



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월09일

(11) 등록번호 10-1481191

(24) 등록일자 2015년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7018640

(22) 출원일자(국제) 2008년02월07일

심사청구일자 2013년01월08일

(85) 번역문제출일자 2009년09월07일

(65) 공개번호 10-2009-0113323

(43) 공개일자 2009년10월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/053265

(87) 국제공개번호 WO 2008/103558

국제공개일자 2008년08월28일

(30) 우선권주장

11/677,327 2007년02월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001508124 A\*

JP2004323973 A\*

JP2006099095 A\*

US20070020451 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

데이비드, 모세스 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

맥코믹, 프레드 비.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

뢰리그, 마크 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 4 항

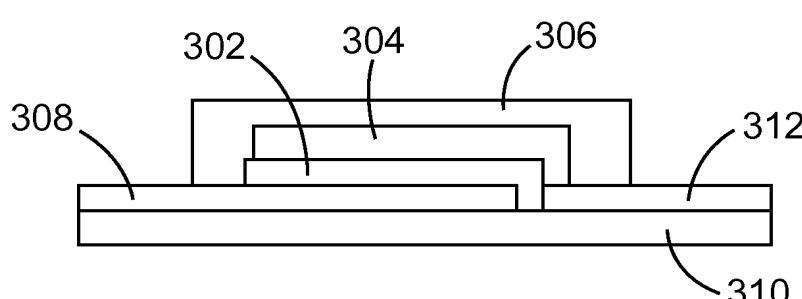
심사관 : 서순규

(54) 발명의 명칭 유기 발광 다이오드 소자용 방습 코팅

## (57) 요 약

수분 또는 산소 민감성 전자 소자의 보호를 위한 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 제조하는 방법이 기재된다. 본 방법은 실리콘 오일로부터 플라즈마를 형성하는 단계, 플라즈마로부터 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 증착하는 단계, 및 보호된 전자 소자를 형성하도록 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 수분 또는 산소 민감성 전자 소자와 조합하는 단계를 포함한다. 유기 전자 소자 상에 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 포함하는 물품이 또한 개시된다.

대 표 도 - 도4A



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

전자 소자를 수분 또는 산소로부터 보호하기 위한 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 제조하는 방법으로서, 실리콘 오일로부터 플라즈마를 형성하는 단계; 플라즈마로부터 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 증착하는 단계; 및 보호된 전자 소자를 형성하도록 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 전자 소자와 조합하는 단계를 포함하고, 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층은 종합체 골격 (-0-Si-O-Si-0-)를 가지는 폴리오르가노실록산 부분을 포함하고, 1000 옹스트롬 초과의 두께, 1.8 미만의 산소 대 규소의 비 및 5 내지 50% 범위의 탄소 함량을 가지는 것인, 방법.

### 청구항 2

유기 전자 소자; 및  
유기 전자 소자에 인접한 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 포함하며, 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층은 종합체 골격 (-0-Si-O-Si-0-)를 가지는 실록산 부분을 포함하고, 1000 옹스트롬 초과의 두께, 1.8 미만의 산소 대 규소의 비 및 5 내지 50% 범위의 탄소 함량을 가지는 것인, 물품.

### 청구항 3

급전 전극(powered electrode) 및 상대 전극(counter electrode)을 포함하는 진공 챔버; 임피던스 매칭 네트워크(impedance matching network)를 통하여 급전 전극과 전기 접속되는 고주파 전원; 및 진공 챔버와 유체 연통하는 실리콘 오일 공급원을 포함하고, 실리콘 오일은 종합체 골격 (-0-Si-O-Si-0-)를 가지는 것인, 플라즈마 증착 장치.

### 청구항 4

기판 상에 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 제조하는 방법으로서, 실리콘 오일로부터 고주파 플라즈마를 형성하는 단계; 기판 상에 플라즈마로부터 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 증착하는 단계를 포함하고, 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층은 종합체 골격 (-0-Si-O-Si-0-)를 가지는 폴리오르가노실록산 부분을 포함하고, 1000 옹스트롬 초과의 두께, 1.8 미만의 산소 대 규소의 비 및 5 내지 50% 범위의 탄소 함량을 가지는 것인, 방법.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

삭제

**명세서****기술분야**

[0001] 본 발명은 유기 발광 다이오드 소자와 같은 수분 및/또는 산소 민감성 전자 소자의 보호를 위한 장벽 코팅(barrier coating)에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED) 소자는 수증기 및/또는 산소에 노출될 때 출력 감소 또는 조기 파괴를 겪을 수 있다. 금속 및 유리가 OLED 소자를 봉지하고 그의 수명을 연장시키기 위하여 사용되어 왔지만, 금속은 전형적으로 투명성이 결여되어 있으며 유리는 가요성이 결여되어 있다. OLED 및 기타 전자 소자의 대안적인 봉지 재료를 찾기 위한 노력이 진행 중에 있다. 다양한 유형의 진공 공정들의 예들은 장벽 코팅의 형성에 대한 특허 및 기술 문헌에 설명되어 있다. 이를 방법은 전자빔 증발, 열 증발, 전자-사이클로트론 공명(electron-cyclotron resonance) 플라즈마 화학 증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD), 자기 증강(magnetically enhanced) PECVD, 반응성 스퍼터링(reactive sputtering) 및 기타의 것의 범위에 걸쳐 있다.

[0003] 유기 전자 소자, 예컨대 OLED, 유기 광기전 소자(organic photovoltaic device, OPV), 및 유기 트랜지스터와, 무기 전자 소자, 예컨대 박막 트랜지스터(산화아연(ZnO), 비결정성 규소(a-Si), 저온 폴리실리콘(low temperature polysilicon, LTPSi)을 사용하여 제조된 것을 포함함)에 대한 봉지를 항상시킬 필요성이 존재한다.

**발명의 개요**

[0005] 본 발명은 플라즈마를 형성하도록 실리콘 오일 및 선택적인 실란 공급원을 이용하는 이온 증강(ion enhanced) 플라즈마 화학 증착을 통하여 형성된 비결정성 다이아몬드 유사 필름 또는 코팅을 설명한다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 수분 또는 산소 민감성 물품 상에 수분 또는 산소 장벽을 형성한다.

[0006] 일 실시 형태에서, 수분 또는 산소 민감성 전자 소자의 보호를 위한 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 제조하는 방법이 기재된다. 본 방법은 실리콘 오일로부터 플라즈마를 형성하는 단계, 플라즈마로부터 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 증착하는 단계, 및 보호된 전자 소자를 형성하도록 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 수분 또는 산소 민감성 전자 소자와 조합하는 단계를 포함한다.

[0007] 다른 실시 형태에서, 물품은 유기 전자 소자, 및 유기 전자 소자에 인접한 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을

포함한다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층은 실록산 부분을 포함하며 두께가 1000 옹스트롬 초과이다.

[0008] 추가의 실시 형태에서, 플라즈마 증착 장치는 급전 전극(powered electrode) 및 상대 전극(counter electrode)을 갖는 진공 챔버, 임피던스 매칭 네트워크(impedance matching network)를 통하여 급전 전극과 전기 접속되는 고주파 전원, 및 진공 챔버와 유체 연통하는 실리콘 오일 공급원을 포함한다.

[0009] 다른 실시 형태에서, 기판 상에 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 제조하는 방법은 실리콘 오일로부터 고주파 플라즈마를 형성하는 단계, 및 기판 상에 플라즈마로부터 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 증착하는 단계를 포함한다.

### 발명의 상세한 설명

[0019] 실리콘 오일 및 선택적인 실란 공급원으로부터 형성된 플라즈마를 이용하는 이온 증강 플라즈마 화학 증착 공정이 사용될 수 있는데, 이는 우수한 수증기 장벽 성능을 갖는 가요성의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 코팅으로 이어진다. 우수한 장벽 성능은 고주파(radio frequency, RF) 플라즈마 조건을 이용하여 전극과 근접 접촉하도록 기판 상에 형성시킨 이들 장벽 필름으로부터 달성될 수 있다. 이 공정을 이용하여 증착된 이들 장벽 코팅의 수증기 투과율(moisture vapor transmission rate, MVTR)은 50°C에서 ASTM F-1219를 이용하여 측정할 때 일일 0.015 g/m<sup>2</sup> 미만이었다. 높은 자기 바이어스(self-bias) 및 낮은 압력(대략 0.67 내지 2.67 Pa (5 내지 20 mTorr)) 하에 증착된 1000 옹스트롬(100 nm) 이상의 두께의 장벽 코팅은 탁월한 낮은 수증기 투과율이 얻어지게 한다.

[0020] 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 코팅은 0.1W/cm<sup>2</sup> 이상의 순방향 전력에서 작동하는 RF 공급원을 사용하여 급전되는 전극 상에 증착된다. 진공 챔버는 이들 작동 조건들이 전극 상에서 매우 높은 (500 V 초과의) 음전위로 이어지도록 구성된다. 높은 기판 바이어스를 갖는 것으로부터의 이온 충격의 결과(예를 들어, 이온 증강), 형성된 코팅은 매우 낮은 자유 부피를 갖는다. 전극은 원하는 대로 수냉식일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 증기화된 실리콘 오일과 같은 실록산 공급원은 생성된 플라즈마 형성 코팅(plasma formed coating)이 가요성이 되게 하는 양으로 도입된다. 이들 코팅은 높은 광 투과율을 갖는다. 플라즈마의 유지를 돋고 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 코팅의 특성을 변경하기 위해, 산소, 질소 및/또는 암모니아와 같은 임의의 추가적인 유용한 공정 가스가 실록산 및 선택적인 실란과 함께 사용될 수 있다. 추가적인 공정 가스의 조합은 원하는 대로 채용될 수 있다.

[0021] 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 코팅은 다양한 유형의 전자 소자(예를 들어, 유기 전자 소자) 응용, 예를 들어 유기 전계 벌광 박막, 광기전 소자, 박막 트랜지스터 및 기타 그러한 소자들에 사용될 수 있다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 코팅을 갖는 전자 소자 물품은, 디스플레이, 고상(solid state) 조명 또는 신호(signage)의 구성요소로서 사용되는 OLED와 같은 가요성 전자 소자; 유기 트랜지스터; 유기 광기전 소자(OPV), 규소 광기전 소자 및 3원 광기전 소자; 액정 디스플레이(LCD), 및 기타 조명 장치의 제조에 사용될 수 있다. 본 명세서에 기재되는 보호된 전자 소자를 이용할 수 있는 유용한 제조 물품의 부분적인 열거로는, 휴대 전화기, MP3 플레이어, PDA, 텔레비전, DVD 플레이어, 조명 기구, POP 표지(sign), 광고판, LCD 등을 들 수 있다.

[0022] 이들 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 코팅은 전자 소자를 직접적으로 봉지하는 데 사용될 수 있으며, 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 필름은 전자 소자의 봉지를 위한 커버로서 사용될 수 있다. 기재된 이온 증강 플라즈마 화학 증착 조건을 사용하여 생성된 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 또는 코팅의 탁월한 장벽 성능으로 인하여, 그러한 소자는 보다 낮은 비용으로 보다 양호한 성능을 갖도록 생성될 수 있다.

[0023] "중합체"라는 용어는 단일중합체 및 공중합체와, 예를 들어 공압출에 의해, 또는 예컨대 에스테르 교환 반응을 비롯한 반응에 의해 혼화가능한 블렌드로 형성될 수도 있는 단일중합체 또는 공중합체를 말한다. "중합체"라는 용어는 플라즈마 증착 중합체도 포함한다. "공중합체"라는 용어는 랜덤 및 블록 공중합체 둘 모두를 포함한다. "경화성 중합체"라는 용어는 가교결합된 및 비가교결합 중합체 둘 모두를 포함한다. "가교결합된" 중합체라는 용어는 중합체 사슬이 화학적 공유 결합에 의해, 일반적으로 가교결합하는 분자 또는 기를 통하여 함께 결합되어 망상 중합체를 형성하는 중합체를 말한다. 가교결합된 중합체는 일반적으로 불용성을 그 특징으로 하지만, 적절한 용매의 존재 하에 팽윤성으로 될 수도 있다.

[0024] "가시광 투과" 지지체, 층, 조립체 또는 소자는 용어는, 법선축을 따라 측정할 때 이 지지체, 층, 조립체 또는 소자는 스펙트럼의 가시광 부분에 걸친 평균 투과율 Tvis가 약 20% 이상임을 의미한다.

[0025]

"비결정성 다이아몬드 유사 필름"이라는 용어는 실리콘을 포함하고, 탄소, 수소, 질소, 산소, 불소, 황, 티타늄, 및 구리를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 선택적으로 포함하는, 실질적으로 (즉, 95% 초과) 또는 완전히 비결정성인 유리를 말한다. 특정 실시 형태에서 다른 원소가 존재할 수도 있다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 그에게 단거리 질서(short-range order)를 주기 위한 원자들의 클러스터링 (clustering)을 포함할 수도 있지만, 파장이 180 나노미터(nm) 내지 800 nm인 방사선을 반대로 산란시킬 수 있는 마이크로 또는 매크로 결정도(micro or macro crystallinity)에 이르게 되는 중거리 질서 및 장거리 질서 (medium and long range order)가 본질적으로 없다.

[0026]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, "포함" 및 "함유"는 비제한 방식으로 사용되며, 따라서 "포함하지만 이로 한정되지 않음"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0027]

달리 표시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는 특정부의 크기, 양, 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수는 모든 경우 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 표시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 개시되는 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다.

[0028]

종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)와 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

[0029]

본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 갖는 실시 형태를 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이, "또는"이라는 용어는 일반적으로 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 이용된다.

[0030]

실리콘, 실리콘 오일, 또는 실록산은 상호교환적으로 사용되며, 구조 단위  $R_2SiO$  - 여기에서 R은 수소, ( $C_1-C_8$ )알킬, ( $C_5-C_{18}$ )아릴, ( $C_6-C_{26}$ )알킬아릴로부터 독립적으로 선택됨 - 를 갖는 올리고머성 및 고분자량 분자를 말한다. 이들은 또한 폴리오르가노실록산으로 불릴 수 있으며, R기에 보통 결합되는 규소 원자의 자유 원자자를 갖는 교변하는 규소 및 산소 원자의 사슬(-O-Si-O-Si-O-)을 포함할 수 있지만, 또한 제2 사슬의 규소 원자 및 산소 원자에 결합(가교결합)되어 확장된 네트워크(높은 MW)를 형성할 수 있다.

[0031]

도 1은 하부 기판 또는 전자 소자(102)로의 수분 및/또는 산소, 또는 기타 오염물질의 상당한 전달을 감소 또는 방지하기 위하여 비결정성 다이아몬드 유사 필름, 층 또는 코팅(100)을 갖는 장벽 조립체의 개략도이다. 이 조립체는 상기에 제공된 수분 및/또는 산소 민감성 예들과 같이, 수분 및/또는 산소로부터의 보호를 필요로 하거나 그로부터 이득을 얻는 임의의 유형의 기판 또는 전자 소자를 나타낼 수 있다. 소정 유형의 전자 또는 디스플레이 소자에 있어서, 예를 들어 산소 및/또는 수분은 이들의 성능 또는 수명을 심하게 저하시킬 수 있으며, 따라서 코팅(100)은 소자 성능에서 유의한 이점을 제공할 수 있다.

[0032]

몇몇 실시 형태에서, 비결정성 다이아몬드 유사 필름, 층, 또는 코팅(100)은 가요성 필름(102)의 일면 또는 양면 상에 증착된다. 가요성 필름(102)은 중합체성 및/또는 금속성 물질과 같은 임의의 유용한 물질로 형성될 수 있다. 이들 실시 형태들 중 몇몇에서, 전자 소자는 비결정성 다이아몬드 유사 필름(100) 또는 가요성 필름(102)의 상에 또는 이에 인접하게 형성되거나 배치된다.

[0033]

전자 소자 또는 가요성 필름(102)이 평면 요소로서 도시되어 있지만, 전자 소자 또는 가요성 필름(102)이 임의의 형상을 가질 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 많은 실시 형태에서, 전자 소자 또는 가요성 필름(102)은 표면 토포그래피(surface topography)를 갖는 구조화된 또는 비평면 표면을 포함한다. 본 발명은 표면 토포그래피를 형성하는 수평 표면 및 수직 표면 둘 모두의 구조화된 표면 상에 대체로 균일한 장벽 코팅 층이 배치될 수 있게 한다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름(100)은 임의의 유용한 두께일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 비결정성 다이아몬드 유사 필름(100)은 500 옹스트롬 초과, 또는 1,000 옹스트롬 초과의 두께를 가질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 비결정성 다이아몬드 유사 필름(100)은 1,000 내지 50,000 옹스트롬, 또는 1,000 내지 25,000 옹스트롬, 또는 1,000 내지 10,000 옹스트롬 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0034]

몇몇 실시 형태에서, 비결정성 다이아몬드 유사 필름(100)은 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층(100)을 증착하기 위한 플라즈마를 형성하는 공정 가스를 변경하거나 펄싱(pulsing)함으로써 형성된 하나 이상의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층들 또는 하나의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층을 포함한다. 예를 들어, 제1 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 기부 층이 형성될 수 있고, 그 다음에 제2 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 제2 층

이 제1 층 상에 형성될 수 있는데, 이때 제1 층은 제2 층과 상이한 조성을 갖는다. 몇몇 실시 형태에서, 제1 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층은 실리콘 오일 플라즈마로부터 형성되고, 그 다음에 제2 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층이 실리콘 오일 및 실란 플라즈마로부터 형성된다. 다른 실시 형태에서는, 교번하는 조성물의 둘 이상의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층들이 형성되어 비결정성 다이아몬드 유사 필름(100)을 생성한다.

[0035] 본 발명의 일 태양은, 플라즈마로부터의 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 증착을 위한 기판이 증착 공정 동안 강한 이온 충격을 받는다는 것이다. 이러한 이온 충격의 결과로서, 결과적인 필름은 치밀화되고 그 밀도가 이온 충격의 정도에 의해 제어될 수 있다. 또한, 이온 충격은 기판의 토포그래피 또는 표면 특징부(feature) 상에 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 증착의 보다 양호한 커버리지(coverage)로 이어진다. 많은 실시 형태에서, 표면 토포그래피 상에, 특히 기판 상의 단차부(step) 및 결합 부위 상에 비결정성 다이아몬드 유사 필름을 정합하게 증착하는 것이 중요하다. 이온 충격의 존재시, 증착 화학종의 표면 이동도(mobility)가 개선되어, 단차부 커버리지 및 기판의 표면 상에 존재할 수 있는 임의의 결합 상에서의 커버리지가 개선된다.

[0036] 이온 충격은 증착을 위한 물품이 (후술되는 바와 같은) 급전 전극 상에 배치되는 비대칭 전극 시스템에 의해 본 발명에서 달성된다. 비대칭 특성은 접지된 챔버 벽과 비교할 때 더 작은 면적의 급전 전극을 제조함으로써 얻어진다. 0.13 내지 13.3 Pa (1 내지 100 mTorr)의 작동 압력에서 달성되는 음의 DC 자기 바이어스 전압은 100 내지 1500 볼트 범위이다. 이러한 전압의 존재는 플라즈마에서의 양이온이 기판 표면을 향하여 가속되게 하여, 기판 표면의 강한 이온 충격으로 이어진다.

[0037] 본 발명의 놀라운 특성은, 전자 소자(예를 들어, 유기 발광 소자)가 강한 이온 충격으로 이어지는 수백 볼트의 큰 음의 DC 자기 바이어스 전압의 존재에 의해 손상되지 않는다는 것이다. 다른 초소형 전자 소자(microelectronic device) 제조의 경우에, 소자가 이온 충격에 의해 손상되는 것을 방지하도록 특별한 주의가 취해진다. 유기 전자 소자가 이온 충격에 의해 손상되지 않는다는 것이 놀라울뿐만 아니라, 이러한 이온 충격이 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 개선된 방습 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0038] 도 2는 하부 기판 또는 전자 소자(112)를 보호하는 교번하는 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층(116, 120) 및 중합체 층(114, 118)으로부터 제조된 다수의 층을 갖는 적층된 장벽 조립체(110)의 개략도이다. 도 3은 하부 기판 또는 전자 소자(132)를 보호하는 교번하는 상이한 유형의 중합체 층들, 예를 들어 교번하는 중합체 층(136, 140) 및 중합체 층(134, 138)으로부터 제조된 다수의 층을 갖는 적층된 장벽 조립체(130)의 개략도이다. 이 예에서, 층(136) 및 층(140)은 제1 유형의 중합체로 구성되며, 층(134) 및 층(138)은 제2 유형의 중합체와 상이한 제3 유형의 중합체로 구성된다. 고도로 가교결합된 임의의 중합체가 이 층들에 사용될 수도 있으며, 그 예는 하기에 제공된다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 조립체(130) 상에 배치될 수 있다. 상이한 중합체들(예를 들어, 층(134) 및 층(136)), 또는 비결정성 다이아몬드 유사 필름(예를 들어, 층(114) 및 층(116))을 포함하는 중합체들 조합의 각각의 군은 다이애드(dyad)로서 지칭되며, 조립체는 많은 다이애드들을 포함할 수 있다. 조립체는 다이애드들 사이에 다양한 유형의 선택적 층들도 포함할 수 있으며, 그 예는 하기에 제공된다.

[0039] 조립체(110) 및 조립체(130)는 많은 교번하는 층들 또는 기타 층들을 포함할 수 있다. 보다 많은 층들의 부가는 산소, 수분 또는 기타 오염물질에 대한 그의 불침투성을 증가시킴으로써 조립체의 수명을 향상시킬 수도 있다. 보다 많은 층 또는 다수의 층의 사용은 층들 내의 결함을 덮거나 봉지하는 것을 또한 도울 수도 있다. 층의 개수는 특정 구현 또는 기타 요인에 기초하여 선택될 수 있다.

[0040] 방습 코팅 또는 산소 장벽 코팅을 갖는 기판은 전자 소자의 제조에 사용하기 위한 임의의 유형의 기판 재료를 포함할 수 있다. 기판은, 예를 들어 유리 또는 기타 재료의 사용에 의해 강성으로 될 수 있다. 또한, 기판은 예를 들어 플라스틱, 금속 또는 기타 재료의 사용에 의해 만곡되거나 가요성으로 될 수 있다. 기판은 임의의 원하는 형상의 것일 수 있고, 투명하거나 불투명할 수 있다. 많은 실시 형태에서, 전자 소자 기판은 열가소성 필름, 예를 들어 폴리에스테르(예컨대, PET), 폴리아크릴레이트(예컨대, 폴리메틸 메타크릴레이트), 폴리카르보네이트, 폴리프로필렌, 고밀도 또는 저밀도 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리설론, 폴리에테르 설론, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리텐 다이플루오라이드 및 폴리에틸렌 설파이드와, 열경화성 필름, 예를 들어 셀룰로오스 유도체, 폴리이미드, 폴리이미드 벤즈옥사졸, 및 폴리 벤즈옥사졸을 포함하는 가요성 플라스틱 재료이다.

[0041] 기판에 적합한 다른 재료는 클로로트라이플루오로에틸렌-비닐리텐 플루오라이드 공중합체(CTFE/VDF), 에틸렌-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체(FEP), 폴리클로로트라이플루오로에틸렌(PCTFE), 퍼플루오로알킬-테트라플루오로에틸렌 공중합체(PFA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리텐 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드(PVF),

테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(TFE/HFP), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 삼원공중합체(THV), 폴리클로로트라이플루오로에틸렌(PCTFE), 헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체(HFP/VDF), 테트라플루오로에틸렌-프로필렌 공중합체(TFE/P), 및 테트라플루오로에틸렌-페플루오로메틸에테르 공중합체(TFE/PFMe)를 포함한다.

[0042] 기판에 적합한 다른 재료는 금속 및 금속 합금을 포함한다. 기판을 위한 금속의 예는 구리, 은, 니켈, 크롬, 주석, 금, 인듐, 철, 아연, 및 알루미늄을 포함한다. 기판을 위한 금속 합금의 예는 이들 열거된 금속들의 합금을 포함한다. 기판에 특히 적합한 다른 재료는 강철이다. 금속 및 금속 합금은, 예를 들어 가요성 소자의 경우 포일(foil)로 구현될 수 있다. 금속 또는 금속 합금 기판은 중합체 필름 상의 금속 코팅과 같은 추가의 재료를 포함할 수 있다.

[0043] 대안적인 기판은 높은 유리 전이 온도(Tg) 장벽을 갖는 재료, 바람직하게는 열 경화, 장력 하에서의 어닐링, 또는 지지체가 구속되지 않을 때 적어도 열 안정화 온도까지 수축을 방해하는 다른 기술을 사용하여 열 안정화된 재료를 포함한다. 지지체가 열 안정화되지 않으면, 이것은 바람직하게는 Tg가 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA, Tg=105°C)의 Tg보다 높다. 보다 바람직하게는, 지지체는 Tg가 약 110°C 이상, 또는 약 120°C 이상, 또는 약 128°C 이상이다. 열 안정화 폴리에틸렌 테레프탈레이트(HSPET) 이외에, 다른 바람직한 지지체는 다른 열 안정화된 높은 Tg의 폴리에스테르, PMMA, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN, Tg=110°C), 스티렌/말레산 무수물(SMA, Tg=115°C), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, Tg=약 120°C), 폴리옥시메틸렌(POM, Tg=약 125°C), 폴리비닐나프탈렌(PVN, Tg=약 135°C), 폴리에테르에테르케톤(PEEK, Tg=약 145°C), 폴리아릴에테르케톤(PAEK, Tg=145°C), 높은 Tg의 폴루오로중합체(예를 들어, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 에틸렌의 다이네온(DYNEON) (상표명) HTE 삼원공중합체, Tg=약 149°C), 폴리카르보네이트(PC, Tg=약 150°C), 폴리 알파-메틸 스티렌(Tg=약 175°C), 폴리아릴레이트(PAR, Tg=325°C), 폴루오렌 폴리에스테르(FPE, Tg=325°C), 폴리노르보렌(PCO, Tg=330°C), 폴리설폰(PSU, Tg=약 195°C), 폴리페닐렌 옥사이드(PPO, Tg=약 200°C), 폴리에테르아미드(PEI, Tg=약 218°C), 폴리아릴설폰(PAS, Tg=220°C), 폴리에테르 설폰(PES, Tg=약 225°C), 폴리아미드아미드(PAI, Tg=약 275°C), 폴리이미드(Tg=약 300°C), 및 폴리프탈아미드(120°C의 열변형 온도)를 포함한다. 재료 비용이 중요한 응용의 경우에는, HSPET 및 PEN으로 제조된 지지체가 특히 바람직하다. 장벽 성능이 가장 중요한 응용의 경우에는, 보다 고가의 재료로 제조된 지지체가 이용될 수도 있다. 많은 실시 형태에서, 전자 소자 기판은 두께가 약 0.01 밀리미터(mm) 내지 약 1 mm, 또는 약 0.05 mm 내지 약 0.25 mm이다.

[0044] 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 상당한 양의 탄소, 규소 또는 실리콘 및 산소를 포함하며 다이아몬드 유사 특성을 나타내는 비결정성 탄소 시스템이다. 이를 필름에서, 수소가 없다는 것을 기초로 하면, 5% 이상의 탄소, 상당한 양의 규소(전형적으로 25% 이상) 및 50% 이하의 산소가 존재한다. 꽤 많은 양의 규소와, 유의한 양의 산소 및 상당한 양의 탄소의 특유한 조합에 의해 이들 필름은 고도로 투명해지고 가요성으로 된다(유리와는 다름).

[0045] 비결정성 다이아몬드 유사 박막은 다양한 광 투과 특성을 가질 수도 있다. 조성에 따라, 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 다양한 주파수에서 투과 특성이 증가될 수도 있다. 그러나, 특정 구현에서, 비결정성 다이아몬드 유사 필름(대략 1 마이크로미터 두께일 때)은 약 250 nm 내지 약 800 nm, 더 바람직하게는 약 400 nm 내지 약 800 nm의 실질적으로 모든 파장의 방사선에 대하여 70% 이상 투과성이다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 소광 계수(extinction coefficient)는 다음과 같다: 1 마이크로미터 두께 필름의 경우에 70% 투과율은 400 nm 내지 800 nm의 가시광 파장 범위에서 0.02 미만의 소광 계수(k)에 상응한다.

[0046] 특정 물질에서의 탄소 원자의 배열 및 분자간 결합으로 인하여 본 발명의 비결정성 다이아몬드 유사 필름과는 유의하게 상이한 특성들을 갖는 다이아몬드 유사 필름이 앞서 설명되었다. 분자간 결합의 유형 및 양은 적외선(IR) 및 핵 자기 공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 스펙트럼에 의해 결정된다. 탄소 중착물은 실질적으로 두 가지 유형의 탄소-탄소 결합, 즉 흑연 삼방 결합(trigonal graphite bond)(sp<sup>2</sup>) 및 다이아몬드 사면체 결합(tetrahedral diamond bond)(sp<sup>3</sup>)을 포함한다. 다이아몬드는 사실상 모두 사면체 결합으로 구성되는 반면, 다이아몬드 유사 필름은 대략 50% 내지 90%의 사면체 결합으로 구성되며, 흑연은 사실상 모두 삼방 결합으로 구성된다.

[0047] 탄소 시스템의 결정도 및 결합 성질에 의해 중착물의 물리적 및 화학적 특성들이 결정된다. x-선 회절법에 의해 결정되는 바와 같이, 다이아몬드는 결정질이며, 반면 다이아몬드 유사 필름은 비결정질의 유리질 비결정성 물질이다. 다이아몬드는 본질적으로 순수한 탄소이며, 반면 다이아몬드 유사 필름은 규소를 포함하는 상당한 양의 탄소외(non-carbon) 성분들을 포함한다.

[0048]

다이아몬드는 주위 압력에서 임의의 물질 중 최고의 충전 밀도(packing density), 또는 그램 원자 밀도(gram atom density, GAD)를 갖는다. 그의 GAD는 0.28 그램 원자/cc이다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 GAD가 약 0.20 내지 0.28 그램 원자/cc 범위이다. 이와는 대조적으로, 흑연은 GAD가 0.18 그램 원자/cc이다. 다이아몬드 유사 필름의 높은 충전 밀도는 액체 또는 기체 물질의 확산에 대하여 우수한 저항성을 준다. 그램 원자 밀도는 물질의 중량 및 두께의 측정치로부터 계산된다. "그램 원자"라는 용어는 그램 단위로 표현되는 물질의 원자 중량을 말한다.

[0049]

비결정성 다이아몬드 유사 필름은, 다이아몬드와 유사한 전술한 물리적 특성 이외에, 다이아몬드의 다수의 바람직한 성능 특성, 예를 들어 극도의 경성(전형적으로 1000 내지 2000 kg/mm<sup>2</sup>), 높은 전기 저항성(흔히 109 내지 1013 ohm·cm), 낮은 마찰 계수(예를 들어, 0.1), 및 광범위한 파장에 걸친 광학적 투명성(400 nm 내지 800 nm 범위에서 약 0.01 내지 0.02의 전형적인 소광 계수)을 갖기 때문에 다이아몬드와 유사하다.

[0050]

또한, 다이아몬드 필름은 다수의 응용에서 비결정성 다이아몬드 유사 필름보다 다이아몬드 필름이 덜 유익하게 하는 몇몇 특성들을 갖는다. 다이아몬드 필름은 전자현미경으로 결정되는 바와 같이 일반적으로 그레인(grain) 구조를 갖는다. 그레인의 경계는 기판의 화학적 공격 및 열화에 있어서의 경로이며, 또한 화학선의 산란을 야기한다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름은, 전자현미경에 의해 결정되는 바와 같이 그레인 구조를 가지지 않으며, 따라서 화학선이 필름을 통과하는 응용에 매우 적합하다. 다이아몬드 필름의 다결정 구조는 그레인 경계로부터의 광산란을 야기한다.

[0051]

비결정성 다이아몬드 유사 필름의 생성에서, 다양한 추가 성분들이 기본적인 SiOCH 조성에 포함될 수 있다. 이들 추가의 성분들은 비결정성 다이아몬드 유사 필름이 전자 소자 기판에 부여하는 특성을 변경 및 증강시키기 위하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 장벽 및 표면 특성들을 추가로 증강시키는 것이 바람직할 수도 있다.

[0052]

추가의 성분들은 하나 이상의 수소(이전에 포함되지 않은 경우), 질소, 불소, 황, 티타늄 또는 구리를 포함할 수도 있다. 다른 추가의 성분들이 또한 유익할 수도 있다. 수소의 부가는 사면체 결합의 형성을 촉진한다. 불소의 부가는 불상용성 매트릭스에 분산되는 능력을 포함하여 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 장벽 및 표면 특성을 증강시키는 데 특히 유용하다. 질소의 부가는 내산화성의 증강 및 전기 전도성의 증가를 위하여 사용될 수도 있다. 황의 부가는 접착성을 증강시킬 수 있다. 티타늄의 부가는 접착성과, 확산 및 장벽 특성을 증강시키는 경향이 있다.

[0053]

이들 비결정성 다이아몬드 유사 물질은 플라즈마 중합체의 형태로 간주될 수도 있으며, 상기 플라즈마 중합체는 예를 들어 증기 공급원을 사용하여 조립체 상에 증착될 수 있다. "플라즈마 중합체"라는 용어는 저온에서 기체상의 전구체 단량체 및/또는 올리고머를 사용하여 플라즈마로부터 합성되는 물질류에 적용된다. 전구체 분자는 플라즈마에 존재하는 고에너지 전자에 의해 분해되어 자유 라디칼 화학종을 형성한다. 이들 자유 라디칼 화학종은 기판 표면에서 반응하여 중합체성 박막을 성장시킨다. 기체상 및 기판 둘 모두에서의 반응 과정의 비특이성으로 인하여, 생성된 중합체 필름은 사실상 고도로 가교결합되며 비결정성이다.

[0054]

전형적으로, 이들 플라즈마 중합체는 탄화 수소 및 탄소 함유 작용기, 예를 들어 CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, Si-C, Si-CH<sub>3</sub>, Al-C, Si-O-CH<sub>3</sub>, Si-O-Si 등의 존재로 인하여 유기적 성질을 갖는다. 이들 작용기의 존재는 IR, 핵 자기 공명(NMR) 및 이차 이온 질량 분석법(secondary ion mass(SIMS) spectroscopy)과 같은 분석 기술에 의해 확인될 수도 있다. 필름 중 탄소 함량은 전자 분광 화학 분석법(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)에 의해 정량화될 수도 있다.

[0055]

모든 플라즈마 증착 공정이 플라즈마 중합체로 이어지는 것은 아니다. 무기 박막은 종종 비결정성 규소, 산화규소, 질화규소, 질화알루미늄 등과 같은 무기 박막을 생성하기 위하여 상승된 기판 온도에서 플라즈마 화학 증착에 의해 증착된다. 보다 낮은 온도에서의 공정이 무기 전구체, 예를 들어 실란(SiH<sub>4</sub>) 및 암모니아(NH<sub>3</sub>)에서 사용될 수도 있다. 몇몇 경우, 전구체에 존재하는 유기 성분은 전구체 혼합물을 과량으로 유동되는 산소와 함께 공급함으로써 플라즈마에서 제거된다. 규소 풍부 필름은 테트라메틸다이실록산(TMDSO)-산소 혼합물로부터 생성되며, 여기서 산소 유량은 TMDSO 유량의 10배이다. 이러한 경우에서 생성된 필름은 산소 대 규소의 비가 약 2이며, 이는 이산화규소의 산소 대 규소의 비와 비슷하다.

[0056]

본 발명의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 충은 필름에서의 산소 대 규소의 비에 의해, 그리고 필름 내에 존재하는 탄소의 양 및 실록산 특성에 의해 다른 무기 플라즈마 증착된 박막과 구별된다. ESCA와 같은 표면 분석 기술이 분석에 사용될 때, 필름의 원소 원자 조성은 수소가 없는 것을 기초로 하여 얻어질 수도 있다. 본 발명

의 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 그의 무기 성분에 있어서는 실질적으로 화학양론적으로 미달되고, 실질적으로 탄소가 풍부하여 유기적 성질을 나타내게 된다. 예를 들어 규소를 포함하는 필름에서, 산소 대 규소의 비는 바람직하게는 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 경우에서와 같이 1.5 미만, 또는 1.8 미만(이산화규소는 2.0의 비를 가짐)이고, 탄소 함량은 약 5 내지 50% 범위이다. 더욱이, 이 필름들의 유기 실록산 구조(즉, 실록산 부분)는 Si-O-Si 기가 존재하는 필름의 IR 스펙트럼에 의해, 그리고 이차 이온 질량 분석법(SIMS)에 의해 검출될 수도 있다.

[0057] 실록산을 포함하는 비결정성 다이아몬드 유사 필름 코팅 또는 필름의 하나의 이점은, 다른 필름과 비교할 때 그의 내균열성(resistance to cracking)이다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름 코팅은 가해진 응력 또는 필름의 제조로부터 발생하는 고유 응력 하에서 근본적으로 내균열성이다. 게다가, 비결정성 다이아몬드 유사 필름은, 예를 들어 1000 내지 25000 옹스트롬과 같은, 다른 플라즈마 장벽 필름보다 더 큰 두께로 형성될 수 있다.

[0058] 장벽 조립체의 다층 스택(stack)에서 사용되는 중합체 층은 바람직하게는 가교결합성이다. 가교결합된 중합체 층은 기판 또는 다른 층의 정상에 놓이며, 이것은 다양한 물질로부터 형성될 수 있다. 바람직하게는, 중합체 층은 하부 층의 정상에서 원위치(in-situ)에 가교결합된다. 원할 경우, 중합체 층은 통상적인 코팅 방법, 예를 들어 롤 코팅(예컨대, 그라비어(gravure) 롤 코팅) 또는 분무 코팅(예컨대, 정전기적 분무 코팅)을 사용하여 적용되고, 이어서 예를 들어 자외(UV) 방사선을 사용하여 가교결합될 수 있다. 가장 바람직하게는, 중합체 층은 본 명세서에 설명된 바와 같이 단량체의 순간 증발(flash evaporation), 증착 및 가교결합에 의해 형성된다. 휘발성 (메트)아크릴레이트 단량체가 그러한 공정에서 사용하기에 바람직하며, 휘발성 아크릴레이트 단량체가 특히 바람직하다. 바람직한 (메트)아크릴레이트는 분자량이 약 150 내지 약 600, 또는 약 200 내지 약 400 범위이다. 다른 바람직한 (메트)아크릴레이트는 분자량 대 분자 당 아크릴레이트 작용기 개수의 비의 값이 약 150 내지 약 600 g/몰/(메트)아크릴레이트기, 또는 약 200 내지 약 400 g/몰/(메트)아크릴레이트기이다. 플루오르화 (메트)아크릴레이트는 보다 큰 분자량 범위 또는 비, 예를 들어 약 400 내지 약 3000의 분자량 또는 약 400 내지 약 3000 g/몰/(메트)아크릴레이트기로 사용될 수 있다. 코팅 효율은 지지체의 냉각에 의해 향상될 수 있다. 특히 바람직한 단량체는 헥산다이올 다이아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 폐녹시에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 (모노)아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로 푸르푸릴 아크릴레이트, 다이니트릴 아크릴레이트, 웬타플루오로페닐 아크릴레이트, 니트로페닐 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로메틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로포실화 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 프로필화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 폐닐티오에틸 아크릴레이트, 나프탈록시에틸 아크릴레이트, 사이텍 인더스트리즈, 인크.(CYTEC INDUSTRIES, INC.)로부터의 IRR-214 사이클릭 다이아크릴레이트, 래드-큐어 코포레이션(Rad-Cure Corporation)으로부터의 에폭시 아크릴레이트 RDX80095, 및 그 혼합물과 같이, 단독으로 또는 다른 다작용성 또는 일작용성 (메트)아크릴레이트와 조합되어 사용되는 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 다양한 다른 경화성 물질, 예를 들어 비닐 에테르, 비닐 나프틸렌, 아크릴로니트릴, 및 그 혼합물이 가교결합된 중합체 층에 포함될 수 있다.

[0059] 중합체 층에 있어서의 대안적인 물질은 Tg가 HSPET의 Tg 이상인 물질을 포함한다. 다양한 대안적인 중합체 물질이 이용될 수 있다. 적합하게 높은 Tg의 중합체를 형성하는 휘발성 단량체가 특히 바람직하다. 바람직하게는, 대안적인 중합체 층은 Tg가 PMMA의 Tg보다 높으며, 더 바람직하게는 Tg가 약 110°C 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 150°C 이상, 가장 바람직하게는 약 200°C 이상이다. 이 층의 형성을 위하여 사용될 수 있는 특히 바람직한 단량체는 우레탄 아크릴레이트(예를 들어, CN-968, Tg=약 84°C 및 CN-983, Tg=약 90°C, 둘 모두 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터 구매가능), 아이소보르닐 아크릴레이트(예를 들어, SR-506, 사토머 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 88°C), 다이펜타에리트리톨 웬타아크릴레이트(예를 들어, SR-399, 사토머 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 90°C), 스티렌과 블렌딩된 에폭시 아크릴레이트(예를 들어, CN-120S80, 사토머 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 95°C), 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트(예를 들어, SR-355, 사토머 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 98°C), 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, SR-230, 사토머 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 100°C), 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, SR-212, 사토머 컴퍼니로부터 구매가능,

Tg=약 101°C), 펜타아크릴레이트 에스테르(예를 들어, SR-9041, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 102°C), 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트(예를 들어, SR-295, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 103°C), 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트(예를 들어, SR-444, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 103°C), 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트(예를 들어, SR-454, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 103°C), 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트(예를 들어, SR-454HP, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 103°C), 알콕실화 삼작용성 아크릴레이트 에스테르(예를 들어, SR-9008, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 103°C), 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, SR-508, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 104°C), 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트(예를 들어, SR-247, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 107°C), 에톡실화 (4) 비스페놀 a 다이메타크릴레이트(예를 들어, CD-450, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 108°C), 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레이트 에스테르(예를 들어, CD-406, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 110°C), 아이소보르닐 메타크릴레이트(예를 들어, SR-423, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 110°C), 사이클릭 다이아크릴레이트(예를 들어, IRR-214, 사이텍 인더스트리즈, 인크.로부터 구매가능, Tg=약 208°C) 및 트리스 (2-하이드록시 에틸) 아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트(예를 들어, SR-368, 사토며 컴퍼니로부터 구매가능, Tg=약 272°C), 전술한 메타크릴레이트의 아크릴레이트 및 전술한 아크릴레이트의 메타크릴레이트를 포함한다.

[0060]

선택적인 층은 장벽 코팅 내에 또는 장벽 코팅에 인접하여 기능적으로 포함되는 "게터"(getter) 또는 "건조제"(desiccant) 층을 포함할 수 있으며, 그러한 층의 예는 미국 특허 공개 제2006-0063015호 및 제2006-0061272호에 설명되어 있다. 게터 층은 산소를 흡수하거나 불활성화시키는 물질을 포함하는 층을 포함하며, 건조제 층은 물을 흡수하거나 불활성화시키는 물질을 포함하는 층을 포함한다.

[0061]

선택적인 층은 봉지 필름, 예를 들어 장벽 층, 광학 필름, 또는 구조화된 필름을 포함할 수 있다. 광학 필름은, 예를 들어 광 추출 필름, 확산기, 또는 편광기를 포함할 수 있다. 구조화된 필름은 프리즘, 흠, 또는 렌즈릿(lenslet)과 같은 미세구조화된(마이크로미터 규모) 특징부를 갖는 필름을 포함할 수 있다.

[0062]

몇몇 실시 형태에서, 장벽 층은 하나 이상의 무기 장벽 층을 포함한다. 무기 장벽 층은, 다수의 그러한 층이 사용될 때, 동일할 필요는 없다. 다양한 무기 장벽 물질이 이용될 수 있다. 바람직한 무기 장벽 물질은 금속 산화물류, 금속 질화물류, 금속 탄화물류, 금속 산질화물류, 금속 산붕화물류, 및 그 조합, 예를 들어 산화규소류, 예컨대 실리카, 산화알루미늄류, 예컨대 알루미나, 산화티타늄류, 예컨대 티타니아, 산화인듐류, 산화주석류, 산화인듐주석("ITO"), 산화탄탈륨, 산화지르코늄, 산화니오븀, 탄화붕소, 탄화텅스텐, 탄화규소, 질화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 산질화알루미늄, 산질화규소, 산질화붕소, 산붕화지르코늄, 산붕화티타늄 및 그 조합을 포함한다. 산화인듐주석, 산화규소, 산화알루미늄 및 그 조합이 특히 바람직한 무기 장벽 물질이다. ITO는 각각의 원소 구성 요소의 상대적인 비율을 적당하게 선택하여 전기 전도성으로 되게 할 수 있는 특수 세라믹 물질류의 예이다.

[0063]

무기 장벽 층은, 조립체 내로 포함될 때, 바람직하게는 필름 금속화 분야에서 이용되는 기술, 예를 들어 스퍼터링(예를 들어, 캐소드(cathode) 또는 평면 마그네트론 스퍼터링), 증발(예를 들어, 저항 또는 전자빔 증발), 화학 증착, 및 도금 등을 사용하여 형성된다. 가장 바람직하게는, 무기 장벽 층은 스퍼터링, 예를 들어 반응성 스퍼터링을 사용하여 형성시킨다. 대안적으로, 이는 장벽 코팅 내의 핀홀(pin hole)을 밀봉하는 것을 도울 수 있는 원자 층 증착(atomic layer deposition)에 의해 형성될 수 있다.

[0064]

통상적인 화학 증착 공정과 같은 보다 낮은 에너지의 기술과 비교하여 스퍼터링과 같은 높은 에너지의 증착 기술에 의해 무기 층이 형성될 때 증강된 장벽 특성이 관찰되었다. 이론에 구애됨이 없이, 증강된 특성은 보다 큰 운동 에너지로 기관에 도착하는 응축 화학종(condensing species)으로 인한 것이며, 이는 압축의 결과로 공극 분율이 보다 작아지게 된다고 여겨진다. 각각의 무기 장벽 층의 평활성 및 연속성과, 하부 층에의 그의 접착성은 상기에 설명된 것과 같은 사전 처리(예를 들어, 플라즈마 사전 처리)에 의해 증강될 수 있다.

[0065]

장벽 조립체는 보호용 중합체 톱코트(topcoat) 층도 가질 수 있다. 원할 경우, 톱코트 중합체 층은 통상적인 코팅 방법, 예를 들어 롤 코팅(예를 들어, 그라비어 롤 코팅), 분무 코팅(예를 들어, 정전기적 분무 코팅), 또는 플라즈마 증착을 사용하여 적용될 수 있다. 사전 처리(예를 들어, 플라즈마 사전 처리)가 톱코트 중합체 층의 형성 이전에 사용될 수도 있다. 톱코트 중합체 층의 원하는 화학 조성 및 두께는 부분적으로는 하부 층(들)의 성질 및 표면 토포그래피, 장벽 조립체가 노출될 수도 있는 위험, 및 적용가능한 소자에 대한 요건에 의존할 것이다. 톱코트 중합체 층 두께는 바람직하게는 하부 층을 보통의 위험으로부터 보호할 평활한 무결함 표면을 제공하기에 충분하다.

[0066]

중합체 층은, 단량체 또는 올리고머 층을 기판에 적용하고, 예를 들어 방사선 가교결합성 단량체의 순간 증발 및 증착, 이어서 예를 들어 전자빔 장치, UV 광원, 방전 장치 또는 기타 적합한 장치를 사용하는 가교결합에 의해 이 층을 가교결합시켜 원위치에서 중합체를 형성함으로써 형성될 수 있다. 코팅 효율은 지지체의 냉각에 의해 향상될 수 있다. 또한, 단량체 또는 올리고머는 상기에 기술한 바와 같이 통상적인 코팅 방법, 예를 들어 를 코팅(예를 들어, 그라비어 를 코팅), 분무 코팅(예를 들어, 정전기적 분무 코팅), 또는 플라즈마 증착을 사용하여 기판에 적용되고, 이어서 가교결합될 수 있다. 또한, 중합체 층은 용매 중에 올리고머 또는 중합체를 포함하는 층을 적용하고, 그렇게 적용된 층을 건조시켜 용매를 제거함으로써 형성될 수 있다. 더 바람직하게는, 중합체 층은 순간 증발 및 증착, 이어서 원위치 가교결합에 의해 형성된다.

[0067]

장벽 조립체를 제조하기 위한 률-대-률(roll-to-roll) 제조(웨브 공정)가 미국 특허 제5,888,594호에 설명되어 있다. 웨브 공정 이외에, 장벽 조립체는 실시예에서 후술되는 것과 같은 배치 공정(batch process)에서 제조될 수 있다.

[0068]

유기 전자 소자, 예컨대 OLED 소자, OPV, 및 유기 트랜지스터는 종종 주위 대기에 존재하는 산소 및 수분에 민감하다. 본 발명의 실시 형태는 수증기 장벽 성능이 탁월한 비결정성 다이아몬드 유사 코팅으로 이어지는 이온 증강 플라즈마 화학 증착 공정의 사용을 포함한다. 특정한 일 실시 형태에서, 비결정성 다이아몬드 유사 장벽 코팅은 증착 공정에 의해 소자 성능의 적어도 상당한 저하를 야기하지 않고서 베어(bare) OLED 소자 상으로 직접 증착된다. 제2 실시 형태에서, 장벽 코팅은 증착 공정에 의해 소자 성능의 적어도 상당한 저하를 야기하지 않고서 OLED 구조물과 근접 접촉하는 보호 필름(예를 들어, 중합체 필름)으로 이전에 봉지된 OLED 소자 상으로 직접 증착된다. 제3 실시 형태에서, 장벽 코팅은 증착 공정에 의해 소자 성능의 적어도 상당한 저하를 야기하지 않고서 OLED 구조물과 근접 접촉하지 않는 보호 필름(예를 들어, 중합체 필름)으로 이전에 봉지된 OLED 소자 상으로 직접 증착된다. 추가의 실시 형태에서, 장벽 코팅은 또한 소자를 보유하는 표면 반대편의 소자 기판의 표면에 적용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 비결정성 다이아몬드 유사 코팅이 기판 상에 증착되고, 유기 전자 소자가 비결정성 다이아몬드 유사 코팅된 기판의 어느 한 면에 형성되거나 증착된 다음에, 장벽 필름이 유기 전자 소자 상에 형성되거나 적층되는데, 이때 장벽 필름은 비결정성 다이아몬드 유사 코팅, 중합체 장벽 층, 또는 하나 이상의 비결정성 다이아몬드 유사 층들 및 중합체 층들의 조합이다. 이들 실시 형태들의 임의의 조합이 또한 고려된다.

[0069]

OLED는 전형적으로 유리 또는 투명 플라스틱과 같은 기판 상에 형성되는 박막 구조물이다. 유기 전계 발광(EL) 물질의 발광 층 및 선택적인 인접한 반도체 층이 캐소드와 애노드(anode) 사이에 위치된다. EL 물질은 예를 들어 캐소드와 애노드 사이에 개재되거나 맞물릴 수 있다. 통상의 OLED 소자에 대한 대안으로서, 발광 전기화학 셀이 사용될 수도 있으며, 그의 예가 미국 특허 제5,682,043호에 설명되어 있다. 반도체 층은 정공 주입(양전하) 또는 전자 주입(음전하) 층일 수 있고, 또한 유기 물질을 포함한다. 발광 층을 위한 물질은 많은 유기 EL 물질로부터 선택될 수 있다. 발광 유기 층 자체가 상이한 유기 EL 물질을 각각 포함하는 다수의 하위 층을 포함할 수도 있다. 유기 EL 물질의 예는 하기를 포함한다: 증착된 소분자 물질; 및 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄, 또는 스크린 인쇄에 의해 적용된 용액 코팅된 발광 중합체 및 소분자. 유기 EL 물질은 레이저 열전사(laser Induced thermal imaging, LITI)에 의해 수용체로 전사되어 LITI 패턴화된 소자를 제조할 수 있다. OLED 소자는 수동 매트릭스(passive matrix) OLED 또는 능동 매트릭스(active matrix) OLED를 포함할 수 있다. 소자는 또한 전도성 리드(lead) 및 안테나와 같이 그를 구동하는 데 사용하기 위한 다른 구성요소를 포함할 수 있다.

[0070]

도 4A 내지 도 4C, 도 5A 내지 도 5C, 및 도 6A 내지 도 6C는 장벽 조립체의 다양한 예시적인 실시 형태의 도면을 도시한다. 도 4A는 도시된 구성에서, 유기물(302), 캐소드(304), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(306), 애노드 및 리드(308), 기판(310), 및 캐소드 리드(312)를 가진 소자를 도시한다. 도 4B는 도시된 구성에서, 유기물(314), 캐소드(316), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(318), 애노드 및 리드(320), 기판(322), 및 캐소드 리드(324)를 가진 소자를 도시한다. 도 4C는 도시된 구성에서, 유기물(326), 캐소드(328), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(330), 애노드 및 리드(332), 기판(334), 캐소드 리드(336), 및 접촉 비아(contact via, 338)를 갖는 소자를 도시한다. 비아는, 예를 들어 비아 전도성 접착제(vias conductive adhesive), 은 잉크, 또는 펌프를 사용하여 캐소드 및 애노드 리드 또는 다른 전극으로의 전기 접속을 제공할 수 있다.

[0071]

도 5A는 도시된 구성에서, 유기물(340), 접착제(342), 캐소드(344), 커버 필름(346), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(348), 애노드 및 리드(350), 기판(352), 및 캐소드 리드(354)를 가진 소자를 도시한다. 도 5B는 도시된 구성에서, 유기물(356), 접착제(358), 캐소드(360), 커버 필름(362), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(364), 애노드 및 리드(366), 기판(368), 및 캐소드 리드(370)를 가진 소자를 도시한다. 도 5C는 도시된 구성에서, 유기물(372), 접착제(374), 캐소드(376), 커버 필름(378), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(380), 애노드 및 리드

(382), 기판(384), 캐소드 리드(386), 및 접촉 비아(388)를 가진 소자를 도시한다.

[0072] 도 6A는 도시된 구성에서, 유기물(390), 개방 공간(392), 캐소드(394), 커버 필름(396), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(398), 애노드 및 리드(400), 기판(402), 접착제(404), 및 캐소드 리드(406)를 가진 소자를 도시한다. 도 6B는 도시된 구성에서, 유기물(408), 개방 공간(410), 캐소드(412), 커버 필름(414), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(416), 애노드 및 리드(418), 기판(420), 접착제(422) 및 캐소드 리드(424)를 가진 소자를 도시한다. 도 6C는 도시된 구성에서, 유기물(426), 개방 공간(428), 캐소드(430), 커버 필름(432), 비결정성 다이아몬드 유사 필름(434), 접촉 비아(436), 애노드 및 리드(438), 기판(440), 접착제(442), 및 캐소드 리드(444)를 가진 소자를 도시한다.

[0073] 도 4A 내지 도 4C, 도 5A 내지 도 5C, 및 도 6A 내지 도 6C에서, 열거된 요소들은 예를 들어 하기로 구현될 수 있는데, 즉 유기물은 OLED 또는 임의의 유기 전자 소자를 포함할 수 있고; 전자 소자 기판은 가요성 또는 강성 재료를 포함하는 전술한 기판 재료들 중 임의의 것을 포함할 수 있으며; 애노드, 캐소드, 및 접촉 비아(또는 트랜지스터의 경우 소스, 드레인, 및 게이트와 같은 다른 유형의 전극)는 금속 또는 임의의 전도성 요소를 포함할 수 있고; 접착제는 광학 접착제와 같이 2개 이상의 구성요소들을 함께 접착할 수 있는 임의의 물질을 포함할 수 있으며; 커버 필름은 중합체 층 또는 필름, 예컨대 기판에 대해 전술한 바와 같은 PET 및 강성 재료, 예컨대 유리 및 금속과 같은 임의의 재료를 포함할 수 있고; 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 전술한 바와 같은 비결정성 다이아몬드 유사 필름 또는 다른 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 필름을 포함할 수 있다. 또한, 도 6A 내지 도 6C, 도 7A 내지 도 7C, 및 도 8A 내지 도 8C에 도시된 소자의 봉지 또는 보호 층은 많은 다이에드를 형성하도록 반복될 수 있고, 소자는 대안적으로는 전술한 것과 같은 추가의 층들을 포함할 수 있다.

[0074] 접촉 비아 대신에, 전기 접점은 봉지 필름의 층들 사이에 전도성 경로를 끼워 넣음으로써 제조될 수도 있다. 그러한 접점은 먼저 박막 봉지제로 유기 전자 소자의 상당 부분, 전형적으로 절반보다 많은 부분을, 예컨대 새도 마스크를 통해 코팅하여, 소자 전극의 일부가 노출된 상태로 남게 함으로써 형성될 수 있다. 그 다음, 금속 또는 투명 전도성 산화물과 같은 전도성 필름을 상이한 마스크를 통해 증착하여, 그러한 접점이 노출된 전극에 의해 형성되게 하고 전도성 필름의 일부가 초기 봉지 필름 상에 배치되게 한다. 그 다음, 제2 봉지 필름을 증착하여, 소자의 노출된 부분과, 제1 봉지 필름 및 전도성 필름의 일부가 덮이도록 한다. 최종 결과로서, 유기 전자 소자가 박막 봉지제에 의해 덮이고 전도성 경로가 소자의 전극으로부터 그의 외부로 형성된다.

[0075] 이러한 유형의 봉지는 하부 전극의 최소 패턴화가 요구되는 직접 구동형 OLED 고상 조명 및 신호 응용에 특히 유용할 수 있다. 도체들이 끼워 넣어진 다수의 층이 증착될 수 있으며, 단일 기판 상의 다수의 전극으로의 전도성 경로가 확립될 수 있다. 박막 봉지제는 DLF, 스퍼터링된 산화물, 플라즈마 중합 필름, 열 증착 물질, 예컨대 SiO 및 GeO, 및 중합체/장벽 다층을 포함할 수 있다.

[0076] 본 발명의 다양한 실시 형태들을 조합하는 것도 가능하다. 예를 들어, OLED 소자는 도 4A 내지 도 4C에 도시된 실시 형태에 도시된 바와 같이 비결정성 다이아몬드 유사 필름으로 직접 봉지되고, 이어서 보호 필름 및 제2 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층이 적층될 수 있으며, 본질적으로 이는 도 4A 내지 도 4C 및 도 5A 내지 도 5C에 도시된 실시 형태들을 조합한다.

[0077] 본 발명의 실시 형태의 장벽 코팅은 여러 유리한 특징을 제공한다. 장벽 코팅은 경성이고 내마모성이며, 향상된 수분 및/또는 산소 보호를 제공하고, 단일 층이거나 다수의 층일 수 있으며, 양호한 광학 특성을 갖고, 도 4C, 도 5C, 및 도 6C에 도시된 바와 같이 접착제 접합선을 에지 밀봉하는 방식을 제공할 수 있다. 장벽 코팅은 가요성 및 강성 소자 또는 기판에 적용될 수 있다.

[0078] OLED의 직접 봉지는 고속으로 수행될 수 있는 공정을 제공한다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름 증착 공정은 신속한데, 60 Å/초의 증착 속도를 보였고, 더 높은 속도가 가능하다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름 증착 공정은 단일 층 직접 봉지를 제공할 수 있지만, 몇몇 경우에는 다층이 바람직할 수도 있다. 이온 증강 플라즈마 증착 공정은 상기에서 그리고 실시예에서 설명되는 바와 같이, OLED 소자 층을 손상시키지 않는다. 실리콘 오일의 사용이 종래의 증착된 다이아몬드 유사 필름에서 발견되었던 응력을 감소시킨다는 것이 밝혀졌다. 다이아몬드 유사 필름 코팅 내의 응력은 몇몇 경우에서 OLED 소자 아키텍처(architecture) 또는 토포그래피의 탈층(delamination)을 일으킬 수도 있다. 특히, 탄소 공급원으로서 실록산만을 이용하여 적어도 하나의 비결정성 다이아몬드 유사 층을 형성하는 것은 최종 봉지된 유기 전자 소자에서 응력이 상당히 감소되게 하여, 최종 봉지된 유기 전자 소자에서 탈층 또는 균열이 겸출되지 않도록 한다. 본 명세서에 설명된 비결정성 다이아몬드 유사 코팅에서의 임의의 잔류 응력(존재하는 경우)은, 원한다면, 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지에 앞서 OLED의 상부 상에 보호 및/또는 응력 완화 코팅을 배치함으로써 제거될 수 있다. 보호 코팅은, 예를 들어 금속

필름 또는 세라믹 필름, 예컨대 일산화규소 또는 산화붕소를 포함할 수 있다. 산화붕소는 건조제 층으로서도 역할할 것이다. 금속제 보호 필름은 소자 상의 개별 발광 영역들 사이의 바람지하지 않은 전기 단락을 방지하기 위해 절연 하부층을 필요로 할 수 있다. 응력 완화 코팅은 또한 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지에 앞서 OLED의 상부 상의 유기 코팅을 포함할 수 있다.

[0079] 응력 감소 코팅을 적용하는 한 가지 방법은 비결정성 다이아몬드 유사 필름 증착에 앞서 OLED의 상부 위에 변형 가능한 물질의 층을 증착하는 것을 포함한다. 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 또는 유기 유리 유사 물질이 OLED 소자 제조 공정의 최종 단계로서 가열된 도가니(crucible)로부터 진공에서 증착될 수 있다. 후속하는 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층 내의 응력은 이들 층의 이완, 변형, 또는 탈층에 의해 완화될 수 있으며, 그럼으로써 OLED 소자 층의 탈층을 방지한다.

[0080] 보호 및/또는 응력 완화 코팅을 적용하는 다른 방법은 OLED 상으로 커버 필름을 접착식으로 적층하는 것을 포함한다. 커버 필름은 써모본드(Thermobond™) 고온 용융 접착제와 같은 전사 접착제 층일 수 있거나, 또는 이는 PET, PEN 등, 또는 접착제 층으로 코팅된 초장벽 필름(ultrabarrier film)과 같은 장벽 필름일 수 있다. 변형 완화를 갖는 실시 형태의 일례는 커버 필름(346)이 없는 도 5A에 도시된 구성을 포함한다. 초장벽 필름은 미국 특허 제5,440,446호, 제5,877,895호, 및 제6,010,751호에 설명된 바와 같이, 예를 들어 유리 또는 기타 적합한 기판 상에 2개의 무기 유전체 재료를 다수의 층으로 순차적으로 진공 증착함으로써, 또는 교번하는 무기 물질 및 유기 중합체의 층들을 진공 증착함으로써 제조된 다층 필름을 포함한다.

[0081] 베어 접착제 또는 PET 및 PEN 필름 층은 OLED 소자가 주위 조건 하에서 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지 툴(tool)로 전사되도록 하기에 충분한 보호를 제공할 수 있다. 초장벽 필름은 소자 수명을 길게 할 수 있기에 충분한 봉지를 제공할 수 있다. 봉지 필름의 상부 위에 비결정성 다이아몬드 유사 필름 코팅을 증착하는 것은 접착제 접합선의 에지를 밀봉하고, 또한 봉지 필름의 표면 상에 추가의 장벽 코팅을 제공한다. 기판은 비장벽 기판 재료를 또한 포함할 수 있고, 이러한 경우에 비결정성 다이아몬드 유사 필름은 또한 도 4B, 도 4C, 도 5B, 도 5C, 도 6B, 및 도 6C에 도시된 바와 같이 기판을 봉지하는 데 사용될 수 있다.

[0082] 비결정성 다이아몬드 유사 필름 증착 공정의 추가의 이점은 롤-대-롤 포맷에서 증명되었다는 것이다. 따라서, 보호 응력 완화 및/또는 커버 필름 층의 사용을 포함하는 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지 방법은 OLED 웨브 제조 공정에 매우 적합하다. 공정은 전면 발광(top emitting) 및 배면 발광(bottom emitting) OLED 소자 아키텍처 둘 모두에 대해 사용될 수 있다.

[0083] 본 발명의 실시 형태들은 이제 하기의 비제한적인 실시예를 참조하여 설명될 것이다.

## 실시예

### 실시예 1

[0084] 도 7에 도시된 바와 같이, 소자(456) 상으로의 비결정성 다이아몬드 유사 필름의 증착을 위해 플라즈마 증착 시스템(450)을 사용하였다. 시스템(450)은 30 cm × 30 cm (12" × 12") 하부 전극을 포함하는 알루미늄 진공 챔버(452)를 포함하며, 챔버 벽은 상대 전극으로서 작용한다. 급전 전극과 접지 전극 사이의 간격은 7.6 cm (3 인치)이다. 상대 전극의 더 큰 표면적 때문에, 시스템은 비대칭인 것으로 고려될 수 있어서, 코팅될 기판이 그 상에 배치되는 급전 전극에서 큰 시스 전위(sheath potential)를 생성한다. 챔버는 기계식 펌프(에드워즈(Edwards) 모델 번호 80)에 의해 보조되는 터보 분자 펌프(파이퍼(Pfeiffer) 모델 번호 TPH510)를 포함하는 펌핑 시스템(454)에 의해 펌핑된다. 게이트 밸브가 챔버가 통기될 때 펌핑 시스템으로부터 챔버를 격리시키도록 역할한다.

[0085] 공정 가스(455, 457)는 질량 유동 제어기(브룩스(Brooks) 모델 번호 5850 S)를 통해 계량되며, 2.5 cm (1 인치) 이격된 다수의 보다 작은(0.15 cm (0.060") 직경) 구멍들에 의해 챔버 내로 연결되고 전극에 대해 평행한 건 드릴링된(gun-drilled) 구멍(451, 453)을 통해 챔버 내로 도입되기 전에 매니폴드 내에서 블렌딩된다. 실록산 공급원(즉, 실리콘 오일)(460)의 증기(465)는 임의의 유용한 수단을 통하여 진공 챔버로 제공된다. 일 실시 형태에서, 실리콘 오일(460)은 전원과 전기 접속하여 있는 흑연 또는 탄소 천(carbon cloth) 상에 배치되고, 패러데이 케이지(Faraday cage)에 의해 플라즈마로부터 차폐되면서 진공 챔버 내에서 (탄소 천을 통해 전류를 통과시키는 것에 의해 탄소 천을 가열시킴으로써) 기화된다.

[0086] 공압 밸브가 가스/증기 공급 라인으로부터 유동 제어기를 격리시키도록 역할한다. 공정 가스, 산소(455)(초고 순도 99.99%, 스코트 스페셜티 개시즈(Scott Specialty Gases)로부터 입수 가능) 및 테트라메틸실란(457)(TMS

NMR 등급, 99.9%, 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 입수가능)이 가스 캐비닛 내에 원격으로 저장되고, 0.64 cm (0.25") (직경) 스테인레스강 가스 라인에 의해 질량 유동 제어기로 보내진다. 챔버 내의 전형적인 기저 압력은 펌핑 시스템의 크기 및 유형에 기초하여 1.3 mPa ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) 미만이다. 챔버 내의 압력은 13.3 Pa (0.1 Torr) 용량 압력계(엠케이에스 인스트루먼츠(MKS Instruments)로부터의 탑업 390)에 의해 측정된다.

[0088] 플라즈마는 임피던스 매칭 네트워크(어드밴스트 에너지(Advanced Energy), 모델 RFPP-AM20)를 통하여 13.56 MHz 고주파 전원(어드밴스트 에너지, 모델 RFPP-RF10S)에 의해 급전된다. AM-20 임피던스 네트워크는 구성된 플라즈마 시스템에 적합하도록 부하 코일(load coil) 및 션트 커페시턴스(shunt capacitance)를 변경시킴으로써 변형시켰다. 임피던스 매칭 네트워크는 전력 커플링을 최대화하기 위해 플라즈마 부하를 전원의 50 Ω 임피던스로 자동으로 조정하도록 역할한다. 전형적인 조건 하에서, 반사 전력은 입사 전력의 2% 미만이다.

[0089] 4개의 독립적으로 어드레싱 가능한 5 mm × 5 mm 화소를 포함하는 배면 발광 유리 OLED를, 0.13 mPa ( $5 \times 10^{-6}$  torr)로 소기된 벨자(bell jar) 중발기에서 새도 마스크를 통한 통상의 열 증착에 의해 패턴화된 ITO 코팅 유리(20 Ohm/sq, 미국 오하이오주 터레도 소재의 미드웨스트 마이크로-디바이시즈 엘엘씨(Midwest Micro-Devices LLC)로부터 입수가능) 기판 상에 제조하였다. 패턴화된 ITO 애노드의 상부 상에 증착된 OLED 소자 층들은 (증착 순서대로) / NPD (1 Å/s에서 400 Å) / C545T로 도핑된 AlQ(1% 도핑, 1 Å/s에서 300 Å) / AlQ (1 Å/s에서 200 Å) / LiF (0.5 Å/s에서 7 Å) / Al (25 Å/s에서 2500 Å)이었다. 봉지되지 않은 유리 4-화소 배면 발광 녹색 OLED 소자를 전술하고 도 7에 도시된 플라즈마 증착 챔버 배치 코팅기 내에 두었고(OLED 코팅된 면이 위로 향함), 도 8에 도시된 바와 같이 소자의 각각의 에지를 따라 쓰리엠 스카치(3M Scotch™) 811 제거가능 테이프의 스트립으로 전극에 유지하였다. 개략도는 도 8에 도시된 구성에서, 테이프(462, 464), ITO 캐소드 패드(466), 캐소드(468), 유기 전자 소자(470), ITO 애노드(472), 소자 기판(474), 및 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층(476)을 도시한다. 테이프(462, 464)는 비결정성 다이아몬드 유사 필름 증착 중에 소자 이동을 방지하고, ITO 캐소드 및 애노드 리드의 부분 위에서의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 증착을 방지하기 위한 마스크로서 역할하여, 봉지 후에 전기 접촉을 가능하게 한다.

[0090] 도 7에 도시된 챔버 내의, 도 8에 도시된 소자인 시스템을 기저 압력(약 133 mPa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) 미만)으로 펌핑하였고, 산소 가스를 약 933 내지 1067 mPa (7 내지 8 mTorr)의 압력을 생성하는 150 sccm의 유량으로 도입하였다. 샘플(소자) 표면을 산소 플라즈마(1000 와트 RF 전력)에 대한 10 초간 노출에 의해 프라이밍하였다. 플라즈마를 여전히 발화시킨 상태로, 1.7A 전류를 흑연 가열 천에 인가하였으며, 이는 탄소 천 상에 미리 배치한 실리콘 오일(DMS-S12, 미국 웬실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트, 인크.(Gelest, Inc.))의 0.6g 샘플을 RF 플라즈마 내로 기화시켰다. 플라즈마를 끄지 않고 5 내지 10초 지연 후에, 150 sccm의 산소 유동 및 탄소 천을 통한 1.7A 전류 흐름을 2분 동안 유지하면서, 테트라메틸실란 가스를 도입하였다(50 sccm). 이는 OLED 소자의 상부 상에 그리고 그 주변에 대략 1000 nm 두께의 비결정성 다이아몬드 유사 필름을 생성하였다. 플라즈마 챔버로부터의 제거 후에, 거의 무색이고 광학적으로 균일한 비결정성 다이아몬드 유사 필름을, 소자를 비스듬히 보았을 때 소자의 상부 표면 상에서 볼 수 있었다. 이러한 필름 이외에, OLED 소자는 증착 공정에 의해 시각적으로 변화되지 않았다. 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지된 소자에 대한 휘도 및 전압의 작동 특성을 그대로 남겨진 베어 OLED 소자와 비교하였고, 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지된 OLED 소자와 베어 OLED 소자 사이에 뚜렷한 차이는 측정되지 않았다.

#### 실시예 2

[0091] 제2의 4-화소 OLED 소자 상에 봉지 층을 제조하기 위해 실시예 1에서 설명한 동일한 장치 및 절차를 사용하였다. 그러나, TMS의 유동을 0으로 설정하였고, 이는 실리콘만의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지 필름을 생성하였다. 플라즈마 챔버로부터의 제거 후에, 거의 무색인 광학적으로 균일한 다이아몬드 유사 필름을, 소자를 비스듬히 보았을 때 소자의 상부 표면 상에서 볼 수 있었다. 이러한 필름 이외에, OLED 소자는 증착 공정에 의해 시각적으로 변화되지 않았다. 봉지되지 않은 베어 제어 소자와 비교하여 볼 때, 성능에서의 뚜렷한 차이는 측정되지 않았다.

#### 실시예 3

[0092] 산소 대신에 무수 암모니아의 225 sccm 유동으로 제2의 4-화소 OLED 소자 상에 봉지 층을 제조하기 위해 실시예 1에서 설명한 동일한 장치 및 절차를 사용하였다. 이는 OLED 소자 위에 그리고 그 주변에 질화물 비결정성 다이아몬드 유사 필름을 생성하였다. 플라즈마 챔버로부터의 제거 후에, 거의 무색인 광학적으로 균일한 다이아몬드 유사 필름을, 소자를 비스듬히 보았을 때 소자의 상부 표면 상에서 볼 수 있었다. 이러한 필름 이외에, OLED 소자는 증착 공정에 의해 시각적으로 변화되지 않았다. 봉지되지 않은 베어 제어 소자와 비교하여 볼 때,

성능에서의 뚜렷한 차이는 측정되지 않았다.

실시예 4

그대로 남겨진 베어 OLED 소자 - 즉, OLED 소자를 환경으로부터 보호하려는 시도가 이루어지지 않았음 - 를 8V에서 연속적으로 작동시켰고, 실험실의 주위 조건에 두었다. 대략 24 시간 후에, 소자는 완전히 작동하지 않았다. 동시에, 실시예 1로부터의 봉지된 소자를 또한 8V에서 연속적으로 작동시켰고, 주위의 실험실 조건에 두었다. 소자는 1000 시간보다 긴 연속 작동 후에도 작동 상태를 유지하였다.

실시예 5

실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에서 설명한 동일한 공정 단계 및 물질에 따라 비결정성 다이아몬드 유사 필름 코팅이 상부에 증착된 게르마늄 웨이퍼(소스)로부터 투과 적외선 스펙트럼을 측정하였다. 실시예 1 및 실시예 2에서, 적외선 투과 스펙트럼은 Si-O 결합의 존재를 지시하는, 1050 cm<sup>-1</sup> 내지 1070 cm<sup>-1</sup> 범위에서의 강한 흡광도를 나타내었다. 실리콘 (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-) 결합의 존재를 지시하는, 830 cm<sup>-1</sup> 내지 880 cm<sup>-1</sup> 범위에서의 2개의 추가적인 흡광도가 측정되었다. 실시예 1 및 실시예 2와 비교하여 볼 때, 실시예 3(무수 암모니아로 제조된 DLF 필름)에 대한 적외선 측정은 상당한 편차를 보여주었으며, Si-O 대역(1050cm<sup>-1</sup> 내지 1070cm<sup>-1</sup>)에서 흡광도의 큰 감소가 있었고 실리콘 대역(830cm<sup>-1</sup> 내지 880cm<sup>-1</sup>)에서는 흡광도가 소멸되었는데, 이는 비결정성 다이아몬드 유사 필름에서 산소가 질소로 치환되었음을 지시한다.

실시예 6

실시예 1에서 설명한 동일한 공정 단계 및 재료에 의해 4-화소 OLED 소자를 봉지하였고, 다층 장벽 코팅으로 양면 상에서 코팅된 PEN 필름(0.013 cm (0.005 인치) 두께, 듀폰 테이진 필름즈(Dupont Teijin Films))에 의해 추가로 봉지하였다. 장벽 필름을 비결정성 다이아몬드 유사 필름 봉지된 OLED 소자의 비결정성 다이아몬드 유사 필름 층에 직접적으로 감압 접착제(에이알클리어(ARclear)(등록상표) 90537, 미국 펜실베이니아주 글렌 록 소재의 어드헤시브즈 리서치 인크.(Adhesives Research Inc.))를 이용하여 적층함으로써 추가의 봉지를 행하였다. 봉지되지 않은 베어 제어 소자와 비교하여 볼 때, 소자 성능에서의 차이는 측정되지 않았다.

따라서, 유기 발광 다이오드 소자용 방습 코팅의 실시 형태들이 개시되었다. 당업자는 본 발명이 개시된 것 이외의 실시 형태들로 실시될 수 있음을 이해할 것이다. 개시된 실시 형태는 한정이 아닌 예시의 목적으로 제시되며, 본 발명은 이하의 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

**도면의 간단한 설명**

본 발명은 첨부 도면과 관련한 본 발명의 다양한 실시 형태에 대한 이하의 상세한 설명에서 보다 더 완전하게 이해될 수 있을 것이다.

도 1은 장벽 조립체의 개략도.

도 2는 교번하는 비결정성 다이아몬드 유사 층 및 중합체 층으로부터 제조된 다수의 층을 갖는 장벽 조립체의 개략도.

도 3은 중합체로부터 제조된 다수의 층을 갖는 적층된 장벽 조립체의 개략도.

도 4A 내지 도 4C는 비결정성 다이아몬드 유사 코팅으로 봉지된 OLED 소자의 제1 실시 형태의 도면.

도 5A 내지 도 5C는 비결정성 다이아몬드 유사 코팅으로 봉지된 OLED 소자의 제2 실시 형태의 도면.

도 6A 내지 도 6C는 비결정성 다이아몬드 유사 코팅으로 봉지된 OLED 소자의 제3 실시 형태의 도면.

도 7은 비결정성 다이아몬드 유사 코팅을 적용하기 위한 플라즈마 증착 시스템의 도면.

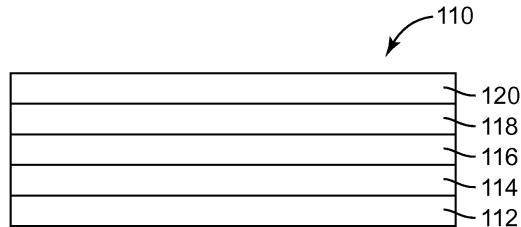
도 8은 비결정성 다이아몬드 유사 코팅 증착을 위한 샘플 장착의 개략도.

도면

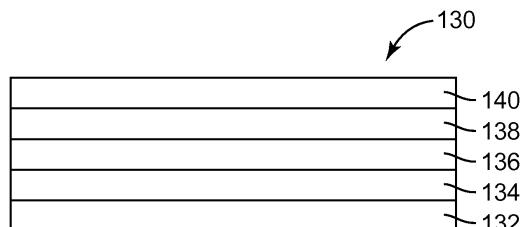
도면1



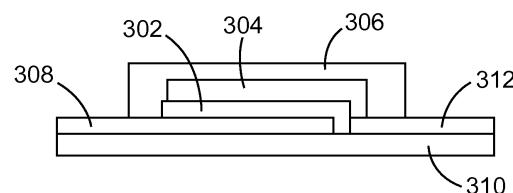
도면2



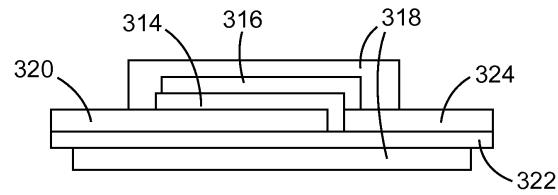
도면3



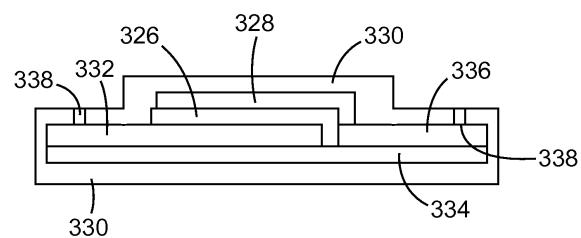
도면4A



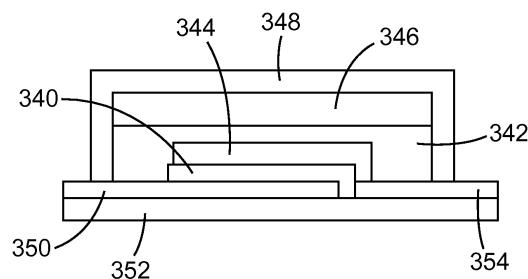
도면4B



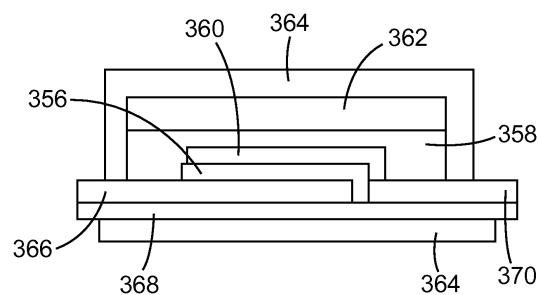
도면4C



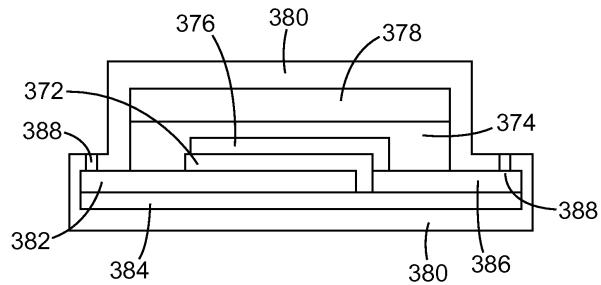
도면5A



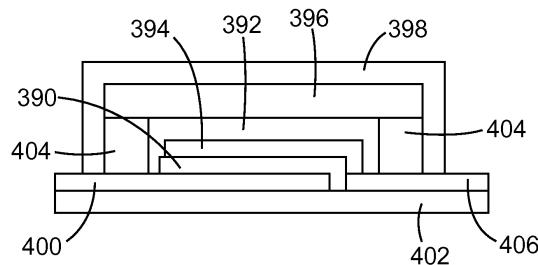
도면5B



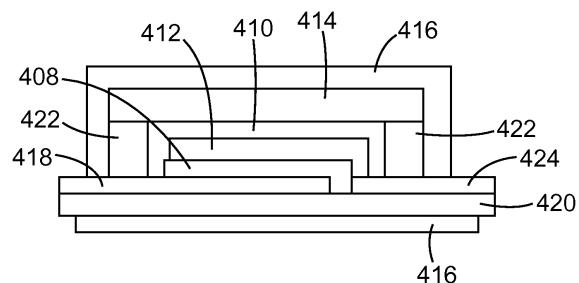
도면5C



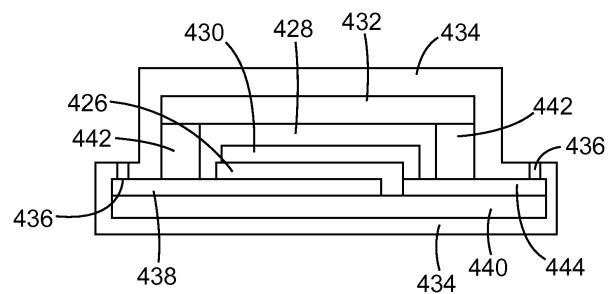
도면6A



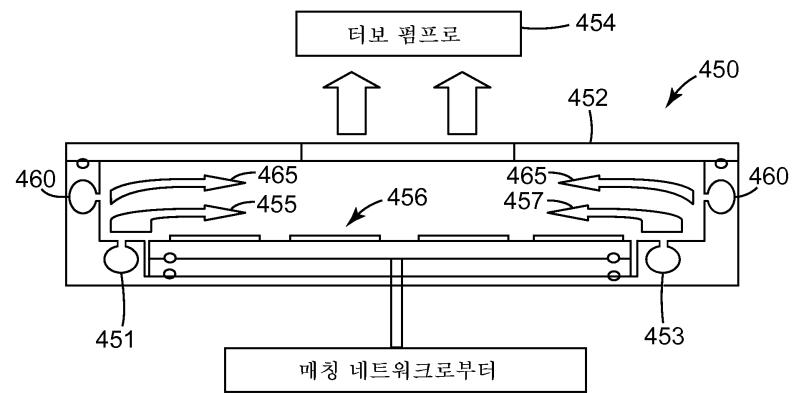
도면6B



도면6C



도면7



도면8

