



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월13일
(11) 등록번호 10-2178401
(24) 등록일자 2020년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/56 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/56 (2013.01)
H01L 51/0002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0089493
(22) 출원일자 2019년07월24일
심사청구일자 2019년07월24일
(56) 선행기술조사문헌
논문(2012.06.02)
KR1020080062425 A
KR1020050067244 A

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자
김민희

[Redacted]
이소현

[Redacted]
노은경

[Redacted]

(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 9 항

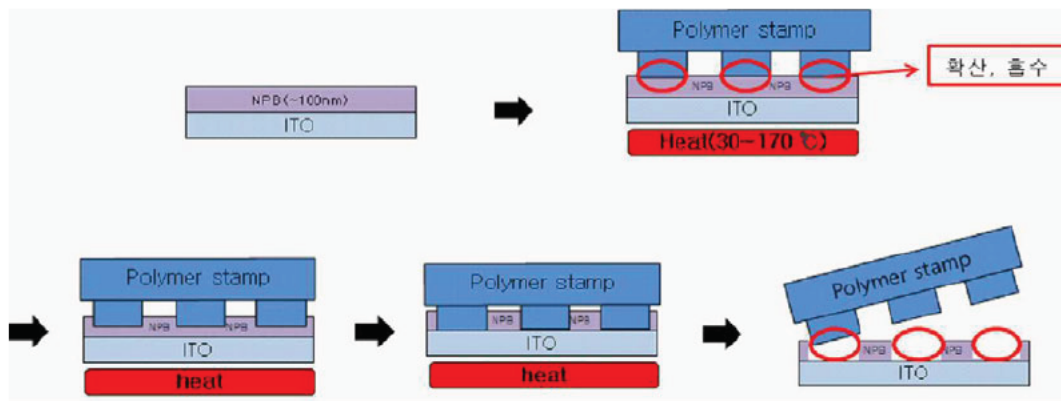
심사관 : 전범재

(54) 발명의 명칭 유기발광다이오드용 박막 패턴형성 방법 및 이로부터 제조된 유기물 박막

(57) 요약

본 발명은 투명전극 상에 증착으로 유기물층을 형성하는 제 1단계; 상기 유기물층에 패턴된 폴리머 스탬프를 접촉하는 제 2단계; 상기 투명전극을 통해 상기 유기물층을 가열하는 제 3단계; 가열된 유기물층의 일부가 상기 폴리머 스탬프로 흡수되는 제 4단계; 및 상기 폴리머 스탬프를 유기물층 상에서 제거하는 제 5단계를 포함하는 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 51/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345275965
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	저가형 비휘발성 메모리 소자를 위한 용액공정 하이브리드 트랜지스터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

투명전극 상에 증착으로 유기물층을 형성하는 제 1단계;
 상기 유기물층에 패턴된 폴리머 스탬프를 접촉하는 제 2단계;
 상기 투명전극을 통해 상기 유기물층을 가열하는 제 3단계;
 가열된 유기물층의 일부가 상기 폴리머 스탬프로 흡수되는 제 4단계; 및
 상기 폴리머 스탬프를 유기물층 상에서 제거하는 제 5단계를 포함하며,
 상기 폴리머 스탬프는 폴리디메틸실록산을 포함하며, 폴리디메틸실록산은 폴리디메틸실록산 전구체 : 경화제가 10 : 1.5 내지 5.5의 중량비로 혼합되며,
 제 3단계의 온도가 50 ℃인 경우, 상기 폴리머 스탬프는 분당 0.1 내지 1 mm로 상기 유기물층을 흡수하여 패턴을 형성하며, 상기 제 3단계의 온도가 90 ℃인 경우, 상기 폴리머 스탬프는 분당 2 내지 8 mm로 상기 유기물층을 흡수하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 제 3단계의 가열온도는 상기 유기물층의 유리전이온도 보다 낮은 온도인 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 폴리머 스탬프는 폴리디메틸실록산을 포함하는 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 제 2단계 및 제 3단계는 유기물층에 상기 폴리머 스탬프를 1 내지 10 kPa의 압력으로 가압하면서 수행되는 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 유기물층은 서로 다른 유기물층이 적층된 상태인 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 유기물층의 두께는 10 내지 500 nm인 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
 상기 유기물층은 구리 프탈로시아닌(CuPc: copper phthalocyanine), N, N-디(나프탈렌-1-일)-N, N'-디페닐-벤지딘 (N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenylbenzidine: NPB) 및 트리스-8-하이드록시퀴놀린 알루미늄 (tris-8-hydroxyquinoline aluminum)(Alq3)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 유기발광다이오드용

박막 패턴형성 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 제 3단계는 35 내지 95 °C에서 수행되는 유기발광다이오드용 박막 패턴형성 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항의 박막 패턴형성 방법으로 제조된 유기물 박막.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 빠른 속도로 다층의 유기물 박막에도 패턴 형성이 가능한 유기발광다이오드용 박막 패턴형성방법 및 이로부터 제조된 유기물 박막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 평판표시소자는 액정표시소자, 플라즈마 디스플레이소자, 유기발광소자 등을 포함하는 디스플레이 소자이다. 그 중에서도 유기발광소자는 응답속도가 빠르고, 소비전력이 낮으며, 별도의 백라이트 없이도 고휘도로 디스플레이 가능하다는 점에서 점차 이용분야가 확대될 전망이다.

[0003] 통상적으로 유기발광소자는 기판에 양극막, 유기박막, 음극막을 순차로 형성하고, 양극과 음극 사이에 전압을 걸어서 유기발광소자가 스스로 빛을 내도록 한다. 구체적으로, 주입되는 전자와 정공이 재결합하며 남는 에너지가 빛으로 발생하는 것으로, 빛의 파장 제어로 다양한 색의 구현이 가능하다.

[0004] 이러한 유기발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극이 순서대로 적층되어 형성되며, 이때 양극은 통상적으로 투명전극을 이용한다. 이때, 정공수송층 및 발광층은 패턴이 형성되어야 하며, 박막상에 미세 패턴을 형성하기 위한 다양한 연구들이 수행되고 있다.

[0005] 박막에 패턴을 형성하기 위한 방법 중 하나로 포토리소그래피(photolithography)에 의한 방법이 있으나, 짧은 파장의 빛으로 미세한 패턴을 형성하고자 하는 경우 공정 가격이 급격히 상승하며, 패턴 과정에서 여러 유기 용매에 노출되어 정공수송층, 발광층과 같은 유기물층의 손상이 쉽게 발생하므로 유기발광소자의 제조시에는 적용이 어려운 문제점이 있다.

[0006] 상술한 포토리소그래피의 공정상 문제를 보완하고자, 유기발광소자의 제조 공정에서 증착과 함께 패턴링을 수행하는 FMM(Fine Metal Mask)이 고안되었다. FMM은 유기물 박막의 형성 과정에서, 마스크를 장착하여 필요한 영역에만 유기물을 증착하는 방식이나, Shadow 효과가 발생하여 미세패턴의 구현이 어려운 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 10-2007-0103509호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 빠른 속도로 패턴의 형성이 가능한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

- [0009] 본 발명의 다른 목적은 다층으로 적층된 유기물 박막에 대하여, 한번의 패터닝으로 다층 모두에 패턴 형성이 가능한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 미세패턴의 형성이 가능한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 공정가격이 저렴하며, 간단한 방법으로 미세패턴의 형성이 가능한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 투명전극 상에 증착으로 유기물층을 형성하는 제 1 단계;
- [0013] 상기 유기물층에 패터닝된 폴리머 스탬프를 접촉하는 제 2단계;
- [0014] 상기 투명전극을 통해 상기 유기물층을 가열하는 제 3단계;
- [0015] 가열된 유기물층의 일부가 상기 폴리머 스탬프로 흡수되는 제 4단계; 및
- [0016] 상기 폴리머 스탬프를 유기물층 상에서 제거하는 제 5단계를 포함한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 제 3단계의 가열온도는 상기 유기물층의 유리전이온도 보다 낮은 온도일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 폴리머 스탬프는 폴리디메틸실록산을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 제 2단계 및 제 3단계는 유기물층에 상기 폴리머 스탬프를 1 내지 10 kPa의 압력으로 가압하면서 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 유기물층은 서로 다른 유기물층이 적층된 상태일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 유기물층의 두께는 10 내지 500 nm일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 유기물층은 구리 프탈로시아닌 (CuPc: copper phthalocyanine), N, N-디(나프탈렌-1-일)-N, N'-디페닐-벤지딘 (N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenylbenzidine: NPB) 및 트리스-8-하이드록시퀴놀린 알루미늄(tris-8-hydroxyquinoline aluminum)(Alq3)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 제 3단계는 35 내지 95 °C에서 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 제 3단계의 온도가 50 °C인 경우, 상기 폴리머 스탬프는 분당 0.1 내지 1 mm로 상기 유기물층을 흡수하여 패턴을 형성하며, 상기 제 2단계의 온도가 90 °C인 경우, 상기 폴리머 스탬프는 분당 2 내지 8 mm로 상기 유기물층을 흡수할 수 있다.
- [0025] 본 발명은 또한 유기물 박막을 제공하며, 본 발명에 의한 유기물 박막은 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성과정을 통해 제조된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 유기물층을 가열하고 폴리머 스탬프를 접촉하여, 유기물층의 일부가 폴리머 스탬프로 흡수되는 과정을 거쳐 유기발광다이오드용 패턴을 형성함으로써, 빠른속도로 패턴의 형성이 가능하며, 다층으로 형성된 유기물의 경우에도 한번에 미세패턴의 형성이 가능하고, 간단한 방법으로 박막에 패턴을 형성할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법을 대략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 과정에서, 시간에 따른 유기물층의 두께 변화를 관찰하고 이를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 온도에 따른 유기물층의 두께 변화를 관찰하고 이를 도시한 것이다.
- 도 4는 생성된 유기물층의 종류에 따른 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 과정을 시간대별로 관찰하고 이를 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 온도에 따른 유기물층의 두께 변화를 관찰하고 이를 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 폴리머 스탬프의 조성에 따른 패턴 형성 속도를 측정하고 이를 도시한 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 유기물층을 다층으로 형성한 경우 형성된 패턴을 관찰하고 이를 도시한 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성방법에서 굴곡진 기재를 이용하는 경우에도 패턴이 형성됨을 확인하고 이를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0029] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0030] 본 발명에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 투명전극 상에 증착으로 유기물층을 형성하는 제 1 단계;
- [0031] 상기 유기물층에 패턴된 폴리머 스탬프를 접촉하는 제 2단계;
- [0032] 상기 투명전극을 통해 상기 유기물층을 가열하는 제 3단계;
- [0033] 가열된 유기물층의 일부가 상기 폴리머 스탬프로 흡수되는 제 4단계; 및
- [0034] 상기 폴리머 스탬프를 유기물층 상에서 제거하는 제 5단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 상술한 제 1 내지 제 5 단계를 포함함으로써, 빠른 속도로 패턴 형성 공정의 수행이 가능하며, 다층으로 형성된 유기물층의 경우에도 한번에 패턴 형성이 가능한 장점이 있다. 또한, 폴리머 스탬프를 이용함으로써 휘어짐이 자유로워 굴곡진 기재에도 균일한 패턴 형성이 가능한 장점이 있다. 나아가, 종래 FMM 등에서 발생할 수 있는 Shadow 효과 등을 원천 차단하여 미세한 크기의 패턴 형성이 가능한 장점이 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 제 3단계의 가열 온도는 상기 유기물층의 유리전이온도 보다 낮은 온도에서 수행될 수 있으며, 나아가 상기 제 4단계 또한 가열을 수행하면서 진행될 수 있다. 상기 가열 온도가 유리전이온도 보다 높은 경우, 유동화된 다층 박막이 서로 혼합되는 문제가 발생할 수 있으므로, 유리전이온도 보다 낮은 온도에서 폴리머 스탬프와 접촉하는 과정을 통해, 패턴의 형성이 가능하다. 구체적으로, 상기 폴리머 스탬프는 패턴이 형성된 것일 수 있으며, 상기 패턴 중 돌출된 부분이 상기 유기물층과 접촉함으로써, 유기물층과 접촉된 부분에서 폴리머 스탬프가 유기물층의 일부를 흡수하게 되므로,

유기물이 잔류하여 명확하지 않은 패턴이 형성되는 문제를 예방할 수 있다.

- [0037] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 투명전극 상에 증착으로 유기물층을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 투명전극 상에 유기물층을 형성하는 방법은 증착을 통한 유기물층의 형성 방법인 경우 제한 없이 적용이 가능하다. 구체적이고 비한정적인 일례로 상기 유기물층의 증착은 물리기상증착, 화학기상증착 및 원자층증착법 등을 이용할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 또한, 상기 유기물층은 유기발광소자에 사용되는 유기물층에 포함되는 유기물을 포함하는 경우 제한없이 이용이 가능하다. 구체적으로, 상기 유기물층은 정공수송층, 발광층 및 전자수송층에 포함되는 유기물인 경우 제한없이 이용이 가능하며, 상술한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 정공수송층, 발광층 및 전자수송층에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 층을 형성한 뒤, 한번에 패턴을 형성할 수 있어 더욱 경제적이고 단시간 내에 패턴이 형성된 박막의 제조가 가능한 장점이 있다. 더욱 구체적으로, 상기 유기물층은 구리 프탈로시아닌(CuPc: copper phthalocyanine), N, N'-디(나프탈렌-1-일)-N, N'-디페닐-벤지딘(N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenylbenzidine: NPB) 및 트리스-8-하이드록시퀴놀린 알루미늄(tris-8-hydroxyquinoline aluminum)(Alq3)에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이는 유기물층에 대한 예시일 뿐이며, 유기발광다이오드에 포함되는 유기물의 경우 제한 없이 이용이 가능하다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 제 3단계의 가열온도는 35 내지 95 °C, 구체적으로는 40 내지 93 °C일 수 있다. 상술한 온도 범위에서 다층으로 형성된 유기물층이 서로 혼합되는 문제를 예방하면서, 폴리머스탬프가 빠른 속도로 유기물을 흡수함으로써 빠른 패턴 형성이 가능한 장점이 있다.
- [0040] 구체적으로, 상기 제 3단계의 온도가 50 °C인 경우, 상기 폴리머 스탬프는 분당 0.1 내지 1 nm 구체적으로는 분당 0.3 내지 1 nm의 속도로 상기 유기물층을 흡수하여 패턴을 형성하며, 상기 제 2단계의 온도가 90 °C인 경우, 상기 폴리머 스탬프는 분당 2 내지 8 nm, 구체적으로는 분당 2 내지 6 nm의 속도로 유기물층을 흡수할 수 있는 장점이 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 상술한 분당 유기물 흡수 속도를 통해 빠른 속도로 패턴 형성이 가능하며, 잔류하는 유기물층이 없어 깨끗한 패턴 형성이 가능한 장점이 있다. 나아가, 상기 제 3단계의 수행 온도가 높을수록 확산속도가 빨라져 빠른 속도로 패턴의 형성이 가능한 장점이 있다.
- [0041] 반면, 본 발명의 다른 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 100 °C 이상, 구체적으로 100 내지 200 °C 범위의 고온에서 수행될 수 있으며, 이러한 경우 통상적인 유기물층의 유리전이온도 또는 용해 온도를 넘어서는 범위로 단층의 박막에만 패턴을 형성할 수 있는 한계가 있으나, 패턴의 형성속도가 현저히 빨라지는 장점이 있다. 예를 들면, 상기 제 3단계의 온도를 170 °C로 하여 패턴을 형성하는 경우, 상기 폴리머 스탬프는 분당 50 nm 이상, 구체적으로는 분당 50 내지 100 nm의 유기물층을 흡수하여, 현저히 빠른 속도로 패턴을 형성할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 유기물층의 두께는 10 내지 500 nm, 구체적으로는 50 내지 400 nm일 수 있으며, 유기물층이 다층으로 적층되어 형성된 경우 유기물층 각각의 두께가 10 내지 200 nm, 구체적으로는 30 내지 150 nm일 수 있으며, 유기물층이 상술한 두께 범위에 포함되는 경우, 다층으로 형성된 유기물층의 경우에도 명확하고 깨끗한 패턴으로 형성이 가능하다. 다만, 상기 유기물층의 두께는 제조되는 유기발광다이오드의 사용처, 유기물층에 포함된 유기물의 종류 등에 따라 달라질 수 있음은 물론이다.
- [0043] 또한 상기 유기물층이 형성되는 투명전극은 통상적으로 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에 이용되는 투명전극인 경우 제한없이 이용이 가능하다. 구체적이고 비한정적인 일 예로 상기 투명전극은 ITO, IZO 및 IZTO에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 종래는 ITO 박막을 이용할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 제 2단계 및 제 3단계는 유기물층에 상기 폴리머 스탬프를 1 내지 10 kPa, 구체적으로는 1.5 내지 7 kPa 압력으로 가압하면서 수행될 수 있으며, 이러한 가압을 통해 유기물층의 수분 흡수를 촉진하고 잔류물 없이 명확한 패턴의 형성이 가능하다. 나아가, 가압 수행 시 압력이 상술한 범위보다 높은 경우, 흡수하고자 하는 유기물층 외에 잔류하는 유기물층에 영향을 주는 문제가 발생할 수 있으며, 상술한 범위보다 낮은 압력으로 가압하는 경우 유기물층의 흡수 속도가 현저히 느려지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 폴리머 스탬프가 유기물

층과 접촉하는 전체 시간은 가열온도, 유기물층의 두께 등에 따라 달라질 수 있으나, 구체적으로 20 내지 150분, 더욱 구체적으로는 30 내지 140분일 수 있다. 상술한 범위보다 짧은시간 폴리머 스탬프가 접촉하는 경우 명확한 패턴의 형성이 어려우며, 상술한 범위보다 긴 시간동안 폴리머 스탬프가 유기물층과 접촉하는 경우, 폴리머 스탬프가 접촉한 면이 아닌 부분의 유기물층 까지 흡수하여 패턴이 오히려 흐려지는 문제가 발생할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법에서 상기 폴리머 스탬프는 폴리디메틸실록산(PDMS)를 포함할 수 있으며, 폴리디메틸실록산을 포함하는 폴리머 스탬프를 이용함으로써 상기 유기물층의 흡수를 통해 명확한 패턴의 형성이 가능하다. 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법은 폴리디메틸실록산을 폴리머 스탬프로 이용함으로써, 유기물층의 흡수를 촉진하고 빠른 속도로 패턴의 형성이 가능한 장점이 있다. 나아가, 폴리디메틸실록산을 이용하는 경우 패턴의 두께가 1 내지 10 μm 수준인 미세한 패턴 또한 명확하게 형성 가능한 장점이 있다. 이때 폴리디메틸실록산은 통상적으로 알려진 방법인 폴리디메틸실록산 전구체와 경화제를 혼합하는 방법을 통해 제조될 수 있으며, 형성하고자 하는 패턴의 프리패턴(pre-pattern)이 형성된 몰드를 이용하여 경화함으로써 폴리머 스탬프의 제조가 가능하다.

[0047] 바람직하게는, 상기 폴리디메틸실록산 전구체 : 경화제의 혼합비는 10 : 0.5 내지 7, 구체적으로는 10 : 0.7 내지 6, 더욱 구체적으로는 10:1.5 내지 5.5일 수 있다. 상술한 범위에서 폴리디메틸실록산이 일부만 경화되어 발생할 수 있는 폴리머 스탬프의 물성 문제를 예방할 수 있으며, 경화제가 지나치게 많이 혼합되어 오히려 흡수속도가 저하되는 문제를 예방함으로써, 빠른 속도로 패턴의 형성이 가능한 장점이 있다. 나아가, 상술한 폴리디메틸실록산 전구체와 경화제의 혼합비를 만족하는 범위에서, 경화제의 비율이 증가할수록 패턴을 흡수하는 속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 경화제가 폴리디메틸실록산 재질의 폴리머 스탬프에 영향을 주어 발생한 결과로 보인다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 의한 폴리디메틸실록산 전구체는 상온(25℃)에서 액상이며, 경화제를 통해 경화 가능한 폴리디메틸실록산인 경우 제한없이 적용이 가능하다. 또한 상기 경화제는 폴리디메틸실록산의 경화에 이용되는 물질인 경우 제한없이 이용이 가능하나, 종게는 Dimethyl methylhydrogen siloxane을 이용하여 경화를 수행할 수 있다.

[0049] 본 발명은 또한 패턴이 형성된 유기물 박막을 제공하며, 본 발명에 의한 유기물 박막은 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법으로 패턴이 형성된 것일 수 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 의한 유기발광다이오드용 박막 패턴 형성 방법을 이용할 경우, 3 μm 수준의 초미세 패턴을 잔류하는 유기물층 없이 제조가 가능하여, shadow 효과 등의 문제 없이 높은 품질의 패턴이 형성된 유기물 박막을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0051] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0052] [제조예 1]

[0053] 진공상태에서 30분간 탈포를 수행한 폴리디메틸실록산 전구체(Sylgard 184, 다우코닝 社)와 경화제(Dimethyl methylhydrogen siloxane)를 10 : 2의 중량비로 혼합하여 두께 5 μm 의 선형 프리패턴이 형성된 몰드에 주입하여 폴리머 스탬프를 제조하였다.

[0055] [제조예 2]

[0056] 제조예 1과 같은 방법으로 제조하되, 폴리디메틸실록산 전구체 : 경화제를 10 : 4.5의 중량비로 혼합하여 폴리머 스탬프를 제조하였다.

[0058] [제조예 3]

[0059] 제조예 1과 같은 방법으로 제조하되, 두께 10 μm 의 선형 프리패턴이 형성된 몰드를 이용하여 폴리머 스탬프를 제조하였다.

[0061] [제조예 4]

[0062] 제조예 1과 같은 방법으로 제조하되, 두께 7.5 μm 의 선형 프리패턴이 형성된 몰드를 이용하여 폴리머 스탬프를 제조하였다.

[0064] [비교 제조예 1]

- [0065] 제조예 1과 같은 방법으로 제조하되, 폴리디메틸실록산 전구체 : 경화제를 10 : 1의 중량비로 혼합하여 폴리머 스탬프를 제조하였다.
- [0067] 상술한 제조예에서 제조된 폴리머 스탬프를 이용하여 아래 실시예와 같은 방법으로 유기물 박막을 형성하였다.
- [0068] [실시예 1]
- [0069] 기판에 ITO박막을 형성시키고 ITO 박막 상에 물리기상증착을 통해 Alq3(tris-8-hydroxyquinoline aluminum) 층을 100 nm 두께로 증착하여 유기물층을 형성한다. 유기물층이 형성된 ITO 박막이 있는 기판이 열원과 접하도록 하여 50 °C로 가열한다. 상기 제조예 1에서 제조된 폴리머 스탬프를 유기물층과 접하도록 하고, 3 kPa의 압력으로 가압하면서, 유기물층의 두께를 시간대별로 측정하였다.
- [0071] [실시예 2]
- [0072] 실시예 1과 같은 방법으로 제조하되, 가열온도를 90 °C로 설정하여 패턴을 형성하였으며, 유기물층의 두께를 시간대별로 측정하였다.
- [0074] [실시예 3]
- [0075] 실시예 1과 같은 방법으로 제조하되, Alq3 대신 NPB(N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenylbenzidine)를 동일한 두께로 증착하고, 패턴을 형성하면서 유기물층의 두께를 시간대별로 측정하였다.
- [0077] [실시예 4]
- [0078] 실시예 3과 같은 방법으로 제조하되, 가열 온도를 90 °C로 설정하여 유기물층의 두께를 시간대별로 측정하였다.
- [0080] [실시예 5]
- [0081] 실시예 2와 같은 방법으로 제조하되, 제조예 2에서 제조된 폴리머 스탬프를 이용하여 폴리머 스탬프를 제조하였다.
- [0083] [실시예 6]
- [0084] ITO 박막 상에 화학기상증착을 이용하여 50 nm의 NPB 층을 형성하고, 형성된 NPB층 상에 다시 50 nm의 Alq3층을 형성하여 다층의 유기물층을 제조한 뒤, 실시예 1과 같은 방법으로 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 4에서 제조된 폴리머 스탬프를 이용하여 각각 패턴을 형성하고, 형성된 패턴을 도 7로 나타내었다.
- [0086] [실시예 7]
- [0087] 실시예 1과 같은 방법으로 제조하되, 원통형의 굴곡진 유리병에 Alq 3층을 형성하고, 폴리머 스탬프를 접촉한 뒤, 유리병을 130 °C로 10분간 가열하여 패턴을 형성하였다.
- [0089] [비교예]
- [0090] 실시예 2와 같은 방법으로 제조하되, 비교 제조예 1에서 제조된 폴리머 스탬프를 이용하여 폴리머 스탬프를 제조하였다.
- [0092] 유기물층에 패턴 형성여부 및 패턴 형성속도 확인
- [0093] 실시예 1 내지 4의 패턴 형성과정에서 유기물층의 두께 변화를 관찰하고 이를 도 2 내지 도 5로 나타내었다.
- [0094] 먼저 도 2를 기준으로 패턴의 형성여부를 확인하였다. 도 2의 아래쪽 그림을 참고하면, 50 °C에서 패터닝을 수행한 실시예 1 및 90 °C에서 패터닝을 수행한 실시예 2의 경우 모두 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 2의 위쪽 그림을 참고하면, 시간이 지날수록 폴리머 스탬프와 접촉한 부분의 두께가 얇아지는 것을 확인할 수 있다. 다만 90 °C에서 패터닝을 수행한 실시예 2의 경우 가장 오랜 시간이 경과한 70분에서 오히려 두께 편차가 줄어드는 것을 확인할 수 있으며, 이는 폴리머 스탬프가 접촉한 부분을 모두 흡수하고 잔류하는 부분의 유기물층을 흡수한 결과로 보인다.
- [0095] 도 3은 패터닝 온도에 따른 패턴화 속도를 구체적으로 도시한 것으로, 도 3을 참고하면 실시예 1과 같이 50 °C에서 패터닝을 수행한 경우 폴리머 스탬프가 유기물층을 분당 0.69 nm 흡수하며, 실시예 2와 같이 90 °C에서 패터닝을 수행한 경우 유기물층을 분당 2.84 nm 흡수한 것을 확인할 수 있다.
- [0096] 도 4는 유기물층으로 NPB를 이용한 경우 패턴 형성 여부를 확인하고 이를 도시한 것이다. 먼저 도 4의 아래쪽

그림을 참고하면, 실시예 1의 Alq3를 이용한 경우와 마찬가지로, 동일 조건에서 유기물층만 NPB로 바꾼 실시예 4의 경우에도 패턴이 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 도 4의 위쪽 그림을 참고하면 시간이 경과함에 따라 패턴이 접촉한 부분에서 두께가 점점 얇아지는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 도 5는 유기물층으로 NPB를 이용한 경우에 있어서 패터닝 온도에 따른 패터닝 속도를 구체적으로 도시한 것으로, 도 3을 참고하면 실시예 3과 같이 50 °C에서 패터닝을 수행하는 경우 폴리머 스탬프가 유기물층을 분당 0.78nm 흡수하며, 실시예 4와 같이 90°C에서 패터닝을 수행하는 경우 유기물층을 분당 3.76nm 흡수함을 확인할 수 있다.

[0099] 폴리머스탬프의 조성에 따른 흡수 속도 확인

[0100] 경화제의 비율이 서로 다른 실시예 2, 실시예 5 및 비교예 1에서 폴리머 스탬프와 접촉하고 20분이 경과한 뒤 유기물층의 두께를 측정하고, 이를 도 6으로 나타내었다.

[0101] 도 6을 참고하면, 폴리디메틸실록산 전구체 : 경화제의 중량비가 10 : 1인 비교예 1의 경우 가장 낮은 흡수속도를 나타냄을 확인할 수 있으며, 중량비가 10 : 2인 범위에서 가장 높은 흡수속도를 나타내고, 중량비가 10 : 4.5인 경우 오히려 낮은 흡수속도를 나타냄을 확인하여 폴리머 스탬프에 포함된 경화제의 비율이 패턴 형성 속도에 영향을 미침을 확인할 수 있다.

[0103] 다층 유기물의 경우에도 명확한 패턴이 형성되는지 확인

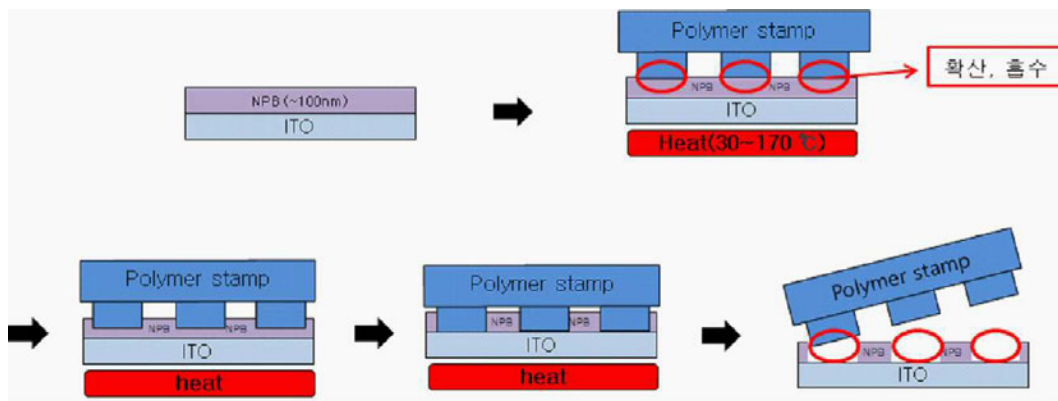
[0104] 실시예 6에서 형성된 패턴을 관찰하여 도 7로 나타내었다. 도 7을 참고하면, 서로 다른 두 층의 유기물을 적층하여 유기물층을 형성한 경우에도, 패턴의 두께에 관계없이 선명한 패턴의 형성이 가능함을 확인할 수 있다.

[0106] 휘어진 기재에도 패턴형성이 가능한지 확인

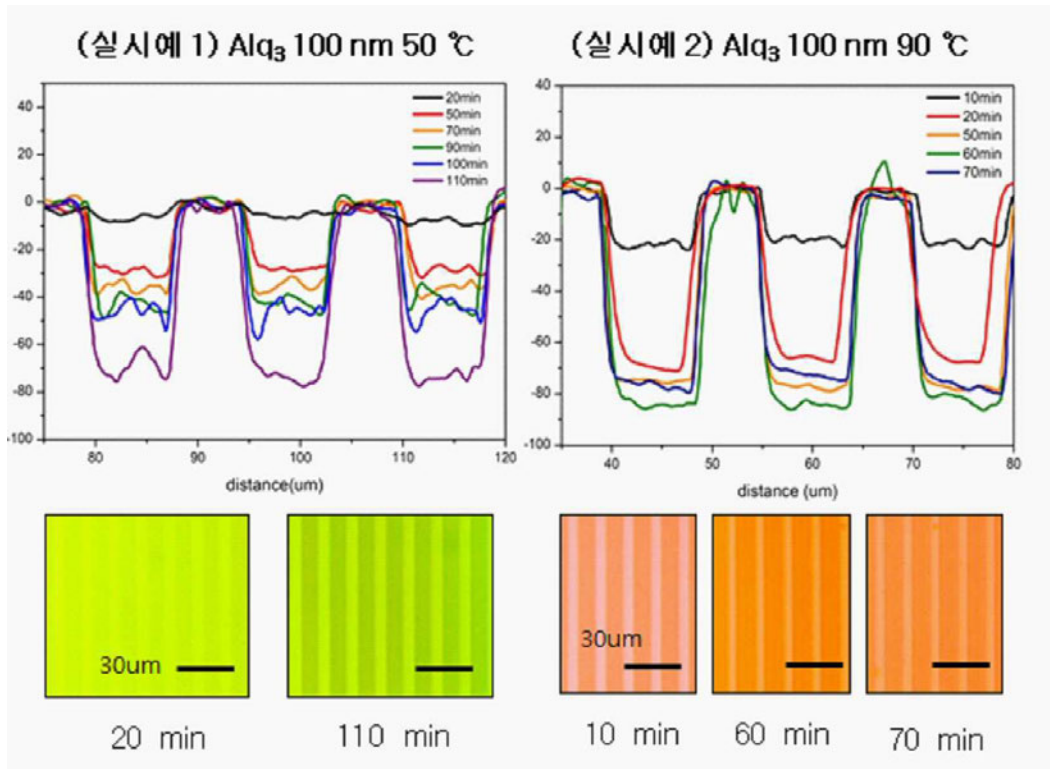
[0107] 실시예 7에서 생성된 패턴을 관찰하고 그 결과를 도 8로 나타내었다. 도 8을 참고하면, 굴곡진 기재를 사용하는 경우에도 명확하고 균일한 패턴이 형성됨을 확인할 수 있다.

도면

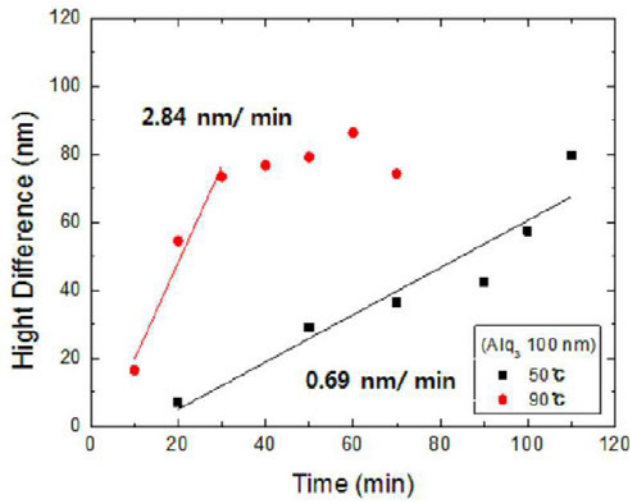
도면1



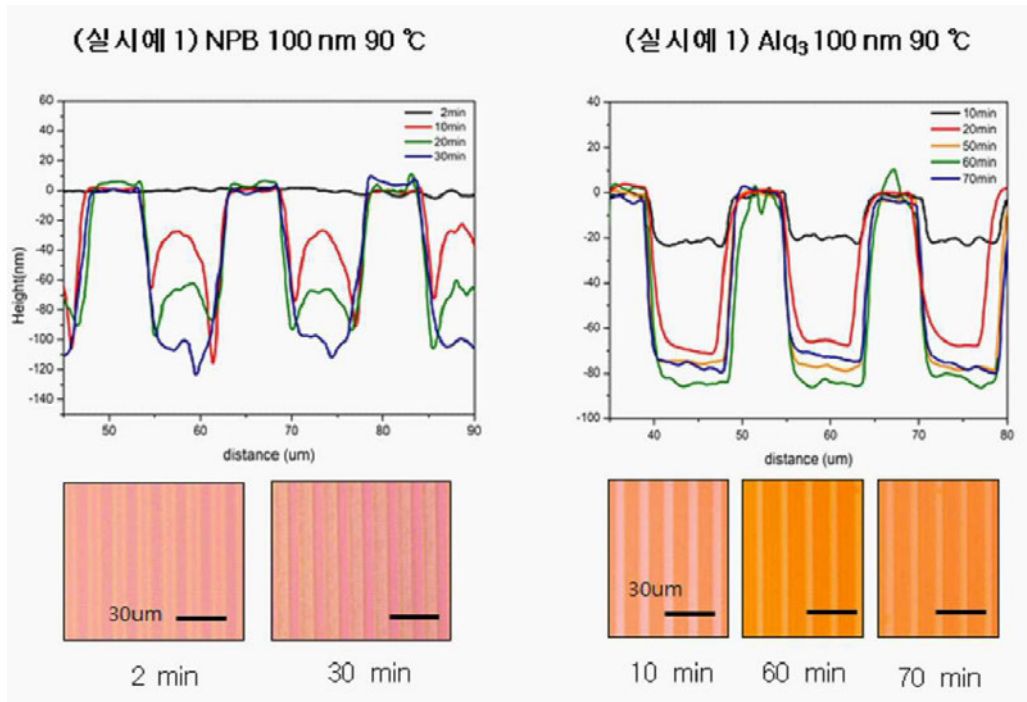
도면2



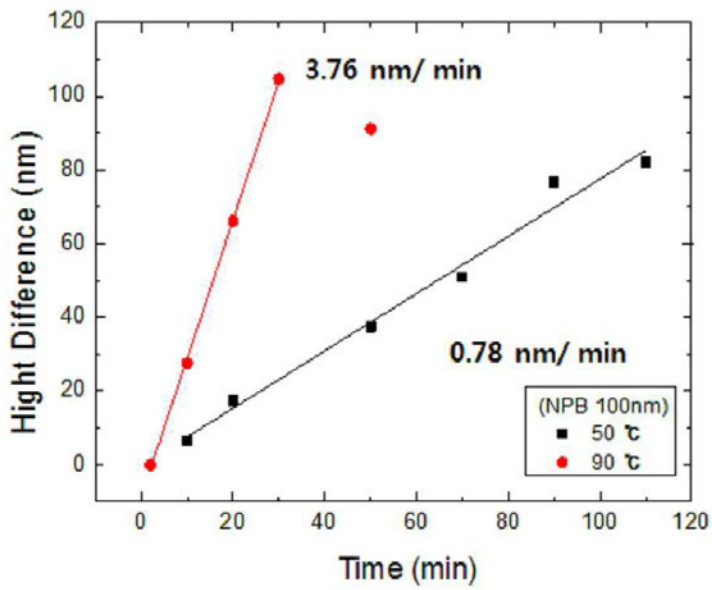
도면3



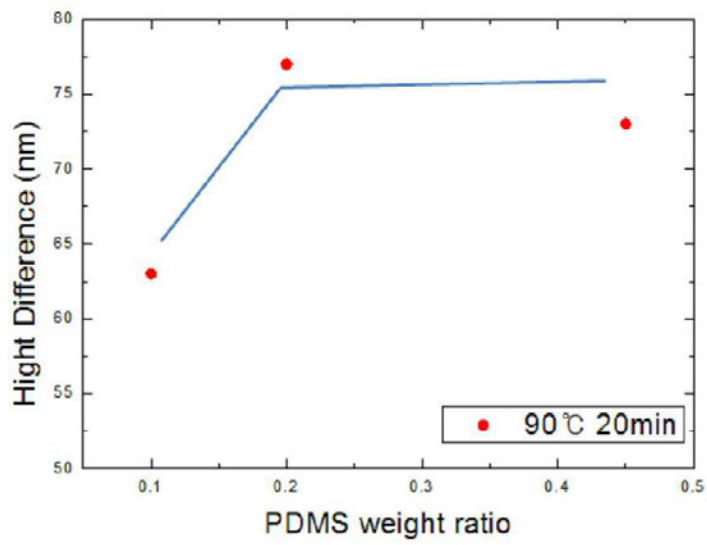
도면4



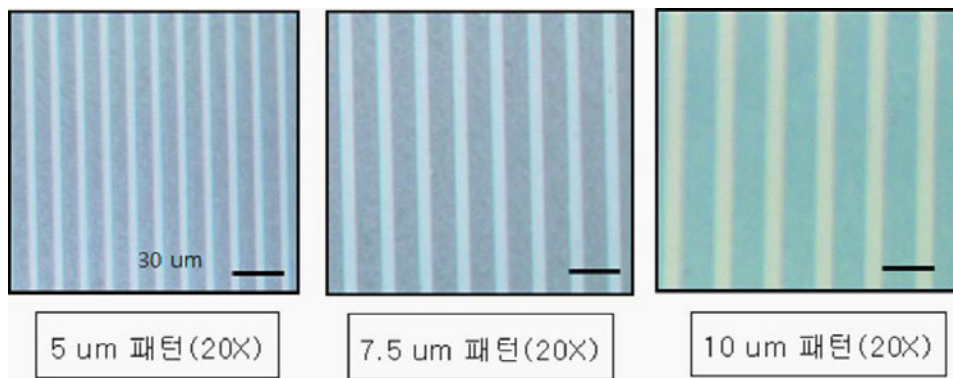
도면5



도면6



도면7



도면8

