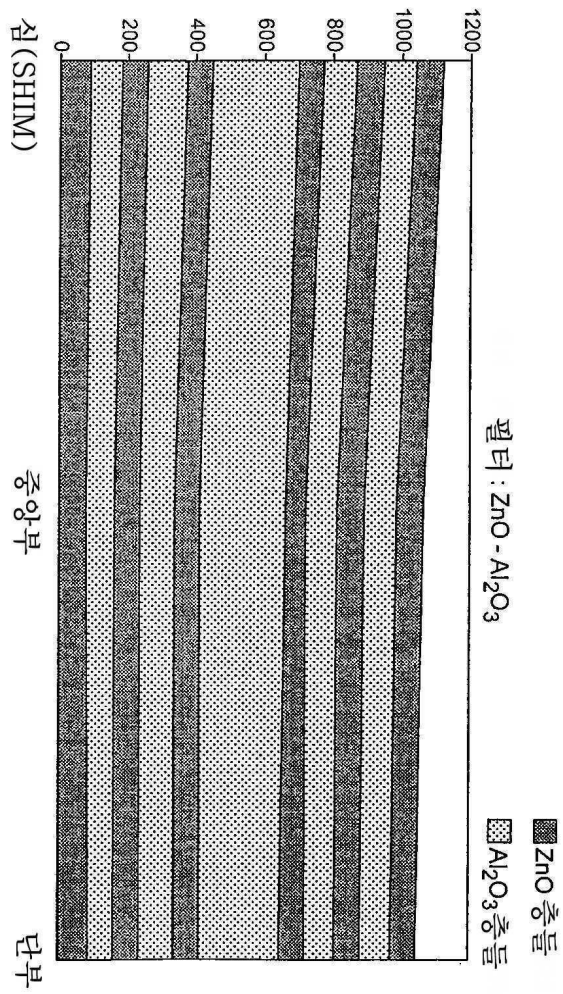
도면3



도면4



도면5a



도면5b

