

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 23일 (23.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/108251 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004973
- (22) 국제출원일: 2014년 6월 3일 (03.06.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0005500 2014년 1월 16일 (16.01.2014) KR
- (71) 출원인: (주)휴넷플러스 (HUNET PLUS) [KR/KR];
320-922 충청남도 논산시 노성면 논산평야로 1168,
Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 차혁진 (CHA, Hyuk Jin); 336-744 충청남도 아
산시 배방읍 연화로 11, 609-2002, Chungcheongnam-do
(KR). 유미선 (YOO, Mi Sun); 302-792 대전시 서구 청
사로 65, 108-409, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 콧현규 (KWAK, Hyun Kyu); 135-080 서울시
강남구 테헤란로길 22길 15 A&C 빌딩 4층, Seoul
(KR).

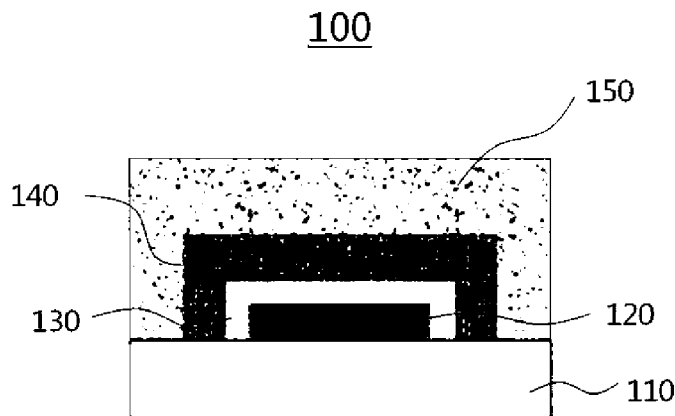
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

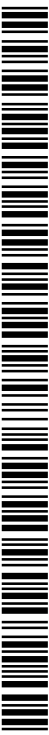
(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC DEVICE AND FABRICATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 유기 전자 소자 및 이의 제조방법



(57) Abstract: Provided is an organic electronic device comprising: a substrate in which an organic photoelectric device unit is arranged; a first encapsulation film that encloses the organic photoelectric device unit and contains an inorganic or organic material; a second encapsulation film that encloses the first encapsulation film and contains a cured product of a photo-curable material having an ethylenically unsaturated bond; and a third encapsulation film that encloses the second encapsulation film and contains a photo-cured product of a photo-curable spin on glass (SOG) material.

(57) 요약서: 유기 광전 소자부가 배치된 기판; 상기 유기 광전 소자부를 둘러싸며 무기물 또는 유기물을 함유한 제 1 봉지막; 상기 제 1 봉지막을 둘러싸며 에틸렌 불포화 결합을 구비한 광경화성 물질의 경화물을 함유한 제 2 봉지막; 및 상기 제 2 봉지막을 둘러싸며 광경화성 SOG (spin on glass) 물질의 광경화물을 함유한 제 3 봉지막을 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.



WO 2015/108251 A1

명세서

발명의 명칭: 유기 전자 소자 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 유기 전자 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 외부로부터 수분 및 산소가 효과적으로 차단되어 수명이 연장된 유기 전자 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 유기전자 소자는 양극과 음극 사이에 제공된 유기층에 전하를 주입하면 발광 또는 전기의 흐름 등과 같은 현상이 일어나는 것을 특징으로 하는 소자로서, 선택된 유기물에 따라서 다양한 기능을 하는 소자를 제작할 수 있다.
- [3] 대표적인 예로, 유기전계발광소자(OLED)는 얇고 가벼우며 색감이 우수하여 차세대 평판 디스플레이로 주목 받고 있으며, 기존의 유리기판, 실리콘을 포함한 무기물기판, 금속기판 및 플라스틱 기판 또는 금속호일 등과 같은 유연한 기판 위에 제작이 가능하다. 이러한 유기전자 소자는 수분 및 산소에 매우 취약하기 때문에 대기 중에 노출되었을 때 또는 외부로부터 수분이 패널 내부로 유입되었을 때 발광효율 및 수명이 현저하게 감소되는 단점을 가지고 있다.
- [4] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 글래스캡이나 메탈캡을 이용하거나 또는 라미네이팅 방법을 이용한 봉지필름을 사용하거나 무기물을 증착하여 외부로부터 유입되는 수분 및 산소를 차단하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 또한, 경화성 필름 또는 경화성 재료를 유기층 또는 금속층 표면에 도포한 후 경화 공정을 진행하여 접착성 및 밀봉성을 구현하는 방법이 있다.
- [5] 그러나 글래스캡은 기계적 파손 등으로 인한 대면적화의 문제가 있고, 메탈캡의 경우는 기판과의 열팽창계수 차이에 의한 공정상 문제가 있으며, 라미네이팅 방법을 이용한 접착 필름 경우는 필름 접착면의 계면을 통한 수분 및 산소의 유입 등의 문제가 있고, 진공 하에서 유기물을 증착하고 진공 하에서 무기물을 스퍼터 하는 기존 공정은 스퍼터링 상단의 계면을 통한 물 및 산소의 유입을 막기 위해 진공 하에서 스퍼터 방식으로 무기물을 다층으로 증착 해야 하기 때문에 생산성이 낮고 진공 하에서 유기물과 무기물을 다층으로 형성해야 하기 때문에 양산화의 문제가 있다.
- [6] 또한 액상 봉지방법의 경우는 화학결합의 파괴와 경화 과정에서 생성되는 부산물 또는 경화 개시제 중 미반응 잔류물 등이 밀봉구조의 내부에 잔류하여 유기전자 소자의 구동을 방해하거나 수명을 단축시키는 등의 단점이 있다. 이러한 예로, 대한민국 특허공개 제2002-0090851호에는 발광소자부 상에 외부의 수분을 차단하기 위해 1층 이상의 차단막을 갖는 유기발광 소자에 대해 개시되어 있는데, 여기에서의 차단막은 드라이필름 포토레지스트를 라미네이팅하거나 투명감광제를 도포하여 경화시킴으로써 형성하는 것으로

기재되어 있다.

[7] 그러나 드라이 필름 포토레지스트나 액상의 감광제로부터 형성된 차단막은 외부로부터 유입되는 산소 또는 수분 등에 대한 차단 기능은 할 수 있지만 자체적인 화학 조성물에서 필연적으로 발생하는 경화과정에서의 부산물이나 경화 개시제 중 미반응 잔류물 등이 존재하며, 이러한 잔류물들은 소자 외부로 제거되지 않고 유기물층 또는 금속층 내부로 유입되어 소자의 구동을 방해하거나 수명을 단축시키는 등의 문제를 일으킨다.

[8] 또한, 많은 장치들은 대기 중의 산소 및 수분 또는 디바이스 제작시 사용되는 화학적 기체 또는 액체들의 침투에 의해 디바이스의 열화를 수반하게 된다. 이러한 열화를 방지하기 위해서 장치의 캡슐화를 적용하게 된다. 여러가지 타입의 캡슐화된 장치들이 공지되어 있다. 미국 특허 제6,573,652호는 캡슐화된 액정디스플레이, 발광다이오드, 발광폴리머, 전기발광장치 및 인광장치를 기술하고 있고, 미국 특허 제6,548,912호는 집적회로, 전하결합장치, 발광다이오드, 발광폴리머, 유기발광장치, 금속센서패드, 마이크로 디스크 레이저, 전기 빛 광변색 장치, 태양전지를 포함하는 캡슐화된 마이크로 전자장치를 기술하고 있다. 특히, WO 2007/025140호는 캡슐화된 장치 및 이의 제조방법에 관한 특허로서 고진공 하에서 기판상에 인접하여 적어도 하나의 베리어층과 적어도 하나의 중합체 커플링층을 포함하는 방법으로 제조되는 캡슐화 방법을 설명하고 있다. 하지만, 이러한 캡슐화 방법은 산소 및 수분을 차단하기 위해서 베리어층인 금속산화물층과 폴리머 커플링 층인 유기층을 5~7개의 다층으로 적용해야 하는 공정이 필요하기 때문에 제조공정이 복잡하고 대면적 기판 및 유연성 기판에 적용이 어려울 뿐만 아니라, 특히, 다층의 금속산화물층을 적용하기 위해서 가스를 이용한 스퍼터링 공정과 에칭공정이 요구되기 때문에 공정상에서 폴리머 커플링층이 손상되어 디바이스의 차단막 특성을 저하시키는 원인이 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 유기 전자 소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분을 효과적으로 차단하고 종래 봉지막 제조공정에서 사용되는 화학물질의 투과에 의해 유발되는 분해로부터 안전하게 보호할 수 있으며 내에칭성이 우수한 봉지막이 적용된 신규한 유기 전자 소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 측면에 의하면, 유기 광전 소자부가 배치된 기판; 상기 유기 광전 소자부를 둘러싸며 무기물 또는 유기물을 함유한 제1 봉지막; 상기 제1 봉지막을 둘러싸며 에틸렌 불포화 결합을 구비한 광경화성 물질의 경화물을 함유한 제2 봉지막; 및 상기 제2 봉지막을 둘러싸며 광경화성 SOG (spin on glass) 물질의

광경화물을 함유한 제3 봉지막을 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.

- [11] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 유기 광전 소자부가 배치된 기판을 제공하는 단계; 상기 유기 광전 소자부를 둘러싸도록 무기물 또는 유기물을 도포 및 건조하여 제1 봉지막을 형성하는 단계; 상기 제1 봉지막을 둘러싸도록 광경화성 조성물을 도포 및 경화하여 제2 봉지막을 형성하는 단계; 및 상기 제2 봉지막을 둘러싸도록 SOG(spin on glass) 조성물을 도포 및 경화하여 제3 봉지막을 형성하는 단계를 포함하는 유기 전자 소자의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [12] 본 발명에 따른 복수의 봉지막이 적용된 유기 전자 소자는 외부로부터 유입되는 산소, 수분 등에 의해 영향을 받지 않아 소자의 구동 및 수명의 저하가 효과적으로 방지될 수 있다. 특히, 본 발명의 제조방법에 따른 봉지막 공정은 대면적 공정 적용이 가능하고 공정 단순화에 의한 경제성 및 친환경적인 효과를 기대할 수 있다. 또한 본 발명의 봉지막 제조 공정은 기존의 모든 기판 뿐만 아니라 플렉서블 기판을 이용한 롤투롤 및 인쇄공정 (잉크제, 슬릿코팅 등)에 적용이 가능하고, OLED 디스플레이, 백라이트(OLED, TFT-LCD), 조명용 평판 광원, 플렉시블 평판용 OLED 디스플레이, 플렉시블 평판용 OLED 조명, 유기태양전지(OPV) 및 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막태양전지, OTFT(Organic Thin Film Transistor), 인쇄전자소자(Printed Electronics Materials) 등과 같은 다양한 유기 전자 소자에 응용이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [14] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명하고자 한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 개시된 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되어지는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 설명된 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 그리고 도면들에 있어서, 구성요소의 폭, 길이, 두께 등은 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다. 전체적으로 도면 설명시 관찰자 시점에서 설명하였고, 일 구성요소가 다른 구성요소 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 구성요소 "바로 위에" 있는 경우 뿐 아니라, 그 중간에 또 다른 구성요소가 있는 경우도 포함한다.

- [15] 본 발명의 일 측면에 의하면, 복수의 봉지막 층을 구비한 유기 전자 소자가 제공된다.

- [16] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 도 1을 참조하면, 유기 전자 소자(100)는 유기 광전 소자부(120)가 배치된 기판(110), 제1 봉지막(130), 제2 봉지막(140) 및 제3 봉지막(150)을 포함한다.

- [17] 본 발명의 유기 전자 소자(100)에서 사용되는 기판(110)은 유리기판, 실리콘을 포함한 무기물기판, 및 금속기판 뿐만 아니라, 플라스틱 기판 또는 금속호일 등을 포함한 플렉서블 기판에 적용이 가능하다. 상기 플렉서블 기판으로 바람직하게는 폴리노보넨, 폴리아미드, 폴리에테르설폰(PES), 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리락틱산(polylactic acid) 등을 들 수 있다.
- [18] 또한, 기판(110) 위에 배치된 유기 광전 소자부(100)는 투명전극, 유기층 및 금속층 등을 포함할 수 있으며 빛에너지와 전기에너지를 상호 변환하는 역할을 한다. 유기 광전 소자부(100)는 광신호 변화를 전기 신호로 변환하는 포토다이오드나 태양전지와 같은 수광소자이거나 전기신호 변화를 광신호로 출력하는 유기전계발광소자와 같은 발광소자일 수 있다.
- [19] 그리하여 본 발명의 유기 전자 소자(100)는 예를 들어, OLED 디스플레이, 백라이트(OLED, TFT-LCD), 조명용 평판 광원, 플렉시블 평판용 OLED 디스플레이, 플렉시블 평판용 OLED 조명, 유기태양전지(OPV) 및 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막태양전지, OTFT(Organic Thin Film Transistor), 인쇄전자소자(Printed Electronics Materials) 등일 수 있다.
- [20] 제1 봉지막(130)은 유기 광전 소자부(120)를 둘러싸며 무기물 또는 유기물을 함유한다. 제1 봉지막(130)은 유기 광전 소자부(120)를 둘러싸며 보호함으로써, 유기 광전 소자부(120)가 외부 환경에 의한 수분이나 산소로부터 오염되는 것을 막는다.
- [21] 습식 공정에 의해서 제 1 봉지막(130)을 도입하는 경우는 사용한 유기용제나 용액에 의해서 유기 광전소자 박막에 손상이나 소자에 결함을 형성하여 유기 광전 소자의 수명을 극도로 저하시킬 수 있다. 따라서, 제1 봉지막(130)의 형성은 건식 공정에 의하여 이루어질 수 있다. 제1 봉지막(130)의 형성은 예를 들어 10^2 내지 10^{-8} torr의 진공 하에서 증착 공정에 의하여 이루어질 수 있다. 상기 증착 공정은 스퍼터링, 원자층 침적(ALD), 열증착(Thermal evaporation)등을 포함한다.
- [22] 상기 무기물은 금속, 금속산화물, 금속불화물, 금속질화물, 금속탄화물, 금속탄질화물, 금속 산질화물, 금속 붕소화물, 금속 산붕소화물, 금속실리사이드, 실리콘산화물, 실리콘질화물 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 스퍼터링, 원자층 침적(ALD) 공정에 의한 균일한 박막 형성이 용이하고 산소나 수분 차단 특성이 우수한 AlO_x , SiN_x , HfO_x 중에서 선택되는 것이 좋다.
- [23] 상기 유기물은 멜라민계 화합물일 수 있으며, 구체적으로 카도계 화합물, 멜라민, 아멜린, 아멜라이드 및 멜람으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 유기물 중에서는 열증착 공정에 의한 균일한 박막 형성이 우수하고 가스 차단 및 수분 차단 특성이 우수한 면에서 멜라민이 좋다.
- [24] 무기물의 경우는 가스나 수분의 차단 특성이 우수하지만 공정이 복잡하고

균일한 박막을 형성하는 것이 어려운 반면에, 유기물의 경우는 공정이 단순하고 균일한 박막형성이 매우 용이한 장점이 있다. 특히, 멜라민의 경우는 산소 및 수분 차단 특성이 우수한 장점을 갖고 있다.

- [25] 제1 봉지막(130)의 두께는 0.1 내지 5 μm , 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 인 것이 좋다. 상기 두께 미만에서는 보호 능력이 저하되고, 상기 두께 초과에서는 공정 비용이 증가되고 투과도가 감소하기 때문에 디바이스의 특성이 저하될 수 있다.
- [26] 제2 봉지막(140)은 제1 봉지막(130)을 둘러싸며 에틸렌 불포화 결합을 구비한 광경화성 물질의 경화물을 함유한다. 제2 봉지막(140)은 제1 봉지막(130)을 둘러싸며 보호함으로써, 제1 봉지막(130)의 결함(defect)을 통해 수분이 침투하는 것을 막는다.
- [27] 제2 봉지막(140)의 도포는 건식 공정 또는 습식 공정에 의하여 이루어질 수 있다. 건식 공정의 경우 예를 들어 고진공 하에서 열 및/또는 기상증착 공정 방식으로 수행될 수 있다. 습식 공정의 경우 상기 광경화성 물질을 함유한 용액을 상압, 질소 분위기 하에서 스핀코팅, 슬릿코팅, 스프레이코팅, 잉크젯프린팅, 그라비아프린팅, 콤팩코팅, 또는 롤투롤 공정 등의 다양한 공정을 이용하여 제1 봉지막(130) 위에 도포하는 방식으로 수행될 수 있다. 도포 후 UV를 조사함으로써 광경화되어 제2 봉지막(140)이 형성될 수 있다.
- [28] 상기 광경화성 물질은 에틸렌 불포화 결합을 1 개 이상 구비한 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 탄화수소 화합물일 수 있다. 상기 광경화성 물질은 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.
- [29] 기상 증착공정 방식을 진행하는 면에서 바람직하게는 상기 광경화성 물질은 아크릴계 화합물일 수 있다. 또한 더욱 바람직하게는 상기 아크릴계 화합물은 모노(메트)아크릴레이트, 다이(메트)아크릴레이트 및 트라이(메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 2종 이상일 수 있다. 이 경우 충분한 경화가 이루어져 박막 형성이 용이할 수 있다.
- [30] 유용한 아크릴계 화합물에는, 예를 들어 폴리(메트)아크릴 단량체, 예를 들어 다이(메트)아크릴 함유 화합물, 트라이(메트)아크릴 함유 화합물, 보다 고급인 작용기(메트)아크릴을 함유하는 화합물, 및 올리고머성(메트)아크릴 화합물이 포함된다.
- [31] 바람직한 다이(메트)아크릴 함유 화합물에는 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 알콕실화 지방족 다이아크릴레이트, 알콕실화 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레이트, 알콕실화 헥산다이올 다이아크릴레이트, 알콕실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜

다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화 (10) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (3) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (30) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 에톡실화 (4) 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 하이드록시피발알데히드 개질된 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 및 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트가 포함된다.

[32] 바람직한 트라이(메트)아크릴 함유 화합물에는 글리세롤 트리아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 트리아크릴레이트 (예를 들어, 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 (6) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 (9) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 (20) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 프로폭실화 트리아크릴레이트 (예를 들어, 프로폭실화 (3) 글리세릴 트리아크릴레이트, 프로폭실화 (5.5) 글리세릴 트리아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실화 (6) 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 및 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트리아크릴레이트가 포함된다.

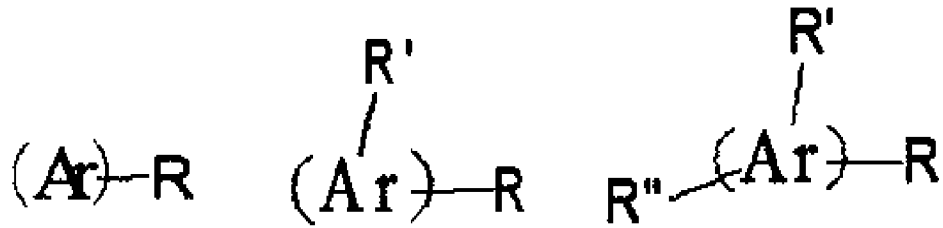
[33] 바람직한 보다 고급인 작용기 (메트)아크릴을 함유하는 화합물에는 다이트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 에톡실화 (4) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 및 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트가 포함된다.

[34] 바람직한 올리고머성 (메트)아크릴 화합물에는 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트; 전술한 것의 폴리아크릴아미드 유사체, 예를 들어 N,N-다이메틸 아크릴아미드; 및 이들의 조합이 포함된다.

[35] 특히, 내에칭성을 높이기 위해 광경화성 물질로서 사용되는 상기 탄화수소 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물일 수 있다.

[36] [화학식 1]

[37]



- [38] 상기 식에서, Ar은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴 화합물 또는 치환또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로아릴 화합물이고, R, R' 및 R''은 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 알킬, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로알킬이며 각 R, R' 및 R''의 사슬이 적어도 하나 이상의 에틸렌 불포화 결합을 구비한다.
- [39] 여기서 "알킬"은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 탄화수소 라디칼 또는 이들의 조합을 포함하며, 경우에 따라 사슬 안에 이중 결합, 삼중 결합 또는 이들의 조합을 하나 이상 포함할 수도 있다. 즉 "알킬"은 알케닐이나 알키닐을 포함한다.
- [40] 여기서 "헤테로알킬"은 그 자체로 또는 다른 용어와 조합되어, 다른 의미로 명시되지 않는 한, 1종 이상의 탄소 원자 및 O, N, P, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 이종원자로 이루어지는 안정한 직쇄 또는 분지쇄 또는 고리형 탄화수소 라디칼 또는 이들의 조합을 의미하고, 질소, 인 및 황 원자는 임의로 산화될 수 있고, 질소 이종원자는 임의로 4차화될 수 있다.
- [41] 용어 "시클로알킬" 및 "헤테로시클로알킬"은 그 자체로 또는 다른 용어와 함께, 다른 의미로 명시하지 않는 한, 각각 "알킬" 및 "헤테로알킬"의 고리형 버전을 나타낸다.
- [42] 여기서 "아릴"은 다른 의미로 명시되지 않는 한, 함께 융합 또는 공유 결합된 단일 고리 또는 다중 고리(1개 내지 3개의 고리)일 수 있는 다중불포화, 방향족, 탄화수소 치환기를 의미한다. "헤테로아릴"은 (다중 고리의 경우 각각의 별도의 고리에서) N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 4개의 이종원자를 포함하는 아릴 기(또는 고리)를 의미하고, 질소 및 황 원자는 임의로 산화되고, 질소 원자(들)은 임의로 4차화된다. 헤테로아릴 기는 탄소 또는 이종원자를 통해 분자의 나머지에 결합될 수 있다.
- [43] 상기 아릴은 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함한다. 또한, 하나 이상의 아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함한다. 상기 아릴의 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [44] 상기 헤테로아릴은 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 융합된 다환식 헤테로아릴을 포함하며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한,

하나 이상의 헤테로아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함된다. 상기 헤테로아릴기는 고리 내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다.

- [45] 상기 아릴 화합물의 예로 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 페릴렌, 트라이페닐렌, 플루오렌 등을 들 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [46] 상기 헤테로아릴 화합물의 예로 피리딘, 피리미딘, 벤조옥사졸, 테트라하이드로피란, 퓨란, 티오펜, 피롤리딘, 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 트리아졸, 카바졸, 벤조퓨란, 퀴놀, 이소퀴놀, 트리아진, 인돌, 인다졸, 이미다티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸 등을 들 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [47] 본 명세서에 기재된 "치환 또는 비치환된"이라는 표현에서 "치환"은 탄화수소 내의 수소 원자 하나 이상이 각각, 서로 독립적으로, 동일하거나 상이한 치환기로 대체되는 것을 의미한다. 유용한 치환기는 다음을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [48] 이러한 치환기는, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀알킬기; -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기; C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 C₆-C₃₀아릴기; C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 C₆-C₃₀헤테로아릴기; C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 C₅-C₂₀사이클로알킬기; C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 C₅-C₃₀헤테로사이클로알킬기; 및 -N(G₁)(G₂)으로 표시되는 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이 때, 상기 G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 각각 수소; C₁-C₁₀알킬기; 또는 C₁-C₁₀알킬기로 치환되거나 비치환된 C₆-C₃₀아릴기일 수 있다.
- [49] 예를 들어 상기 광경화성 물질은 분자 내에 말레이미드 또는 옥사졸리돈 구조와 광경화성 (메트)아크릴레이트 관능기를 함께 포함하는 화합물인 것일 수 있다.
- [50] 특히, 광경화성 물질은 기상증착 공정을 적용하는 건식공정에서는 무게평균분자량이 100 내지 600이하이고, 300°C 이하에서 증기압이 10⁻⁴ torr 이상인 것이 바람직하고, 습식공정을 적용하는 경우는 박막두께, 코팅특성 및 박막의 균일도를 유지하기 위해서 300 내지 2,000의 무게평균분자량을 갖는 광경화성 물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [51] 제2 봉지막(140)의 두께는 0.1 내지 10 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 5 μm 두께를 갖는 것이 좋다. 박막의 두께가 0.1 μm 미만이면 광경화 반응은 빠르게 진행되지만 봉지막 특성이 저하되고 두께가 10 μm를 초과하면 광경화 반응이 느리기 때문에 봉지막의 충분한 경화가 일어나기 어려워 봉지막 특성이 저하될 수 있다.

- [52] 한편, 제3 봉지막(150)은 제2 봉지막(140)을 둘러싸며 광경화성 SOG (spin on glass) 물질의 광경화물을 함유한다. SOG 물질은 전기적인 절연특성이 우수하고 투명하며 기계적 강도가 매우 우수한 필름 특성을 갖는다. SOG 물질은 유기실란 화합물일 수 있으며, 예를 들어 유기실란의 산가수분해 생성물을 이용하고 광경화가 가능한 (메트)아크릴레이트 관능기를 도입하여 고분자물질을 제조할 수 있다. SOG 고분자 물질에 UV 조사에 의해 광반응을 일으킬 수 있는 광활성물질을 혼합하여 코팅용액을 제조한 후 기판 위에 스핀 코팅으로 도포하고 UV조사에 의해 경화하여 SOG 층을 형성시킬 수 있다.
- [53] 상기 SOG 물질은 예를 들면, 실록산(siloxane), 하이드로젠 실세퀴옥산(hydrogen silsequioxane(HSQ)), 메틸 실세퀴옥산(methylsilsequioxane(MSQ)), 퍼하이드로폴리실라잔(perhydropolysilazane), 폴리실라잔(polysilazane), 디비닐 실록산 비스벤조사이클로부탄(divinyl siloxane bis-benzocyclobutane; DVS-BCB) 등일 수 있다.
- [54] 제3 봉지막(150)은 상압, 질소분위기 하에서 잉크젯프린팅, 슬릿코팅, 스핀코팅, 스프레이코팅 등으로 형성이 가능하며 제시된 방법에 제한되지 않는다. 제3 봉지막(150)을 제조하기 위해 사용하는 광경화성 SOG 물질은 무게평균분자량 2,000 내지 100,000 범위의 물질을 사용하는 것이 가능하고, 두께 조절과 박막의 특성을 균일하게 유지하기 위해서는 무게평균분자량 5,000 내지 50,000 범위의 물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [55] 제3 봉지막(150)은 나노 게터를 더 포함할 수 있다. 주로 금속 산화물로 이루어진 나노 게터는 나노미터 크기의 다공성을 갖는 물질로서 흡습성이 매우 우수하기 때문에 SOG 물질과 혼합하여 사용함으로써 외부로부터의 수분을 효과적으로 차단할 수 있기 때문에 봉지막으로서의 우수한 효과를 나타낼 수 있다.
- [56] 상기 나노 게터는 100 nm 이하의 크기를 갖는 금속 산화물 입자일 수 있다. 상기 금속 산화물 입자는 CaO, MgO, SiO₂, BaO, TiO, ZrO, CrO 등일 수 있다. 바람직하게는 상기 광경화성 SOG 물질 100 중량부에 대해 상기 나노 게터가 1 내지 30 중량부가 포함될 수 있다. 상기 나노 게터가 상기 범위 미만으로 사용하는 경우 수분이나 산소 차단 특성이 감소하고, 상기 범위 초과로 사용하는 경우는 SOG 용액 내에서의 분산 특성이 감소하여 균일한 봉지막을 형성하기 어렵고 막의 결함이 발생하여 봉지막 특성이 저하될 수 있다.
- [57] 제3 봉지막(150)은 광경화성 SOG 단일층의 형태 또는 나노게터를 포함하는 광경화성 SOG 단일층의 형태를 갖거나 SOG 층 및 나노게터를 포함하는 SOG 층이 적층된 형태를 가질 수 있다.
- [58] 제3 봉지막(150)의 두께는 1 내지 50 μm 범위에서 적용하는 것이 바람직하다. 1 μm 미만의 두께의 경우, 광경화 속도는 빠르지만 너무 얇아서 봉지막 특성이 저하되고 50 μm 를 초과하는 두께의 경우, 광경화 속도가 느리고, 경화가 많이 진행되는 경우는 박막에 크랙이 발생하여 박막의 결함이 생겨 봉지막 특성이

급격히 저하될 수 있다. 제3 봉지막(150)이 가장 바람직한 두께인 10 내지 30 μm 범위를 가질 경우 가장 우수한 봉지막의 특성을 나타낼 수 있다.

- [59] 제3 봉지막(150)이 제2 봉지막(140)을 둘러싸며 보호함으로써, 수분과 산소 차단 특성을 향상시킬 수 있으며, 특히 SOG와 나노게터를 포함하는 제 3 봉지막의 경우 박막의 기계적 특성이 우수하기 때문에 외부로부터 스크래치에 의한 결함으로 인한 수분 및 가스차단 특성의 저하를 효과적으로 향상시킬 수 있고, 무엇보다도 후막을 생성하는 공정조건에서도 크랙 발생없이 후막 형성이 가능하기 때문에 플렉서블 디바이스에 적용할 수 있는 장점이 있다.
- [60] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 배리어 특성이 우수한 봉지막을 채용함으로써, 외부로부터 수분 및 산소를 효과적으로 차단하고 내에칭성이 우수하여 뛰어난 장수명을 갖는다.
- [61] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 복수의 봉지막 층을 구비한 유기 전자 소자의 제조방법이 제공된다. 상기 제조 방법은 유기 광전 소자부가 배치된 기판을 제공하는 단계; 상기 유기 광전 소자부를 둘러싸도록 무기물 또는 유기물을 도포 및 건조하여 제1 봉지막을 형성하는 단계; 상기 제1 봉지막을 둘러싸도록 광경화성 조성물을 도포 및 경화하여 제2 봉지막을 형성하는 단계; 및 상기 제2 봉지막을 둘러싸도록 SOG(spin on glass) 조성물을 도포 및 경화하여 제3 봉지막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [62] 상기 제1 봉지막의 형성은 10^{-2} 내지 10^{-8} torr의 진공 하에서 증착 공정에 의하여 수행될 수 있다.
- [63] 상기 제2 봉지막을 형성하기 위해 사용되는 상기 광경화성 조성물은 광중합성 모노머로서 에틸렌 불포화 결합을 1 개 이상 구비한 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 탄화수소 화합물, 광개시제 및 첨가제를 포함한다.
- [64] 상기 제2 봉지막에 사용되는 상기 광경화성 조성물에는 광경화가 가능한 에틸렌 불포화결합 1개 이상을 갖는 광중합성 모노머가 단독 또는 2종류 이상 사용될 수 있다.
- [65] 상기 광개시제는 유기 과산화물, 아조 화합물, 퀴닌, 니트로 화합물, 아실 할라이드, 하이드라존, 메르캅토 화합물, 피릴륨 화합물, 이미다졸, 클로로트라이아진, 벤조인, 벤조인 알킬 에테르, 다이-케톤, 페논 등이 포함된다. 구매가능한 광개시제에는 시바 가이거(Ciba Geigy)로부터 상표명 다라큐르(Daracur)TM 1173, 다로큐르(Darocur)TM 4265, 이르가큐어(Irgacure)TM 651, 이르가큐어TM 184, 이르가큐어TM 1800, 이르가큐어TM 369, 이르가큐어TM 1700, 이르가큐어TM 907, 이르가큐어TM 819로, 그리고 아세토 코퍼레이션(Aceto Corp.) (미국 뉴욕주 레이크 석세스 소재)으로부터 상표명 UVI-6976 및 UVI-6992로 구매가능한 것들이 포함된다. 페닐-[p-(2-하이드록시테트라데실옥시)페닐]아이오도늄 헥사플루오로안토모네이트는 겔레스트(Gelest) (미국 펜실베이니아주 털리타운 소재)로부터 구매가능한 광개시제이다. 포스핀 옥사이드 유도체에는

2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐 포스핀 옥사이드인, 바스프(BASF) (미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 입수가 가능한 루시린(Lucirin)TM TPO가 포함된다. 상기 광개시제는 상기 탄화수소 화합물 100 중량부를 기준으로 약 0.1 내지 10 중량부, 또는 약 0.1 내지 5 중량부의 농도로 사용될 수 있다.

- [66] 상기 광개시제로서, 50 nm 이하의 범위에서 UV 흡수과장을 갖는 것을 사용하는 것이 가능하다. 특히, 380 nm 내지 410 nm 범위에서 흡수과장을 갖는 광개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 광개시제는 광경화 효과를 극대화하기 위해서 1 종류 이상이 사용될 수 있다.
- [67] 또한 상기 첨가제로서 열안정제, UV안정제 및 산화방지제로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상이 포함될 수 있으며, 기타 다양한 종류의 첨가제가 사용될 수 있다.
- [68] 상기 제3 봉지막의 형성을 위해 사용되는 상기 SOG 조성물은 광경화성 SOG(spin on glass) 물질 및 광활성 물질 및/또는 나노게터를 포함할 수 있다. 상기 광경화성 SOG 물질의 무게평균분자량은 2,000 내지 100,000일 수 있다. 상기 나노 게터는 100 nm 이하의 크기를 갖는 금속 산화물 입자일 수 있다.
- [69] 상기 광활성 물질의 예로 450 nm 이하의 범위에서 UV 흡수과장을 갖는 광개시제, 광산발생제, 광염기발생제 등일 수 있다. 특히, 상기 광활성 물질로서 300 nm 내지 410 nm 범위에서 최대 흡수과장을 갖는 광개시제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [70] 이하 본 발명을 바람직한 실시예 및 비교예를 통해 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 설명을 돕기 위해 편의상 소개되는 것일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [71]
- [72] [실시예]
- [73] 유기발광소자가 적용된 기판 상에 제1 봉지막으로서, AlO_x 층을 0.5 μm 두께로 증착하였다. 이어 제2 봉지막으로서, 10⁻²~10⁻⁴ torr, 150~200°C로 유지된 진공조건 하에서 광경화성 물질을 상기 제1 봉지막 상에 증착하였다. 상기 광경화성 물질로서 1관능성 물질로서 도데칸디올 아크릴레이트(dodecanediol acrylate, DA) 5~20중량%, 2관능성 물질로서 도데칸디올 다이메타크릴레이트(dodecanediol dimethacrylate, DMA) 10~95중량%, 3관능성 물질로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate, A-TMPT) 또는 트리알릴 트리멜리테이트(Triallyl trimellitate, TATM) 5~40중량%를 사용하였다.
- [74] 또한 광경화성 물질과 함께 사용되는 광개시제로서는 바스프(BASF) (미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 입수가 가능한 루시린(Lucirin)TM TPO를 상기 광경화성 물질 대비 1~10중량% 사용하였다. 광경화성 물질을 함유한 유기물 층을 목적에 따라 1~5 μm 두께로 증착하였다. 광경화성 유기물층을 증착한 후에는 UV 조사에 의해서 광경화 공정을 진행하여 박막을 형성하였다.

[75] 다음 제2 봉지막을 형성한 후에는 상온/상압, 질소분위기로 유지된 조건하에서 용액 코팅공정을 사용하여 광경화성 SOG층을 상기 제2 봉지막을 둘러싸도록 형성시켰다. 광경화성 SOG 층으로 사용하는 물질은 5,000 ~ 50,000 범위의 무게평균분자량을 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하고, 또한 광경화성 SOG층은 나노입자 크기를 갖는 MgO를 나노게터(nanogetter) 물질로 함유한 SOG층을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 보다 상세한 봉지막 구성과 특성에 대한 결과는 각각 표 1, 표 2에 나타내었다. 참고로 본 실시예에서 유기발광소자가 배치된 기판을 사용하였지만 유기발광소자 이외에 다양한 유기광전 소자부가 적용된 모든 유기 전자 소자의 제조에 본 제조방법이 적용될 수 있다.

[76]

[77] (박막 특성 평가)

[78] 실시예 1 내지 31, 비교예 1 및 2에 의해 제조된 봉지막의 박막특성으로서 박막 균일도, 크랙(Crack) 발생도, 수분투과도 (WVTR), 산소투과도 (OTR)등을 측정하여 표 2에 결과를 나타내었다.

[79]

[80] (1) 박막 균일도

[81] 10 cm x 10 cm 유리기판에 AlOx층을 증착한 후 제2 봉지막층과 제3 봉지막을 순서대로 증착하여 봉지막 박막을 형성하였다. 증착이 완료된 각 기판에 대해서 20 포인트씩 두께를 측정하여 박막의 균일도를 평가하였다. 박막의 균일도가 90% 이상이면 "○", 80% 이상이면 "△", 80% 이하이면 "X"표기하였다.

[82]

[83] (2) 크랙(Crack) 발생도

[84] 10 cm x 10 cm 유리기판에 AlOx층을 증착한 후 제2 봉지막층과 제3 봉지막을 순서대로 증착하고 경화하여 봉지막을 형성하였다. 증착이 완료된 10 cm x 10 cm 기판에서 일정하게 5 포인트를 샘플링하여 박막의 표면을 전개방출 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 크랙(crack)의 발생 유/무를 확인하였다. 박막에서 크랙의 발생이 없으면 "X", 박막에서 크랙이 발생하면 "○"로 표기 하였다.

[85]

[86] (3) 산소투과도

[87] 온도 23 °C, 습도 0% RH의 조건으로, 미국 모콘(MOCON)사 제조의 산소 투과율 측정 장치(기종명, "옥스트란" (등록상표)("OXTRAN" 2/20))를 사용하여 JIS K7126(2000년판)에 기재된 B법(등압법)에 기초하여 산소투과도를 측정하였다. 1개의 샘플로부터 2장의 시험편을 잘라내어 각각의 시험편에 대하여 측정을 1회씩 행하고, 2개의 측정치의 평균치를 그 샘플의 산소투과율 값으로 하였다.

[88]

[89] (4) 수분부과도

[90] 온도 40 °C, 습도 90% RH의 조건으로, 미국 모콘(MOCON)사 제조의 수증기 투과율 측정 장치(기종명, "파마트란"(등록상표) ("Permatran" W3/31))를 사용하여 JIS K7129(2000년판)에 기재된 B법(적외선 센서법)에 기초하여 측정하였다. 1개의 샘플로부터 2장의 시험편을 잘라내어 각각의 시험편에 대하여 측정을 1회씩 행하고, 2개의 측정치의 평균치를 그 샘플의 수분투과율 값으로 하였다.

[91] 표 1

[Table 1]

번호	제1 봉지막	제2 봉지막				제3 봉지막	
		1관능기(중량%)	2관능 기(중량 %)	3관능기(중량%)	개시제 (중량%)	SOG	SOG+Mg O Nanogette r
실시예 1	AlOx	-	DMA (90)	A-TMPT(10)	TPO(3)	○	-
실시예 2	AlOx	-	DMA (80)	A-TMPT(20)	TPO(3)	○	-
실시예 3	AlOx	-	DMA (70)	A-TMPT(30)	TPO(3)	○	-
실시예 4	AlOx	DA (5)	DMA (90)	A-TMPT(5)	TPO(3)	○	-
실시예 5	AlOx	DA (10)	DMA (80)	A-TMPT(10)	TPO(3)	○	-
실시예 6	AlOx	DA (10)	DMA (85)	A-TMPT(5)	TPO(3)	○	-
실시예 7	AlOx	DA (10)	DMA (80)	A-TMPT(10)	TPO(3)	○	-
실시예 8	AlOx	DA (10)	DMA (85)	A-TMPT(15)	TPO(3)	○	-
실시예 9	AlOx	DA (10)	DMA (70)	A-TMPT(20)	TPO(3)	○	-
실시예 10	AlOx	-	DMA (90)	A-TMPT(10)	TPO(3)	○	-
실시예 11	AlOx	-	DMA (95)	A-TMPT(5)	TPO(3)	○	-
실시예 12	AlOx	-	DMA (90)	A-TMPT(10)	TPO(3)	-	○
실시예 13	AlOx	-	DMA (80)	A-TMPT(20)	TPO(3)	-	○
실시예 14	AlOx	-	DMA (70)	A-TMPT(30)	TPO(3)	-	○

실시예 15	AlOx	DA (5)	DMA (90)	A-TMPT(5)	TPO(3)	-	○
실시예 16	AlOx	DA (10)	DMA (80)	A-TMPT(10)	TPO(3)	-	○
실시예 17	AlOx	DA (10)	DMA (85)	A-TMPT(5)	TPO(3)	-	○
실시예 18	AlOx	DA (10)	DMA (80)	A-TMPT(10)	TPO(3)	-	○
실시예 19	AlOx	DA (10)	DMA (85)	A-TMPT(15)	TPO(3)	-	○
실시예 20	AlOx	DA (10)	DMA (70)	A-TMPT(20)	TPO(3)	-	○
실시예 21	AlOx	-	DMA (90)	A-TMPT(10)	TPO(3)	-	○
실시예 22	AlOx	-	DMA (95)	A-TMPT(5)	TPO(3)	-	○
실시예 23	AlOx	-	DMA (70)	TATM(20)	TPO(3)		
실시예 24	AlOx	-	DMA (90)	TATM(10)	TPO(3)		
실시예 25	AlOx	-	DMA (95)	TATM(5)	TPO(3)		
실시예 26	AlOx	DA(100)	-	-	TPO(3)	○	-
실시예 27	AlOx	-	DMA(1 00)	-	TPO(3)	○	-
실시예 28	AlOx	-	-	A-TMPT(100)	TPO(3)	○	-
실시예 29	AlOx	DA(100)	-	-	TPO(3)	-	○
실시예 30	AlOx	-	DMA(1 00)	-	TPO(3)	-	○
실시예 31	AlOx	-	-	A-TMPT(100)	TPO(3)	-	○

비교예 1	PET 필름
비교예 2	PET 필름/유기고분자 보호층

[92] 표 2

[Table 2]

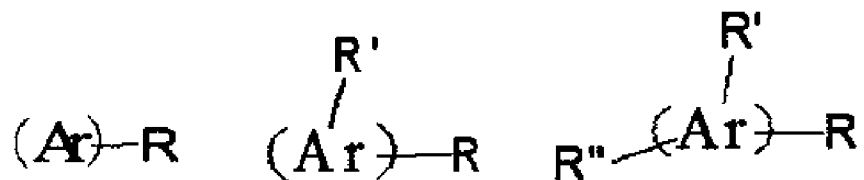
번호	균일도	크랙발생도	산소투과율(cc/m ² -day)	수분투과율(g/m ² -day)
실시예 1	○	X	3.0x10 ⁻²	5.2x10 ⁻³
실시예 2	○	X	2.4x10 ⁻²	4.8x10 ⁻³
실시예 3	○	X	2.0x10 ⁻²	5.5x10 ⁻³
실시예 4	○	X	3.5x10 ⁻²	4.2x10 ⁻³
실시예 5	○	X	3.2x10 ⁻²	6.3x10 ⁻³
실시예 6	○	X	8.5x10 ⁻³	5.9x10 ⁻³
실시예 7	○	X	2.3x10 ⁻²	7.3x10 ⁻³
실시예 8	○	X	1.5x10 ⁻²	6.9x10 ⁻³
실시예 9	○	X	2.2x10 ⁻²	8.3x10 ⁻³
실시예 10	○	X	9.2x10 ⁻³	4.5x10 ⁻³
실시예 11	○	X	7.3x10 ⁻³	3.8x10 ⁻³
실시예 12	○	X	2.4x10 ⁻³	0.9x10 ⁻⁴
실시예 13	○	X	3.2x10 ⁻³	1.3x10 ⁻⁴
실시예 14	○	X	2.7x10 ⁻³	2.3x10 ⁻⁴
실시예 15	○	X	4.2x10 ⁻³	2.8x10 ⁻⁴
실시예 16	○	X	5.3x10 ⁻³	4.6x10 ⁻⁴
실시예 17	○	X	5.7x10 ⁻³	5.1x10 ⁻⁴
실시예 18	○	X	5.1x10 ⁻³	5.5x10 ⁻⁴
실시예 19	○	X	6.5x10 ⁻³	7.3x10 ⁻⁴
실시예 20	○	X	6.3x10 ⁻³	7.0x10 ⁻⁴
실시예 21	○	X	1.1x10 ⁻³	1.6x10 ⁻⁴
실시예 22	○	X	1.7x10 ⁻³	3.1x10 ⁻⁴
실시예 23	○	X	4.3x10 ⁻³	5.4x10 ⁻⁴
실시예 24	○	X	1.0x10 ⁻³	1.1x10 ⁻⁴
실시예 25	○	X	1.1x10 ⁻³	2.5x10 ⁻⁴
실시예 26	**	**	10.2	8.2
실시예 27	**	**	8.5	7.8
실시예 28	X	○	7	4.2

실시예 29	**	**	15	8.9
실시예 30	**	**	10	7.2
실시예 31	X	○	7	6.2
비교예 1*	=	=	10	7
비교예 2*	△	○	3.2	8.5

- [93] *Langowski, H.C., 39th Annual Technical Conference Proceeding, SVC, pp.398-401(1996)
- [94] ** 경화부족으로 박막형성 불가.
- [95] 상기 표 1과 표 2에서 보는 바와 같이 PET 필름에 형성된 각 봉지막은 실시예 1 내지 31에서 볼 수 있듯이 아무런 층을 포함하지 않는 PET 필름으로 이루어진 비교예 1 및 PET 필름에 유기 고분자층으로 이루어진 봉지막 구조인 비교예 2에 비하여 수분투과도 및 산소투과도 특성이 모두 매우 우수함을 알 수 있다. 특히 AlO_x 기판 상에 단독의 광경화성 물질만을 사용한 실시예 26 내지 실시예 31에 비해 2종 이상의 광경화성 물질을 사용한 실시예 1 내지 25의 수분투과도 및 산소투과도 특성이 더 우수하다.
- [96] 상기 각 실시예와 비교예의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 봉지막은 3층 구조를 가짐으로써 산소 및 수분에 대한 차단 특성이 매우 우수함을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 유기 광전 소자부가 배치된 기판;
 상기 유기 광전 소자부를 둘러싸며 무기물 또는 유기물을 함유한 제1 봉지막;
 상기 제1 봉지막을 둘러싸며 에틸렌 불포화 결합을 포함하는 광경화성 물질을 함유한 제2 봉지막; 및
 상기 제2 봉지막을 둘러싸며 광경화성 SOG (spin on glass) 물질의 광경화물을 함유한 제3 봉지막을 포함하는 유기 전자 소자.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
 상기 무기물은 금속, 금속산화물, 금속불화물, 금속질화물, 금속탄화물, 금속탄질화물, 금속 산질화물, 금속 붕소화물, 금속 산붕소화물, 금속실리사이드, 실리콘산화물 및 실리콘질화물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상인 유기 전자 소자.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서,
 상기 유기물은 카도게 화합물, 멜라민, 아멜린, 아멜라이드 및 멜람으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상인 유기 전자 소자.
- [청구항 4] 제1 항에 있어서,
 상기 에틸렌 불포화 결합을 구비한 광경화성 물질은 아크릴계 화합물인 유기 전자 소자.
- [청구항 5] 제4 항에 있어서,
 상기 아크릴계 화합물이 모노(메트)아크릴레이트, 다이(메트)아크릴레이트 및 트라이(메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 2종 이상인 유기 전자 소자.
- [청구항 6] 제1 항에 있어서,
 상기 에틸렌 불포화 결합을 구비한 광경화성 물질은 에틸렌 불포화 결합을 1 개 이상 구비한 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 탄화수소 화합물인 유기 전자 소자.
- [청구항 7] 제6 항에 있어서,
 상기 탄화수소 화합물은 하기 화학식 1 중 어느 하나의 구조로 표현되는 유기 전자 소자.
 [화학식 1]



[상기 식에서, Ar은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴 화합물 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로아릴화합물이고, R, R' 및 R"은 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 알킬, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로알킬이며 각 R, R' 및 R"의 사슬이 적어도 하나 이상의 에틸렌 불포화 결합을 구비한다.]

[청구항 8]

제6 항에 있어서,
상기 광경화성 물질은 분자 내에 말레이미드 또는 옥사졸리돈 구조와 광경화성 (메트)아크릴레이트 관능기를 함께 포함하는 유기 전자 소자.

[청구항 9]

제1 항에 있어서,
상기 제3 봉지막은 나노 게터를 더 포함하는 유기 전자 소자.

[청구항 10]

제9 항에 있어서,
상기 나노 게터는 100 nm 이하의 크기를 갖는 금속 산화물 입자인 유기 전자 소자.

[청구항 11]

제9 항에 있어서,
상기 광경화성 SOG 물질 100 중량부에 대해 상기 나노 게터가 1 내지 30 중량부가 포함된 유기 전자 소자.

[청구항 12]

제1 항에 있어서,
상기 제1 봉지막의 두께는 0.1 내지 5 μm 이고, 상기 제2 봉지막의 두께는 0.1 내지 10 μm 이며, 상기 제3 봉지막의 두께는 1 내지 50 μm 인 유기 전자 소자.

[청구항 13]

유기 광전 소자부가 배치된 기판을 제공하는 단계;
상기 유기 광전 소자부를 둘러싸도록 무기물 또는 유기물을 도포 및 건조하여 제1 봉지막을 형성하는 단계;
상기 제1 봉지막을 둘러싸도록 광경화성 조성물을 도포 및 경화하여 제2 봉지막을 형성하는 단계; 및
상기 제2 봉지막을 둘러싸도록 SOG(spin on glass) 조성물을 도포 및 경화하여 제3 봉지막을 형성하는 단계를 포함하는 유기 전자 소자의 제조방법.

[청구항 14]

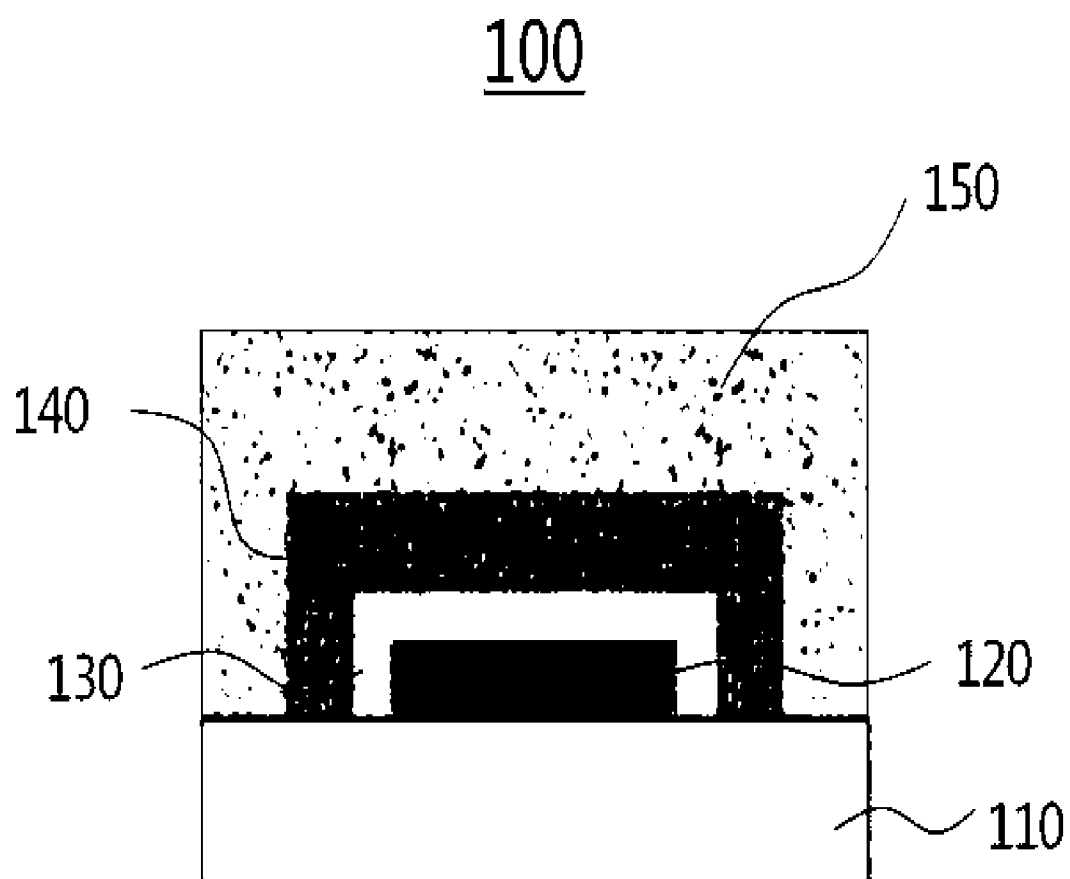
제13 항에 있어서,
상기 제1 봉지막의 형성은 10^{-2} 내지 10^{-8} torr의 진공 하에서 증착 공정에 의하여 수행되는 유기 전자 소자의 제조방법.

[청구항 15]

제13 항에 있어서,
상기 광경화성 조성물은 에틸렌 불포화 결합을 1 개 이상 구비한 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 탄화수소 화합물; 광개시제; 및 열안정제, UV안정제 및 산화방지제로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 포함하는 유기 전자 소자의

- 제조방법.
- [청구항 16] 제15 항에 있어서,
상기 에틸렌 불포화 결합을 1 개 이상 구비한 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 탄화수소 화합물은 30 내지 300 °C 범위에서 증기압이 10^4 torr 이상이고 무게평균분자량이 100 내지 600인 유기 전자 소자의 제조방법.
- [청구항 17] 제13 항에 있어서,
상기 SOG 조성물은 광경화성 SOG 물질 및 광활성 물질을 포함하는 유기 전자 소자의 제조방법.
- [청구항 18] 제17 항에 있어서,
상기 광경화성 SOG 물질은 무게평균분자량 2,000 내지 100,000인 유기 전자 소자의 제조방법.
- [청구항 19] 제13 항에 있어서,
상기 SOG 조성물은 100 nm 이하의 크기를 갖는 금속 산화물 입자를 더 포함하는 유기 전자 소자의 제조방법.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/00; H01L 51/52; G03F 7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic membrane, organic layer, encapsulation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0129959 A (NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO et al.) 29 November 2013	1-2,4-5,9-13,15
Y		,17-19
Y	KR 10-1253529 B1 (HUNET PLUS et al.) 11 April 2013	3,14
A	KR 10-2003-0008818 A (LG ELECTRONICS INC.) 29 January 2003	1-19
A	KR 10-2003-0082781 A (NEOVIEV KOLON CO., LTD.) 23 October 2003	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

17 SEPTEMBER 2014 (17.09.2014)

Date of mailing of the international search report

18 SEPTEMBER 2014 (18.09.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/004973

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0129959 A	29/11/2013	CN103430345 A	04/12/2013
		EP 2445029 A1	25/04/2012
		EP 2633569 A1	04/09/2013
		JP 2014-500582A	09/01/2014
		US 2014-0027739 A1	30/01/2014
		WO 2012-057618 A1	03/05/2012
KR 10-1253529 B1	11/04/2013	NONE	
KR 10-2003-0008818 A	29/01/2003	CN1201416 C0	11/05/2005
		CN1399502 A0	26/02/2003
		EP 1278244 A2	22/01/2003
		EP 1278244 A3	04/02/2004
		EP 1278244 B1	15/06/2011
		JP 2003-133063A	09/05/2003
		US 2003-0017297 A1	23/01/2003
US 6872473 B2	29/03/2005		
KR 10-2003-0082781 A	23/10/2003	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 51/00; H01L 51/52; G03F 7/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기막, 유기층, 봉지막

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0129959 A (네덜란드 오르가니자티에 포오르 토에게파스트-나투우르베	1-2, 4-5, 9-13, 15, 17-19, 3, 14
Y	텐샤펠리르크 온데르조에크 테엔오 외 2명) 2013.11.29	
Y	KR 10-1253529 B1 ((주)휴넷플러스 외 1명) 2013.04.11	3, 14
A	KR 10-2003-0008818 A (엘지전자 주식회사) 2003.01.29	1-19
A	KR 10-2003-0082781 A (네오뷰코오롱 주식회사) 2003.10.23	1-19

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일: 2014년 09월 17일 (17.09.2014) / 국제조사보고서 발송일: 2014년 09월 18일 (18.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소: 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140 / 심사관 유창훈 / 전화번호 +82-42-481-5740

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0129959 A	2013/11/29	CN103430345 A EP 2445029 A1 EP 2633569 A1 JP 2014-500582A US 2014-0027739 A1 WO 2012-057618 A1	2013/12/04 2012/04/25 2013/09/04 2014/01/09 2014/01/30 2012/05/03
KR 10-1253529 B1	2013/04/11	없음	
KR 10-2003-0008818 A	2003/01/29	CN1201416 C0 CN1399502 A0 EP 1278244 A2 EP 1278244 A3 EP 1278244 B1 JP 2003-133063A US 2003-0017297 A1 US 6872473 B2	2005/05/11 2003/02/26 2003/01/22 2004/02/04 2011/06/15 2003/05/09 2003/01/23 2005/03/29
KR 10-2003-0082781 A	2003/10/23	없음	