(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H05B 33/04

(11) 공개번호 10-2004-0027940
(43) 공개일자 2004년04월01일

(21) 출원번호 10-2004-7002488
(22) 출원일자 2004년02월20일
번역문 제출일자 2004년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2002/001288
(87) 국제공개번호 WO 2003/016589
(86) 국제출원출원일자 2002년08월20일
(87) 국제공개일자 2003년02월27일

(30) 우선권주장 60/313,025 2001년08월20일 미국(US)

(71) 출원인 노바-플라즈마 인크.
캐나다 퀘벡 에이치9지 1제트9, 돌라드-데스-오르메우스, 듀람 41

(72) 발명자 체레무즈킨,그레고르즈
캐나다퀘벡에이치8지2케이9,피에레폰즈,하비6132

라트레케,모하메드
캐나다퀘벡에이치9쥐1지9,돌라드-데스-오르메우스,듀람41

베르트하이머,마이클,로버트
캐나다퀘벡에이치3지1제이4,웨스트마운트,소머빌애비뉴91

(74) 대리인 백남훈

심사청구 : 없음

(54) 기체 및 증기 침투율이 낮은 코팅층

요약

다층 구조물은 기체 및 증기, 예를 들어 산소 및 수증기에 대한 차단 성질을 가지며, 이때 상기 구조물은 유기 기판 층, 및 그 위의 다층 침투 차단층을 포함하고; 이때 상기 차단층은 a) 기판층의 표면과 접촉하는 제 1 무기 코팅층, 및 b) 상기 무기 코팅층의 표면과 접촉하는 제 1 유기 코팅층을 포함하며; 상기 구조물을 차단 성질이 중요한 다양한 제품들, 특히 우수한 차단 특성이 장치의 수명에 요구되는 전자 제품들, 예를 들어 유기 발광 다이오드 장치에 사용할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

다층 구조물, 유기 기판 층, 다층 침투 차단층

명세서

기술분야

본 발명은 수증기와 산소에 불침투성인 구조물; 및 이를 함유하는 장치뿐만 아니라 상기와 같은 구조물과 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

차단 코팅층은 중합체 물질을 통한 기체 및 증기의 침투를 여러 정도의 크기까지 감소시킬 수 있다. 상기와 같은 코팅층들은 식품 및 약제 포장, 및 전자 용도에서 유리를 대체할 수 있는 물질을 제조하는데 사용된다. 상기는 또한 침략성 액체, 기체 또는 증기에 의한 공격에 대한 보호 코팅층으로서 사용된다. 한 가지 특별히 중요하게 요구되는 용도는 유기 반도체를 기본으로 하는 발광 또는 광전지 장치와 관련이 있다.

유기 발광 다이오드(OLED) 장치는 투명 기판이, 발광 다이오드의 최저층으로서 구멍-주입 전극을 형성하는 투명한 전도 물질, 예를 들어 산화 인듐 주석(ITO)으로 코팅된 방출 디스플레이이다. 상기 ITO 층에 인접한 층으로부터 시작하는 상기 다이오드의 나머지 층들은 구멍-이동 층(HTL), 전자-이동 층(ETL) 및 전자-주 입 전극으로 이루어진다.

구멍-이동 층은 필수적으로 p-형 반도체이며 전자-이동 층은 필수적으로 n-형 반도체이다. 이들은 유기 층들이며 특히 공액 유기물 또는 공액 중합체이고; 상기 공액 중합체는 도펀트 없이는 불량한 전도체이나 도핑되면 구멍(p-형) 또는 전자(n-형)를 전도한다.

전자-주입 전극은 전형적으로는 칼슘, 리튬 또는 마그네슘과 같은 금속이다.

상기 다이오드에 전압이 인가되면, 전자는 구멍 이동 층을 향해 이동하고 구멍은 전자 이동 층을 향해 이동한다. 이는 에너지를 빛으로서 방출하는 전자-구멍 재결합을 발생시킨다. 집합적으로 구멍 이동 층(HTL)과 전자 이동 층(ELT)은 다이오드의 전기 발광 층(EL)을 형성한다.

상기와 같은 OLED는 효율이 높고 가장 중요하게는 저렴한 새로운 능동 유기 디스플레이의 생산을 제공한다. 상기와 같은 디스플레이에서, 고 화질 영상은 투명한 물질의 캡슐에 싸인 발광 다이오드들의 행렬에 의해 생성된다.

다이오드들을 패턴화하여 픽셀 행렬을 형성시키고, 여기에서 단일-픽셀 접합 또는 EL은 소정 색상의 빛을 방출한다. 지금까지 고안된 모든 유기 디스플레이들은 산소- 및 수분-민감성 소자들, 즉 유기 반도체 및 전자-주입 금속을 함유한다.

결과적으로, 다이오드는 산소와 수증기에 대한 차단층을 형성하는 불침투성 층에 의한 보호를 요하며, 이때 상기 불침투성 층은 다이오드의 층들과 바람직하게는 매우 투명한 상기 둘러싸인 다이오드에 대한 지지체를 둘러싸며, 불침투성이어서 산소와 수증기에 대한 차단층을 제공한다.

지금까지는 유리판이 지지체로 선택되어 왔는데, 그 이유는 상기가 탁월한 차단층이며 투명한 성질을 갖기 때문이다. 다른 한편으로, 유리판은 깨지기 쉽고, 무거우며 강성인 단점들을 갖는다.

불침투성 보호층으로서 및 장치에 대한 지지체 물질 모두로서 플라스틱-필름에 대한 강한 요구가 존재하는데, 왜냐하면 상기는 가요성, 높은 내충격성, 가벼운 중량을 가질 수 있으며 무엇보다도 지금까지 사용되던 배치 가공과 상반되게 롤 투 롤 가공을 할 수 있게 하기 때문이다. 물론, 상기와 같은 플라스틱 필름은 필수적으로 불침투성이어서 낮은 산소 및 수증기 전달 속도를 나타내어야 한다.

상기 다이오드에 사용되는 유기 반도체의 산소 및 수분 내성에 대한 일부 추가적인 개선을 기대할 수도 있지만, 매우 수분 민감성인 전자 주입 금속, 예를 들어 Ca, Li 및 Mg는, 고상 물리학 또는 디스플레이 디자인에 있어서 큰 돌파구를 찾을 때까지는(이들은 모두 예견 가능한 미래에는 좀처럼 가망이 없는 듯 하다) 대체할 수가 없는 것처럼 보인다.

유기 디스플레이용 외피 물질이 제공해야 하는 다른 성질들, 예를 들어 내열성, 낮은 조도, 및 저렴한 비용이 문헌[J.K. Mahon et al., Society of Vacuum Coaters, Proceedings of the 42nd Annual Technical Conference, Boston 1999, p. 496]에 열거되어 있다. 유기 광전지 장치는 또한 유사한 가요성 차단 물질을 필요로 하며, 액정 가요성 디스플레이가 그렇지만, 이 경우 차단 요건은 덜 요구된다.

유기 디스플레이는 ㎛-규모의 정밀 제작, 진공 공정 및 석판술을 요하는, 고 해상 컴퓨터 디스플레이, 텔레비전 스크린, 휴대폰 및 진보된 원격 통신 장치 등과 같은 장치, 즉 요즈음 극소 전자 공학에 사용되는 것들과 유사한 기술들에 제안된다. 다른 용도로는 광고 및 오락용 대규모 디스플레이 및 각종 통신 장치가 있다. 이러한 용도들은 보다 낮은 제

작 정밀성, 불활성-무수 분위기에서의 가공, 롤 투 롤 공정, 저렴한 패턴화 방법, 예를 들어 스탬핑 또는 잉크젯 인쇄, 즉 추정 상 요즈음 특별한 품질의 그래픽-인쇄에 사용되는 것들과 유사한 저렴한 기술을 요할 수 있다.

따라서 문제는 산소와 수증기를 필수적으로 차단하고, 외피 기능에 충분하며 바람직하게는 롤 투 롤 가공으로 유기 장치의 상업적인 제작에 용이하게 사용될 수 있게 하는 얇은 두께로 생산될 수 있는 가요성 중합체 필름을 개발하는 것이다.

시장 요건을 만족시키기 위해서, OLED용 중합체 필름은 산소와 물 분자의 침투를 전형적인 장치의 수명이 10,000 시간 이상이 될 정도로 제한하는 것이 필요할 것이다.

가요성 포장 분야에서 중합체 필름 또는 시트를 얇은 무기 코팅층, 예를 들어 산화 금속 코팅층으로 코팅하여 상기 중합체 필름 또는 시트를 산소와 수증기에 필수적으로 불침투성으로 만드는 것이 공지되어 있다. 실제로, 상기와 같은 코팅층을 약간의 핀홀, 또는 달리 불침투성 코팅층을 통한 산소 및 물분자의 통과를 허용하는 다른 결함들 없이 제조하는 것은 상업적인 제작에서 불가능하다. 이는 포장이 전형적으로 저장 수명이 제한된 식품을 보호하는 가요성 포장 분야에서는 심각한 문제가 아닐 수도 있다. 그러나, 식품 및 다른 산업에서의 가요성 포장의 짧은 유효 수명에 허용될 수 있는 침투성 수준은 분명히 유기 발광 다이오드를 기본으로 하는 유기 디스플레이에 대한 보다 정확한 요건(가요성 포장의 전형적인 유용 또는 유효 수명을 나타내는 수일 또는 수주보다는 수년의 수명을 가져야 한다)을 만족시키지 못할 것이다.

전형적인 투명한 차단층-코팅된 물질은 대개 플라스틱으로 제조된 기판, 및 대개 산화 금속, 2 개 이상의 산화 금속 혼합물(합금 또는 화합물), 또는 비결정성 또는 다결정성 탄소로 제조된 매우 얇은 단일의 차단 물질 층으로 이루어진다. 대개 차단층 물질, 예를 들어 산화 금속은 US 6,083,313에 개시된 바와 같이 매우 경질이다, 예를 들어 2 내지 10 GPa이다. 그러나, 이는 코팅 시 그의 침착 방법, 예를 들어 물리적 증착(PVD)에 고유한 불가피한 응력, 대개는 압축 응력의 결점을 갖는다. US 5,718,967에는 유기 및 무기 층으로 이루어진 코팅층이 개시되어 있으며, 이때 기판과 직접 접촉하고 있는 제 1 층은 유기 층, 보다 특히는 유기규소이다. 상기 유기규소 층은 필수적으로 프라이머로서 작용하며, 산소 부재 하에서 침착되고 기판과 무기(SiO_x) 코팅층간에 개선된 부착을 제공한다.

US 6,146,225에는 PML 기술(US 특허: 5,260,095; 4,954,371; 4,842,893; 6,413,645)을 사용하여 침착시킨, 전형적으로는 아크릴인 유기 코팅층, 및 ECR-PECVD 방법을 사용하여 침착시킨, 전형적으로는 산화물 또는 질화물인 무기 층으로 이루어진 다층 구조물이 개시되어 있다.

US 5,725,909에는 아크릴 프라이머 및 차단층 제공 물질, 예를 들어 SiO_2, Al_2O_3 또는 금속으로 구성된 다층 구조물의 침착이 개시되어 있다. US 특허 제 6,203,898 호는 축합성 유기 물질, 예를 들어 광물성 오일 또는 실리콘 오일의 플라스마 중합에 의한 다층 코팅층의 침착을 제안하며, 이때 제 1 층은 탄소 풍부 물질을 포함하고 규소를 포함하는 제 2 층은 C-H 또는 $C-H_2$ IR 흡수 피크를 갖지 않는다.

상기 모든 US 특허들에서, 무기 코팅층들은 플라스틱 필름과 같은 기판 물질과 직접 접촉하지는 않으나, 유기, 유기 실리콘 또는 유기물 함유층이 상부에 침착되어 있다.

US 4,702,963 및 EP 062334에는 무기 박막이 상부에 침착되어 있는 가요성 중합체 필름이 개시되어 있으며, 이때 다층 코팅층은 무기 물질로 구성된다. 제 1 무기 물질, 부착 개선 층은 원소 금속, 예를 들어 Cr, Ta, Ni, Mo 또는 SiO_2의 코팅층(이때 Cr은 >20%이다)을 포함하고; 제 2 차단 물질 층은 산화 금속, 예를 들어 SiO, SiO_2, MgO, CaO 또는 Bao의 코팅층을 포함한다. 그러나, 이들 코팅층은 경우에 따라 OLED에서와 같은 디스플레이 용도에 대해서 전적으로 투명하지는 않다.

본 발명은 문헌에 개시된 다층 코팅층들과는 다른 다층 코팅층들을 개시한다. 본 발명에 따라, 무기 차단층 제공 코팅층은 기판과 직접 접촉한다. 문헌에 제공된 다층 코팅층은 대개 매끄러운 응력 해제 또는 부착-개선 층으로서 광물성 또는 실리콘 오일, 유기 전구체 등으로부터 침착된 아크릴, 유기규소 또는 유기 층을 갖는다. 그러나, 상기 코팅층들은 기체 및 증기에 대한 침투성이 비교적 높 다.

유기- 및 유기규소 전구체로부터 침착된 플라스마 코팅층은 전형적으로는 기체 및 증기에 대해 높은 침투성을 나타낸다. 탄소 또는 탄화 규소 층이 침착된 특별한 조건 하에서, 상기 코팅층은 가시광선 및 근자외선 및 근적외선에 낮은 투명도를 나타낸다.

US 특허 제 6,083,313 호에는 필수적으로 높은 경도, 즉 2 내지 10 GPa를 갖는 코팅층이 개시되어 있는 반면, 본 발명에 따른 차단 물질은 전형적으로 2 GPa 미만의 경도를 갖는다. 다른 특허들, 예를 들어 US 특허 제 4,702,963 호에는 본 발명의 여러 중요한 용도들에 대해 불충분한 투명도를 갖는 코팅층, 예를 들어 평면 패널 디스플레이, 광전지 장치 및 유기 발광 다이오드용 차단 코팅층이 개시되어 있다.

발명의 요약

본 발명은 다양한 장치에 사용하기 위한 수증기 및 산소에 대한 침투 차단층을 제공하는 다층 구조물을 제공하고자 한다.

본 발명은 또한 상기와 같은 구조물을 포함하는 OLED 장치와 같은 장치를 제공하고자 한다.

본 발명은 또한 상기 구조물 및 장치의 제조 방법을 제공하고자 한다.

본 발명의 하나의 태양에 따라

i) 유기 기판 층, 및

ii) 상기 층 위에

a) 상기 기판 층의 표면과 접촉하는 무기 코팅층, 및

b) 상기 무기 코팅층의 표면과 접촉하는 유기 코팅층

을 포함하는 다층의 침투 차단층

을 포함하는 구조물을 제공한다.

특히 무기 코팅층은 연속적인 코팅층으로서 형성 시 실제로 기체에 불침투성이고, 무기 코팅층에 불가피한 불연속 부분의 발생에 따른 불연속성 지배 침투성을 나타내며; 유기 코팅층은 수증기 및 산소의 확산 지배 침투성을 나타낸다.

본 발명의 또 다른 태양에서, 발광 다이오드가 이전에 개시된 바와 같이, 본 발명의 구조물을 포함하는 차단 외피에 싸여 있는 유기 발광 장치를 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라, 고체 유기 기판 상에 침착된 무기 코팅층의 차단 성질이 실질적으로 무기 코팅층과 직접 접촉하고 있는 기판의 침투성에 따라 변하는 것으로 밝혀졌다. 예시로서, 극단적인 시나리오의 경우 약 200 ㎤/㎡일의 산소 침투성을 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판 상에 직접 침착된 실리카 코팅층은 60,000 ㎤/㎡일의 산소 침투성을 갖는 폴리디메틸실록산 실리콘 고무 상에 직접 침착된 정확하게 동일한 실리카 코팅층보다 훨씬 더 낮은 산소 침투성을 제공할 것이다.

본 발명은 무기 차단층 제공 코팅층이 유기 코팅층 및 유기 기판과 직접 접 촉하고 있는 다층 구조물을 제공하며, 이때 상기 유기 코팅층은 상기 유기 기판에 의해 나타나는 침투성보다 낮거나 적어도 동일한 침투성을 갖는다.

다층 코팅층은 강성 또는 가요성 유기 기판, 예를 들어 중합체성 물질 상에 생성되며; 상기 다층 코팅층은 상기 기판을 통한 기체와 증기의 침투를 현저히 감소시킨다.

다층 코팅층은 특정 실시태양에서 투명하다.

본 발명에 따른 다층 코팅층은 경질 무기 물질과 비교적 유연한 유기 물질이 교번하는 층들로 이루어지며, 이때 상기 보다 경질의 무기 침투 차단층 제공 물질은 필수적으로 유기 기판과 직접 접촉하는 첫 번째 층이다.

상기 보다 유연한 유기 물질 코팅층은 응력 해제 성질을 제공할 뿐만 아니라 차단 성질에 기여하며 보호 코팅층으로서 작용한다.

본 발명에 따른 다층 무기/유기 코팅층을 부분 진공 하에서 또는 대기압 이상에서 침착시킬 수 있다. 본 발명에 따른 물질 및 방법은 고 차단 포장 물질, 발광 장치, 의료 장치, 보호 코팅층 등의 제조에 특히 유용하다.

다층 코팅층을 강성 또는 가요성 유기 기판, 예를 들어 중합체성 물질 상에 생성시키며 상기 코팅층은 상기와 같은 기판을 통한 기체와 증기의 침투를 현저하게 감소시킨다.

특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명은 보다 경질의 무기 침투 차단층 제공 물질 및 보다 유연한 응력 해제 제공 유기 물질의 연속적인 층들로 이루어진 코팅층, 예를 들어 부분 진공 또는 대기압에서 침착된 다층의 무기/유기 코팅층에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 첫 번째 실시태양의 본 발명의 구조를 도식적으로 예시하고;

도 2는 두 번째 실시태양의 본 발명의 구조를 도식적으로 예시하고;

도 3은 세 번째 실시태양의 본 발명의 구조를 도식적으로 예시하고;

도 4는 네 번째 실시태양의 본 발명의 구조를 도식적으로 예시하고;

도 5는 본 발명의 구조물을 포함하는 OLED 장치를 도식적으로 예시하고;

도 6은 도 5의 OLED의 세부를 도식적으로 예시하고;

도 7은 또 다른 실시태양의 본 발명의 구조물을 포함하는 OLED 장치를 도식적으로 예시하고;

도 8은 본 발명의 구조물에 포함된 가요성 전자 장치를 도식적으로 예시하고;

도 9는 불연속적인 핀홀이 있는 코팅층을 갖는 기판 필름의 침투 변화와 두께간의 관계를 그래프에 의해 예시한다.

기술적 배경

물리적 증착(PVD) 또는 플라스마 촉진된 화학적 증착(PECVD) 방법에 의해 유기 기판, 예를 들어 플라스틱 필름 상에 침착된 무기 차단 코팅층을 통한 침투는 불연속성 또는 결함 지배 현상이다. 보다 구체적으로, 실리카 또는 질화 규소 코팅된 필름을 통한 관찰된 잔여 침투는 상기 코팅층에서의 ㎛ 및 ㎛ 이하 크기의 불연속 부분 또는 결함의 존재에 기인한다. 본 발명에 따라 차단 코팅층에서 결함을 통한 기체 침투 모델이 개발되었으며, 이는 매우 간단한 기하학적 접근법을 근거로 한다. 상기 모델에 의해 코팅층, 및 또한 크기 분포 및 비 원통형 대칭의 특정 경우에서 단일 또는 다수의 환상 결함을 통한 침투를 평가할 수 있다. 상기 간단한 모델은 보다 복잡한 컴퓨터 시뮬레이션의 결과와 잘 일치하며, 차단층 코팅된 플라스틱 필름에 대한 침투 데이터의 분석에 유용함이 입증되었다.

상기와 같은 모델에 따라, 두께 L 및 표면적 A의 플라스틱 필름에서 N 결함(반경 R_0)을 통한 정상 상태 침투율 Q를 하기와 같이 나타낼 수 있다:

수학식 1

$$Q = \frac{N\ 2\Pi\ D\ \phi_0}{A}\ (R_0 + \frac{R_0^2}{L})$$

상기 식에서,

D는 필름 중의 침투물의 확산 계수이고,

Φ_0은 필름의 표면 아래 대역에서의 그의 농도이고,

N/A는 결함 수 밀도에 상응하고,

$D\Phi_0$은 필름의 특성으로, 결함의 기하학을 나타낸다.

유사한 식들이 비 환상 대칭 결함 및 크기 분포를 특징으로 하는 결함에 대해 유도되었다.

상기 식은 코팅된 필름을 통한 침투가 기판 필름의 확산 및 수착 변수들에 따라 변함을 명백히 나타낸다.

도 9는 수식 1에 따른, 1 ㎛ 크기 결함(핀홀)을 함유하는 코팅층에 대한 침투 변화 대 기판 필름의 두께를 나타낸다. 매우 얇은 필름의 경우 침투는 기판 두께의 증가에 따라 심하게 감소하는 반면, 평균 결함 크기에 필적하거나 또는 이보다 두꺼운 필름의 경우에는 거의 일정함을 알 수 있다.

본 발명과 관련된 상기 고려사항들로부터의 중요한 결론은 하기와 같다:

-결함의 크기 및 수밀도가 차단층에 영향을 미치는 중요한 인자이지만, 기판 물질을 통한 침투도 또한 차단층 성능을 결정하는 중요한 변수이고,

-평균 결함 크기에 필적하거나 또는 이보다 얇은, 상기 기판의 매우 얇은 표면 아래 대역만이 침투 값을 결정한다.

PVD 또는 PECVD 방법에 의해 침착된 투명한 차단 코팅층 중의 불연속 부분 또는 결함의 전형적인 크기는 1 ㎛에 가깝다. 양호한 차단 성질을 얻기 위해서는 약 1 ㎛의 두께를 갖는 기판 표면 아래 대역 또는 일반적으로 약 1 ㎛보다 얇은 유기 프라이머 층(이들은 코팅층과 직접 접촉한다)은 최저로 가능한 침투성을 가져야 한다. 실제로 이들은 플라스틱 필름 기판 자체보다 낮은 침투성을 나타내어야 한다.

본 발명은 다층 차단층의 무기층이 유기 기판과 접촉하는 상기 유기 기판, 예를 들어 플라스틱 필름 상의 다층 차단층에 있다.

플라스틱 필름 및 유기 코팅층을 통한 침투성은 확산에 의해 지배되는 반면, 무기 코팅층을 통한 침투성은 이들 코팅층 중의 ㎛ 및 ㎛ 이하 크기의 불연속 부분 또는 결함, 예를 들어 핀홀, 긁힘 및 균열의 존재에 의해 지배된다. 따라서 대부분의 무기 코팅층, 예를 들어 금속 산화물, 질화물 및 실리카에서의 확산은 실제적으로 실온 부근에서는 존재하지 않는다. 이러한 불연속성 또는 결함은 불필요하지만 불가피한 것이며, 분진 입자, 플라스틱 필름의 표면 결점뿐만 아니라 코팅, 웹 처리 및 전환 공정으로부터 발생한다.

도 1 내지 4는 다층 차단 코팅층으로 코팅된, 플라스틱 필름 기판의 여러 형태들을 나타낸다. 상기 구조물을 OLED- 또는 다른 디스플레이 소자들의 추가적인 침착에 사용할 수 있다.

도 4에 나타낸 바와 같이, 화살표로 나타낸 침투 방향을 따라 살펴보면 침투물이 기체 상(예를 들어 주변 공기)으로부터 플라스틱 필름 기판(12) 내로 들어간다. 이어서 상기는 플라스틱 필름 기판(12)을 통해 확산되어 제 1 무기 코팅층(14) 중의 불연속 부분 또는 결함(개구)을 통과한다. 이어서, 상기는 제 1 유기 코팅층(16)을 통해 확산되어 제 2 무기 코팅층(14) 중의 개구를 통과하고, 이어서 제 2 유기 코팅층(16)을 통해 확산되어 계속해서 연속적인 코팅층들을 통해 상기와 같은 방식으로 다층 차단 코팅층을 통과한다.

'결함 지배된 침투'에서, 최고의 침투 내성은 국소 농도 구배가 최고인 불연속 부분 또는 결함의 가장 가까운 부근에서의 확산에 기인한다. 상기 '가장 가까운 부근' 층의 두께는 전형적으로 ㎛ 미만인 불연속 부분 또는 결함의 크기에 따라 변하며 이 영역에서의 물질 수송은 물질의 확산 계수에 크게 의존한다.

PET와 같은 플라스틱 기판 필름의 확산 계수는 이미 매우 낮다. 본 발명에 따라 상기와 같은 필름 상에 무기 차단 코팅층을 직접 침착시키면 침투성이 큰 정도의 크기까지 추가로 감소한다. 그러나, 상기를 먼저 당해 분야에서 통상적인 바와 같이 보다 큰 확산 계수를 나타내는 보다 침투성인 유기 코팅층으로 코팅시키면 차단층 성능이 감소된다.

폴리카보네이트(PC) 필름과 같은 일부 플라스틱 필름은 매우 높은 확산 계수를 나타내고, 폴리노르보르넨(PNB)과 같은 다른 것들은 산소와 수 확산간에 큰 차이를 나타낸다. 그러나, 디스플레이 용으로 이들은 전형적으로 '경질-코팅'되며, 이는 이들을 맨 PET와 유사한 침투 수준으로 만든다. 유기 중합체를 갖는 상기 경질 코팅은 유기 기판의 일부이며 무기 코팅층과 접촉한다.

'유기 제 1 층'위의 '무기 제 1 층'의 이점은 동일한 기판을 사용하여 2 가지 유형의 샘플을 모두 제조하고 이들의 산소 전달 속도를 측정함(MOCON 시험)으로써 실험적으로 입증되었다.

도 1 내지 4는 OLED 또는 다른 전자 장치의 침착에 나중에 사용될 수 있는 차단층 코팅된 플라스틱 기판을 도시한다. 도 5 내지 8은 불침투성 기판위에 먼저 침착된, OLDE(도 5 내지 7) 또는 다른 전자 장치(도 8)의 캡슐화를 위한 다층 코팅층의 형태들을 나타낸다. 도 5 내지 7은 유리 위에 생성된 OLED에 관한 것이다. 일반적으로, 이들은 다른 강성 또는 가요성 기판 위에 생성된 다른 장치들에 관한 것일 수 있다. 여기에서, 무기 코팅층(14)은 또한 침투 방향을 따라 살펴보면 플라스틱 필름인 유기 기판(12)과 접촉한다. 상기 플라스틱 필름은 도 1 내지 4의 기판일 수 있으며, 전체 구조가 뒤집혀 놓이고 접착제에 의해 고정되었거나, 또는 예를 들어 낮은 확산 계수의 경화성 수지로 된 두꺼운 수 ㎛

의 상도막 보호 층일 수 있다.

도 7은 본 발명에 따라 이전에 생성되고, 동일한 유형의 차단 기판을 사용하여 캡슐화되었으나 뒤집혀 놓이고 접착제에 의해 접착된, 가요성 차단-기판 위에 침착된 OLED 기판을 나타낸다.

상이한 층들의 기능은 하기와 같다:

기판:

-역학적 안정성을 제공하고;

-제한된 국소 확산에 의해 약간의 침투 내성을 제공한다.

기판 대응물-캡슐화의 경우 유기 수지:

-역학적 보호를 제공하고;

-제한된 국소 확산에 의해 약간의 침투 내성을 제공한다.

얇은 무기 코팅층:

-이의 존재는 '확산 지배'로부터 '결함 지배'로 침투 기전을 변화시키고;

-침투되기 쉬운 매우 제한된 영역, 즉 결함의 존재로 인한 영역을 제공하고;

-다른 곳에서는 거의 완전한 차단을 제공하고;

-PECVD 무기 코팅층의 추가적인 특징: 무기 코팅층과 기판간에 '매끄러운' 변환 부분을 제공하는 '중간 상'이 존재한다(이는 부착 및 신장성을 포함하여 전체적인 역학적 안정성을 개선시킨다).

얇은 유기 코팅층:

-비뚤어진 침투 경로를 제공하며, 따라서 확산은 오직 결함이 위치된 부근에서만 일어나고;

-무기 코팅층들간의 넓은 영역에 걸쳐 침투물을 분배시키고;

-치밀한 무기 코팅층 중에 불가피하게 존재하는 역학적 응력을 해제시키고;

-PECVD 무기 코팅층의 추가적인 특징: 상기 코팅층과 기판간에 '매끄러운' 변환 부분을 제공하는 '중간 상'이 존재하고;

-상이한 유기 층들을 포함한 다층 코팅층에서: 하나는 수 침투에 대한 차단층으로서 작용하고, 다른 것은 산소에 대한 것으로서 작용할 수 있다.

따라서, 본 발명의 구조물 중의 다층 차단층에서, 무기 코팅층은 상기 구조물을 통한 기체 및 증기 침투 기전을 '용해도-확산 지배' 침투에서 '결함 지배' 침투로 변화시키고 침투되기 쉬운 표면적을 제한한다. 별도로 고려하여, 무기 코팅층 자체는 핀홀과 같은 불가피한 불연속 부분의 존재에 기인한 어떠한 현저한 차단 성질도 갖지 않는다.

'결함 지배' 침투에서, 유기 층, 예를 들어 플라스틱 필름 유기 기판은 침투를 방해하는 무기 코팅층과 접촉한다. 거의 모든 침투 내성은 국소적이며 불연속 부분 또는 결함의 가장 가까운 부근으로 제한된다. 유기 코팅층은 별도로 고려하는 경우 100 ㎚ 이하의 두께에서 높은 차단 성질을 갖지 않으며, 따라서 결과적으로 '용해도-확산' 기전을 기본으로 하는 전체 코팅층을 가로지르는 침투는 높을 것이다.

본 발명의 구조물에서 유기 코팅층 또는 코팅층들은 2 가지 역할, 즉 (I) 무기 코팅층 중의 결함 부근에서 침투 내성을 제공하고 (II) 넓은 표면적에 걸쳐 도달하는 침투물 분자를 분배하는 역할을 한다. 역할 (I)의 경우에, 보다 얇은 유기층이 보다 양호하며(예를 들어 100 ㎚ 이하); 역할 (II)의 경우 평균 결함 크기보다 두꺼운 유기 층(예를 들어 1000 ㎚ 이상)이 보다 양호하다. 다층 차단층 내부에 두꺼운 유기 코팅층(1000 ㎚ 이상의 두께)이 중간층으로 매몰되어 있고 유기 기판과 접촉하는 제 1 무기층과 접촉하지 않는 것이 특히 바람직하다.

무기 코팅층 중의 불연속 부분 또는 결함은 불가피하지만, 이들의 수밀도를 제한하여 차단 성능을 개선시키는 것이 유리하다. 얇은 무기 코팅층의 경우에, 결함의 수밀도는 두께의 증가에 따라 감소한다. 코팅층은 두꺼울수록 양호하지만, 상기가 너무 두꺼워지는 경우, 예를 들어 350 ㎚ 이상인 경우 응력이 발휘되기 시작하여 차단층이 응력 유발된 균열로 인해 악화된다.

바람직한 실시태양의 상세한 설명

다층 차단층은 무기 및 유기 물질의 교번 코팅층으로 구성되며, 이때 상기 무기 차단층 제공 코팅층은 유기 기판과 직접 접촉한다.

a) 유기 기판

유기 기판은 적합하게는 플라스틱 필름이다. 보다 특히는 유기 기판은:

-바람직하게는 주로 중합체성 물질로 제조된 가요성 또는 강성 물질,

-표면 아래 대역이 치밀화되고, 가교결합되거나, 또는 플라스마, UV, VUV(진 공 자외선), X-선, 감마선, 또는 이온 충격 처리, 또는 다른 등가의 방법에 의해 추가로 경화되어 깊이의 면에서 침투물의 침투가 국소적으로 감소된 플라스틱 물질,

-침투성이 기판 물질 자체의 침투성보다 더 작거나 또는 적어도 동일하지만, 필수적으로는 보다 높지 않은, 무기물, 유기물 또는 이들이 복합된 코팅층을 갖는 플라스틱 물질

이 바람직하다.

적합한 유기 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리노르보르넨, 폴리에테르 설폰, 폴리아릴레이트, 폴리카보네이트 및 이들이 복합된 플라스틱 필름이다. 상기 플라스틱 필름은 적합하게는 5 내지 5000 ㎛, 바람직하게는 50 내지 300 ㎛의 두께를 갖는다.

본 발명에 따라, 기판은 다층의 차단 코팅층이 위에 침착된 자가 지지 필름; 또는 이미 침착된 코팅층 위에 주조에 의해 형성된, 예를 들어 다층 코팅층이 OLED의 다이오드 위에 연속적으로 침착된 주조 필름으로서 이해된다.

유기 기판은 차단층의 제 1 무기 코팅층과 직접 접촉하기 위해 매끄럽고 평평한 표면을 가져야 하며, 상기 표면은 예를 들어 무기 코팅층이 침착되기 전에 기판 표면의 이온 식각 또는 다른 처리로부터 발생할 수 있고 부착을 촉진시키기 위해 고의적으로 도입된 불규칙 부분이 없어야 한다.

일반적으로, 적합한 유기 기판은

단일, 다층 또는 공압출된 플라스틱 필름;

하기 기법들 중 하나 이상에 의해 표면이 개질된 플라스틱 필름:

-코로나 방전 처리,

-저압 또는 대기압 백열 방전,

-화염 처리 및 열 처리, 및

-방사선 처리(이때 방사선은 UV, VUV, X-선 또는 감마선 또는 이온 충격이다);

기능성 코팅층, 예를 들어 경질 코팅층, 내긁힘성 코팅층, 내마모성 코팅층, 반사 방지 코팅층, 눈부심 억제 코팅층, 화학 활성 코팅층, 산소 포착 코팅층, 건조 코팅층, UV 보호 코팅층, 또는 색상 조절 코팅층으로 코팅된 표면을 갖는 플라스틱 필름.

b) 다층 차단 코팅층

다층 차단 코팅층은 적합하게는 2 GPa 이하, 바람직하게는 약 1.7 GPa의 전체 경도를 갖는다.

바람직하게는 적어도 부분적으로 세라믹 특징을 갖는 무기 차단층 제공 코팅 물질을 부분 진공 하에서 또는 대기압 이상의 압력에서 플라스마 지원 침착 방법을 사용하여 침착시킬 수 있다.

유기 코팅 물질을 바람직하게는 부분 진공 하에서 또는 대기압에서 플라스마 지원 공정에 의해 침착시킬 수 있으나, 또한 기상 중합 또는 증발, 스퍼터링 또는 다른 PVD 방법, 또는 주조, 압출, 열 전달, 분무 코팅, 침지 코팅 또는 회전 코팅 에 이은 경화를 포함하는 액체 또는 고체 상으로부터의 통상적인 코팅에 의해 침착시킬 수도 있다.

무기 코팅층 또는 코팅층들은 각각 적합하게는 1 ㎚ 내지 1 ㎛, 바람직하게는 10 ㎚ 내지 350 ㎚의 두께를 갖는다. 특히 바람직한 실시태양에서, 무기 코팅층 또는 코팅층들은 각각 40 ㎚ 이상, 따라서 40 ㎚ 내지 1 ㎛의 두께를 갖는다.

특히 바람직한 실시태양에서 무기 코팅층은 각각 10 ㎚ 내지 350 ㎚, 보다 바람직하게는 45 ㎚ 내지 350 ㎚의 두께를 갖는다.

유기 코팅층 또는 코팅층들은 각각 적합하게는 5 ㎚ 내지 10 ㎛, 바람직하게는 20 ㎚ 내지 500 ㎚의 두께를 가져서 침투물의 비뚤어진 경로와 분배를 모두 제공한다.

90 ㎚ 미만 또는 1100 ㎚ 이상의 두께를 갖는 유기 코팅층을 사용하는 것이 특히 유리하다.

90 ㎚ 미만의 두께에서, 유기 코팅층 중의 비뚤어진 경로를 따라 용해도 확산 기전에 따른 침투가 일어난다. 3 개의 변수가 상기 침투를 감소시키는데 중요하다, 즉:

-확산이 일어나는 물질의 확산 계수;

-유기 코팅층에 의해 분리되는 무기 코팅층들 중의 결함들간의 거리(결함이 멀수록 양호하다) = 비뚤어진 확산 경로의 길이(길수록 양호하다);

-확산에 관여하는 물질의 횡단면(작을수록 양호하다) = 유기 층의 두께(얇을수록 양호하다).

1100 ㎚ 이상의 두께에서, 넓은 표면적에 걸친, 차단층 시스템의 내부에 도달하는 소량의 침투물의 확산은 장치 수명의 관점에서 유리하다. 이를 위해서, 다층 차단층 내부의 유기 코팅층들 중 하나는 바람직하게는 평균 결함 크기보다 두꺼워야 한다, 즉 1 ㎛ 이상 두꺼워야 한다.

다른 특히 바람직한 실시태양에서, 유기 코팅층들은 각각 20 내지 500 ㎚의 두께를 가지며, 이때 하나 이상의 내부 유기 코팅층은 바람직하게는 1 ㎛ 이상의 두께를 갖는다.

또 다른 특히 바람직한 실시태양에서, 무기 코팅층들은 각각 10 내지 350 ㎚의 두께를 가지며, 유기 코팅층들은 각각 20 내지 500 ㎚의 두께를 갖고, 이때 하나 이상의 내부 유기 코팅층은 바람직하게는 1 ㎛ 이상의 두께를 갖는다.

바람직하게는 다층 차단층은 본 발명에 개시된 바와 같이 하나 이상의 얇은 무기 코팅층을 포함한다.

본 발명 구조물의 각 코팅층의 성능을 별도로 확인할 수 있다:

-무기 코팅층(추정 상 자유-직립, 따라서 오직 결함 지배 침투를 근거로 계산됨): OTR > 100 ㎤/㎡일;

-유기 코팅층: 100 ㎤/㎡일 이상.

따라서, 개별적인 층들이 별도로 불량한 성능을 가질 수도 있지만, 이들은 함께 비교적 불침투성인 구조물을 형성한다.

본 발명 구조물의 전형적인 실시태양은 기판 필름(OTR > 100 ㎤/㎡일) + 무기 코팅층(OTR > 100 ㎤/㎡일) + 유기 코팅층(OTR > 100 ㎤/㎡일) = OTR < 0.005 100 ㎤/㎡일이며, 이는 침투를 측정하기 위한; (또는 소정의 조건, 예를 들어 85 ℃ 및 50% RH에서 100 시간의 조건에서 '칼슘 시험' 또는 이에 상당하는 시험을 통과하기 위한[참고문헌: G. Nisato, et al., Proceedings of Information Display Workshop, IDW, October 2001]) 표준 ASTM 방법의 검출 한계이다.

무기 코팅층은 불가피하게 불연속적인 부분 또는 결함, 전형적으로는 크기 범위가 ㎡ 당 1 ㎛ 또는 ㎛ 이하 크기의 핀홀을 갖는 10^{3} 내지 10^{5} 이상의 결함을 함유한다. 본 발명의 구조물은 코팅층에 불연속적인 부분 또는 결함의 존재에도 불구하고 낮은 침투율을 제공한다.

플라스틱 필름 기판, 및 하나 이상의 무기 코팅층 및 하나 이상의 유기 코팅층을 함유하는 다층 차단층을 포함하고 다층 무기/유기 차단 시스템이 상기 기판 상에 침착되어 있는 본 발명의 다층 무기/유기 차단층 구조물은 85 ℃ 및 50% RH에서 100 시간 이상 동안 '칼슘 시험'을 통과한다.

본 발명의 다층 침투-차단층 구조물은 전형적으로는 ASTM 방법 F1927 및 D3985에 의해 측정 시 2 이하, 바람직하게는 0.01 ㎤/㎡일 이하의 산소 침투를 제공한다.

상기 구조물은 기체, 예를 들어 공기, 산소, 아르곤 또는 이산화 탄소의 침투에 대한 차단층으로서, 또는 증기, 예를 들어 물, 알콜, 탄화수소 및 방향족 오일의 증기의 침투에 대한 차단층으로서; 또는 기체와 증기의 침투에 대한 차단층으로서 작용한다.

상기 구조물을 고-차단 포장 물질, 디스플레이, 광전지 장치, 발광 장치, 의료 장치, 보호 코팅층 등의 제조에 사용할 수 있다.

c) 무기 코팅층

보다 경질의 물질을 형성하는 적합한 무기 코팅층은 전적으로 또는 필수적으로 SiO_2, SiO_x, SiO_xC_y, Si_3N_4, $Si_xN_yC_z$, SiO_xN_y, TiO_2, TiO_x, ZrO_2, ZrO_x, Al_2O_3, SnO_2, In_2O_3, PbO, PbO_2, ITO, 산화 탄탈, 산화 이트륨, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 불화 마그네슘, 불화 칼슘, 산화 칼슘, 다른 금속 산화물 및 할로겐화물, P_2O_5, Be_2O_3 및 다른 비 금속 산화물, 비결정성 탄소, 황, 셀레늄, 이들의 혼합물, 합금 및 화합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 무기 물질로 제조되며; 이때 x는 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고, y는 바람직하게는 0.01 내지 5의 수이며, z는 바람직하게는 0.01 내지 5의 수이다.

b) 유기 코팅층

유기 코팅층에 적합한 보다 유연한 물질은 불활성 또는 반응성 기체의 기여와 함께 또는 기여 없이 하나 이상의 유기 물질, 기체 또는 증기를 함유하는 혼합물로부터 수득되는 플라스마-침착된 코팅층을 포함하며, 이때 상기 유기 물질은 바람직하게는 화학물질, 즉 탄화수소, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 유기 화합물, 알콜, 에테르, 에스테르, 또는 이들의 조합, 유기규소 화합물 및 유기금속 화합물의 그룹 중에서 선택된다.

유기 코팅층에 적합한 보다 유연한 물질은 불활성 또는 반응성 기체의 기여와 함께 또는 기여 없이 하나 이상의 유기 물질, 기체 또는 증기를 함유하는 혼합물로부터 수득되는 플라스마-침착된 코팅층을 포함하며, 이때 상기 유기 물질은 바람직하게는 화학물질, 즉 탄화수소, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 유기 화합물, 알콜, 에테르, 에스테르, 또는 이들의 조합, 유기규소 화합물 및 유기금속 화합물의 그룹 중에서 선택된다.

유기 코팅층(다층 구조물 중의 단일 층을 참조한다):

-물질: 유기 중합체, 예를 들어 파릴렌, 폴리올레핀, 사이클로폴리올레핀, 폴리아릴렌, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 주쇄 또는 측쇄 그룹에 헤테로원자를 함유하는 중합체, 유기금속 중합체, 예를 들어 분자량 3×10^2 이상의 폴리유기실록산. 바람직하게는, 불활성 또는 반응성 기체의 기여와 함께 또는 기여 없이 하나 이상의 유기 물질(기체 또는 증기)을 함유하는 혼합물로부터 플라스마 지원 공정으로 수득된 중합체 코팅층; 상기 유기 물질은 바람직하게는 하기 그룹의 화학물질들, 지방족 탄화수소, 예를 들어 에틸렌, 아세틸렌, 메탄 및 사이클로부탄, 방향족 탄화수소, 예를 들어 디-파라크실릴렌, 및 스티렌 유도체, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 유기 화합물, 예를 들어 알콜, 에테르, 에스테르알릴아민, 방향족 아민, 지방족 염화물 불화물 및 황화물 또는 이들의 조합, 유기규소 화합물, 예를 들어 유기실란, 예를 들어 테트라메틸실란, 트리메틸실란, 메틸트리메톡시실란 및 트리메틸클로로실란, 유기실록산, 예를 들어 헥사메틸디실록산 및 테트 라에톡시실란, 및 유기실라잔, 예를 들어 헥사메틸디실라잔 및 유기금속 화합물, 예를 들어 테트라에틸게르마늄, 테트라에틸납 및 사이클로펜타디에닐 철 중에서 선택된다. 플라스마 중합된 헥사메틸디실록산 및 파릴렌이 보다 바람직하다.

특별한 유기 코팅 물질은 유기 중합체, 예를 들어 파릴렌, 폴리올레핀, 사이클로폴리올레핀, 폴리아릴렌, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 주쇄 또는 측쇄 그룹에 헤테로원자를 함유하는 중합체, 유기금속 중합체, 예를 들어 분자량 3×10^2 이상의 폴리유기실록산. 바람직하게는, 불활성 또는 반응성 기체의 기여와 함께 또는 기여 없이 하나 이상의 유기 물질(기체 또는 증기)을 함유하는 혼합물로부터 플라스마 지원 공정으로 수득된 중합체 코팅층; 상기 유기 물질은 바람직하게는 하기 그룹의 화학물질들, 즉 에틸렌, 아세틸렌 및 다른 지방족 탄화수소, 디-파라크실릴렌 및 다른 방향족 탄화수소, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 유기 화합물, 알콜, 에테르, 에스테르 또는 이들의 조합, 유기규소 화합물 및 유기금속 화합물 중에서 선택된다. 플라스마 중합된 헥사메틸디실록산 및 파릴렌이 보다 바람직하다.

다층 차단층에서 층의 수는 중요하며, 최소 층수는 2이고; 보다 많은 층들을 통한 침투는 일반적으로는 더 낮지만, 그

의존도는 1 차적이지 않고 다층 플라스틱에서의 확산 법칙에 따르지 않으며; 층들의 첫 번째 쌍은 차단 개선 인자(BIF) 10^3 을 제공하는 반면, 그 다음 동일한 쌍은 차단을 단지 보다 적은 정도(추가적인 BIF $<<10^3$)로만 개선시킬 수 있다.

전형적으로 최대 층수는 101이며, 바람직하게는 층수는 무기 및 유기 층 모두를 포함하여 5 내지 11이다. 상기 수는 또한 차단 성질과 비용간의 타협의 결과이다.

도면의 상세한 설명

더 나아가서, 도 1에 대하여 다층 차단 구조물(10)은 무기 코팅층(14)과 유기 코팅층(16)을 갖는 유기 필름 기판(12)을 포함하며; 화살표는 침투 방향을 나타낸다. 무기 코팅층(14)은 기판(12)의 표면(18)과 직접 접촉한다.

도 2에서, 다층 차단 구조물(100)은 유기 필름 기판(12), 기판(12)과 직접 접촉하는 무기 코팅층(14), 코팅층(14) 위의 유기 코팅층(16) 및 코팅층(16) 위의 제 2 무기 코팅층(114)을 포함하며; 화살표는 침투 방향을 나타낸다.

도 3에서, 다층 차단 구조물(200)은 소정의 순서로 침착된 다수개의 상이한 무기 및 유기 코팅층들을 가지며; 보다 특히는 제 1 무기 코팅층(14)은 기판(12)과 접촉하고, 유기 코팅층(16)은 무기 코팅층(14)과 접촉하며, 제 1 무기 코팅층(14)과 동일한 물질의 제 2 무기 코팅층(114)은 유기 코팅층(16)과 접촉하고, 제 2 유형의 무기 코팅층(24)은 제 2 무기 코팅층(114)을 코팅하며, 제 2 유형의 유기 코팅층(26)은 무기 코팅층(24)과 접촉하고, 코팅층(14) 및 (114)와 동일한 유형의 최종 무기 코팅층(214)은 유기 코팅층(26)과 접촉하며; 화살표는 침투 방향을 나타낸다.

도 4에서, 다층 차단 구조물(300)은 플라스틱 필름 기판(12) 상에 7 개의 무기 코팅층(14)과 유기 코팅층(16)을 교대로 포함하며; 화살표는 침투 방향을 나타 낸다. 상기 무기 코팅층들은 모두 유기 코팅층(16)들과 동일한 유형이다.

도 5에서, OLED 조립체(50)는 유리 기판(54)을 갖는 OLED(52)를 캡슐로 싼 도 2의 다층 차단 구조물(100)을 갖는다. 구조물(100)은 OLED(52) 위에 캡슐화 덮개(56)를 형성하며; 화살표는 확산 방향을 나타낸다.

도 6은 구조물(100)의 무기 코팅층(14), 보호층(58), 저-작업-기능의 전극층(60), 전자 이동 유기층(62), 구멍 이동 유기층(64), 투명한 전도성 전극, 예를 들어 산화 주석 인듐 ITO(66)을 갖는 도 5의 OLED(52)를 도식적으로 나타내며(도 5의 확대된 부분), 박막 트랜지스터(TFT)를 포함하여 전형적인 능동 매트릭스 디스플레이의 다른 소자들(68)을 도식적으로 나타내고; 유리 기판을 개질시킬 수 있다, 예를 들어 SiN 코팅층으로 패시베이션시킬 수 있다.

도 7은 유리 기판(54)을 갖는 OLED(52)를 캡슐로 싼 다층 차단 구조물(400)을 갖는, 또 다른 실시태양의 OLED 조립체(150)를 도식적으로 나타낸다. 구조물(400)은 OLED(52) 위에 캡슐화 덮개(156)를 형성하며; 구조물(400)은 플라스틱 필름(12) 위에 다수개의 무기 코팅층(14)과 유기 코팅층(16)을 갖는다. 접착 제공층(402), 예를 들어 경화성 접착 수지는 구조물(400)을 OLED(52)에 결합시키며; 화살표는 확산 방향을 나타낸다.

도 8에서, 한 쌍의 다층 차단 구조물(500) 및 (600)은 가요성 전자 장치(70)를 캡슐화한다. 구조물(500)은 도 1에서와 같이, 가요성 플라스틱 필름 기판인 유기 필름 기판(12) 위에 무기 코팅층(14) 및 유기 코팅층(16)의 다층 차단층을 포함하는 기부 차단층을 형성한다.

구조물(600)은 가요성 플라스틱 기판(22) 위에, 각각 코팅층(14) 및 (16)과 상이한 무기 코팅층(24) 및 유기 코팅층(26)의 다층 차단층을 포함하는 상부 차단 시스템, 및 구조물(600)을 장치(70)에 결합시키는 접착 제공층(402), 예를 들어 경화성 접착 수지층을 형성하며; 화살표는 확산 방향을 나타낸다.

실시예

본 발명은 하기 실시예들을 참고로 보다 쉽게 이해될 것이며, 이들 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기보다는 오히려 본 발명을 예시하기 위해 제공된다.

실시예 I

본 실시예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름의 표면 위에 연속적으로 침착된, 무기(플라스마-침착된 실리카, 실시예에서 SiO_2 라 칭함) 및 유기(플라스마-중합된 헥사메틸디실록산 PP-HMDSO) 층의 다층 구조물을 포함하는 고 차단 물질의 제조 방법을 개시한다.

글자 크기의 PET 필름 샘플을 진공 플라스마 챔버에서 RF-전력 전극 위에 놓고 약 10^{-3} 토르의 기본 압력을 제공하였다. 제 1 층, 즉 SiO_2를 고 농도 산소의 존재 하에서 헥사메틸디실록산(HMDSO)으로부터 플라스마 촉진된 화학적 증착법(PECVD)을 사용하여 침착시켰다. 침착을 하기 플라스마 변수들을 사용하여 수행하였다:

RF 전력 P=80 W; 전체 압력 p=80 mTorr; 침착 시간 t=40s; 각각의 유속으로 서 나타낸 기체 혼합물 성분들의 부피 비: HMDSO-10 sccm, O_2-90 sccm 및 Ar-15 sccm.

제 2 층, 즉 플라스마 중합된 헥사메틸디실록산(PP-HMDSO)을 불활성 기체의 존재 하에서 헥사메틸디실록산(HMDSO)으로부터 PECVD 방법을 사용하여 침착시켰다. 침착을 하기 플라스마 변수들을 사용하여 수행하였다: RF 전력 P=65 W; 전체 압력 p=80 mTorr; 침착 시간 t=20s; 각각의 유속으로서 나타낸 기체 혼합물 성분들의 부피 비: HMDSO-10 sccm 및 Ar-15 sccm.

이어서 침착 및 (PP-HMDSO) 과정을 반복하여 하기와 같은 최종적인 5-층의 고 차단 물질 구조물을 수득하였다: PET/SiO_2/PP HMDSO/SiO_2/PP HMDSO/SiO_2 (이때 연속적인 층들의 두께를 표 1에 나타낸다).

[표 1]

가변적인 각 분광기 타원자 측정(J.A. Woollam Company, Inc.)을 사용하여 비교 규소 웨이퍼 상에서 수행된 두께 측정	
SiO_2	47 ㎚
PP HMDSO	25 ㎚
SiO_2	45 ㎚
PP HMDSO	22 ㎚
SiO_2	44 ㎚
규소	1 ㎜

모콘(Mocon) 'Oxtran 2/20MB' 장치의 감도 한계(0.1 ㎤/㎡일) 이하의 산소 전달 속도 OTR(30 ℃, 0% RH, 100% O_2)을 성취하였다.

실시예 II

본 실시예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름의 표면 위에 연속적으로 침착된, 무기(플라스마-침착된 실리카) 및 유기(플라스마-중합된 헥사메틸디실록산 PP-HMDSO) 층의 다층 구조물을 포함하는 고 차단 물질의 제조 방법을 개시한다.

글자 크기의 PET 필름 샘플을 진공 플라스마 챔버에서 RF-전력 전극 위에 놓고 약 10^{-3} 토르의 기본 압력을 제공하였다. 제 1 층, 즉 SiO_x를 고 농도 산소의 존재 하에서 헥사메틸디실록산(HMDSO)으로부터 플라스마 촉진된 화학적 증착법(PECVD)을 사용하여 침착시켰다. 침착을 하기 플라스마 변수들을 사용하여 수행하였다:

RF 전력 P=180 W; 전체 압력 p=80 mTorr; 침착 시간 t=120s; 각각의 유속으로서 나타낸 기체 혼합물 성분들의 부피 비: HMDSO-10 sccm, O_2-90 sccm 및 Ar-15 sccm.

제 2 층, 즉 플라스마 중합된 헥사메틸디실록산(PP-HMDSO)을 불활성 기체의 존재 하에서 헥사메틸디실록산(HMDSO)으로부터 PECVD 방법을 사용하여 침착시켰다. 침착을 하기 플라스마 변수들을 사용하여 수행하였다: RF 전력 P=65 W; 전체 압력 p=80 mTorr; 침착 시간 t=50s; 각각의 유속으로서 나타낸 기체 혼합물 성분들의 부피 비: HMDSO-10 sccm 및 Ar-15 sccm.

이어서 이산화 규소 침착 및 (PP-HMDSO) 과정을 반복하여 하기와 같은 최종적인 5-층의 고 차단 물질 구조물을 수득하였다: PET/SiO_2/PP HMDSO/SiO_2/PP HMDSO/SiO_2 (이때 연속적인 층들의 두께를 표 2에 나타낸다).

[표 2]

가변적인 각 분광기 타원자 측정(J.A. Woollam Company, Inc.)을 사용하여 비교 규소 웨이퍼 상에서 수행된 두께 측정	
SiO_2	148 ㎚
PP HMDSO	55 ㎚
SiO_2	150 ㎚
PP HMDSO	52 ㎚
SiO_2	153 ㎚
규소	1 ㎜

모콘 'Oxtran 2/20L' 장치의 감도 한계(0.005 ㎤/㎡일) 이하의 산소 전달 속도 OTR(30 ℃, 0% RH, 100% O_2)을 성취하였으며, 모콘 'PERMATRAN W-3/31' 장치의 감도 한계(0.005 ㎤/㎡일) 이하의 수증기 전달 속도 WVTR(38 ℃, 100% RH)을 성취하였다.

실시예 III

본 실시예는 경질의 코팅된 폴리사이클로올레핀 필름 기판의 표면 위에 연속적으로 침착된, 무기(플라스마-침착된 실리카) 및 유기(플라스마-중합된 헥사메틸디실록산 PP-HMDSO) 층의 다층 구조물을 포함하는 고 차단 물질의 제조 방법을 개시한다.

상업적인 경질 코팅층(약 5 ㎛ 두께)으로 덮인, 글자 크기의 폴리사이클로올레핀 필름 샘플의 표면을 진공 플라스마 챔버에서 RF-전력 전극 위에 놓고 약 10^{-3} 토르의 기본 압력을 제공하였다. 제 1 층, 즉 SiO_2를 고 농도 산소의 존재 하에서 헥사메틸디실록산(HMDSO)으로부터 플라스마 촉진된 화학적 증착법(PECVD)을 사용하 여 침착시켰다. 실리카의 침착과 PP-HMDSO의 연속 침착을 실시예 I에서와 동일한 변수를 사용하는 PECVD 방법을 사용하여 수행하였다. 이어서 실리카 침착 및 (PP-HMDSO) 과정을 반복하여 하기와 같은 최종적인 5-층의 고 차단 물질 구조물을 수득하였다: 기판/SiO_2/PP HMDSO/SiO_2/PP HMDSO/SiO_2 (이때 연속적인 층들의 두께는 실시예 I에 제공된 바와 유사하다).

모콘 'Oxtran 2/20L' 장치의 감도 한계(0.005 ㎤/㎡일) 이하의 산소 전달 속도 OTR(23 ℃, 0% RH, 100% O_2)을 성취하였다.

실시예 IV

2 가지 유형의 샘플, 즉

a) PET/SiO_2/PP-HMDSO, 및

b) PET/PP-HMDSO/SiO_2

를 상기 실시예 I 및 II에 제공된 것들과 유사한 코팅 변수들을 사용하여 제조하였다.

모콘 2/20MB 장치를 사용하여 측정한 산소 전달 속도(OTR)(30 ℃, 0% RH, 100% O_2)는 유형 b의 샘플의 경우 약 3 ㎤/㎡일이었으나, 유형 a의 샘플의 경우에는 거의 상기 장치의 감도 한계인 것으로 밝혀졌다. 이는 PET 기판과 직접 접촉하는 SiO_2 코팅층을 함유하는 2 층 구조물이, SiO_2 코팅층이 중간 플라스마-중합체(PP HMDSO) 층에 침착된 구조물보다 낮은 OET 값을 제공함을 명백히 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

i) 유기 기판 층, 및

ii) 상기 층 위에

a) 상기 기판 층의 표면과 접촉하는 제 1 무기 코팅층, 및

b) 상기 제 1 무기 코팅층의 표면과 접촉하는 제 1 유기 코팅층

을 포함하는 다층 구조물.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 무기 코팅층이 연속적인 코팅층으로서 형성 시 기체에 불침투성이고, 상기 무기 코팅층에 불가피한 불연속 부분의 발생에 따른 불연속성-지배 침투성을 나타내며; 유기 코팅층이 수증기 및 산소의 확산 지배 침투를 나타내는 다층 구조물.

청구항 3.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 코팅층 a) 및 b)가 다층 침투 차단층의 제 1 침투 차단층을 형성하고, 상기 다층 침투 차단층이 하나 이상의 무기 코팅층 및 하나 이상의 유기 코팅층을 상기 제 1 침투 차단층의 코팅층들과 교번 관계로 또한 포함하는 다층 구조물.

청구항 4.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 코팅층 a) 및 b)가 다층 침투 차단층의 제 1 침투 차단층을 형성하고, 상기 다층 침투 차단층이 다수개의 제 1 무기 코팅층 및 다수개의 제 2 유기 코팅층을 상기 다수개의 제 1 접촉 코팅층 b)의 무기 코팅층과 교번 관계로 또한 포함하는 다층 구조물.

청구항 5.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 무기 코팅층이 1 ㎚ 내지 1 ㎛의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 6.
제 1 항, 제 2 항 및 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 코팅층이 45 ㎚ 내지 350 ㎚의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 7.
제 1 항, 제 2 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 코팅층이 5 ㎚ 내지 10 ㎛의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 8.
제 1 항, 제 2 항 및 제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 코팅층이 20 내지 500 ㎚의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 9.
제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 각각의 무기 코팅층이 45 내지 350 ㎚의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 10.
제 3 항, 제 4 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 유기 코팅층이 20 내지 500 ㎚의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 11.
제 3 항, 제 4 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 유기 코팅층이 20 내지 500 ㎚의 두께를 갖고 제 2 침투 차단층의 하나 이상의 유기 코팅층이 1 내지 10 ㎛의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 12.
제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 기판이 5 내지 5000 ㎛의 두께를 갖는 다층 구조물.

청구항 13.
제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이

a) 단일, 다층 또는 공압출된 플라스틱 필름;

b) 하기 기법들 중 하나 이상에 의해 표면이 개질된 플라스틱 필름: 코로나 방전 처리, 저압 또는 대기압 백열 방전, 화염 처리 및 열 처리, 및 방사선 처리(이때 방사선은 UV, VUV, X-선, 감마선, 및 이온 충격과 같은 입자 방사선이다);

c) 경질 코팅층, 내긁힘성 코팅층, 내마모성 코팅층, 반사 방지 코팅층, 눈부심 억제 코팅층, 화학 활성 코팅층, 산소 포착 코팅층, 건조 코팅층, UV 보호 코팅층, 및 색상 조절 코팅층 중에서 선택된 기능성 코팅층으로 코팅된 표면을 갖는 플라스틱 필름으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 다층 구조물.

청구항 14.
제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 코팅층 또는 각각의 무기 코팅층이 전적으로 또는 필수적으로 SiO_2, SiO_x, SiO_xC_y, Si_3N_4, $Si_xN_yC_z$, SiO_xN_y, TiO_2, TiO_x, ZrO_2, ZrO_x, Al_2O_3, SnO_2, In_2O_3, PbO, PbO_2, ITO, B_2O_3, P_2O_5, 산화 탄탈, 산화 이트륨, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 비결정성 탄소, 황, 셀레늄, 불화 마그네슘, 불화 칼슘, 산화 칼슘, 이들의 혼합물, 합금 및 화합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 무기 물질로 제조되며; 이때 x가 1 내지 3의 정수이고, y가 0.01 내지 5의 수이며, z가 0.01 내지 5의 수인 다층 구조물.

청구항 15.
제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 코팅층 또는 각각의 유기 코팅층이 불활성 또는 반응성 기체의 기여와 함께 또는 기여 없이 통상의 압력에서 하나 이상의 유기 물질, 기체 또는 증기를 함유하는 혼합물로부터 수득되는 플라스마-침착된 코팅층들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 유기 물질로 전적으로 또는 필수적으로 제조되며, 이때 상기 유기 물질이 탄화수소, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 유기 화합물, 알콜, 에테르, 에스테르, 또는 이들의 조합, 유기규소 화합물 및 유기금속 화합물 중에서 선택되는 다층 구조물.

청구항 16.
제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이 강성인 다층 구조물.

청구항 17.
제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이 가요성인 다층 구조물.

청구항 18.
제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 침투 차단층 제공 코팅층이 투명한 다층 구조물.

청구항 19.
제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM 방법 F1927 및 D3985에 의해 측정 시 2 ㎤/㎡일 이하의 산소 침투성을 갖는 다층 구조물.

청구항 20.
제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM 방법 F1927 및 D3985에 의해 측정 시 0.01 ㎤/㎡일 이하의 산소 침투성을 갖는 다층 구조물.

청구항 21.
제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 다층 차단층이 2 GPa 미만의 경도를 갖는 다층 구조물.

청구항 22.
제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이 제 1 무기 코팅층과 직접 접촉하는 매끄럽고 평평한 표면을 갖는 다층 구조물.

청구항 23.
고 차단 포장 물질, 디스플레이, 광전지 장치, 발광 장치, 의료 장치 또는 보호 코팅층의 제조에 있어서 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 따른 다층 구조물의 용도.

청구항 24.
발광 다이오드가 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 정의된 구조물을 포함하는 차단층 외피에 둘러싸인 유기 발광 장치.

청구항 25.
i) 유기 기판 위에 무기 물질을 침착시켜 상기 유기 기판의 표면과 접촉하는 무기 코팅층을 형성시키고;

ii) 상기 무기 코팅층 위에 유기 코팅층을 침착시킴;을 포함하는 다층 침투 차단층 구조물의 제조 방법.

청구항 26.

제 25 항에 있어서, i)에서의 침착이 부분 진공 하에서 또는 대기압 이상에서 PECVD, CVD, PVD, 증발, 반응성 증발, 스퍼터링, 반응성 스퍼터링, 양극 또는 음극 아크 증발 또는 습성 화학물질(예: 졸-겔)에 의한 것이고; ii)에서의 침착이 부분 진공 하에서 또는 대기압 이상에서 침지 코팅, 분무 코팅, 주조 코팅, 스퍼터링, 반응성 스퍼터링, 증발, 반응성 증발, PECVD, 열분해/축합 또는 열분해/중합 방법을 사용하는 방법.

청구항 27.

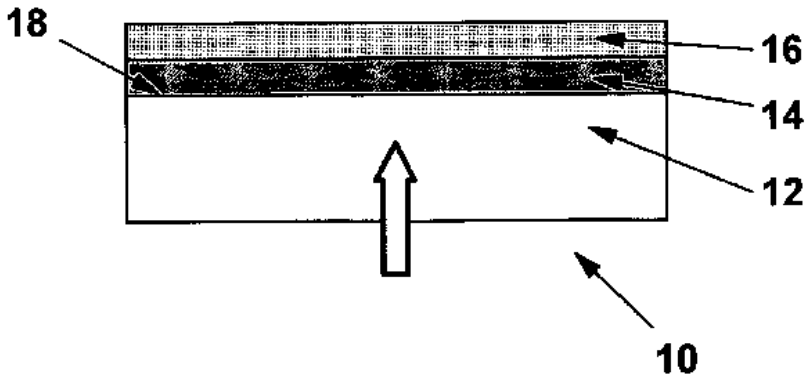
제 25 항 또는 제 26 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 따른 다층 구조물을 제조하기 위한 방법.

청구항 28.

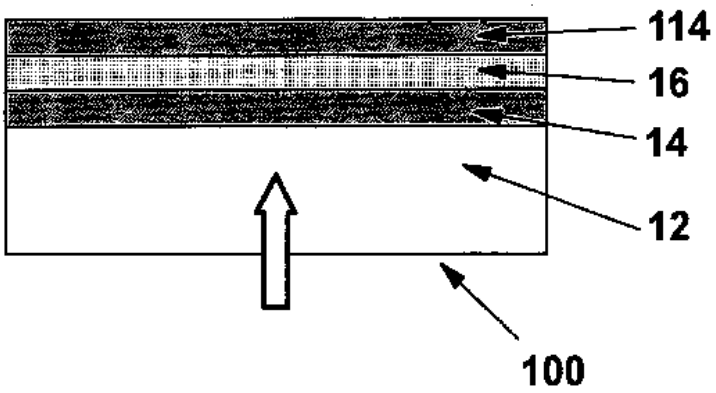
제 25 항에 있어서, 무기 물질의 침착을 부분 진공 하에서 PECVD 또는 PVD를 사용하여 수행하고; 유기 물질의 침착을 부분 진공 하에서 PECVD 또는 열분해/중합 방법을 사용하여 수행하는 방법.

도면

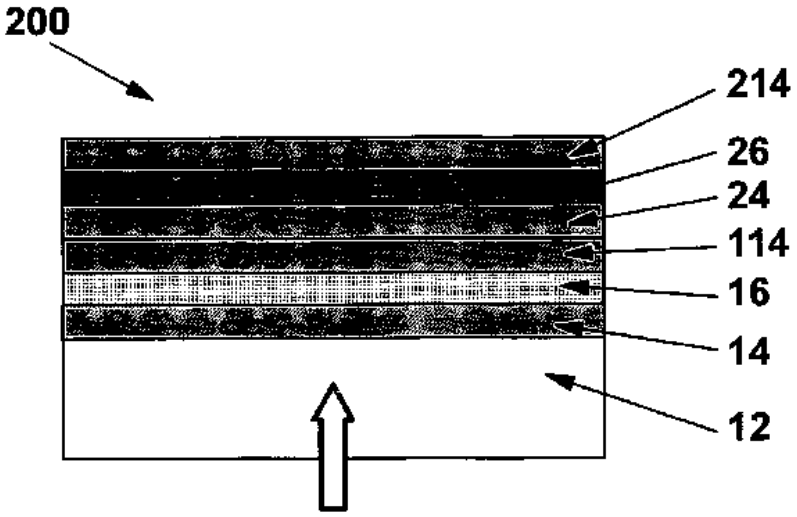
도면1



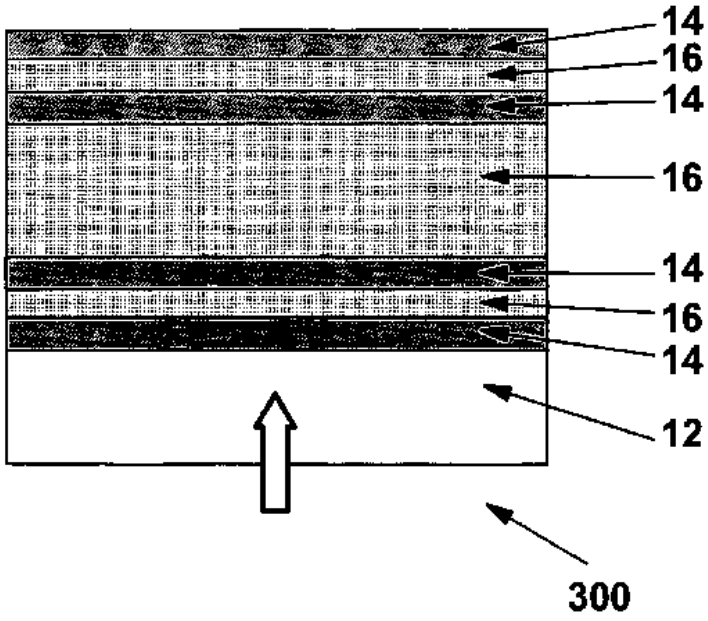
도면2



도면3



도면4



도면5

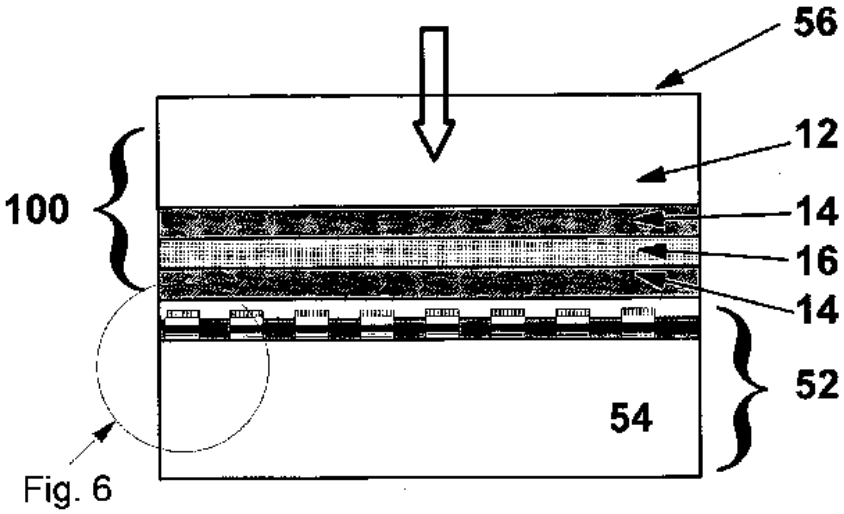
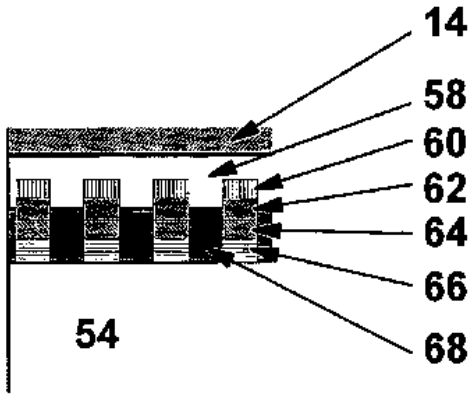
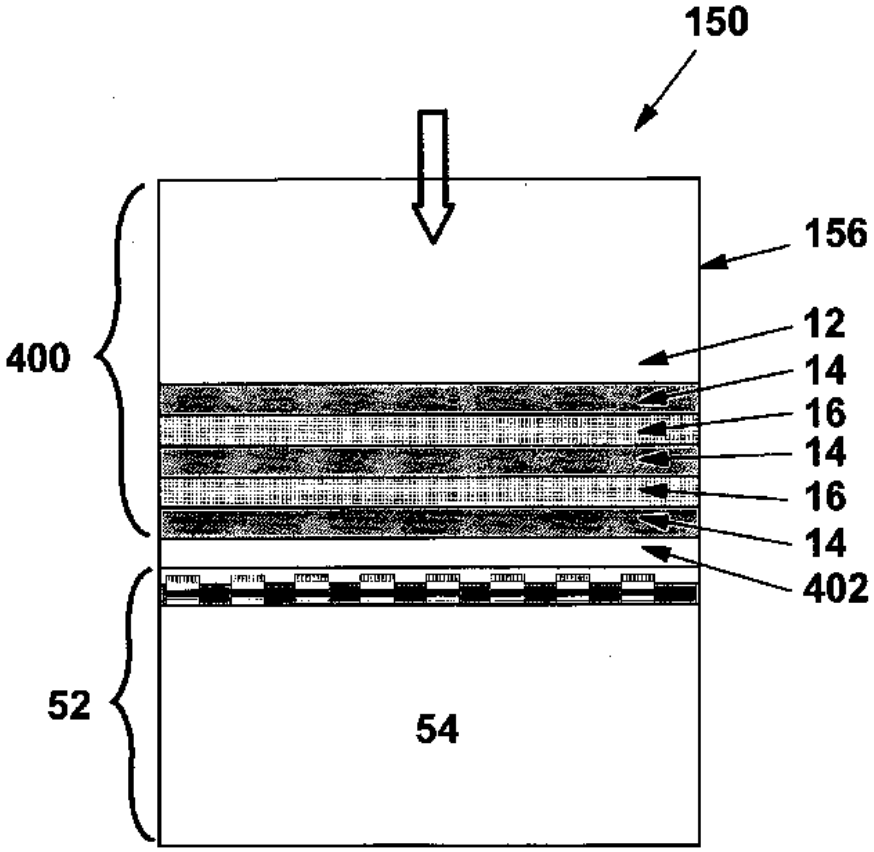


Fig. 6

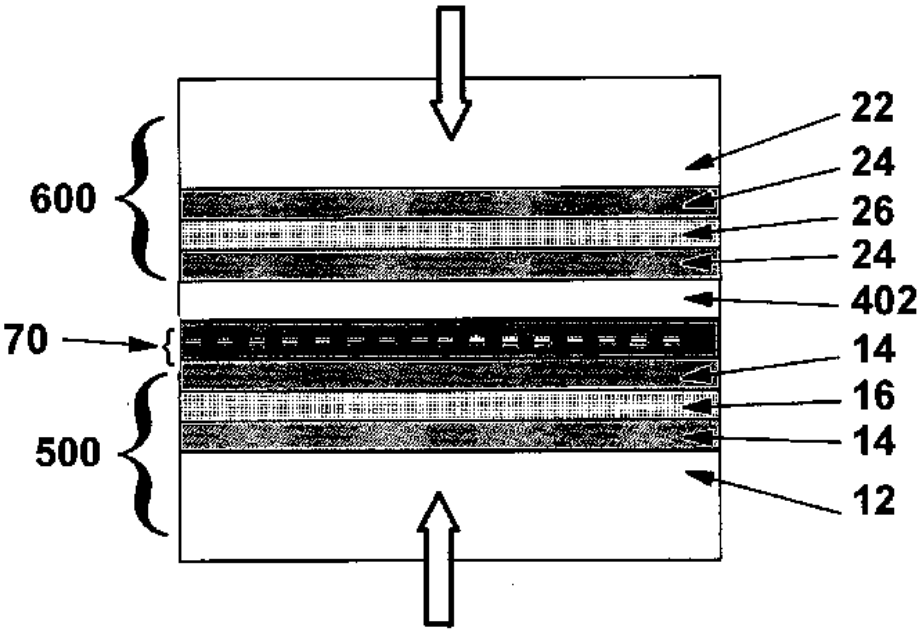
도면6



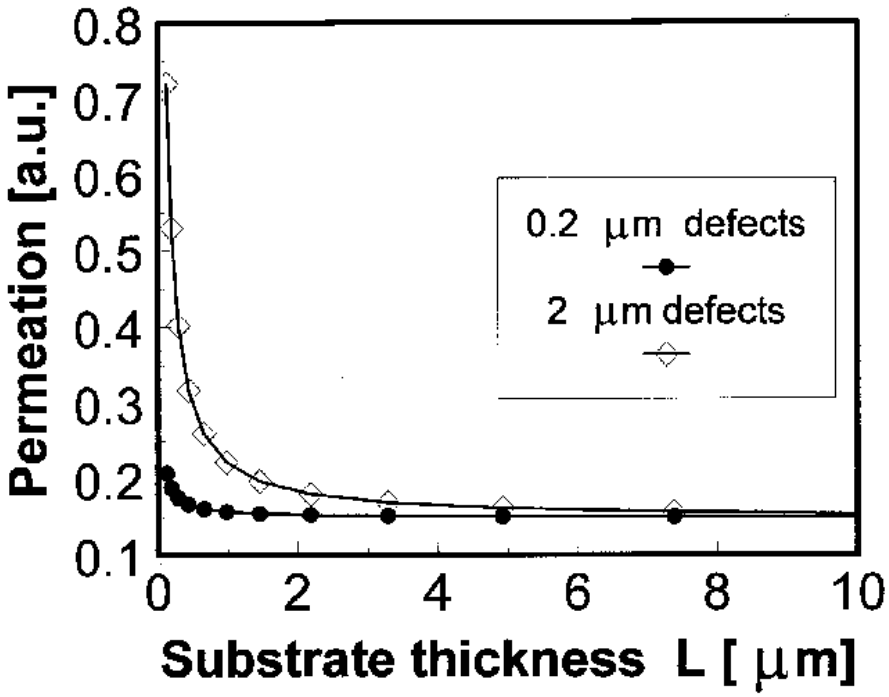
도면7



도면8


600
70
500
22
24
26
24
402
14
16
14
12

도면9


Permeation [a.u.]
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
2
4
6
8
10
Substrate thickness L [μm]
0.2 μm defects
2 μm defects