



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월21일
(11) 등록번호 10-2102908
(24) 등록일자 2020년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0131253
(22) 출원일자 2013년10월31일
심사청구일자 2018년09월14일
(65) 공개번호 10-2015-0049990
(43) 공개일자 2015년05월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050031659 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
최현민
경기 파주시 미래로 562, 906동 803호 (와동동, 가람마을9단지남양휴튼)
백승민
경기 파주시 월롱면 엘지로 245, 정다운마을 101동 726호 (파주LCD산업단지)
(74) 대리인
박영복

전체 청구항 수 : 총 8 항

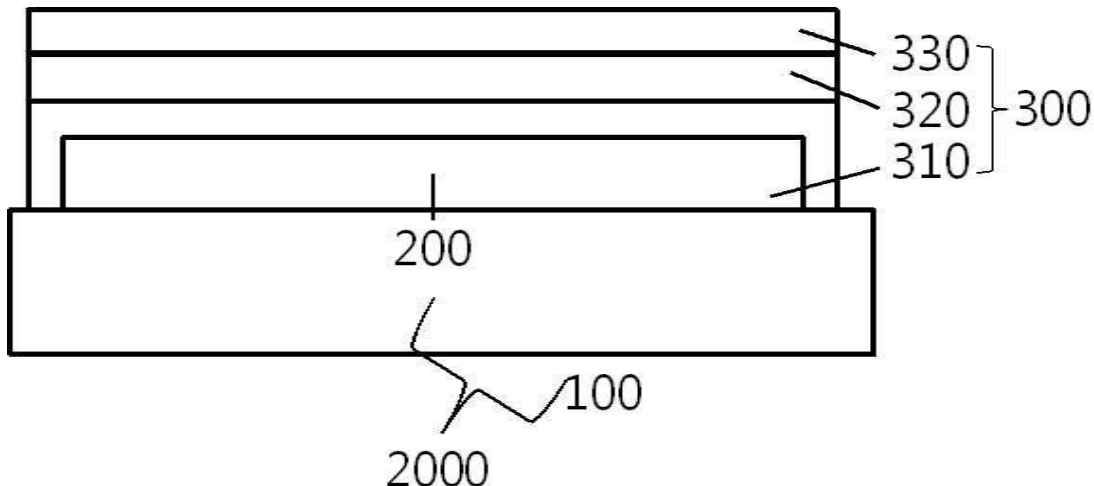
심사관 : 이옥우

(54) 발명의 명칭 유기 발광 표시 장치의 제조 방법 및 이를 적용한 유기 발광 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 소자의 밀봉(encapsulation)을 위한 박막 적층체의 형성 방법을 달리하여, 비용을 절감함과 함께 신뢰성을 향상시키며 수명을 향상시킨 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 관한 것으로, 기판 상에 형성된 유기 발광 소자 어레이를 밀봉하는 무기막 및 유기막의 적층 배리어를 한쌍 이상 포함하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 무기막을 형성하는 단계는 상기 유기 발광 소자 어레이를 포함한 기판 상에, 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고 1차 오존(O_3) 가스를 반응 가스로 하여, 제 1 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 단계와, 상기 제 1 산화알루미늄막 상에, 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고, H_2O 가스를 반응 가스로 하여, 제 2 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 단계 및 상기 제 2 산화알루미늄막 상에, 트리메틸알루미늄을 공급하고, 2차 오존 가스를 반응 가스로 하여, 제 3 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 단계를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도2



(56) 선행기술조사문헌

KR1020050078252 A*

KR1020100124009 A*

KR1020110096755 A*

KR1020120109083 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에 형성된 유기 발광 소자 어레이를 밀봉하는 무기막 및 유기막의 적층 배리어를 한쌍 이상 포함하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서,

상기 무기막을 형성하는 단계는

상기 유기 발광 소자 어레이를 포함한 기관 상에, 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고 1차 오존(O_3) 가스를 반응 가스로 하여, 제 1 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 제 1 단계;

상기 제 1 산화알루미늄막 상에, 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고, H_2O 가스를 반응 가스로 하여, 제 2 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 제 2 단계; 및

상기 제 2 산화알루미늄막 상에, 트리메틸알루미늄을 공급하고, 2차 오존 가스를 반응 가스로 하여, 제 3 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 제 3 단계를 포함하며,

상기 제 1 내지 제 3 단계는, 동일 챔버 내에 상기 기관을 반입 후 각각 원자층 증착(Atomic layer deposition) 방식으로 이루어지며,

상기 챔버 내에 흡착된 H_2O 는, 상기 제 3 단계에서, 상기 트리메틸알루미늄과 반응하여 상기 제 3 산화알루미늄막에 포함되어, 나머지는 외부로 탈기되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막의 두께는 각각 1Å 내지 300Å인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 단계는, 각각 상기 트리메틸알루미늄의 공급, 제 1 퍼지, 상기 반응 가스 공급 및 제 2 퍼지의 순서를 1 사이클로 하여, 이를 1회 이상 반복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 H_2O 의 외부 탈기는 상기 제 3 단계의 상기 제 2 퍼지에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 단계는 상기 기관의 온도를 50℃ 내지 200℃로 가온시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 단계는 상기 챔버 내 압력은 1 Torr 내지 2 Torr로 유지하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 무기막은 상기 유기막의 전체 면적을 커버하도록 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 2항 및 제 4항 내지 제 8항 중 어느 하나의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법으로 이루어진 유기 발광 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 표시 장치에 관한 것으로 특히, 유기 발광 소자의 밀봉(encapsulation)을 위한 박막 적층체의 형성 방법을 달리하여, 비용 절감과 함께 신뢰성을 향상시키며 수명을 향상시킨 유기 발광 표시 장치의 제조 방법 및 이를 적용한 유기 발광 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본격적인 정보화 시대로 접어들어 따라, 전기적 정보신호를 시각적으로 표시하는 디스플레이(display) 분야가 급속도로 발전하고 있다. 이에, 여러 가지 다양한 평판표시장치(Flat Display Device)에 대해 박형화, 경량화 및 저소비전력화 등의 성능을 개발시키기 위한 연구가 계속되고 있다.

[0003] 이 같은 평판표시장치의 대표적인 예로는 액정표시장치(Liquid Crystal Display device: LCD), 플라즈마표시장치(Plasma Display Panel device: PDP), 전계방출표시장치(Field Emission Display device: FED), 전기발광표시장치(Electro Luminescence Display device: ELD), 전기습윤표시장치(Electro-Wetting Display device: EWD) 및 유기 발광 표시 장치(Organic Light Emitting Display device: OLED) 등을 들 수 있다.

[0004] 이와 같은 평판표시장치들은 공통적으로, 영상을 구현하기 위한 평판표시패널을 필수적으로 포함한다. 평판표시패널은 고유의 발광물질 또는 편광물질을 사이에 둔 한 쌍의 기판이 대면 합착된 구조이다.

[0005] 이 중 유기 발광 표시 장치는 자체 발광형 소자인 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Diode)를 이용하여 화상을 표시하는 장치이다.

[0006] 이하, 일반적인 유기 발광 소자에 대해 설명한다.

[0007] 일반적인 유기 발광 소자는 기판 상에, 상호 대향하는 제 1 전극 및 제 2 전극, 및 이들 사이에 형성된 발광층을 기본 구성으로 포함하고, 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 흐르는 구동전류에 기초하여 발광한다. 여기서, 발광층은 정공과 전자가 재결합하여 광을 생성한다.

[0008] 또한, 제 1 전극으로부터 발광층으로의 용이한 정공 수송을 위해 제 1 전극과 발광층 사이에 정공 수송층이, 제 2 전극으로부터 발광층으로의 용이한 전자 수송을 위해 제 2 전극과 발광층 사이에 전자 수송층이 더 형성될 수 있다.

[0009] 경우에 따라, 상기 정공 수송층은 제 1 전극에 인접하게 정공 주입층을 더 구비할 수도 있으며, 전자 수송층은 제 2 전극에 인접하게 전자 주입층을 더 구비할 수도 있다. 각각 정공 주입층은 정공 수송층과 일체형으로 형성될 수도 다른 층으로 형성될 수 있고, 전자 주입층 역시 전자 수송층과 일체형으로나 별도의 층으로도 형성될 수 있다.

[0010] 여기서, 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 포함되는 층들의 성분은 유기물이며, 이들 유기물층은 해당 층의 성분을

기화시켜 기판 상에 차례로 증착하는 방식으로 형성된다.

- [0011] 그리고, 상술한 유기 발광 소자를 이용한 유기 발광 표시 장치는 박막화가 가능하다는 장점을 갖고 있다. 그러나, 유기 발광 표시 장치는 산소에 의한 전극 및 발광층의 열화, 발광층-계면간의 반응에 의한 열화 등 내적 요인에 의한 열화가 있는 동시에 외부의 수분, 산소, 자외선과 같은 외적 요인에 의해 쉽게 열화가 일어나는 단점이 있으므로 유기 발광 표시 장치의 패키징(packaging) 및 인캡슐레이션(encapsulation)이 매우 중요하다.
- [0012] 유기 발광 표시 장치에 있어서, 인캡슐레이션하는 방법으로 유기 발광층이 형성된 기판과 대향 기판을 두고 가장자리에 실런트로 봉지하는 방법과, 유기 발광층이 형성된 기판 상에 박막의 유무기막을 교번 적층하여 봉지하는 방법이 있다.
- [0013] 최근에는 편의성과 박막화가 가능한 점에서, 박막의 유무기막을 교번 적층하여 봉지하는 방식이 선호되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 일반적인 유기 발광 표시 장치는 다음과 같은 문제점이 있다.
- [0015] 봉지를 위한 무기막과 유기막의 박막 적층 배리어 형성시, 무기막 박막은 주로 스퍼터링 방식으로 유기 발광 소자가 형성된 기판 상에 단일막으로 증착하고 있다. 이 경우, 형성된 무기막 박막은 단일 반응 가스를 공급하며, 대략 500 Å 내지 1000Å의 두께로 형성된다.
- [0016] 또한, AlOx의 성분으로 형성되는데, 이러한 단일 무기막 박막은 신뢰성이 떨어져 배리어 특성이 좋지 않은 경향이 있다. 경우에 따라 막균일도가 좋지 않을 때는 핀홀이나 결함이 발생할 수 있다. 즉, 단일 반응 가스로 형성되는 무기막 박막은 수분에 취약하여 시간 경과에 따른 완전한 수분 차단이 힘들다. 예를 들어, 스퍼터링 방식으로 형성된 AlOx 성분의 무기막 박막은 약 $2.3 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 투습률을 가져 그 값이 크다.
- [0017] 이 경우, 투습을 효과적으로 방지하기 위해, 여러번의 무기막을 박막 적층 배리어에 더 적용하여야 하는데, 이로 인해 유기막과 무기막이 교번 형성되는 박막 적층 배리어의 구조 상 유기막 또한 함께 늘어, 전체 박막 배리어의 두께가 증가하여 유기 발광 표시 장치의 슬림화가 어렵다.
- [0018] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로 유기 발광 소자의 밀봉(encapsulation)을 위한 박막 적층체의 형성 방법을 달리하여, 비용을 절감과 함께 신뢰성을 향상시키며 수명을 향상시킨 유기 발광 표시 장치의 제조 방법을 제공하는 데, 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 기판 상에 형성된 유기 발광 소자 어레이를 밀봉하는 무기막 및 유기막의 적층 배리어를 한쌍 이상 포함하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 무기막을 형성하는 단계는 상기 유기 발광 소자 어레이를 포함한 기판 상에, 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고 1차 오존(O_3) 가스를 반응 가스로 하여, 제 1 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 단계;와, 상기 제 1 산화알루미늄막 상에, 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고, H_2O 가스를 반응 가스로 하여, 제 2 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 단계; 및 상기 제 2 산화알루미늄막 상에, 트리메틸알루미늄을 공급하고, 2차 오존 가스를 반응 가스로 하여, 제 3 산화알루미늄막(Al_2O_3)을 형성하는 단계를 포함하여 이루어진 것에 특징이 있다.
- [0020] 여기서, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막의 두께는 각각 1Å 내지 300Å이다.
- [0021] 또한, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막은, 동일 챔버 내에 상기 기판을 반입 후 각각 원자층 증착(Atomic layer deposition) 방식으로 이루어질 수 있다.
- [0022] 여기서, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막의 형성은, 각각 상기 트리메틸알루미늄의 공급, 제 1 퍼지, 상기 반응 가스 공급 및 제 2 퍼지의 순서를 1 사이클로 하여, 이를 1회 이상 반복하여 이루어질 수 있다.
- [0023] 상기 챔버 내에 흡착된 H_2O 는 상기 제 3 산화알루미늄막 형성시 일부가 공급되는 트리메틸 알루미늄 혹은 2차 오존 가스와 반응하여, 상기 제 3 산화알루미늄막에 포함되며, 나머지는 상기 제 2 퍼지에서 외부로 탈기될 수 있다.

- [0024] 그리고, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막의 형성은 상기 기판의 온도를 50℃ 내지 200℃로 가온시켜 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막을 형성시 상기 챔버 내 압력은 1 Torr 내지 2 Torr로 유지할 수 있다.
- [0026] 상기 무기막은 상기 유기막의 전체 면적을 커버하도록 형성하는 것이 바람직하다.
- [0027] 또한, 상술한 제조 방법을 각각 이용하여 유기 발광 표시 장치가 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 상기와 같은 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법은 다음과 같은 효과가 있다.
- [0029] 첫째, 유기 발광 표시 장치의 밀봉을 위한 유무기막 교번 적층 구조의 박막 배리어에 있어서, 무기막 형성시 원료 가스로 트리메틸알루미늄을 공급하되, 오존 가스, H₂O 가스, 오존 가스를 차례로 반응 가스를 달리하여 다층으로 원자층 증착 방식으로 형성하여, 이전 박막의 층에서 발생된 핀홀(pinhole)이나 결함을, 이어 형성하는 2차, 3차 박막의 층에서 커버하며 무기막 형성이 가능하다. 따라서, 최종 형성된 무기막의 신뢰성이 향상된다.
- [0030] 둘째, 제 2 산화알루미늄막 형성시 반응 가스로 공급된 H₂O 가스 혹은 OH⁻기가 무기막 형성이 이루어지는 챔버 내 벽에 흡착되어 있을 수 있는데, 이는 제 3 산화알루미늄막 형성시 공급되는 트리메틸 알루미늄 혹은 오존 가스와 반응하여 일부 제 3 산화알루미늄막에 포함될 수 있다. 또한, 나머지 성분은 퍼지 과정에서 탈기될 수 있다. 이 경우, 종래 챔버 내 H₂O 가스 혹은 OH⁻기가 잔류함에 의해 증착 공정에서 발생된 유기 발광 표시 장치로의 수분 유입이 방지되어, 제조 공정의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 셋째, 값비싼 오존 가스로만 반응 가스를 하는 경우 대비 H₂O 가스의 공급을 오존 가스 공급 사이사이에 주어, 원가 절감이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법으로 이루어진 유기 발광 표시 장치를 나타낸 단면도
 도 2는 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서, 무기막 형성을 나타낸 단면도
 도 3은 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서, 무기막 형성에 이용되는 장비를 나타낸 도면
 도 4는 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법의 무기막 형성 방법을 나타낸 순서도
 도 5는 도 4의 무기막 형성 방법을 적용한 제 1 실시예에 따른 본 발명의 유기 발광 표시 장치를 나타낸 단면도
 도 6은 도 4의 무기막 형성 방법을 적용한 제 2 실시예에 따른 본 발명의 유기 발광 표시 장치를 나타낸 단면도
 도 7은 단일의 H₂O 가스를 반응 가스로 하며, 알루미늄 산화막 형성시 초기 점등시와 8시간 경과시 유기 발광 표시 장치를 나타낸 광학 사진
 도 8은 본 발명의 유기 발광 표시 장치에 있어서, 반응 가스로 오존 가스, H₂O 가스 및 오존 가스의 순차 공급으로 삼중막의 알루미늄 산화막 형성시 초기 상태와 형성 후 22시간 경과 후를 나타낸 광학 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법 및 이를 적용하여 제조된 유기 발광 표시 장치를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법으로 이루어진 유기 발광 표시 장치를 나타낸 단면도이다.
- [0035] 도 1과 같이, 본 발명은 유기 발광 표시 장치는, 기판(100) 상에, 유기 발광 소자 어레이(200)가 형성되어 있고, 이에 투습 및 외기로부터 보호를 위해 유기 발광 소자 어레이(200)를 밀봉하는 무기막(300) 및 유기막(400)을 한쌍 이상 포함하여 적층 배리어(3000)를 형성한다.
- [0036] 도면 상에는 무기막(300)이 유기막(400)의 하부 및 상부에 위치하는데, 도시된 예는, 적층 배리어(3000)가 1.5

쌍 형성되어 있는 상태를 나타낸다. 상기 적층 배리어는 주로 $n.5$ 쌍(n 은 자연수) 형성될 수 있으며, 되도록 최상층은 무기막인 것이 바람직하다. 외기에 접하는 박막이 유기막일 경우, 유기막은 투습에 취약할 수 있으므로 무기막이 적층 배리어의 최상층이 되도록 한다.

- [0037] 그리고, 상기 무기막(300)과 유기막(400)은 서로 교번하여 구성한다. 여기서, 무기막(300)은 유기막(400)의 형성 영역을 충분히 덮는 크기로 하여, 어느 경우이던 외기가 직접적으로 유기막(400)에 접하는 것을 방지한다.
- [0038] 상기 유기 발광 소자 어레이는, 도시하지 않았지만, 화소마다 형성된 박막 트랜지스터를 포함한 TFT 어레이와, 상기 각 화소의 박막 트랜지스터와 접속된 제 1 전극, 발광층을 포함한 유기물층, 제 2 전극을 포함하여 이루어진다. 경우에 따라, 상기 무기막(300) 형성 전 상기 제 2 전극을 덮는 보호막을 형성하기도 한다. 이 경우, 보호막은 SiNx 등의 실리콘 질연막으로 형성할 수 있다.
- [0039] 또한, 유기 발광 표시 장치는 발광 방향에 따라 전면 발광(top emission) 혹은 후면 발광(bottom emission)으로 나뉘며, 상기 제 1 전극과 제 2 전극은 발광 방향에 따라 반사성 혹은 투명 정도가 달라질 수 있다.
- [0040] 그리고, TFT 어레이는 경우에 따라 생략될 수도 있는데, 그 유무에 따라 액티브(active) 방식 패시브(passive) 방식으로 구분할 수 있다.
- [0041] 상기 유기막(400)은 상대적으로 무기막(300)에 비해 두꺼운 두께로 형성될 수 있으며, 그 성분은 예를 들어, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 열경화성 폴리이미드 및 폴리에틸렌 등의 군에서 선택될 수 있다.
- [0042] 한편, 상기 무기막(300)의 주재료는 산화알루미늄막이며, 이하, 상기 무기막의 형성 방법을 도면을 통하여 상세히 설명한다.
- [0043] 도 2는 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서, 무기막 형성을 나타낸 단면도이다.
- [0044] 도 2와 같이, 본 발명의 유기 발광 표시 장치의, 무기막은 반응 가스를 달리하여 형성된 3중막이다.
- [0045] 무기막의 형성 방법은, 먼저, 상기 유기 발광 소자 어레이(200)를 포함한 기판(100) 상에, 주 원료 가스로 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고 1차 오존(O_3) 가스를 반응 가스로 하여, 제 1 산화알루미늄막(Al_2O_3)(310)을 형성한다.
- [0046] 이어, 상기 제 1 산화알루미늄막(310) 상에, 주 원료 가스로 트리메틸알루미늄($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$)을 공급하고, H_2O 가스를 반응 가스로 하여, 제 2 산화알루미늄막(Al_2O_3)(320)을 형성한다.
- [0047] 이어, 상기 제 2 산화알루미늄막(320) 상에, 주원료 가스로 트리메틸알루미늄을 공급하고, 2차 오존 가스를 반응 가스로 하여, 제 3 산화알루미늄막(Al_2O_3)(330)을 형성한다.
- [0048] 여기서, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막(310, 320, 330)의 두께는 각각 $1\text{\AA}$ 내지 $300\text{\AA}$ 으로 박막이며, 이를 위해, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막(310, 320, 330)의 형성은, 동일 챔버 내에 상기 기판을 반입 후 각각 원자층 증착(Atomic layer deposition) 방식으로 이루어진다.
- [0049] 즉, 본 발명의 무기막(300)은 막의 주 원료 가스인 TMA(trimethyl aluminium)은 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막(310, 320, 330) 형성 과정에서 동일하게 공급하되, 같은 챔버 내에 반응 가스(reactant gas)를 오존(O_3) 가스, H_2O 가스, 오존(O_3) 가스로 달리하여 삼중막으로 형성된다. 이 경우, 각각의 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막(310, 320, 330)은 각각의 두께가 $1\text{\AA}$ 내지 $300\text{\AA}$ 인 것으로, 원자층 증착(Atomic layer deposition) 방식으로 30nm 이내의 얇은 막으로 형성된다. 이는 종래 유무기막 적층 배리어의 무기막을 단일층의 $50\sim 100\text{nm}$ 의 막으로 형성된 바와 비교된다.
- [0050] 또한, 막 특성을 비교하여 보아도, 주원료 가스를 TMA로 하며 반응 가스를 오존(O_3) 가스로 하여 50nm 두께의 단일막 형성시에 비해, 본 발명의 3중막으로 무기막(300) 형성시 제 2 및 제 3 산화알루미늄막(320, 330)은 이전 형성된 제 1, 제 2 산화알루미늄막 내에 발생된 핀홀이나 결함을 보상(cure)하는 기능을 갖는다. 특히, 제 2 산화알루미늄막(320)을 형성하는 반응 가스로서 H_2O 가스의 경우 반응성이 좋아 제 1 산화알루미늄막(310)과의 밀착성이 좋게 되어, 배리어 특성이 향상될 수 있다. 또한, 제 3 산화 알루미늄막(330) 형성시에는 증착 공정이 이루어지는 챔버 내의 흡착된 H_2O 가스 또는 OH^- 가 오존 가스 혹은 트리메틸 알루미늄(TMA)과 반응하여 제 3 산

화 알루미늄막(330)에 포함될 수 있다. 이 경우, H_2O 가스 또는 OH^- 가 직접적으로 상기 제 3 산화알루미늄막(330)에 포함되는 것이 아닌 그 중 O 원자 혹은 O_2 분자가 증착 과정에서 제 3 산화알루미늄막(330)의 산소 공급원으로 작용하게 되는 것이다. 따라서, 반응 가스로 순수한 오존 가스가 공급되었던 제 1 산화알루미늄막(310)과, 반응 가스로 H_2O 가스가 공급되는 제 2 산화알루미늄막(320)과, 반응 가스로 오존 가스 공급된 함께 흡착된 챔버 내 H_2O 가스 혹은 OH^- 기를 이용하게 되는 제 3 산화알루미늄막(330)의 각각의 산소 함유량은 다를 수 있다.

[0051] 실제 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막(310, 320, 330)에 포함된 산소 함유량은 서로 상이하하여, 이를 원자력간 현미경(Atomic Force Microscope)로 찍어보면, 각 막간 계면이 관찰될 수 있다.

[0052] 한편, 여기서, 반응에 이용되지 않은 기상의 H_2 가스 혹은 H_2O 가스의 성분은 상기 제 3 산화알루미늄막(330) 형성 후 퍼지 공정으로 외부로 탈기될 수 있다.

[0053] 또한, 상기 유기 발광 소자 어레이 상에 바로 형성되는 제 1 산화알루미늄막(310)의 형성시 이용하는 반응 가스로 오존 가스가 선택된 이유는 산화알루미늄막 형성에 알루미늄 공급원인 트리메틸 알루미늄(TMA)에 충분한 산소 공급원으로 작용하여 최종 막인 제 1 산화알루미늄막(310)의 형성을 용이하게 하기 위함이며, 반응 가스로서 H_2O 가스가 이용되기 전에, 유기 발광 소자를 제 1 산화알루미늄막(310)이 충분히 덮게 하여, 이어 작용하는 반응 가스인 H_2O 가스가 유기 발광 소자에 영향을 끼침을 방지하게 하기 위함이다.

[0054] 도 3은 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서, 무기막 형성에 이용되는 장비를 나타낸 도면이며, 도 4는 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법의 무기막 형성 방법을 나타낸 순서도이다.

[0055] 도 3과 같이, 무기막 형성에 이용되는 장비는, 유기 발광 소자 어레이가 형성된 기판(2000)이 반입될 수 있는 챔버(1000)와, TMA 공급부(700) 및 반응 가스 공급부(720, 740)으로 이루어진다.

[0056] 여기서, 반응 가스는 동시가 아닌 선택적으로 들어오며, 오존 가스 공급부(720)와 H_2O 가스 공급부(740)를 포함한다.

[0057] 반응 가스 공급부(720, 740) 및 TMA 공급부(700)는 각각 배기관을 통해 챔버(1000)와 연결되며, 배기관의 소정 부분에 밸브가 포함되어, 각각의 가스 공급이 제어될 수 있다.

[0058] 그리고, 유기 발광 소자 어레이가 형성된 기판(2000)은 그 최상면이 유기 발광 소자의 제 2 전극이거나 혹은 보호막일 수 있으며, 경우에 따라 이미 한쌍 이상의 무기막/유기막의 적층이 형성된 상태일 수 있다.

[0059] 또한, 상기 유기 발광 소자 어레이가 형성된 기판(2000)은 단일로도 챔버(1000) 내에 반입될 수 있고, 혹은 도시된 바와 같이, 캐리어(600)에 복수개가 적층되어 공급될 수 있다.

[0060] 그리고, 도시되지 않았지만, 상기 챔버(1000) 내부의 유기 발광 소자 어레이가 형성된 기판(2000)의 온도를 제어하기 위해 히터 등이 챔버(1000) 내부에 포함될 수 있으며, 이의 제어 장치가 챔버(1000)에 외부에 더 구성될 수 있다.

[0061] 도 4와 같이, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막의 형성은, 각각 챔버(1000) 내에 각각 주 원료 가스로 트리메틸알루미늄(TMA)의 공급(100S), 제 1 퍼지(110S), 해당 산화알루미늄막 형성을 반응 가스 공급(120S) 및 제 2 퍼지(130S)의 순서를 1 사이클로 하여, 이를 1회 이상 반복하여 이루어질 수 있다. 이러한 사이클 반복에 의해 각각의 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막의 두께 조절이 가능하다.

[0062] 무기막의 형성은 상기 유기 발광 소자 어레이가 형성된 기판(2000)이 챔버(1000) 내에 반입된 후, 상기 챔버 내를 진공화한 후, 상술한 사이클의 증착 공정을 진행한다. 증착 공정이 이루어지는 동안 상기 챔버 내는 각 기판(2000)이 50℃ 내지 200℃의 온도가 되도록 가온시켜 이루어진다.

[0063] 또한, 상기 TMA 공급(100S) 및 반응 가스의 공급(120S)은 각각 1 Torr 내지 2 Torr로 유지한 상태에서 이루어지며, 공급량을 늘리거나 공급 시간을 늘릴 경우 형성되는 산화알루미늄막의 두께가 증가할 수 있다. 그리고, 상기 제 1 내지 제 3 산화알루미늄막의 두께는 서로 같을 수도 있고, 다를 수도 있다.

[0064] 한편, 본 발명의 삼중 무기막 중 제 3 산화알루미늄막 형성시는, 이전막인 제 2 산화알루미늄막의 형성 과정에

서, 챔버(1000) 내부에 흡착된 기상의 H_2O 가스와 OH^- 기가, 제 3 산화알루미늄막의 주원료 가스로 공급되는 TMA 또는 반응 가스로 공급되는 오존 가스와 반응하여, 제 3 산화알루미늄막을 일부 구성하게 된다. 이 과정에서 챔버(1000)에 남아있는 H_2O 가스와 OH^- 기는 상기 제 2 퍼지(130S)에서 외부로 탈기될 수 있다.

[0065] 이 과정을 통해, 상기 유기 발광 소자 어레이가 형성된 기판 상에 삼중의 산화알루미늄막으로 이루어진 무기막을 형성한 후, 다시 기판(100)은 챔버(1000) 외부로 반출된 후 별도의 장비를 통해 유기막이 형성될 수 있다.

[0066] 또한, 상기 기판의 반출 후 다시 다른 기판 혹은 기판들의 무기막 형성을 위한 캐리어가 챔버 내로 반입되어 들어오더라도 챔버 내에 흡착되어 있던 H_2O 가스와 OH^- 기가 제 3 산화 알루미늄막 형성에 반응되어 이용되거나 2차 퍼지 공정에서 제거되어, 새로 반입된 기판 상의 유기 발광 소자에 잔류 H_2O 가스와 OH^- 기에 의해 영향을 받는 문제를 해결할 수 있다.

[0067] 한편, 상술한 삼중막 형성 방식의 무기막과 유기막을 교번하여 형성된 적층배리어는, 종래 인캡슐레이션의 수단이 되었던 글래스 성분의 대향 기판을 생략할 수 있어 전체 유기 발광 표시 장치를 플렉서블 가능한 정도의 박막화가 가능한 이점이 있다.

[0068] 도 5는 도 4의 무기막 형성 방법을 적용한 제 1 실시예에 따른 본 발명의 유기 발광 표시 장치를 나타낸 단면도이다.

[0069] 도 5와 같이, 제 1 실시예에 따른 본 발명의 유기 발광 표시 장치는, 기판(100) 상에, 유기 발광 소자 어레이(200)가 형성되며, 주원료 가스로 TMA로 일치하게 공급하며, 반응 가스로는 각각 오존 가스, H_2O 가스, 오존 가스로 순서대로 달리하며 원자층 박막 증착하여 제 1 내지 제 3 산화 알루미늄막(310, 320, 330)을 차례로 적층 형성된 제 1 무기막 적층체(300a)를 형성한 것이다.

[0070] 그리고, 상기 제 1 무기막 적층체(300a) 상부의 소정 영역에 예를 들어, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 열경화성 폴리이미드 및 폴리에틸렌 등의 군에서 선택되는 유기막(400)을 형성한다.

[0071] 또한, 상기 유기막(400) 상이 상기 제 1 무기막 적층체(300a)와 동일한 방법으로 제 2 무기막 적층체(300b)를 형성한 것이다.

[0072] 여기서, 상기 제 1 내지 제 3 산화 알루미늄막(310, 320, 330)의 두께는 각각 100Å, 200Å, 200Å으로 하여 형성하였는데, 이에 한하지 않고, 각 막의 두께는 1Å 내지 300Å의 두께의 범위에서 가변하여 형성할 수 있다.

[0073] 그리고, 상기 도시된 무기막/유기막의 교번의 적층 배리어는 무기막/유기막/무기막 순으로 무기막/유기막의 적층이 1.5쌍 형성된 상태를 나타낸다.

[0074] 도 6은 도 4의 무기막 형성 방법을 적용한 제 2 실시예에 따른 본 발명의 유기 발광 표시 장치를 나타낸 단면도이다.

[0075] 도 6과 같이, 제 2 실시예에 따른 본 발명의 유기 발광 표시 장치는 도 5의 구조에, 추가적으로 2차 유기막(400b)과 반응 가스를 달리한 3중의 산화 알루미늄막의 제 3 무기막 적층체(300c)을 형성한 것이다.

[0076] 제 2 실시예의 경우, 무기막/유기막의 적층이 2.5쌍 형성된 상태로, 상술한 도 5의 제 1 실시예의 구조 대비 상대적으로 투습률이 낮고, 유기막/무기막 1쌍의 적층이 더 포함됨에 의해, 적층 배리어의 신뢰성이 향상되며, 수명 향상을 기대할 수 있다.

[0077] 도 7은 단일의 H_2O 가스를 반응 가스로 하며, 알루미늄 산화막 형성시 초기 점등시와 8시간 경과시 유기 발광 표시 장치를 나타낸 광학 사진이다.

[0078] 도 7의 실험예에서는, 단일의 H_2O 가스를 반응 가스로 하며, 알루미늄 산화막 형성시 유기 발광 표시 장치의 적색 픽셀, 녹색 픽셀, 청색 픽셀의 점등 직후와, 8시간 경과되었을 때의 변화를 나타낸다.

[0079] 이 경우, 실험은 각각 동일 조건으로 산화알루미늄을 50nm 두께로 기판의 형성 온도를 각각 상측의 실험예는 80℃, 하측의 실험예는 90℃로 하여 진행한 것인데, 두 경우 모두 8시간 경과 후 기판의 결함이 발생됨을 알 수 있다. 이와 같이, 상대적으로 상온보다 높은 온도에서 실험을 진행한 이유는, 투습의 경향을 일정 시간 내에 살펴보기 위하여 열화에 가속 조건을 준 것이다.

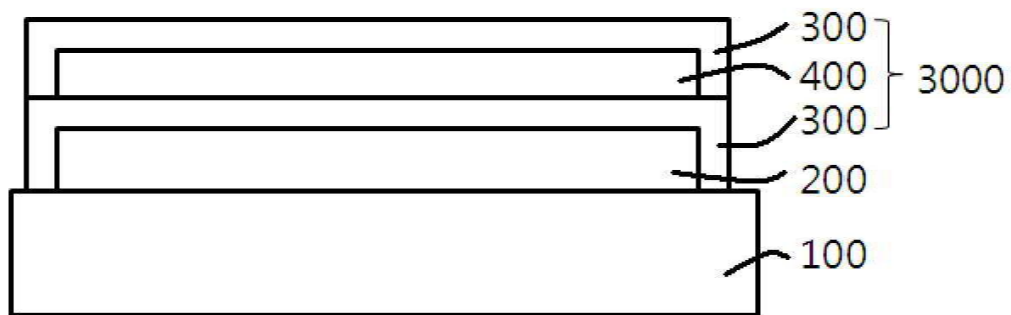
- [0080] 그리고, 특히, 온도가 상승할 경우, 이러한 열화 경향은 더 심해짐을 알 수 있다.
- [0081] 도 8은 본 발명의 유기 발광 표시 장치에 있어서, 반응 가스로 오존 가스, H₂O 가스 및 오존 가스의 순차 공급으로 삼중막의 알루미늄 산화막 형성시 초기 상태와 형성 후 22시간 경과 후를 나타낸 광학 사진이다.
- [0082] 도 8과 같이, 실험된 본 발명의 유기 발광 표시 장치는 각각 1차 오존 가스를 반응 가스로 하는 제 1 산화 알루미늄의 형성 두께를 20nm, H₂O 가스를 반응 가스로 하는 제 2 산화 알루미늄의 형성 두께를 10nm, 2차 오존 가스를 반응 가스로 하는 제 3 산화 알루미늄의 형성 두께를 20nm로 하여 실험한 것이다.
- [0083] 그리고, 이 경우 실험시 기판의 온도는 100℃로 하여 도 7에서 설명한 비교예보다 보다 고온 조건에서 실험을 하였다.
- [0084] 이 경우, 형성 후 경과 시간이 22시간이 경과하여도, 각각의 적, 녹, 청의 픽셀 모두에서 열화가 없음을 확인할 수 있었다.
- [0085] 이는 본 발명의 무기막 형성 공정을 적용시 도 7의 조건보다 보다 고온의 열화 조건에서도 투습의 정도가 낮아짐을 의미하는 것이며, 이는 본 발명의 유기 발광 표시 장치의 제조 방법과 같이, 상술한 무기막을 포함한 적층 배리어의 신뢰성이 향상됨을 확인한 것이다.
- [0086] 또한, 본 발명의 발명자들은, 단일의 오존 가스를 반응 가스로 한 경우에 대비하여서도 투습률이 낮아짐을 실험상 확인하였다. 그리고, 값비싼 오존 가스로만 반응 가스를 하는 경우 대비 H₂O 가스의 공급을 오존 가스 공급 사이사이에 주어, 원가 절감이 가능한 이점이 있다.
- [0087] 그리고, 본 스퍼터링 방식으로 형성된 AlO_x 성분의 무기막 박막은 약 10⁻⁴ g/m² · day 보다 낮은 투습률을 가져 그 값을 무기막 단일 박막 구조 대비 현저히 낮추어, 무기막 각각의 투습 방지 기능이 향상되어 도 5에 도시된 바와 같이, 적층 배리어를 1.5쌍으로만 하여도 유기 발광 표시 장치의 열화를 방지할 수 있다. 이 경우, 장치의 슬립화가 가능하여 플렉서블 디스플레이(flexible display)와 같이, 전체 장치의 두께의 박막이 관건이 되는 장치에 적용이 용이하다.
- [0088] 한편, 이상에서 설명한 본 발명은 상술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

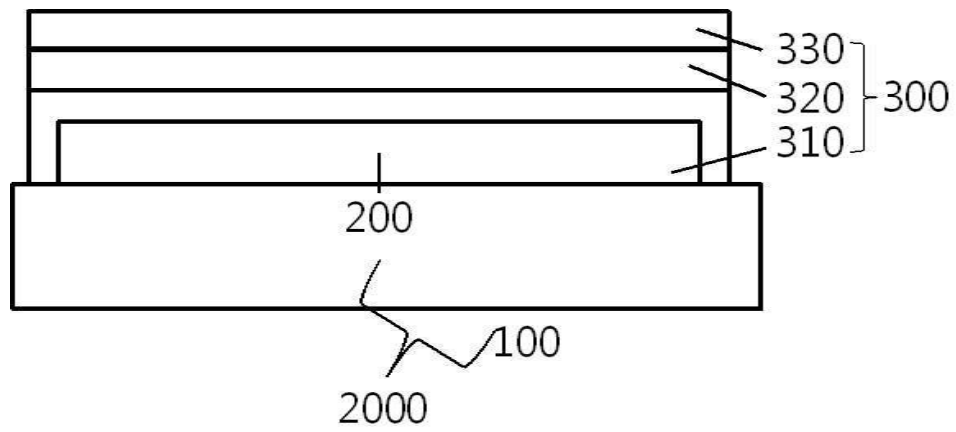
- | | | |
|--------|------------------|------------------------------|
| [0089] | 100: 기판 | 200: 유기 발광 소자 어레이 |
| | 300: 무기막 | 300a, 300b, 300c: 무기막 적층체 |
| | 310: 제 1 산화알루미늄막 | 320: 제 2 산화알루미늄막 |
| | 330: 제 3 산화알루미늄막 | 400: 유기막 |
| | 600: 캐리어 | 700: TMA 공급부 |
| | 720: 오존 가스 공급부 | 740: H ₂ O 가스 공급부 |
| | 3000: 적층 배리어 | |

도면

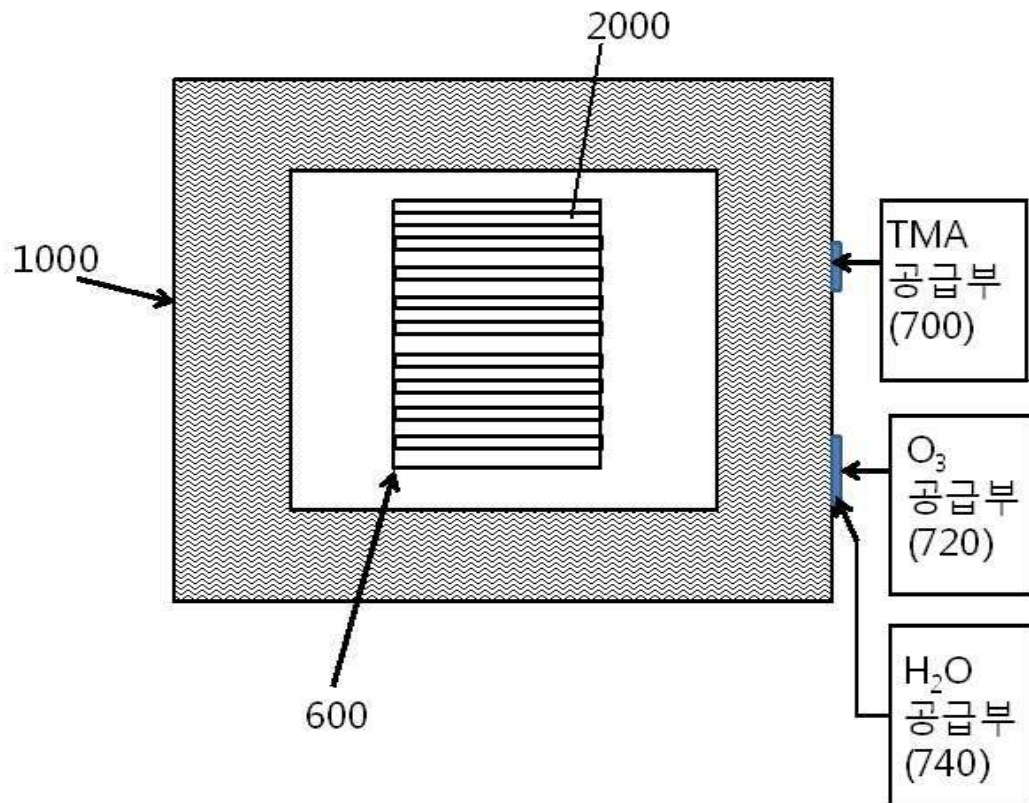
도면1



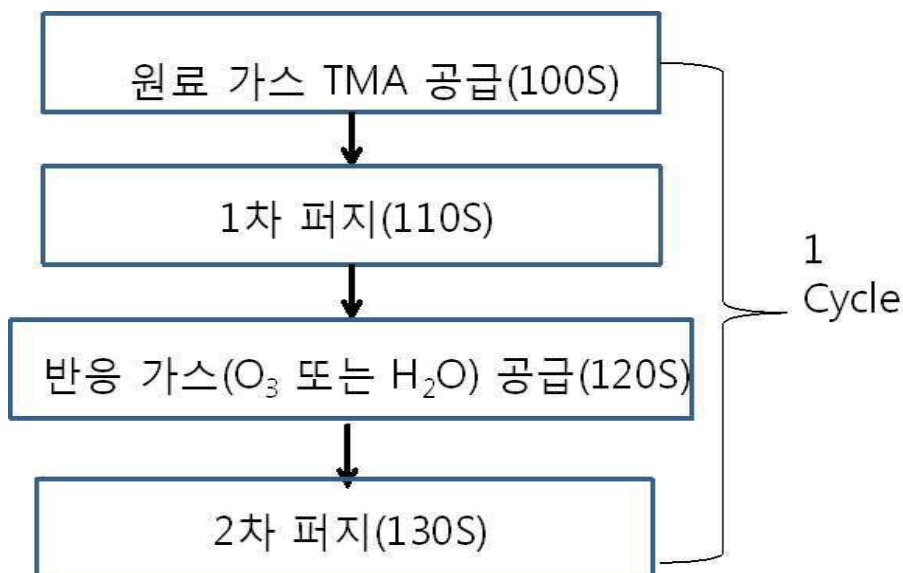
도면2



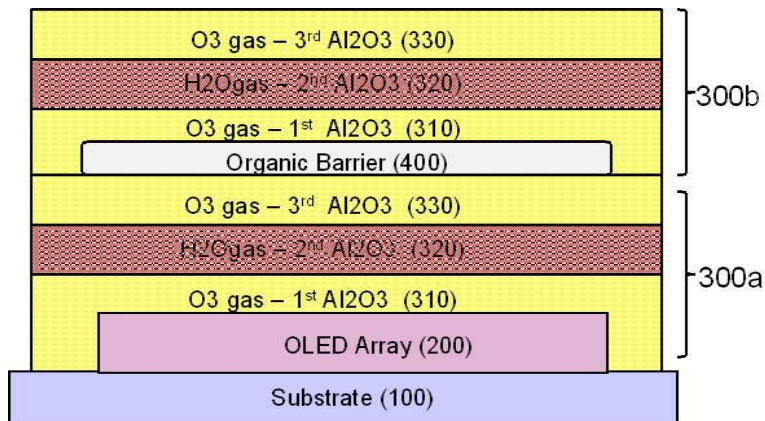
도면3



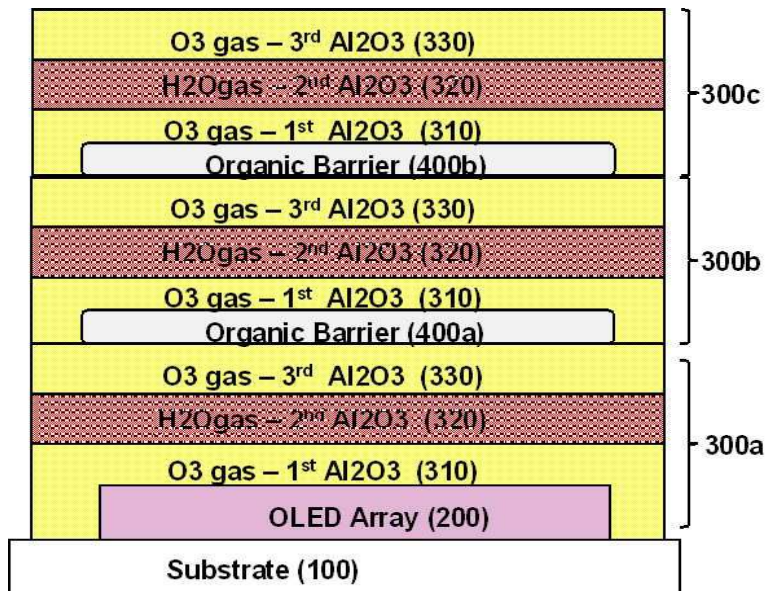
도면4



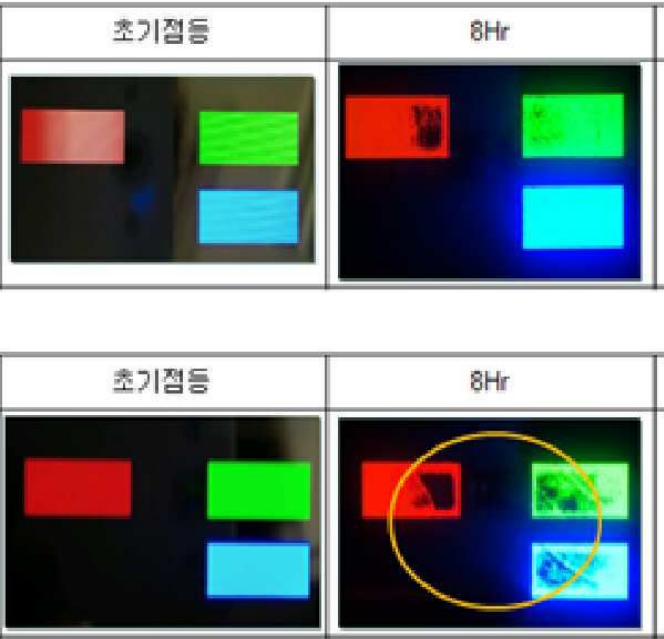
도면5



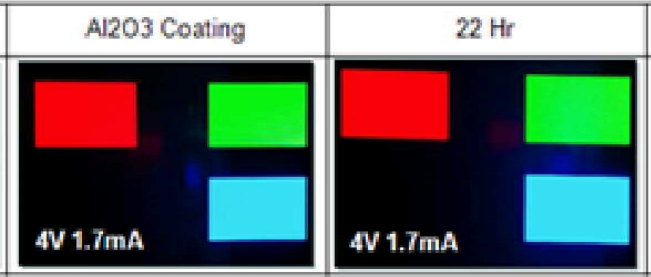
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	有机发光显示装置的制造方法及应用其的显示装置		
公开(公告)号	KR102102908B1	公开(公告)日	2020-04-21
申请号	KR1020130131253	申请日	2013-10-31
[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	최현민 백승민		
发明人	최현민 백승민		
IPC分类号	H01L51/52 H05B33/04 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5237 H01L51/56 H05B33/04 H05B33/10		
代理人(译)	Bakyoungbok		
审查员(译)	这蓬莱		
其他公开文献	KR1020150049990A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种有机发光显示装置的制造方法，该方法可以通过改变形成用于密封（封装）有机发光装置的薄膜层叠体的方法来延长寿命，同时节省成本并提高可靠性。关于用于制造有机发光显示装置的方法，该方法至少包括一对无机膜和密封有机膜的有机膜的叠层阻挡层，所述有机膜密封形成在基板上的有机发光元件，所述无机膜的形成方法包括：在含有有机发光元件阵列的基板上供给三甲基铝（ $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ），使第一臭氧（ O_3 ）气体作为反应气体，形成第一氧化铝（ Al_2O_3 ）膜的步骤。在第一氧化铝膜上供给三甲基铝（ $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ），使 H_2O 气体作为反应气体，形成第二氧化铝膜（ Al_2O_3 ）的工序。在第二氧化铝膜上供给三甲基铝，使第二臭氧气体作为反应气体，形成第三氧化铝膜（ Al_2O_3 ）的步骤。

