

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H05B 33/10
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0054452
(43) 공개일자 2005년06월10일

(21) 출원번호 10-2004-0100242
(22) 출원일자 2004년12월02일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00406394 2003년12월04일 일본(JP)

(71) 출원인 간토 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츄오-꾸 니혼바시혼쵸 3-쵸메 2-8
산요 이렉트릭 캄파니 리미티드
일본국, 오사카-후, 모리구치-시, 헤이한혼도리 2-5-5

(72) 발명자 이시카와노리오
일본국, 사이타마-켄, 소카-시, 이나리, 1-7-1, 간토 가가꾸가부시키가
이샤 중앙연구소내
키노무라요시타카
일본국, 오사카-후, 모리구치-시, 게이한혼도리 2쵸메, 5-5, 산요 이렉
트릭 캄파니 리미티드 내
히지야히테키
일본국, 오사카-후, 모리구치-시, 게이한혼도리 2쵸메, 5-5, 산요 이렉
트릭 캄파니 리미티드 내

(74) 대리인 이원희

심사청구 : 없음

(54) 저분자 유기형 EL 소자 제조의 진공증착 공정에서이용하는 마스크의 세정액 및 세정방법

요약

저분자 유기형 EL 소자 제조의 진공증착 공정에 있어서 마스크에 부착하는 각종 유기재료를 1종류의 세정액에서 제거할 수 있는 세정액 및 세정방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저분자 유기형 EL 소자 제조의 진공증착 공정에서 사용하는 마스크의 세정액으로서, 비프로톤성 극성 용제를 1종류 또는 2종류 이상 포함하는 세정액에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

진공증착, 세정액, 유기형 EL 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 진공 챔버 내에서 마스크와 유리 기판과의 위치를 맞추는 태양을 나타내는 사시도이고,

도 2는 EL 소자의 증착 형성 태양을 모식적으로 나타내는 측면도이다.

1; 유리 기판

1a; 얼라인먼트 마크(alignment mark)

11; 투명 전극

20; 마스크

20a; 얼라인먼트 마크

21; 마스크 프레임

22; CCD 카메라

24; 유지대

30; 소스

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 세정액에 관한 것으로, 특히 저분자형 유기 EL 소자 제조의 진공증착(眞空蒸着, vacuum vapor deposition) 공정에서 발생하는 마스크에 부착하는 유기 EL 물질을 제거하기 위한 세정액 및 세정방법에 관한 것이다.

평면 판넬 디스플레이(plat panel display)는 이로부터 표시장치로서 주목되고 있지만 그 중에서도 액정 표시장치와 유기 EL 소자를 구비한 표시장치가 우수하다. 액정표시 장치는 소비전력이 낮은 반면, 환한 영상을 얻기 위해서는 외부 조명(백라이트)을 필요로 하는데 대하여, 유기 EL 소자를 구비한 표시장치는 유기 EL 소자가 자기발광형의 소자인 것으로부터 액정표시장치와 같은 백라이트를 필요로 하지 않기 때문에 소비전력을 줄일수 있다는 특징을 가짐과 함께 고휘도(高輝度, high luminance), 넓은 시야각이라는 특징도 가지고 있다.

유기 EL 소자(orgnic EL device)는 그 유기 재료의 종류에 따라서 저분자형 유기 EL 소자와 고분자형 유기 EL 소자의 두가지 타입이 있고 소자 제조 과정이 차이가 있다. 전자는 증착법(蒸着法)에 의하여 막이 형성되며, 후자는 용체에 용해하고 회전 도포법(spin coating method)과 잉크젯법(inkjet method)에 의하여 막이 형성된다.

저분자형 유기 EL 소자는 유리 기판상에서 예를 들어 (1)양극, (2)정공주입층, (3)정공수송층, (4)발광층, (5)전자수송층, (6)음극의 순으로 층상 구조물을 마스크를 사용하여 진공증착에 의하여 형성한다.

마스크는 0.1 mm 정도의 두께의 SUS 등의 금속을 에칭 등에 의하여 가공하여 제조한 메탈(metal) 마스크가 일반적으로 사용되고 있지만, 보다 정도(精度)가 높은 가공이 가능한 마스크로서 면방위가 (100)과 (110)인 단결정 실리콘을 이방성 에칭(anisotropic etching)에 의하여 가공하여 제조한 마스크가 제안되고 있다(특허문헌 1~3).

저분자 유기형 EL 소자의 구조의 일례로서는 (1) 양극은 예를 들어 산화 인듐 주석(indiumtin oxide, ITO), (2)정공주입층은 구리(II) 프탈로시아닌(Copper(II) phthalocyanine, CuPc)의 단일층, (3)정공수송층은 N, N'-디(나프탈렌-1-일)-N, N'-페닐벤지딘(N, N'-di(naphthalen-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine, NPB)의 단일층, (4)발광층은 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄(tris(8-quinolinolato)aluminum, Alq3)에 쿠마린-6(coumarin-6)을 2% 첨가한 층, (5)전자수송층은 Alq3의 단일층, (6)음극은 Mg/In 합금의 층으로 구성되는 다층 구조가 개시되어 있다(특허문헌 4).

상기의 예에서는 정공주입층으로서 CuPc가 사용되고 있지만, 정공주입층을 특히 마련하지 않는 경우도 있다. 정공수송층에는 통상 NPB가 사용되고 있다.

발광층은 킬레이트 금속착체와 축합다환방향족 화합물을 호스트로서 각종 도판트(dopant)를 도핑하여 얻고 있다. 청색 발광에는 축합다환방향족 화합물인 2-tert-부틸-9, 10-디(나프탈렌-2-일) 안트라센(2-tert-butyl-9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene, TBADN) 등이 이용되고 적색, 녹색의 발광에는 킬레이트 금속착체인 Alq3과 비스(벤조퀴놀리나토)베릴륨착체(bis(benzoquinolinato)beryllium, BeBq2) 등이 사용되고 있다.

발광층에 TBADN이 사용되는 경우는 일반적으로 전자수송층(예를 들어 Alq3)이 이용되지만 발광층이 Alq3 등이 킬레이트 금속착체인 경우에는 전자수송층이 생략되는 일도 있다(특허문헌 5).

이들 층의 패턴 형성은 기판에 마스크를 가까이 하여 마스크를 사이에 두고 음극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 양극을 진공증착에 의하여 형성하는 것이 필요하지만, 특히 RGB 층의 미세한 패턴을 위한 증착용 마스크는 고도로 정밀하므로 제조하는 것이 곤란하고, 나아가 매우 고가이다. 그러나, 저분자형 유기 EL 소자에 있어서 유기층의 패턴 형성에 있어서는 같은 마스크를 수회 이용하여 증착하면, 마스크 상에 유기재료가 퇴적하여 부착하기 때문에 고도로 정밀한 마스크의 패턴을 기판에 정확하게 전사할 수 없게 된다. 따라서, 고도로 정밀한 마스크 패턴을 실현하기 위해서는 수회

사용한 고가의 마스크를 폐기할 수 밖에 없기 때문에 생산 비용의 면에서 양산을 어렵게 하는 한 원인이 되고 있다. 개발 단계에 있는 유기 EL 분야에 있어서, 마스크를 반복 사용하는 것에 의하여 비용을 절감하도록 하는 시도와 검토는 현 단계에서 이루어지지 않고 있다.

특허문헌 1 특개 2002-110345 호 공보

특허문헌 2 특개 2002-305079 호 공보

특허문헌 3 특개 2002-313564 호 공보

특허문헌 4 특개 2003-109757 호 공보

특허문헌 5 특개 2003-257664 호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기 현상에 입각하여 본 발명자 등은 저분자 유기형 EL 소자 제조에 사용되는 마스크를 가능한 만큼 여러번 반복 사용한다고 하는 새로운 발상에 기초하여 효율적으로 마스크용 세정액을 개발하는 것에 착안하였다. 즉, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 저분자 유기형 EL 소자 제조의 진공증착 공정에서 마스크에 부착하는 각종 유기 재료에 효율적으로 제거할 수 있는 세정액 및 세정방법을 제공한다는 완전히 새로운 발상에 기초하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자 등은 상기 과제를 해결하고자 열심히 연구하던 중 1 종류 또는 2종류 이상의 비프로톤성 극성 용제를 함유하는 세정액이 저분자형 유기 EL 소자 제조의 진공증착 공정에서 마스크에 부착하는 각종 유기 재료에 대하여 뛰어난 세정력을 가지는 것을 발견하고 추가로 연구를 진행한 결과, 본 발명을 완성함에 이르렀다.

즉, 본 발명은 저분자형 유기 EL 소자 제조의 진공증착 공정에서 이용되는 마스크의 세정액으로서 비프로톤성 극성 용제를 1 종류 또는 2 종류 이상 포함하는 세정액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 저분자형 유기 EL 소자 구조가 N, N'-디(나프탈렌-1-일)-N, N'-페닐벤지딘 및 구리(II) 프탈로시아닌 및 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄을 포함하는 상기 세정액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 비프로톤성 극성 용제가 N, N-디메틸포름아미드(N, N-dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidinone), 에틸렌글리콜디메틸에테르(ethylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 1,4-디옥산(1,4-dioxane) 또는 시클로헥산온(cyclohexanone)인 상기 세정액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 비프로톤성 극성 용제가 N-메틸-2-피롤리디논 또는 시클로헥산온인 상기 세정액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 세정액에 포함되는 비프로톤성 극성용제가 1종류인 상기 세정액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 저분자형 유기 EL 소자 제조의 진공증착 공정에서 사용하는 마스크의 세정방법으로서 상기 세정액을 사용하여 침지(immersion) 또는 제트 수류(jet flow)에 의하여 세정하는 상기 세정방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 초음파 세정을 병용하는 상기 세정방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 실온에서 세정하는 상기 세정방법에 관한 것이다.

아울러, 본 발명은 마스크를 세정 후 하이드로플루오로에테르(hydrofluoroether)에 의하여 린스하는 상기 세정방법에 관한 것이다..

본 발명의 세정액에 사용되는 비프로톤성 극성 유기용제는 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, N, N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용제와, 시클로헥산온, 시클로펜탄온과 같은 환상 케톤, 1, 3-디옥산, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르와 같은 에테르계 용제가 있으며, 이들 중 N-메틸-2-피롤리디논 또는 시클로헥산온이 특히 바람직하다.

나아가 당해 비프로톤성 극성 유기용제는 이들의 1종류를 이용할 수 있는 것만이 아니라, 이들 유기 용제의 2종류 이상을 조합한 세정액도 세정 능력이 뛰어나기 때문에 바람직하다.

또한, 사용 후 세정액을 증류하여 재사용하는 경우, 복수의 유기용제로 구성되는 세정 조성물이어도 증류하여 회수한 액의 조성을 조정하는 것에 의하여 재사용하는 것이 가능하다.

나아가 본 발명의 세정액은 저분자형 유기 EL 소자 제조의 진공증착 공정에 사용하는 마스크를 침지 또는 제트 수류에 의한 세정방법에 의하여 실온에서 세정하는 것이 가능하다. 이를 위하여, 세정시에 고온에서 할 필요가 없기 때문에 마스크가 세정시에 변형되는 것을 방지할 수 있다. 여기서, 실온이라 함은 10~40℃이고, 바람직하게는 20~30℃이고, 보다 바람직하게는 약 25℃이다.

또한, 본 발명의 세정액은 마스크 세정의 경우에 초음파 세정을 병용하는 것에 의하여 용해능이 향상되고, 세정시간을 단축하는 것이 가능하다.

나아가 본 발명의 세정액은 건조속도가 빠른 각종 린스액을 사용하여 린스를 행하는 것이 가능하며 예를 들어, 건조속도가 빠른 린스액으로서 알려져 있는 하이드로플루오로에테르는 린스액으로서 특히 바람직하다.

이하에서 EL 표시장치의 제조방법에 대해서 설명한다. 유리 기판상에 TFT 및 투명 전극을 형성하고 추가적으로 홀 수송층을 형성한 유리 기판을 연직하방으로 하여 진공 챔버 내로 삽입한다. 같은 챔버 내에서는 **도 1**에 나타내는 태양에서 미리 발광층의 형상에 맞추어 열려진 마스크20이 배치되어 있다. 상세하게는 이 마스크20은 유지대24 위에 배치된 마스크 프레임21에 의해 고정되어 있다.

이 공정은 색 표시장치로서의 각 원색 R, G, B에 대응하여 특별하게 행하여진다. 즉, 홀 수송층이 형성된 유리 기판1은 상기 각 원색 R,G,B에 대응하는 발광층을 형성하기 위한 특별한 진공 챔버로 차례로 삽입된다. 그리고, 이들 각 진공 챔버에는 상기 마스크20으로서 상기 투명 전극(양극) 중 한정된 원색의 발광에 이용할 수 있는 투명 전극(양극)에 대응한 부분만이 열려진 마스크가 구비되어 있다. 즉, 각 진공 챔버 내에는 R, G, B 중 어느 하나의 색에 대응한 마스크가 구비되어 있다. 이에 의하여, 각 챔버에서 각 원색에 대응한 발광층을 각각 소정의 위치에서 형성하는 것이 가능하다.

우선 **도 1**에 있어서, 유지대 24의 하방에 배치된 증착원(소스)30으로부터 발광층의 재료를 가열하여 증발시키는 것으로 상기 마스크의 개구부를 사이에 두고 유리 기판1 표면에 같은 재료를 증착시킨다.

이 마스크20을 사이에 둔 발광층의 형성 태양을 **도 2**에 모식적으로 나타낸다. **도 2**에 나타난 것 처럼, 각 투명 전극(양극) 중 각 챔버 내에서 해당하는 원색에 대응한 투명 전극의 형성 영역 이외가 마스크20으로 덮여 있다.

그리고, 해당하는 원색에 대응한 EL 재료(유기 EL 재료)는 소스30 내에서 가열되고, 기화되어 마스크20의 개구부20h을 사이에 두고 유리 기판1(정확하게는 그 홀 수송층) 위에 증착형성된다.

마스크의 재질로서는 SUS, Ni 단체, Fe 등과 Ni의 합금(예를 들어, Fe-Ni 합금), 또는 실리콘 등의 반도체 등을 들 수 있다.

이하에 본 발명의 실시예와 비교예를 함께 나타내고 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 당해 기술 분야에서 세정액으로서 공지의 것은 종래 존재하지 않는데, 참고예에서 이용되는 유기용매도 유기 EL 재료의 세정용으로서는 신규한 용매이지만 이들은 타 분야의 유기화합물을 제거하기 위해 이용되는 일반적인 용매이고, 참고하기 위하여 실험한 것이다.

<실시예>

저분자형 유기 EL 재료 세정시험 1: 세정성, 린스성

표 1에 나타나는 5종류의 저분자형 유기 EL 재료에 대해서 세정성 (제거시간) 및 린스성을 조사하였다. 세정성에 대해서는 각 재료를 증착한 금속편을 실온(25℃)에서 세정액에 침지하는 것에 의하여 또, 린스성에 대해서는 세정 후의 린스액으로서 스미토모 쓰리엠의 노백 HFE 7100(하이드로플루오로에테르)을 사용하고 실온(25℃)에서 린스액을 가득 채운 두 개의조에 1분간 씩 침지하는 '2조 처리'에 의하여 조사하였다. 그 결과를 **표 2**에 나타낸다.

나아가, 세정성에 대해서는 침지법에 의한 세정에 초음파를 병용한 경우에 대해서도 조사하였다. 이들의 결과를 비교예와 함께 **표 3**에 나타낸다.

표 1.
세정대상

약호	저분자형 유기 EL 소자
A	NPB
B	CuPc
C	TBADN
D	Alq3
E	Alq3+TBADN

표 2.
세정성, 린스성

	세정액	세정성					린스성
		A	B	C	D	E	
비교예1	3-메틸-3-메톡시-1-부탄올	×	×	o	o	o	o
비교예2	γ 부티롤락톤	⊙	×	⊙	⊙	⊙	o
비교예3	유산(乳酸)	×	×	⊙	⊙	⊙	o
비교예4	디에틸렌글리콜모노메틸에테르	×	×	⊙	⊙	⊙	o
실시예1	N-메틸-2-피롤리디논	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	o
실시예2	시클로헥산온	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	o
실시예3	N,N-디메틸포름아미드	⊙	o	⊙	⊙	⊙	o
실시예4	에틸렌글리콜디메틸에테르	⊙	o	⊙	⊙	o	o
실시예5	디에틸렌글리콜디메틸에테르	⊙	o	⊙	⊙	o	o
실시예6	1,4-디옥산	o	o	⊙	o	o	o

세정성 ⊙: 1 분 이내 제거 가능, O: 3분 제거 가능, ×: 제거 불가

린스성 O: 양호, ×:불충분

표 3.
초음파 병용시에 있어서의 세정성

	세정액	세정성				
		A	B	C	D	E
비교예1	3-메틸-3-메톡시-1-부탄올	×	×	⊙	⊙	⊙
비교예4	디에틸렌글리콜모노메틸에테르	×	×	⊙	⊙	⊙
실시예1	N-메틸-2-피롤리디논	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
실시예2	시클로헥산온	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
실시예5	디에틸렌글리콜디메틸에테르	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

표 2, 표 3에 나타난 바와 같이, 비교예에 든 용제는 침지에 의한 세정방법에 의해서도 초음파를 병용하는 세정방법에 있어서도 1종류의 용제로 실온(25℃)에서 A~E의 전 종류의 저분자형 유기 EL 재료를 제거하는 것은 가능하지 않다.

이에 대해서, 실시예의 용제는 1종류의 유기 용제에 의하여 침지에 의한 세정방법을 이용하여 실온(25℃)에서 A~E의 전 종류의 저분자형 유기 EL 재료를 제거하는 것이 가능하였다.

또한, 침지에 의한 세정방법에 초음파를 병용하는 것에 의하여 실온(25℃)에서 세정성이 더욱 높아졌다.

발명의 효과

본 발명의 세정액은 각종 마스크 표면에 부착한 1종류 또는 2종류 이상의 저분자형 유기 EL 재료를 1종류의 세정액에서 제거하는 것이 가능하기 때문에, 마스크의 재사용이 가능하게 된다. 이것은 고도로 정밀한 마스크 패턴이 요구되는 당해 분야에 있어서 마스크의 작성과 마스크를 폐기하는 경우의 비용이 대폭 삭감된다고 하는 완전히 예측불가능한 실용상의 효과를 가지는 것이다. 게다가, 본 발명의 세정액은 1종류의 세정액에서 1종류 또는 2종류 이상의 저분자형 유기 EL 재료를 세정할 수 있기 때문에 세정액의 종류가 다른 세정조를 필요로 하지 않는 결과, 세정 프로세스가 매우 간편하게 되는 효과를 가진다. 그리고 세정액에 포함되는 비프로톤성 유기 용제가 1종류인 경우에는 증류하여 얻어진 용제의 조성을 조정하지 않고 그대로 본 발명의 세정액로서 재사용하는 것이 가능하다.

또한, 본 발명의 세정액은 실온에서 세정하는 것이 가능하기 때문에 마스크의 재료가 특히 금속재료, 예를 들어 SUS, 니켈(Ni) 단체, 철(Fe) 등과 Ni의 합금(예를 들어 Fe-Ni 합금) 등인 경우에도 마스크 패턴의 신축과 변형이 생기지 않고 반복 사용하여도 기판에 패턴을 정확하게 전사하는 것이 가능하다.

나아가, 본 발명의 세정액을 이용하여 마스크를 세정한 후, 건조속도가 빠른 하이드로플루오로에테르를 이용하여 린스를 하는데, 본 발명의 세정액은 하이드로플루오로에테르에 대하여 양호한 용해성을 가지기 때문에 용이하게 린스된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

저분자형 유기 EL 소자 제조의 진공증착 공정에 있어서, 이용하는 마스크의 세정액으로 비프로톤성 극성용제(aprotic polar solvent)를 1종류 또는 2종류 이상 포함하는 세정액.

청구항 2.

제1항에 있어서, 저분자형 유기 EL 소자 구조가 N, N'- 디(나프탈렌-1-일)-N, N'- 디페닐벤지딘 및 구리(II) 프탈론시아닌 및 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 비프로톤성 극성 용제가 N, N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 1,4,-디옥산 또는 시클로헥산온인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 비프로톤성 극성 용제가 N-메틸-2-피롤리디논 또는 시클로헥산온인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 5.

제1항에 있어서, 세정액에 포함되는 비프로톤성 극성 용제가 1종류인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 6.

저분자형 유기 EL 소자 제조의 진공증착 공정에서 이용되는 마스크의 세정방법으로서 청구항 1에 기재된 세정액을 사용하여 침지(immersion) 또는 제트 수류(jet flow)에 의하여 세정하는 상기 세정방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 초음파 세정을 병용하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 8.

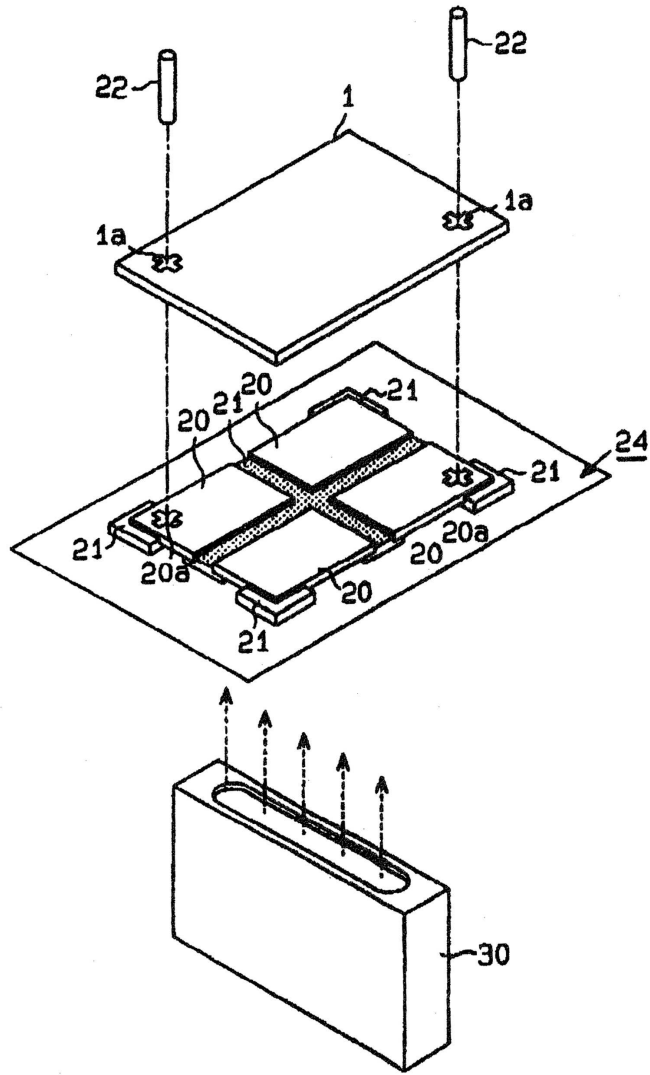
제6항 또는 제7항에 있어서, 실온에서 세정하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 9.

제6항에 있어서, 마스크를 세정 후 하이드로플루오로에테르에 의하여 린스하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

도면

도면1



도면2

