



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0028362
(43) 공개일자 2016년03월11일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/314 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/5096 (2013.01)
H01L 21/02109 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0117982</p> <p>(22) 출원일자 2015년08월21일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
14/464,997 2014년08월21일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
유니버설 디스플레이 코포레이션
미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 불바르 375</p> <p>(72) 발명자
하리크리슈나 모한 싯다르트
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 불바르 375 유니버설 디스플레이 코포레이션 내
퀸 윌리엄 이
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 불바르 375 유니버설 디스플레이 코포레이션 내</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|---|---|

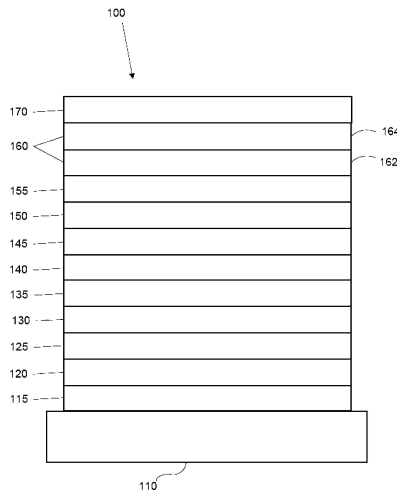
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 기관 및 소자를 위한 박막 투과 배리어 시스템과 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 박막 투과 배리어 시스템 및 그를 제조하는 기술을 제공한다. 배리어 시스템은 하이브리드층, 예컨대 $SiO_xC_yH_z$ 를 함유하는 층, 및 무기층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02118 (2013.01)

H01L 21/02205 (2013.01)

H01L 51/0011 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

박막 배리어로서,

$\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (여기서, $1 \leq x < 2$ 이고, $0.001 \leq y \leq 1$ 이며, $0.001 \leq z \leq 1$ 임)를 포함하는 제1 하이브리드 배리어층; 및

제1 하이브리드 배리어층에 바로 인접하게 배치되는 무기(inorganic) 제2 배리어층을 포함하는 박막 배리어.

청구항 2

제1항에 있어서, 박막 배리어는 제1 하이브리드 배리어층 및 무기 제2 배리어층으로 기본적으로 이루어지는 것인 박막 배리어.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 하이브리드 배리어의 두께가 0.05 ~ 10 μm 인 박막 배리어.

청구항 4

제1항에 있어서, 무기 제2 배리어층의 두께가 5 ~ 1000 nm인 박막 배리어.

청구항 5

제1항에 있어서, 무기 제2 배리어층의 두께가 2 ~ 20,000 nm인 박막 배리어.

청구항 6

제1항에 있어서, 무기층은 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 옥시질화물(metal oxy-nitride), 금속 탄화물, 금속 붕화물 및 금속 옥시붕화물(metal oxy-boride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 박막 배리어.

청구항 7

제1항에 있어서, 무기층은 산화규소, 산화알루미늄, 산화인듐, 산화주석, 산화아연, 인듐 주석 산화물, 인듐 아연 산화물, 알루미늄 아연 산화물, 산화탄탈, 산화지르코늄, 산화니오븀 및 산화몰리브덴으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 박막 배리어.

청구항 8

제1항에 있어서, 무기층은 질화규소, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화텅스텐, 탄화붕소, 탄화규소, 옥시붕화지르코늄, 옥시붕화탄탈, 옥시질화알루미늄, 옥시질화규소, 및 옥시질화붕소로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 박막 배리어.

청구항 9

제1항에 있어서, 하이브리드 배리어층은 38 C에서 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 미만의 수증기 확산 계수를 갖는 것인 박막 배리어.

청구항 10

제1항에 있어서, 박막 배리어는 가요성인 박막 배리어.

청구항 11

제1항에 기재된 박막 배리어를 포함하는 유기 발광 소자(OLED).

청구항 12

제11항에 있어서, 박막 배리어는 OLED의 엣지를 너머 0.01 ~ 10 mm 이하로 연장되는 것인 소자.

청구항 13

제11항에 있어서, OLED는 가요성 OLED이고, 박막 배리어는 가요성인 소자.

청구항 14

하나 이상의 전구물질을 얻는 단계로서, 하나 이상의 전구물질은 하나 이상의 유기규소 전구물질을 포함하는 것인 단계;

하나 이상의 전구물질 각각을 플라즈마 증착하여, 기판 위에 SiO_xC_yH_z를 포함하는 배리어층을 형성시키는 단계; 및

배리어층에 바로 인접하게, 기판 위에 무기층을 증착하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 배리어층은 기판과 무기층 사이에 배치되는 것인 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 배리어층 및 무기층 각각은 마스크의 사용 없이 증착하는 것인 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 배리어층 및 무기층 각각은 최소한으로서 하나의 마스크를 통해 증착하는 것인 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 배리어층 및 무기층은 단일의 공통 마스크를 통해 증착하는 것인 방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 하나 이상의 전구물질은 Si, O, C 및 H를 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제14항에 있어서, 하나 이상의 전구물질 각각은 단일 플라즈마 증착 공정으로 증착하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

당해 발명은 합동 산학 연구 협약에 따라 리전즈 오브 더 유니버시티 오브 미시간, 프린스턴 유니버시티, 더 유니버시티 오브 서던 캘리포니아 및 더 유니버설 디스플레이 코퍼레이션 당사자 중 하나 이상에 의하여, 이를 대신하여 및/또는 이와 관련하여 완성되었다. 협약은 당해 발명이 완성된 일자에 그리고 일자 이전에 발효되었으며, 당해 발명은 협약서의 범주내에서 수행된 활동의 결과로서 완성되었다.

[0002]

발명의 분야

[0003]

본 발명은 유기 발광 소자(OLED) 및 유사 소자, 그리고 그에 포함된 여러 가지 층들에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 OLED 또는 기타 유사 소자 또는 기판과 함께 사용하기에 적합한 투과 배리어에 관한 것이다.

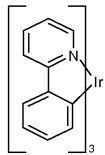
배경 기술

[0004] 유기 물질을 사용하는 광전자 디바이스는 여러 이유로 인하여 점차로 중요해지고 있다. 이와 같은 디바이스를 제조하는데 사용되는 다수의 물질은 비교적 저렴하여 유기 광전자 디바이스는 무기 디바이스에 비하여 경제적 잇점면에서 잠재성을 갖는다. 또한, 유기 물질의 고유한 성질, 예컨대 이의 가요성은 가요성 기관상에서의 제조와 같은 특정 적용예에 매우 적합하게 될 수 있다. 유기 광전자 디바이스의 예로는 유기 발광 디바이스(OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 광전지 및 유기 광검출기를 들 수 있다. OLED의 경우, 유기 물질은 통상의 물질에 비하여 성능면에서의 잇점을 가질 수 있다. 예를 들면, 유기 발광층이 광을 방출하는 과정은 일반적으로 적절한 도펀트로 용이하게 조절될 수 있다.

[0005] OLED는 디바이스를 가로질러 전압을 인가시 광을 방출하는 유기 박막을 사용하게 한다. OLED는 평판 패널 디스플레이, 조명 및 역광과 같은 적용예에 사용하기 위한 점차로 중요해지는 기술이다. 여러가지의 OLED 물질 및 형상은 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0006] 인광 발광 분자에 대한 하나의 적용예는 총 천연색 디스플레이이다. 이러한 디스플레이에 대한 산업적 기준은 "포화" 색상으로서 지칭하는 특정 색상을 방출하도록 조정된 픽셀을 필요로 한다. 특히, 이러한 기준은 포화 적색, 녹색 및 청색 픽셀을 필요로 한다. 색상은 당업계에 공지된 CIE 좌표를 사용하여 측정될 수 있다.

[0007] 녹색 발광 분자의 일례로는 하기 화학식을 갖는 Ir(ppy)₃으로 나타낸 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐이다:



[0008] 본원에서의 이와 같은 화학식 및 하기의 화학식에서, 본 출원인은 질소로부터 금속(여기에서는 Ir)으로의 배위 결합을 직선으로 도시한다.

[0010] 본원에서, 용어 "유기"라는 것은 유기 광전자 디바이스를 제조하는데 사용될 수 있는 중합체 물질뿐 아니라, 소분자 유기 물질을 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 지칭하며, "소분자"는 실제로 꽤 클 수도 있다. 소분자는 일부의 상황에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들면, 치환기로서 장쇄 알킬 기를 사용하는 것은 "소분자" 유형으로부터 분자를 제거하지 않는다. 소분자는 또한 예를 들면 중합체 주쇄상에서의 측쇄기로서 또는 주쇄의 일부로서 중합체에 투입될 수 있다. 소분자는 또한 코어 부분상에 생성된 일련의 화학적 셀로 이루어진 덴드리머의 코어 부분으로서 작용할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광 또는 인광 소분자 이미터일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야에서 통상적으로 사용되는 모든 덴드리머는 소분자인 것으로 밝혀졌다.

[0011] 본원에서 사용한 바와 같이, "정상부"는 기관으로부터 가장 멀리 떨어졌다는 것을 의미하며, "저부"는 기관에 가장 근접하다는 것을 의미한다. 제1층이 제2층"의 정상부에 위치하는" 것으로 기재될 경우, 제1층은 기관으로부터 멀리 떨어져 배치된다. 제1층이 제2층과 "접촉되어 있는" 것으로 명시되지 않는다면 제1층과 제2층 사이에는 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들면, 캐소드와 애노드의 사이에 다양한 유기층이 존재할 수 있을지라도, 캐소드는 애노드"의 상부에 위치하는" 것으로 기재될 수 있다.

[0012] 본원에서 사용한 바와 같이, "용액 가공성"은 용액 또는 현탁액 형태로 액체 매체에 용해, 분산 또는 수송될 수 있거나 및/또는 액체 매체로부터 증착될 수 있다는 것을 의미한다.

[0013] 리간드가 발광 물질의 광활성 성질에 직접적으로 기여하는 것으로 밝혀질 경우, 리간드는 "광활성"으로서 지칭될 수 있다. 보조적 리간드가 광활성 리간드의 성질을 변경시킬 수 있을지라도, 리간드가 발광 물질의 광활성 성질에 기여하지 않는 것으로 밝혀질 경우, 리간드는 "보조적"인 것으로 지칭될 수 있다.

[0014] 본원에서 사용한 바와 같이 그리고 일반적으로 당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 제1의 "최고 점유 분자 오르비탈"(HOMO) 또는 "최저 비점유 분자 오르비탈"(LUMO) 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 근접할 경우, 제1의 에너지 준위는 제2의 HOMO 또는 LUMO보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 이온화 전위(IP)가 진공 레벨에 대하여 음의 에너지로서 측정되므로, 더 높은 HOMO 에너지 준위는 더 작은 절대값을 갖는 IP에 해당한다(IP는 음의 값이 더 작다). 유사하게, 더 높은 LUMO 에너지 준위는 절대값이 더 작은 전자 친화도(EA)에 해당한다(EA의 음의

값이 더 작다). 상부에서의 진공 레벨을 갖는 통상의 에너지 준위 다이어그램에서, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일한 물질의 HOMO 에너지 준위보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 상기 다이어그램의 상부에 더 근접한다는 것을 나타낸다.

[0015] 본원에서 사용한 바와 같이 그리고 일반적으로 당업자가 이해하는 바와 같이, 제1의 일 함수의 절대값이 더 클 경우, 제1의 일 함수는 제2의 일 함수보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 일 함수는 일반적으로 진공 레벨에 대하여 음의 수로서 측정되므로, 이는 "더 높은" 일 함수의 음의 값이 더 크다는 것을 의미한다. 상부에서 진공 레벨을 갖는 통상의 에너지 준위 다이어그램에서, "더 높은" 일 함수는 진공 레벨로부터 아래 방향으로 더 먼 것으로서 도시된다. 그래서, HOMO 및 LUMO 에너지 준위의 정의는 일 함수와는 상이한 조약을 따른다.

[0016] OLED에 대한 세부사항 및 전술한 정의는 미국 특허 제7,279,704호에서 찾아볼 수 있으며, 이 특허 문헌의 개시 내용은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

발명의 내용

[0017] 한 구체예에서, $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 를 포함하는 제1 하이브리드 배리어층 및 제1 하이브리드 배리어층에 바로 인접하게 배치되는 무기(inorganic) 제2 배리어층을 포함하는 박막 배리어가 제공된다. 박막 배리어는 오직 제1 하이브리드 배리어층 및 무기 제2 배리어층을 포함하거나, 또는 기본적으로 이들로 이루어질 수 있다. 박막 배리어는 가요성일 수 있고, 민감한 디바이스, 예컨대 OLED를 캡슐화하거나, 아니면 보호하기 위해 사용될 수 있다.

[0018] 한 구체예에서, 박막 배리어는 하나 이상의 유기규소 함유 전구물질을 얻는 단계, 전구물질 각각을 플라즈마 증착하여 기관 위에 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 를 포함하는 배리어층을 형성하는 단계, 기관 위에, 그리고 배리어층에 바로 인접하게 무기층을 증착하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 배리어층은 무기층의 위 또는 아래에 증착될 수 있으며, 층들의 조합이 기관의 한쪽 면 또는 양면에 증착될 수 있다. 층들을 증착하는 데에는 하나 이상의 마스크가 사용될 수 있고, 두 층들을 증착하는 데에는 단일 마스크가 사용될 수 있다. 층 들은 어떠한 마스크의 사용 없이 증착될 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 유기 발광 소자를 도시한다.

도 2는 별도의 전자 수송층을 갖지 않는 인버트형 유기 발광 소자를 도시한다.

도 3a는 본 발명의 한 구체예에 따른 박막 투과 배리어 시스템의 단면을 도시한다.

도 3b는 본 발명의 한 구체예에 따른 박막 투과 배리어 시스템의 단면을 도시한다.

도 4는 본 발명의 한 구체예에 따른 배리어 시스템으로 코팅된 예시 기관의 단면을 도시하며; 도 4a는 배리어가 기관의 정상부에 코팅되어 있는 구성을 도시하고; 도 4b는 배리어가 기관의 저부에 코팅되어 있는 구성을 도시하며; 도 4c는 배리어가 기관의 정상부 및 저부에 코팅되어 있는 구성을 도시한다.

도 5는 본 발명의 한 구체예에 따른 투과 배리어 시스템에서의 하향식 확산의 개략도를 도시한다.

도 6은 본 발명의 한 구체예에 따른 투과 배리어 시스템에서의 하향식 및 측방향 확산의 개략도를 도시한다.

도 7은 본 발명의 한 구체예에 따른 투과 배리어 시스템으로 캡슐화된 OLED에서의 하향식 확산 및 수평 방향 침입의 개략도를 도시한다.

도 8은 본 발명의 한 구체예에 따른 시간의 함수로서의 투과된 물의 양의 플롯을 도시한다.

도 9는 본 발명의 한 구체예에 따른 베젤 폭의 함수로서의 물의 한 단일층의 확산 시간의 플롯을 도시한다.

도 10은 본 발명의 한 구체예에 따른 투과 배리어 시스템으로 캡슐화된 기관 상의 OLED의 개략적 단면을 도시하며, 여기서 배리어 시스템은 OLED 성장 전에 기관 정상부에 증착되고, 또 다른 배리어 시스템이 OLED의 정상부에 증착된다.

도 11은 본 발명의 한 구체예에 따른 투과 배리어 시스템으로 캡슐화된 기관 상의 OLED의 개략적 단면을 도시하며, 여기서 배리어 시스템은 OLED 성장 전에 기관의 정상부 및 저부 모두에 증착되고, 또 다른 배리어 시스템이 OLED의 정상부에 증착된다.

도 12는 본 발명의 한 구체예에 따른 시간의 함수로서의 응력 변화의 플롯을 도시한다.

도 13은 시간들, T = 0(시간) 및 T = 24(시간)에서의 비교 OLED 디바이스의 사진을 도시한다.

도 14는 시간들, T = 0(시간) 및 T = 96(시간)에서의 비교 OLED 디바이스 2의 사진을 도시한다.

도 15는 T = 0(시간) 및 T = 500(시간)에서의, 본 발명의 한 구체예에 따른 OLED 디바이스의 사진을 도시한다.

도 16은 T = 0(시간) 및 T = 500(시간)에서의 본 발명에 한 구체예에 따른 OLED 디바이스의 사진을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 일반적으로, OLED는 애노드 및 캐소드 사이에 배치되어 이에 전기 접속되는 1종 이상의 유기층을 포함한다. 전류가 인가되면, 애노드는 정공을 유기층(들)에 주입하고, 캐소드는 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자는 각각 반대로 하전된 전극을 향하여 이동한다. 전자 및 정공이 동일한 분자상에 편재화될 경우, 여기된 에너지 상태를 갖는 편재화된 전자-정공쌍인 "엑시톤"이 형성된다. 엑시톤이 광발광 메카니즘에 의하여 이완될 경우 광이 방출된다. 일부의 경우에서, 엑시톤은 엑시머 또는 엑시플렉스상에 편재화될 수 있다. 비-방사 메카니즘, 예컨대 열 이완도 또한 발생할 수 있으나, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 간주된다.
- [0021] 초기 OLED는 예를 들면 미국 특허 제 4,769,292호에 개시된 바와 같은 일중항 상태에서부터 광("형광")을 방출하는 발광 분자를 사용하였으며, 상기 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 형광 방출은 일반적으로 10 나노초 미만의 시간 기간으로 발생한다.
- [0022] 보다 최근에는, 삼중항 상태에서부터의 광("인광")을 방출하는 발광 물질을 갖는 OLED가 예시되어 있다. 문헌 [Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," *Nature*, vol. 395, 151-154, 1998 ("Baldo-I")] 및 [Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) ("Baldo-II")]을 참조하며, 이들 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 인광은 참고로 포함되는 미국 특허 제7,279,704호의 컬럼 5-6에 보다 구체적으로 기재되어 있다.
- [0023] 도 1은 유기 발광 디바이스(100)를 도시한다. 도면은 반드시 축척에 의하여 도시하지는 않았다. 디바이스(100)는 기판(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155), 캐소드(160) 및 차단층(170)을 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1의 전도층(162) 및 제2의 전도층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 디바이스(100)는 기재된 순서로 층을 증착시켜 제조될 수 있다. 이들 다양한 층뿐 아니라, 예시의 물질의 성질 및 기능은 참고로 포함되는 미국 특허 제7,279,704호의 컬럼 6-10에 보다 구체적으로 기재되어 있다.
- [0024] 이들 각각의 층에 대한 더 많은 예도 이용 가능하다. 예를 들면 가요성 및 투명한 기판-애노드 조합은 미국 특허 제 5,844,363호에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. p-도핑된 정공 수송층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 50:1의 몰비로 F₄-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 발광 및 호스트 물질의 예는 미국 특허 제 6,303,238호(Thompson et al.)에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 1:1의 몰비로 Li로 도핑된 BPhen이고, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 그 전문이 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에는 적층된 투명, 전기전도성 스퍼터-증착된 ITO 층을 갖는 Mg:Ag와 같은 금속의 박층을 갖는 화합물 캐소드를 비롯한 캐소드의 예가 개시되어 있다. 차단층의 이론 및 용도는 미국 특허 제 6,097,147호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 보다 구체적으로 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 주입층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에 제공되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 보호층의 설명은 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에서 찾아볼 수 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.
- [0025] 도 2는 인버트형 OLED(200)를 도시한다. 디바이스는 기판(210), 캐소드(215), 발광층(220), 정공 수송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 디바이스(200)는 기재된 순서로 층을 적층시켜 제조될 수 있다. 가장 흔한 OLED 구조는 애노드의 위에 캐소드가 배치되어 있고 디바이스(200)가 애노드(230)의 아래에 캐소드(215)가 배치되어 있으므로, 디바이스(200)는 "인버트형" OLED로 지칭될 수 있다. 디바이스(100)에 관하여 기재된 것과 유사한 물질이 디바이스(200)의 해당 층에 사용될 수 있다. 도 2는 디바이스(100)의 구조로부터 일부 층이 얼마나 생략될

수 있는지의 일례를 제공한다.

[0026] 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조는 비제한적인 예로서 제공하며, 본 발명의 실시양태는 다양한 기타의 구조와 관련하여 사용될 수 있는 것으로 이해하여야 한다. 기재된 특정한 물질 및 구조는 사실상 예시를 위한 것이며, 기타의 물질 및 구조도 사용될 수 있다. 작용성 OLED는 기재된 다양한 층을 상이한 방식으로 조합하여 달성될 수 있거나 또는 층은 디자인, 성능 및 비용 요인에 기초하여 전적으로 생략할 수 있다. 구체적으로 기재되지 않은 기타의 층도 또한 포함될 수 있다. 이들 구체적으로 기재된 층을 제외한 물질을 사용할 수 있다. 본원에 제공된 다수의 예가 단일 물질을 포함하는 것으로서 다양한 층을 기재하기는 하나, 물질, 예컨대 호스트 및 도펀트의 혼합물 또는 보다 일반적으로 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 층은 다수의 하부층을 가질 수 있다. 본원에서 다양한 층에 제시된 명칭은 엄격하게 제한하고자 하는 것은 아니다. 예를 들면, 디바이스(200)에서 정공 수송층(225)은 정공을 수송하며, 정공을 발광층(220)에 주입하며, 정공 수송층 또는 정공 주입층으로서 기재될 수 있다. 하나의 실시양태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 "유기층"을 갖는 것으로 기재될 수 있다. 이러한 유기층은 단일층을 포함할 수 있거나 또는 예를 들면 도 1 및 도 2와 관련하여 기재된 바와 같은 상이한 유기 물질의 복수의 층을 더 포함할 수 있다.

[0027] 구체적으로 기재하지 않은 구조 및 물질, 예컨대 미국 특허 제 5,247,190호(Friend et al.)에 기재된 바와 같은 중합체 물질(PLED)을 포함하는 OLED를 사용할 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 추가의 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED를 사용할 수 있다. OLED는 예를 들면 미국 특허 제 5,707,745호(Forrest et al.)에 기재된 바와 같이 적층될 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. OLED 구조는 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들면, 기관은 미국 특허 제 6,091,195호(Forrest et al.)에 기재된 바와 같은 메사형(mesa) 구조 및/또는 미국 특허 제 5,834,893호(Bulovic et al.)에 기재된 피트형(pit) 구조와 같은 아웃-커플링(out-coupling)을 개선시키기 위한 각진 반사면을 포함할 수 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0028] 반대의 의미로 명시하지 않는 한, 다양한 실시양태의 임의의 층은 임의의 적절한 방법에 의하여 적층될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법으로는 미국 특허 제6,013,982호 및 제6,087,196호(이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 열 증발, 잉크-젯, 미국 특허 제 6,337,102호(Forrest et al.) (이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 증기상 증착(OVPD), 미국 특허 출원 제10/233,470호(이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 증기 제트 프린팅(OVJP)에 의한 증착을 들 수 있다. 기타의 적절한 증착 방법은 스피ن 코팅 및 기타의 용액계 공정을 포함한다. 용액계 공정은 질소 또는 불활성 분위기 중에서 실시되는 것이 바람직하다. 기타의 층의 경우, 바람직한 방법은 열 증발을 포함한다. 바람직한 패턴 형성 방법은 마스크를 통한 증착, 미국 특허 제6,294,398호 및 제 6,468,819호(이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 냉간 용접 및, 잉크-젯 및 OVJD와 같은 일부 증착 방법과 관련된 패턴 형성을 포함한다. 증착시키고자 하는 물질은 특정한 증착 방법과 상용성을 갖도록 변형될 수 있다. 예를 들면, 분지형 또는 비분지형, 바람직하게는 3개 이상의 탄소를 포함하는 알킬 및 아릴기와 같은 치환기는 이의 용액 가공의 처리 능력을 향상시키기 위하여 소분자에 사용될 수 있다. 20개 이상의 탄소를 갖는 치환기를 사용할 수 있으며, 3 내지 20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 갖는 물질은 대칭 구조를 갖는 것보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있는데, 비대칭 물질은 재결정화되는 경향이 낮을 수 있기 때문이다. 덴드리머 치환기는 용액 가공을 처리하는 소분자의 능력을 향상시키기 위하여 사용될 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시양태에 의하여 제조된 디바이스는 차단층을 추가로 임의로 포함할 수 있다. 차단층의 하나의 목적은 전극 및 유기층이 수분, 증기 및/또는 기체 등을 포함하는 환경에서 유해한 종에 대한 노출로 인하여 손상되지 않도록 한다. 차단층은 기관의 위에서, 기관의 아래에서 또는 기관의 옆에서, 전극 또는, 엷지를 포함하는 디바이스의 임의의 기타 부분의 위에서 증착될 수 있다. 차단층은 단일층 또는 다중층을 포함할 수 있다. 차단층은 각종 공지의 화학적 증착 기법에 의하여 형성될 수 있으며 복수의 상을 갖는 조성물뿐 아니라 단일 상을 갖는 조성물을 포함할 수 있다. 임의의 적절한 물질 또는 물질의 조합을 차단층에 사용할 수 있다. 차단층은 무기 또는 유기 화합물 또는 둘다를 혼합할 수 있다. 바람직한 차단층은 미국 특허 제7,968,146호, PCT 특허 출원 번호 PCT/US2007/023098 및 PCT/US2009/042829에 기재된 바와 같은 중합체 물질 및 비-중합체 물질의 혼합물을 포함하며, 이들 문헌의 개시내용은 본원에 그 전문이 참고로 포함된다. "혼합물"을 고려하면, 차단층을 포함하는 전술한 중합체 및 비-중합체 물질은 동일한 반응 조건하에서 및/또는 동일한 시간에서 증착되어야만 한다. 중합체 대 비-중합체 물질의 중량비는 95:5 내지 5:95 범위내일 수 있다. 중합체 및 비-중합체 물질은 동일한 전구체 물질로부터 생성될 수 있다. 한 예에서, 중합체 및 비-중합체 물질의 혼합물은 본질적으로 중합체 구조

및 무기 규소로 이루어진다.

[0030] 본 발명의 실시양태에 의하여 제조되는 디바이스는 평판 패널 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 의료용 모니터, 텔레비전, 광고판, 실내 또는 옥외 조명 및/또는 시그널링을 위한 라이트, 헤드업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 플렉시블 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 개인용 정보 단말기(PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캡코더, 뷰파인더, 마이크로디스플레이, 3D 디스플레이, 자동차, 거대 월, 극장 또는 스타디움 스크린 또는 간판을 비롯한 다양한 소비재에 투입될 수 있다. 패시브 매트릭스 및 액티브 매트릭스를 비롯한 다양한 조절 메커니즘을 사용하여 본 발명에 의한 디바이스를 조절할 수 있다. 디바이스의 대다수는 사람에게 안락감을 주는 온도 범위, 예컨대 18°C 내지 30°C, 더욱 바람직하게는 실온(20°C 내지 25°C)에서 사용되도록 한 것이나, 이 온도 범위를 벗어나, 예를 들어 -40°C 내지 +80°C에서 사용될 수도 있다.

[0031] 본원에 기재된 물질 및 구조는 OLED를 제외한 디바이스에서의 적용예를 가질 수 있다. 예를 들면, 기타의 광전자 디바이스, 예컨대 유기 태양 전지 및 유기 광검출기는 물질 및 구조를 사용할 수 있다. 보다 일반적으로, 유기 디바이스, 예컨대 유기 트랜지스터는 물질 및 구조를 사용할 수 있다.

[0032] OLED 디스플레이 및 조명 패널은 대개, 대기 기체, 특히 수분 및 산소로부터 확실한 보호를 받는 것이 이롭다. 전극으로서 사용되는 화학 반응성의 낮은 일함수 금속은 대개, 이들 중의 존재 하에서 불안정하며, 기저의 유기 층으로부터 층 박리될 수 있다. 흔히 사용되는 유기 발광 물질은 또한, 물에 노출시 비발광성 퀸칭 종(quenching species)을 형성할 수 있다. 통상, 보호는 대개 OLED를 캡슐화하는 것 및 두 유리판 사이의 건조제에 의해 제공되며, 이들은 옛지 부근이 접착제로 밀봉된다. 이 종래의 캡슐화 방법은 디바이스를 강고하게 하므로, 가요성 OLED의 캡슐화에는 사용할 수 없다. OLED 디스플레이를 가요성이고 경량으로 만들기 위해서, 경질 유리판 대신에 얇은 가요성 베리어 막이 사용될 수 있다.

[0033] 가요성 OLED의 제조에 사용되는 폴리머 기판, 예컨대 폴리 에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리 에틸렌 나프탈레이트(PEN) 등은 본질적으로 수분 베리어 특성이 부족할 수 있다. 예를 들어, 100 μm 두께의 PET의 수증기 투과 속도(WVTR)는 37.8°C 및 40°C에서 각각, 대략 3.9 및 17 g/m²/day이다. 10,000 시간의 OLED 수명에 요구되는 수증기 투과 속도(WVTR)에 대해 가장 널리 언급되는 값은 10⁻⁶ g/m²/day이다. 마찬가지로, 비슷한 수명에 있어서 산소 투과 속도(OTR)는 10⁻⁵ cm³/m²/day ~ 10⁻³ cm³/m²/day의 어딘가인 것으로 보고되어 있다[예컨대, 문헌(Lewis and Weaver, "Thin Film Permeation Barrier Technology for Flexible Organic Light Emitting Devices", IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 10, No. 1, p.45, Jan/Feb 2004)]. 또한, 디스플레이의 하나 이상의 표면은, OLED에 의해 발생하는 광을 투과시키기 위해서, 투명한 베리어 막으로 보호되어야 한다. OLED 위에 코팅될 경우, 대개는 실온에서 또는 그 부근의 온도에서 베리어 막을 증착하는 것이 바람직한데, 높은 온도가 기저의 OLED를 손상시킬 것이기 때문이다. 다수의 무기 물질, 예컨대 Si₃N₄, SiO₂ 및 Al₂O₃가 대기 기체에 대해 낮은 투과율을 갖긴 하나, 무기 산화물 및 질화물로부터 투명한 캡슐화 베리어 막을 제조하는 것은 어려운 것으로 업계에 입증되어 있는데, 이들이 실온 또는 실온 부근에서 박막으로서 증착될 경우 투과성이 되기 때문이다. 첫째로, 단일의 무기 베리어층은 실온에서 증착시에 미세한 결함을 갖는다. 이들 결함은, 문헌[Erilat, "SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: 형성 and Gas Transport Considerations", J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 6047-55)]에 보고된 바로는, 수증기를 포함하는 대기 기체가 투과하는 경로를 형성할 수 있다. 둘째로, 무기 박막(베리어층), 예컨대 SiO_x, SiN_x 또는 SiO_xN_y는 임계 두께에 도달하면 자기 경감형(self-relief) 미세 균열이 발생할 수 있는데, 이는 궁극적으로 투과 베리어 특성을 제한할 수 있다. 마지막으로, 임계의 균열 변형 값은 OLED 디바이스의 전반적인 가요성을 제한할 수 있다. 이들 단일 무기층의 균열 변형은 두께의 함수이다. 예를 들어, 100 nm ITO 층의 균열 변형은 약 1%이다.

[0034] 가요성 박막 베리어는 기판 및 전자 기기용 캡슐화제로서 이전에 입증되었다. 미국 특허 제6,548,912호, 제6,268,695호, 제6,413,645호 및 제6,522,067호에는 감습 장치 및 기판을 캡슐화하기 위해서 "다중" 베리어 스택 및/또는 다이애드(dyad)의 다양한 배열이 기술되어 있다. 각각의 베리어 스택 쌍 또는 다이애드는 무기 물질 및 고분자층 쌍을 포함한다. 대기 기체에 대해 낮은 투과율을 갖는 무기층, 일반적으로 금속 산화물, 예컨대 Al₂O₃가 베리어층의 역할을 한다. 다결정질 Al₂O₃는 통상적으로 실온에서 반응 스퍼터링에 의해 증착된다. 이들 막은 흔히 미세한 결함, 예컨대 핀홀, 크랙 및 결정립계를 함유하며, 그것들은 결국 수증기를 포함하는 대기 기체의 투과 경로를 형성한다. 고분자층은 통상적으로 폴리아크릴레이트 물질이고, 이것은 액체 아크릴레이트 모노머의 순간 증발에 의해 증착되며, 이후 상기 모노머는 UV 방사선 또는 전자 빔에 의해 경화된다. 이 고분자층은, 미

국 특허 제6,570,325호에 개시된 바와 같이, 무기층 내의 결함들을 기계적으로 탈결합시킬 수 있다. 다중 다이애드(흔히 약 3 ~ 5 개의 다이애드, 즉 6 ~ 10 개의 층)를 사용함으로써, 이들 배리어 막이 경질의 무기층들을 서로 기계적으로 탈결합시키고 물 및 산소에게 긴 투과 경로를 강요하여 이들 분자가 OLED에 도달하는 데에 긴 시간이 걸리게 하는 것에 의해 기저 디바이스를 보호할 수 있다. 이 방법은 다이애드를 통한 수증기의 하향식 확산에 긴 지연 시간을 제공할 수 있긴 하나, OLED를 직접 캡슐화하는 데에 사용될 경우에 수증기의 측방향/엣지 확산을 조절하기 어렵다. 고분자층/탈결합층은 수증기에 대해 높은 확산 계수를 갖기 때문에, 보호에는 매우 넓은 엣지 시일(edge seal)이 필요하다. 엣지 시일 폭을 줄이는 한 가지 방법이 미국 특허 제7,198,832호에 개시되어 있으며, 그 개시내용은 전부 참고로 인용되어 있다. 이 방법에서는, 주어진 배리어 스택 중, 무기 배리어층의 면적이 탈결합층, 즉, 고분자층의 면적보다 크게 제조된다. 이후, 제2 배리어 스택의 면적은 제1 배리어 스택 등등의 면적보다 커야한다. 이 구조를 취함으로써, 배리어층은 수증기 및 산소의 측방향/엣지 확산에 대한 보호를 제공할 수 있다.

[0035] 종래의 다층 배리어 시스템은 단점이 있을 수 있다. 고분자층/탈결합층, 일반적으로 아크릴레이트는, 수증기에 대해 높은 확산 계수를 가질 수 있다. OLED의 직접 캡슐화에 종래의 다층 배리어가 사용될 경우, 이 높은 확산 계수는 얻을 수 있는 최소 엣지 폭에 근본적인 제한을 줄 수 있는데, 무기 배리어층의 풋프린트(footprint)가 탈결합층, 즉, 고분자층의 면적보다 크게 제조되어야 하기 때문이다. 이후, 제2 배리어 스택의 풋프린트는, 양호한 엣지 시일을 얻기 위해 제1 배리어 스택 등등의 면적보다 커야 한다. 이는 다중 마스크의 사용을 필요로 할 수 있으며, 이는 결국 빈번한 마스크 세정을 필요로 하면서 전체 공정을 번잡하게 만들고 TAKT 시간을 현저히 증가시킨다. 예를 들어 미국 특허 공보 제2014/170785호에는, 다중 마스크의 사용을 필요로 하는 결과, 제조 동안에 마스크의 처리 및 이송에 많은 수고를 쏟아야 하는 다양한 시스템 및 기술이 기재되어 있다. 그에 반해, 본원에 보다 상세히 기술된 바와 같이, 본 발명의 구체에는 보다 적은 마스크를 사용함으로써 이러한 문제를 피할 수 있다.

[0036] 또한, 엣지 폭 또는 베젤 폭은 디스플레이의 사용 불가 부분이다. 이들 기술을 이용하여 거의 제로의 엣지 또는 엣지가 없는 디스플레이를 얻는 것은 어렵거나 불가능 할 수 있다.

[0037] 다른 단점은, 고품질 무기 배리어층을 얻기 위해서 무기 배리어층, 예컨대 스퍼팅된 금속 산화물층의 증착 속도가, 고분자층에 비해 낮게 유지될 수 있다는 점일 수 있다. 이는 TAKT 시간을 증가시킨다.

[0038] 다른 단점은 배치 공정 동안에 발생할 수 있는데, 이 공정에서는 기판이 스퍼터 챔버(진공) 사이에서 불활성 분위기 챔버(비진공)로 다수회(예컨대, 6 ~ 8 회) 이동되어서 모노머층을 순간 증발시켜야 할 수 있다. 웹 공정(web processing)에서는, 다층을 증착하기 위해서 복수의 스퍼터 타겟 및 모노머 공급원이 필요할 수 있다. 이들 각각은 또한 비용 및 TAKT 시간을 증가시킨다.

[0039] 일반적으로, 배리어 시스템은 몇몇 주요한 요건, 즉, 수분에 대한 비교적 낮은 투과율(바람직하게는 최소 개수의 층과 더불어는 것); 엣지에서의 충분한 시일(바람직하게는 비교적 작은 엣지 폭과 더불어는 것); 및 비교적 높은 가요성을 충족시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0040] 비교적 낮은 투과율에 대한 필요성에 관하여, 전술한 바와 같이, 수분 및 산소에 기인하는 OLED 디바이스의 분해를 방지하기 위해서는 효과적인 캡슐화가 요구된다. 캡슐화 배리어의 배리어 특성은 두 가지 확산 파라미터, 즉, 투과율 $P = g/(\text{cm sec atm})$ 및 증기 투과 속도 $VTR = g/(\text{m}^2 \text{ day})$ 에 있어서 측정될 수 있다. 단일 배리어를 통한 기체(OLED의 경우에는, 일반적으로 수증기 또는 산소)의 투과율 P 는, $P = DS$ 로 정의되며, 여기서 $S(g/(\text{cm}^3 \text{ atm}))$ 은 배리어 물질 중 기체의 용해도이고, D 는 배리어 물질 중 기체의 확산 계수이다. 용해도는 투과 물질이 막에 얼마나 용해될 수 있는가를 판정하는 것인 반면, 확산 계수는 투과 물질이 막 물질 내에서 얼마나 빠르게 이동할 수 있는가를 판정하는 것이다. 수증기의 투과 속도(WVTR) 및 산소의 투과 속도(OTR)는 캡슐화의 배리어 특성의 척도이다. 이들은, 주어진 배리어 두께에 대해 주어진 온도 및 상대 습도에 있어서 명시된다. 앞서 개시한 바와 같이, 10000 시간의 OLED 저장 수명(50% 유효 면적 수축)에 있어서 수증기 투과 속도에 대해 통상 언급되는 요건은 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이다. 마찬가지로, 유사한 수명에 있어서 요구되는 산소 투과 속도(OTR)는 $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day} \sim 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 범위이다. OLED 디바이스의 수명을 명시하기 위한 더 직접적인 방식은, 가속된 환경 시험 조건(높은 온도, 높은 상대 습도)에서 수명을 이용하는 것이다. 널리 이용되는 공업적 OLED 저장 수명 요건은 특정 용도(디스플레이 또는 조명)에 좌우되고, a) 85C, 85% 상대 습도에서 240 시간(10일), 또는 b) 85C, 85% 상대 습도에서 500 시간(~3주) 후, 5% 미만의 유효 면적 수축으로서 명시된다.

- [0041] 바람직한 엷지 특성에 관해서는, 일반적으로 배리어 시스템이, OLED를 수분 및 산소의 측방향 확산으로부터 보호하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 배리어 막은 최소 엷지 폭/베젤 요건과 더불어 우수한 엷지 시일을 제공해야 한다. 최소 베젤 폭은 특정 용도 및/또는 제작 공차에 좌우되나, 일반적으로 베젤 폭은 0.1 mm ~ 5 mm 범위일 수 있다.
- [0042] 일반적으로, 배리어 시스템이 가요성 기판 및 디바이스의 캡슐화에 사용될 경우에, 1.27 cm 반경에 대한 약 10,000 사이클의 굴곡 시험(flex test)을 견디도록 충분히 가요성인 것이 바람직할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 구체예는 예전 시스템들의 이 단점들을 다룰 수 있는, 기판 및 디바이스용 제작 기술 및 박막 투과 배리어 시스템을 제공한다. 본원에 개시된 바와 같은 투과 배리어 시스템은 하나 이상의 하이브리드 배리어층 및 하나의 무기 차폐층을 포함할 수 있다. 하이브리드 배리어층은 예를 들어, 본원에 보다 상세히 기술하는 바와 같이 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 를 포함할 수 있다. 박막 배리어 구조는, 무기층이 환경 시험 조건으로부터 하이브리드 배리어층을 "차폐"하도록 증착될 수 있다. 하이브리드 배리어층이 무기층과 기판 사이에 배치될 수 있고, 그 위에 박막 투과 배리어가 증착되며, 또는 무기층이 하이브리드 배리어층과 기판 사이에 배치될 수 있다. 도 3a는 무기층이 하이브리드 배리어 위에 배치된, 본원에 개시된 바와 같은 예시 투과 배리어를 도시한다. 마찬가지로, 도 3b는 하이브리드 배리어가 무기층 위에 배치된, 본원에 개시된 바와 같은 예시 투과 배리어를 도시한다. 하이브리드 배리어층과 무기층은 서로 바로 인접하여, 즉, 이들이 직접 물리 접촉하도록 배치될 수 있다. 일부 구체예에서, 박막 투과 배리어는 오직 또는 실질적으로 오직 하이브리드 배리어 및 무기층을 포함할 수 있다. 본원에 보다 상세히 기술하는 바와 같이, 박막 투과 배리어는 또한 비교적 가요성이어서, 배리어층이 가요성 디바이스, 예컨대 본원에 개시된 바와 같은 가요성 OLED를 캡슐화하는 데에 사용될 수 있게 할 수 있다.
- [0044] 보다 구체적인 예로서, 감습 전자 디바이스, 예컨대 OLED 또는 기판의 후면을 코팅하는 경우, 먼저 하이브리드 배리어층이 코팅면 위에 배치될 수 있다. 이어서, 제2 무기 차폐층이 제1 하이브리드 배리어층 위에 증착될 수 있다. 도 4a는 이러한 배열의 예를 도시하며, 여기서 하이브리드 배리어층은 기판 위에 배치되고, 무기 차폐층은 하이브리드 배리어층 위에 배치된다. 대안으로 또는 추가로, 기판, 예컨대 저부 발광 디바이스용 기판의 전면을 코팅하는 경우, 하이브리드 배리어층이 먼저 코팅면 위에 배치될 수 있다. 이어서, 도 4b에 도시된 바와 같이 제2 무기 배리어층이 제1 하이브리드 배리어층 위에 증착될 수 있다. 저부 발광 디바이스에 있어서, 배리어 시스템은 유기층 전에, 또는 유기 디바이스 증착이 완료된 후에 증착될 수 있다. 도 4c에 도시된 바와 같이, 이들 배열의 조합이 또한 사용될 수 있다. 각 구성에서, 무기층(들)은 하이브리드 배리어층(들)을 외부 환경으로부터 "차폐"한다. 따라서 무기층이 환경을 대면하는 것이 일반적이며, 하이브리드 배리어층은 디바이스에 보다 근접하거나 인접하는데, 즉, 이들 구성에서 하이브리드층은 무기 차폐층보다 기판에 더 근접한 것이 일반적이다.
- [0045] 한 구체예에서, 하이브리드 배리어층은 산소와 같은 반응성 기체, 예컨대 HMDSO/O_2 를 이용한 유기 전구물질의 플라즈마 촉진형 화학적 증기 증착(PECVD)에 의해 성장될 수 있다. 배리어 코팅법의 한 예가 미국 특허 제 7,968,146호에 기술되어 있으며, 그 개시내용은 전부 참고로 인용되어 있다. 이러한 배리어 막은 일반적으로, 비교적 높은 불투과성이나 여전히 가요성이다. 재료는 무기 SiO_2 와 고분자 실리콘의 하이브리드이고, 실온에서 증착될 수 있다. 배리어 막은 유리의 투과성 및 광학 특성을 가지나, 얇은 배리어 막에 가요성을 부여하는 부분적 폴리머 특징도 지닌다. 실온에서, 이 하이브리드 재료의 층은 대략 100 nm보다 두껍게 증착될 경우에 미세 균열을 갖지 않는다. 또한, 증착 공정 및 막 조성은 미세 균열 없이 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 의 두꺼운 층(> 10 마이크로)을 성장시키도록 조정될 수 있다. 따라서, 본 발명의 구체예는 상대 조성이 $1 \leq x < 2$, $0.001 \leq y \leq 1$, 및 $0.001 \leq z \leq 1$ 과 같은 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 를 포함하는 하이브리드 배리어를 포함할 수 있다. 이러한 배리어는 수분 및 산소에 대한 비교적 낮은 투과율, PECVD에 의해 컨포멀 코팅(conformal coating)을 통한 입자 커버리지, 최소 엷지/베젤 요건과 함께 비교적 높은 엷지 시일, 투명성 및 가요성을 제공할 수 있다. 증착 공정은 비교적 비용 효율적이면서 다소 평균의 TAKT 시간을 갖는다. 일부 구체예에서, 하이브리드 배리어층은 하나 이상의 전구물질을 이용하여 제조될 수 있으며, 모든 전구물질은 단일 플라즈마 증착 또는 유사 공정으로 증착될 수 있다. 예시 전구물질로는 헥사메틸 디실록산(HMDSO); 테트라틸오르토실리케이트(TEOS); 메틸실란; 디메틸실란; 비닐 트리메틸실란; 트리메틸실란; 테트라메틸실란; 에틸실란; 디실라노메탄; 비스(메틸실라노)메탄; 1,2-디실라노에탄; 1,2-비스(메틸실라노)에탄; 2,2-디실라노프로판; 1,3,5-트리실라노-2,4,6-트리메틸렌; 디메틸페닐실란; 디페닐메틸실란; 테트라에틸오르토 실리케이트; 디메틸디메톡시실란; 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산; 1,3-디메틸디실록산; 1,1,3,3-테트라메틸디실록산; 1,3-비스(실라노메틸렌)디실록산; 비스(1-메틸디실록사닐)메탄; 2,2-비스(1-메틸디실록사닐)프로판; 2,4,6,8-테트라메틸시클로테트라실록산; 옥타메틸시클로테트라실록산; 2,4,6,8,10-펜타메틸

시클로펜타실록산; 1,3,5,7-테트라실라노-2,6-디옥시-4,8-디메틸렌; 헥사메틸시클로트리실록산; 1,3,5,7,9-펜타메틸시클로펜타실록산; 헥사메톡시디실록산; 헥사메틸디실라잔; 디비닐테트라메틸디실리잔; 헥사메틸시클로트리실라잔; 디메틸비스(N-메틸아세트아미도)실란; 디메틸비스-(N-에틸아세트아미도)실란; 메틸비닐비스(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸비닐비스(N-부틸아세트아미도)실란; 메틸트리스(N-페닐아세트아미도)실란; 비닐트리스(N-에틸아세트아미도)실란; 테트라키스(N-메틸아세트아미도)실란; 디페닐비스(디에틸아미녹시)실란; 및 메틸트리스(디에틸아미녹시)실란이 있다. 한 구체예에서, 본원에 개시된 바와 같은 투과 배리어 시스템은 환경 감수성 디바이스, 예컨대 OLED를 캡슐화하는 데에 이용될 수 있다. 환경 감수성 디스플레이 또는 조명 장치, 예컨대 OLED는 증착, 예컨대 진공 증착에 의해 기판 상에 배치 또는 제조될 수 있다. 하이브리드 배리어층은, 도 7에 도시된 바와 같이 OLED 위에 직접 배치될 수 있다. 하이브리드 배리어층의 풋프린트는 베젤 폭(w)에 의해 OLED의 엣지 너머로 연장될 수 있다. 베젤 폭(w)은 0.001 ~ 50 mm일 수 있고, 통상 0.01 ~ 10 mm 범위 내일 수 있다. 무기 차폐층은 하이브리드 배리어층 위에 배치될 수 있다.

[0046] 일부 구체예에서, 폴리머 기판, 예컨대 PET, PEN 등이 사용될 수 있다. 이러한 구성에서는, 적절한 수분 보호를 제공하기 위해서 도 10 및 도 11에 도시된 것들과 같은 개략적인 구조가 채용될 수 있다. 도 10에서, 기판은 OLED 성장 전에 정상부 측 상에서 투과 배리어 시스템으로 코팅된다. 이후 OLED는 정상부 상에서 투과 배리어 시스템으로 캡슐화될 수 있다. 도 11에서, 기판은 정상부 및 측면 모두에서 투과 배리어 시스템으로 코팅되며, OLED는 정상부 상에서 투과 배리어 시스템으로 캡슐화된다. 보다 일반적으로, 이러한 구조들은 투과 배리어층을 필요로 하거나 그것을 사용하는 것이 이로운 임의의 기판과 함께 사용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 구체예에서, 무기 차폐층은 디스플레이 장치의 예상 디자인 및 용도에 따라 부분적으로 또는 완전히 투명하거나 불투명할 수 있다. 무기 차폐층은 비교적 밀도가 높고 다공성/주상 구조를 갖지 않는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 물질은 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 옥시질화물(metal oxynitride), 금속 탄화물, 금속 옥시붕화물(metal oxyboride) 및 이들의 조합을 포함한, 이들로 한정되지는 않는다. 적합한 금속은 알루미늄, 티탄, 인듐, 주석, 탄탈, 금, 지르코늄, 니오븀, 하프늄, 이트륨, 니켈, 텅스텐, 크롬, 아연 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 금속 산화물은 산화규소, 산화알루미늄, 산화인듐, 산화주석, 산화아연, 인듐 주석 산화물, 인듐 아연 산화물, 알루미늄 아연 산화물, 산화탄탈, 산화지르코늄, 산화니오븀, 산화몰리브덴 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 금속 질화물은 질화규소, 질화알루미늄, 질화붕소 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 금속 옥시질화물은 옥시질화알루미늄, 옥시질화규소, 옥시질화붕소 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 금속 탄화물은 탄화텅스텐, 탄화붕소, 탄화규소 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 금속 옥시붕화물은 옥시붕화지르코늄, 옥시붕화티탄 및 이들의 조합을 포함한다.

[0048] 한 구체예에서, 무기 차폐층은 진공 증착 기술, 예컨대 스퍼터링, 화학적 증기 증착, 증발, 승화, 원자층 증착(ALD), 플라즈마 촉진형 화학적 증기 증착(PECVD), 플라즈마 촉진 열증발, 플라즈마 보조(plasma assisted) 원자층 증착, 및 이들의 조합에 의해 제조될 수 있다.

[0049] 구체예에서, 무기층은 단일층 또는 다층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 층들 자체 각각은 단일 물질 또는 여러 가지 물질로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 물질이 스퍼터링에 의해 증착될 경우, 무기층을 제작하기 위해서 상이한 조성물들의 스퍼터링 타겟이 이용될 수 있다. 다르게는, 동일한 조성의 두 타겟이, 상이한 반응성 기체들과 함께 사용될 수 있다. 다른 예로서, 상이한 종류의 증착원이 사용될 수 있다.

[0050] 구체예에서, 무기층은 비정질 또는 다결정질일 수 있다. 예를 들어, 산소 반응성 기체를 이용하는 인듐 아연 산화물 타겟으로부터의 반응 스퍼터링에 의해 증착되는 하나 이상의 인듐 아연 산화물 박막이 사용될 수 있으며, 이것은 일반적으로 비정질이다. 또 다른 예로서, 산소 반응성 기체를 이용하는 알루미늄 타겟으로부터의 반응 스퍼터링에 의해 증착되는 하나 이상의 산화알루미늄 박막이 사용될 수 있으며, 이것은 일반적으로 다결정질이다. 산화아연 및 산화알루미늄의 대안적인 얇은 스택을 포함하는 나노적층체(nanolaminate)가 또한 무기층에 사용될 수 있다. 예를 들어, 박막을 원자층 증착에 의해 증착하는 경우, ZnO/Al₂O₃의 대안적인 얇은 스택이 사용될 수 있다.

[0051] 무기층은 임의의 적합한 두께일 수 있다. 예를 들어, 이것은 2 ~ 20,000 nm, 5 ~ 1000 nm 사이, 또는 그 안에 포함되는 임의의 값일 수 있다.

[0052] 본원에 개시된 바와 같은 투과 배리어 시스템은 종래의 배리어에 비해 수개의 장점을 제공할 수 있다. 투과 배리어 내에 비교적 낮은 개수의 층들을 사용하는 것은 수증기 및 산소에 상대적으로 매우 낮은 투과도를 제공할 수 있다. 예를 들어, 본원에 개시된 바와 같은 배리어 시스템에서, 주위 환경으로부터의 수증기 또는 산소는 무기층과 하이브리드 배리어층 모두를 투과하여 감습 부재에 도달하여야 한다. 앞서 기술한 바와 같이, 무기층은

하이브리드 배리어층을 환경 조건으로부터 "차폐"할 수 있다. 즉, 투과는 무기층을 통해 먼저 일어난다.

[0053]

도 5는 본원에 개시된 바와 같은 배리어 시스템을 통한 투과의 개략도를 도시한다. 투과는, 예를 들어, 경로 A 및 경로 B를 통해 일어날 수 있다. 경로 A는 차폐층의 벌크를 통한 고유 투과를 나타내는 한편, 경로 B는 무기층 내의 핀 홀 또는 결함부를 통해 일어나는 투과를 나타낸다. 그러나 무기 배리어층 내의 수증기 또는 산소 투과의 속도는, 두꺼운 막에서는 표면 결함, 핀홀, 균열 및 주상 성장의 조합으로 인해 층 두께에 반비례하지 않는다. 예를 들어, 결함부가 많은 메카니즘은, 문헌[Chatham, "Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates", Surface and Coatings Technology 78 (1996), p. 1-9]에 기술된 바와 같은 박막 시스템에서의 기체 투과를 설명하기 위해 언급되어 왔다. 환경 시험 조건 하에서, 무기 차폐층/하이브리드 배리어층 경계에서 발생하는 수증기의 플럭스(flux)는 경로 B를 통한 투과에 의한 것이 우세할 수 있으며, 그것은 결함부 크기 및 밀도의 함수이다. 이어서, 이들 "편재화된" 물 분자는 도 6에 개략적으로 도시된 바와 같이 하이브리드 배리어층을 통해 3차원적으로 투과될 수 있으며, 이때 그 층은 결함부를 갖지 않을 것으로 추정된다. 그 모델은 Prins 등에 의해 제안된 바와 같은 핀 홀 모델과 유사할 수 있다:

$$J = -D \frac{A_d}{A_t} \frac{\Delta c}{H} \left(1 + \frac{1.18H}{r0}\right)$$

[0054]

[0055]

("Theory of Permeation Through Metal Coated Polymer Films", 184th National meeting of American Chemical Society, September 7-12, 1958, Vol. 63, p.716). 상기 식에서 J 는 하이브리드 배리어를 통해 확산되는 수증기의 플럭스이고, A_d 는 결함부의 면적이며, A_t 는 층 면적이고, Δc 는 농도차이며, H 는 하이브리드 배리어 두께이고, $r0$ 은 무기 차폐층 내의 결함부의 평균 반경이다.

[0056]

단일 하이브리드층에 비해, 플럭스는 무기층 때문에 $\frac{A_d}{A_t}$ 만큼 감소된다. 플럭스는 하이브리드층의 확산 계수를 감소시킴으로써 더 감소될 수 있다. 일부 구체예에서, 하이브리드 배리어층, 예컨대 전술한 바와 같은 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 층의 비율은, 수증기 및 산소에 낮은 확산 계수를 부여하기 위해, 상이한 PECVD 공정 파라미터를 이용하여 조정할 수 있다. 예를 들어, 38C 에서 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 범위의 수증기의 유효 확산 계수가 성취될 수 있다. 특히, 이것은, 탈결합층이 수증기 및 산소에 대해 높은 확산 계수를 갖는 고분자층인 종래의 다층 배리어 시스템에 바람직할 수 있다. 예를 들어, 가장 아르킬성인 폴리머에 대한 수증기의 확산 계수는, 38C에서 $D_p \sim 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 내지 $8.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다. D_p 의 변화는, D 가 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 미만일 때까지는, 정상 상태의 플럭스 및 지연 시간에 비교적 미미한 영향을 줄 수 있다. 이러한 수준의 확산 계수는 종래의 폴리머 박막으로는 달성 불가능할 수 있다.

[0057]

종래의 다층 배리어 시스템에 비한 또 다른 장점은, 하이브리드층이 그 층 내에 미세 균열의 도입 없이도 보다 두껍게 제조될 수 있다는 점일 수 있다. 이는 지연 시간을 증가시킬 수 있는데, 지연 시간은 두께의 제곱에 정비례이기 때문이다. 지연 시간은 하기 식에 의해 주어진다:

$$t_t = \frac{H^2}{6D}$$

[0058]

[0059]

상기 식에서, H 는 하이브리드 배리어의 두께이고, D 는 확산 계수이다. 따라서, OLED와 같은 매우 민감한 장치를 캡슐화하는 데에 최소한 4 ~ 6개의 층이 요구되는 종래의 다층 배리어와는 달리, 단지 2 개의 층을 이용함으로써 극히 낮은 투과도를 얻는 것이 가능하다.

[0060]

전술한 바와 같이, 본 발명의 구체예는 비교적 강한 엷지 시일과 더불어 비교적 작은 최소 베젤을 제공할 수 있다. 전술한 바와 같이, 하이브리드 배리어층은 OLED 위에 배치될 수 있다. 그 층은 OLED 표면 위에 증착될 수 있기 때문에, 최소 베젤 폭은 이 층 내에서의 수증기 투과에 소요되는 시간에 좌우될 수 있다. 도 7을 참조하면, 하이브리드 배리어층의 풋프린트는 베젤 폭(w)에 의해 OLED 디스플레이의 엷지를 넘어 연장된다. 허용되는 엷지 시일을 제공하기 위해서, 경로 C를 따른 수평 방향으로의 수증기의 투입 속도가 고려된다. 확산되는 물 분자의 플럭스는, 계면 영향을 제외하고는 배리어층 내의 물의 벌크 확산 계수(D)에 비례한다.

[0061]

OLED가 물에 의한 화학적 공격에 매우 민감하기 때문에, 실현 가능하나 엄격한 필요조건은, 보호된 OLED의 전체

수명 동안에, 물 분자의 한 단일층이 옻지 부근의 OLED 표면에 도달하는 것일 수 있다. 주어진 확산 계수(D), 용해도(S) 및 베젤 폭(w)에 대해, OLED의 옻지에 도달하는 물의 투과량을 산출하는 것이 가능하다. 이하에 보다 상세히 기술하는 바와 같이, 일반적인 구성에 있어서는, 1개의 물의 단일층이 약 1463 시간 후에 OLED 옻지에 도달함을 알 수 있다. 따라서, 0.1 mm만큼 작은 베젤 폭이, 85C, 85% 상대 습도에서의 1000 시간 이상의 목표 수명에 있어 달성될 수 있다. 본원에 기술하는 바와 같이, 상이한 목표 수명, 증착 파라미터, 재료 등에 대하여 다른 베젤 크기가 달성될 수 있다. 예를 들어 0.1 ~ 5 mm의 베젤 폭은, 각각, 85C 및 85% 상대 습도에서 9.0×10^{-15} 내지 1.1×10^{-11} g/cm/sec의 최소 투과율로 달성될 수 있다.

[0062] 무기 차폐층의 두께, 형상, 접착 강도 및 잔류 내부 응력(built-in stress)은 전체 가요성에 영향을 줄 수 있다. 전술한 바와 같이, 하이브리드 배리어층의 특성은, 가요성 필요조건에 부합하도록 PECVD 공정 파라미터에 의해 조절할 수 있다. 마찬가지로, 완전한 배리어 시스템의 필요한 가요성을 얻기 위해서는 상대적으로 매우 얇은 무기층, 예컨대 약 100 nm 이하의 무기층을 증착하는 것이 바람직할 수 있다.

[0063] 일부 구체예에서, 하이브리드 배리어층 및 무기층을 포함하는, 본원에 개시된 바와 같은 배리어 시스템은 비교적 낮은 온도의 제작 기술을 이용하여 증착될 수 있다. 예를 들어, 하이브리드 배리어층은 저온, 즉, 100°C 이하에서 PECVD에 의해 증착될 수 있다. 무기 차폐층은 주위 온도에서 기관과 임의의 진공 증착 공정에 의해 증착될 수 있다. 진공 증착 공정은 스퍼터링, 화학적 증기 증착, 열증발, e-빔 증발, 승화, 원자층 증착(ALD), 플라즈마 촉진형 화학적 증기 증착(PECVD), 플라즈마 촉진 열증발, 플라즈마 보조 원자층 증착, 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 따라서, 배리어 시스템 내의 층들은 유기 물질의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서 증착될 수 있다.

[0064] 일부 구체예에서, 본원에 개시된 바와 같은 박막 배리어 시스템은 마스크를 사용하지 않고, 또는 단일의 자기 정렬 마스크법(self-aligned masking process)을 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, OLED의 직접 캡슐화에 사용될 경우, 하이브리드 배리어층은 새도 마스크를 통해 OLED 위에 배치될 수 있다. 이어서, 제2 무기 차폐층이, 동일한 자기 정렬 새도 마스크를 통해 제1 하이브리드 배리어층 위에 증착될 수 있다. 전술한 바와 같이, 이러한 시스템은 상대적으로 매우 작은 베젤 폭을 가능하게 할 수 있다. 하이브리드 배리어의 수증기 확산 계가 충분히 낮을 경우, 예를 들어 대략 10^{-14} cm²/sec 이하일 경우, 근접한 베젤 무포함 또는 옻지 무포함 OLED 디바이스가 제조될 수 있다. 이에 반해, OLED를 직접 캡슐화하기 위해서 종래의 다층 배리어가 사용될 경우, 높은 확산 계수로 인해서, 얻을 수 있는 최소 옻지 폭에 근본적인 한계가 생기는 것이 일반적이다. 또한, 무기 배리어층의 포트프린트는 탈결합층, 즉, 고분자층의 면적보다 크게 제조된다. 이후, 우수한 옻지 시일을 얻기 위해서는 제2 배리어 스택의 포트프린트가 제1 배리어 스택의 면적보다 커야 한다. 이러한 구성은 다중 마스크의 사용을 요하며, 이는 결국 빈번한 마스크 교체 및 세정을 필요로 하면서, 전체 공정을 비교적 번잡하고 장황하며 고비용이게 만든다.

[0065] 일부 구체예에서, 본원에 개시된 바와 같은 박막 배리어는 오직 2단계(전부 진공법)를 이용하여 제조할 수 있다. 즉, 박막 배리어는 하나의 공정을 이용하여 하이브리드 배리어층을 증착하고, 두 번째 공정을 이용하여 무기층을 증착함으로써 제조할 수 있으며, 공정 각각은 진공 하에서 수행될 수 있다. 이러한 기술은 다른 배리어 제작 기술에 비해서 이동 및 마스크킹 시간을 현저히 감소시킬 수 있다.

[0066] 실험 및 모의실험 결과

[0067] 전술한 바와 같이, 실험 가능하나 매우 까다로운 필요조건은, 보호되는 OLED 또는 유사 디바이스의 전체 수명 동안에, 물 분자의 한 단일층이 옻지 부근의 OLED의 표면에 도달하는 것이다. 주어진 확산 계수(D), 용해도(S) 및 베젤 폭(w)에 대해, OLED의 옻지에 도달하는 물의 투과량을 산출하는 것이 가능하다. OLED의 옻지에 도달하는 물의 표면 농도는, 픽(Fick)의 확산 제2 법칙을 2차원 또는 3차원 시스템에 적용하면서 풀어서 구한다:

[0068]
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C$$

[0069] 상기 식에서, C 는 용해된 물의 농도이고, D 는 확산 계수이며, t 는 시간이다. 다음의 경계 조건에 대해서, COMSOL 및 MATLAB을 이용하여, 유한 요소법으로 상기 수학적식을 풀어서 해답을 얻었다: 환경에 노출된 하이브리드 배리어층의 옻지 표면은, 시험 온도 및 습도에 의해 규정되는 용해도(S)와 등가인 일정한 농도의 용해된 물을 가짐; 그리고 OLED 위에 배치된 하이브리드 배리어층은 OLED가 물을 흡수함에 따라 제로(zero) 물 농도를 가

집.

[0070]

도 8은 1000 nm 두께의 하이브리드 배리어층으로의, $D = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $S = 3 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ($P = 3 \times 10^{-15} \text{ g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$) 및 $w = 100 \text{ }\mu\text{m}$ 에 대한, 85C, 85% RH에서의 시간의 함수로서의 단일층 중 투과된 물의 양의 플롯을 도시한다. 도시된 바와 같이, 물의 1개의 단일층은 대략 1463 시간 후에 OLED 옛지에 도달한다. 따라서, 목표 저장 수명이 85C, 85% RH에서 1000 시간일 경우, 100 μm 또는 0.1 mm만큼 작은 베젤 폭이 우수한 옛지 시일을 제공할 수 있다. 85C, 85% RH에서 물의 분압은 0.485 atm이고, 그 모델이 분압 변화를 설명함에 따라 용해도 및 투과율의 단위는 mg/cm^3 및 $\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{sec})$ 으로 표시된다. 상기 모의실험 전부는 $S = 3 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 및 배리어층 1 μm 로 수행하였다. 보고하는 P , D 및 S 값은 85C, 85% RH에서의 값이다.

[0071]

마찬가지로, 다양한 값의 확산 계수에 대해서, 주어진 베젤 폭을 통해 물의 1개의 단일층이 확산되는 데에 소요되는 시간을 모의실험하였다. 도 9는 베젤 폭의 함수로서의 1개의 단일층의 확산 소요 시간의 플롯을 도시한다. 도시된 바와 같이, 확산 계수가 증가함에 따라, 보다 큰 베젤 폭이 요구된다. 예를 들어, $D = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 확산 계수에 있어서는, 1 mm의 베젤 폭이 1000 시간의 저장 수명을 제공할 수 있다. 따라서, 베젤 폭이 제작 공차에 따라서 1 mm로 고정되는 경우, 확산 계수가 대략 $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 미만이면 500 시간의 목표 저장 수명이 성취될 수 있다. 모의실험을 수행하여, 목표 저장 수명에 부합하기 위한, 최소 필요의 확산 계수 및 투과율을 구하였다. 하기 표는 주어진 베젤 폭에 대하여, 85C, 85% RH에서의 500 시간에 부합하기 위한, 하이브리드 배리어층의 최소 요구 투과율을 제시한다.

베젤 폭 (mm)	85C, 85% RH에서의 최소 요구 투과율 (g/cm.sec)
0.1	9.0×10^{-15}
0.5	1.7×10^{-13}
1	5.8×10^{-13}
2	2.0×10^{-12}
3	4.2×10^{-12}
4	7.1×10^{-12}
5	1.1×10^{-11}

[0072]

[0073]

본 발명에 개시된 바와 같은 박막 투과 배리어 시스템의 성능을 실험으로 확인하였다. 모든 실험에서, 하이브리드 배리어층 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 는 산소와 같은 반응성 기체, 예컨대 HMDSO/O_2 를 이용하는, 유기 전구물질의 플라즈마 촉진형 화학적 증기 증착(PECVD)에 의해 성장시켰다. 박막 투과 배리어의 범용성을 입증하기 위해서, 수개의 무기 배리어층을 다양한 기술에 의해 증착하였으며, 이에는 DC 마그네트론 반응 스퍼터링에 의한 인듐 아연 산화물 (IZO), e-빔 증발에 의한 티탄이 포함된다.

[0074]

투과 배리어 구조의 평균 응력은 하기 Stoney 수학적식을 이용하여 계산할 수 있다:

$$\sigma = \frac{E_w}{6R} \frac{h_s^2}{H}$$

[0075]

[0076]

상기 식에서, R 은 굴곡 반경이고, E_w 는 웨이퍼 탄성 상수이며, h_s 는 기판 두께이고, H 는 배리어 막 두께이다. 단일층 하이브리드 배리어층이 물에 노출될 경우, H_2O 가 막으로 확산된다. 그 층이 경질 기판, 예컨대 규소 웨이퍼 또는 경질 유리 상에 증착되는 경우, 배리어는 팽창하는 경향이 있으며, 그 결과 압축 응력이 증가한다. 압축 응력의 변화는 하이브리드 배리어에 용해된 물의 농도(C)에 비례한다:

$$\Delta\sigma \propto \int C(x) \cdot dx \quad (0 < x < H).$$

[0077]

[0078]

따라서, 우수한 투과 배리어는 가속된 시험 조건(높은 온도, 높은 상대 습도) 동안에 전반적인 압축 응력에 있어서 최소한의 변화를 가져야 한다. 일부 구체예에서, 하이브리드 배리어 특성은, 다층 배리어 스택 중 탈결합 층과 비슷하게 보다 폴리머와 유사한 특성 또는 보다 무기물질과 유사한 특성을 갖도록 본원에 개시된 바와 같이 증착 파라미터들을 변경함으로써 조정할 수 있다. 일반적으로, 폴리머 유사 막은 배리어성이 부족하고, 물에 대한 확산 계수가 더 높으며, 가속화된 시험 조건 하에서 급속한 응력 변화를 보인다.

[0079]

응력 변화 시험을 수행하기 위해, 미가공 2" Si 웨이퍼를 기판으로서 사용하였다. 500 nm 하이브리드 배리어층을 PECVD에 의해 3가지 웨이퍼(A ~ C) 각각에 증착시켰다. 이후, 20 nm 두께의 무기 배리어층을 하이브리드 배리어층 위에 증착하였다.

[0080]

투과 배리어 구조를 하기에 요약한다:

막	배리어 구조	증착 공정
A	500 nm SiO _x C _y H _z	PECVD
B	500 nm SiO _x C _y H _z / 20 nm IZO	PECVD/스퍼터링
C	500 nm SiO _x C _y H _z / 20 nm Ti	PECVD/ e-빔 증발

[0081]

[0082]

샘플들의 평균 응력은 85C, 85% 상대 습도(RH)에서 경시적으로 모니터링하였다. 도 12는 85C/85% RH에서의 시간의 함수로서의 응력 변화의 플롯을 도시한다. 삽화는 테스트의 처음 24 시간 동안에 동일함을 보인다. 도시된 바와 같이, 단일 하이브리드 배리어(막 A)의 응력은, 85C, 85% RH에서 6 시간 내에 -75.7 MPa(압축)까지 급속히 변화한다. 막 A가 물에 노출될 경우, H₂O가 막으로 확산되면서, 막을 팽창시키며, 그 결과로 압축 응력이 증가한다. 압축 응력의 변화(즉, 보다 음의 값)는 배리어에 용해된 물의 농도와 직접 관련된다. 앞서 언급한 바와 같이, 이 층의 특성은, 상대적으로 부족한 배리어인 폴리머 유사 막을 증착하기 위해 변경하였다. 이러한 폴리머 유사 막의 응력 변화는 매우 급속하게, 예를 들어 2 시간 이하로 일어날 수 있다. 막 B 및 C 각각의 응력 변화는 504 시간 후에도 경미하다. 또한, 응력은 막 B에 있어서는 504 시간 후 그의 최대 값인 -54 MPa(압축)으로, 그리고 막 C에 있어서는 456 시간 후 +19 MPa로 변화하였다. 이 비교적 낮은 응력 변화 속도는, 무기층이 하이브리드층을 "차폐한다"는 이론과 일치한다. 환경 시험 조건 하에서, 무기 차폐층/하이브리드 배리어층 경계에 이르는 수증기의 플럭스는 무기층 중 결합부 크기 및 밀도가 우세하다. 이어서, 이 "편재화된" 물 분자들은 하이브리드 배리어층을 3차원적으로 투과한다.

[0083]

OLED의 캡슐화를 시험하기 위해서, 유효 면적이 2 mm²이고 감습 Mg:Ag 캐소드를 지닌 투명한 OLED 디바이스를 유리 기판에 성장시킨 후, 이하에 열거한 바와 같이 박막 배리어로 캡슐화하였다:

디바이스	배리어 구조	증착 공정	코멘트
1	20 nm IZO/ 2500 nm 아크릴레이트	스퍼터링/스핀 코팅 + UV 경화	비교
2	2500 nm SiO _x C _y H _z	PECVD	비교
3	2500 nm SiO _x C _y H _z / 20 nm IZO	PECVD/스퍼터링	본 발명
4	2500 nm SiO _x C _y H _z / 20 nm Ti	PECVD/e-빔 증발	본 발명

[0084]

[0085]

이어서, 디바이스를, 비교적 부족한 배리어로 여겨지는 스크래치 보호용 고분자층으로 코팅하였다. 그 디바이스를 85C, 85% 상대 습도(RH)에서 경시적으로 모니터링하였다. 도 13~16은 85C/85% RH에서의 에이징 전후의 OLED 디바이스의 사진을 도시한다. 제1 비교 디바이스, 디바이스 1(20 nm IZO + 2500 nm 아크릴레이트)은 도 13에 도시된 바와 같이, 24 시간 후에 다수의 흑점 성장을 보였다. 이는 IZO 층 내의 핀 홀 또는 다른 결합부를 통한 수증기 확산에 기인하는 것으로 보인다. 이 디바이스 내의 유효 면적은 24 시간 내에 1% 초과로 수축하였다. 제2 비교 디바이스, 디바이스 2(2500 nm SiO_xC_yH_z)는 결합부를 포함하지 않았고, 도 14에 도시된 바와 같이 96 시간까지 균일하게 빛났으며, 그 후, 100 시간 후에는 치명적으로 발광하지 못하였다. 이는 배리어를 통한 수증기

의 대량 투과로 인한 Mg:Ag 캐소드의 완전 산화에 기인하는 것으로 보인다. 본원에 개시된 구체예에 따라 제조된 디바이스 3(2500 nm SiO_xC_yH_z / 20 nm IZO)는 500 시간 후에도 온전히 유지되었으며, 도 15에 도시된 바와 같이 흑점 성장의 조짐을 보이지 않았다. 본원에 개시된 구체예에 따라 제조된 디바이스 4(2500 nm SiO_xC_yH_z / 20 nm Ti)는, 유사한 거동을 보였으며, 도 16에 도시된 바와 같이 흑점 성장의 조짐을 보이지 않았다. 따라서, 본원에 개시된 구체예에 따른 디바이스는 85C, 85% RH에서 500 시간 후에 유효 면적의 소실을 나타내지 않는 것으로 확인되었다.

[0086]

본원에 개시된 바와 같은 디바이스의 가요성을 시험하기 위해서, 2" × 3"의 50 μm 두께의 PEN 시트를, 본원에 개시된 바와 같은 박막 투과 배리어 구조로 코팅하였다. 배리어 코팅된 PEN을 1.27 cm 반경에 걸쳐서 10,000 사이클 동안 롤링함으로써 가요성을 시험하였다. 배리어는, 임의의 균열 없이 이 시험을 통과할 경우에 가요성인 것으로 간주될 수 있다. 다양한 투과 배리어 구조의 가요성 시험 결과를 하기 표에 열거한다:

기판	배리어 구조	굴곡 시험 (10,000 사이클)
PEN A	2500 nm SiO _x C _y H _z / 20 nm IZO	통과
PEN B	2500 nm SiO _x C _y H _z / 20 nm Ti	통과
PEN C	2500 nm SiO _x C _y H _z / 5 nm Ti/ 15 nm Au	통과

[0087]

나타낸 바와 같이, 본원에 개시된 바와 같은 디바이스는 균열을 나타내지 않고 시험을 통과할 수 있음을 확인하였다.

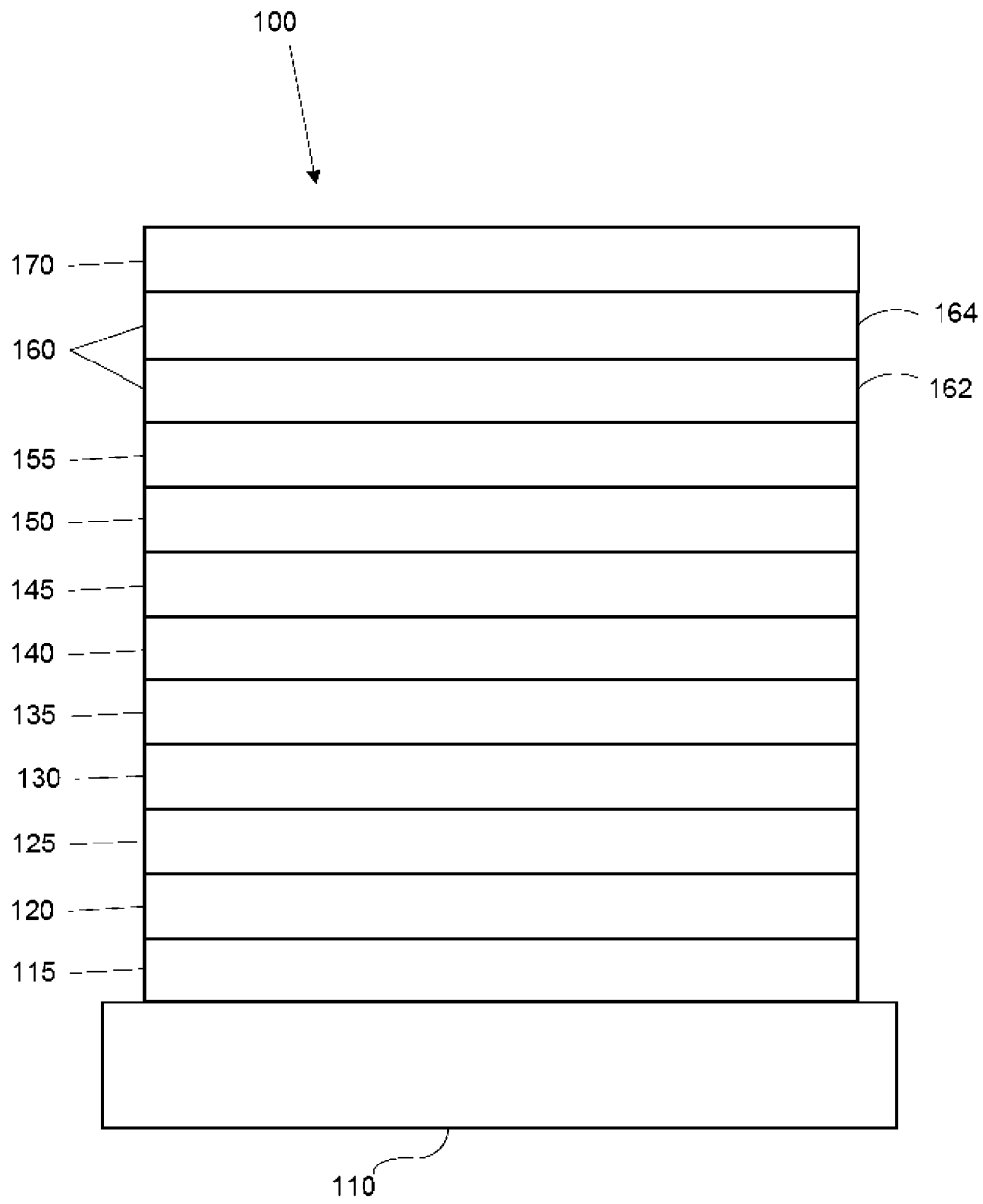
[0088]

[0089]

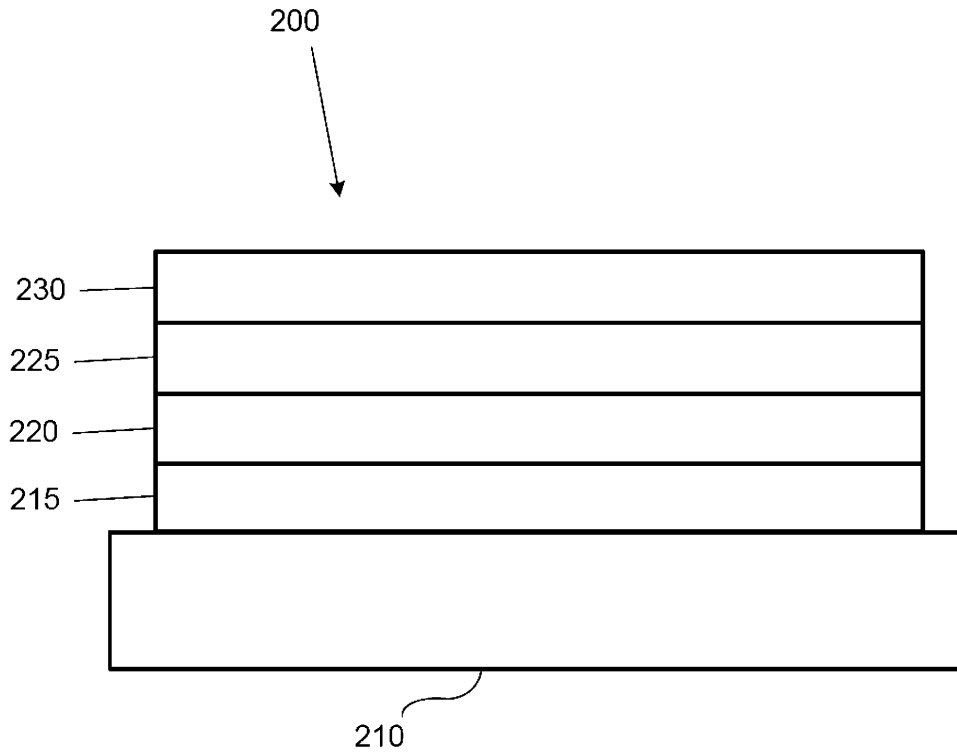
본원에 기술된 다양한 구체예는 단지 예시이며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아님을 이해해야 한다. 예를 들면, 본원에 기술된 많은 물질 및 구조는 본 발명의 취지에서 벗어나는 일 없이 다른 물질 및 구조로 대체될 수 있다. 따라서, 청구된 본 발명은 당업자가 알 수 있는 바와 같이 본원에 기술된 특정예 및 바람직한 구체예로부터의 변형을 포함할 수 있다. 본 발명이 작용하는 이유와 관련한 다양한 이론은 한정하고자 하는 것이 아님을 이해하여야 한다.

도면

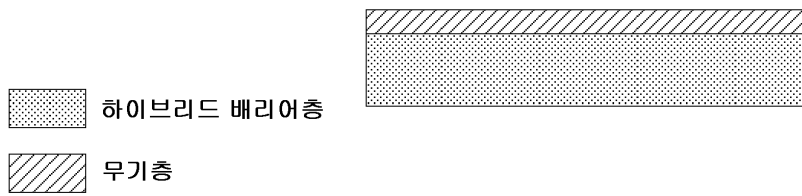
도면1



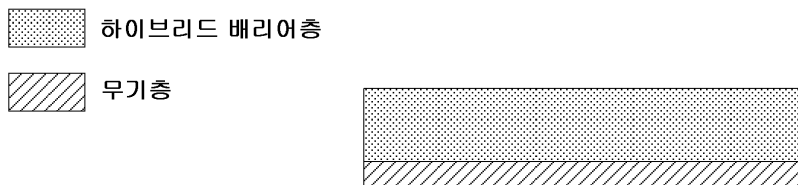
도면2



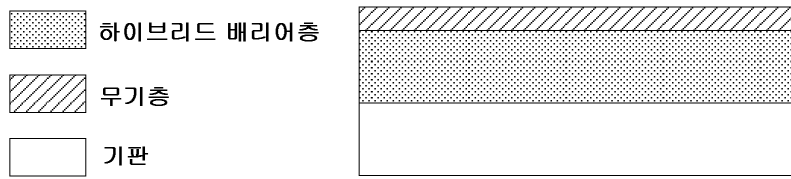
도면3a



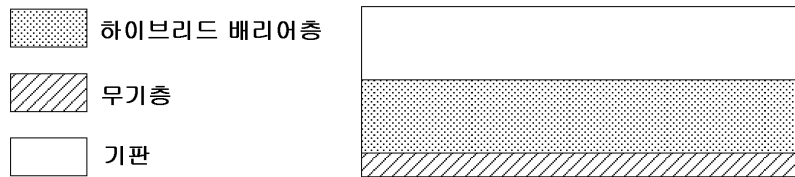
도면3b



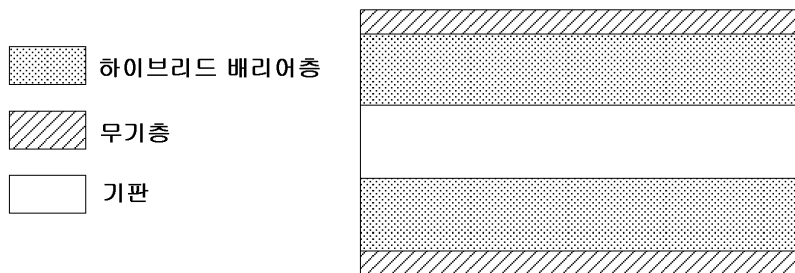
도면4a



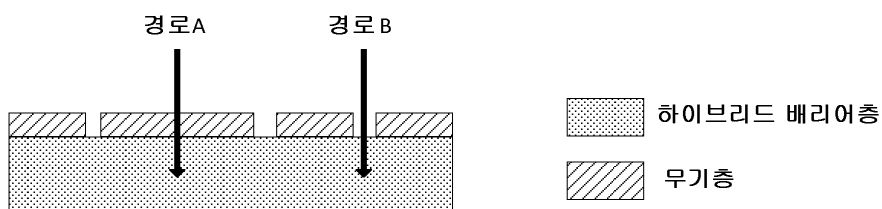
도면4b



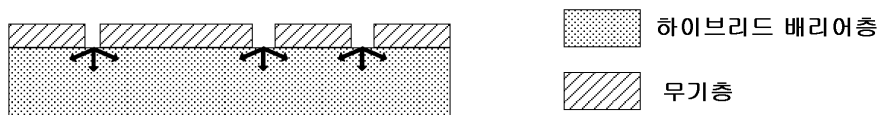
도면4c



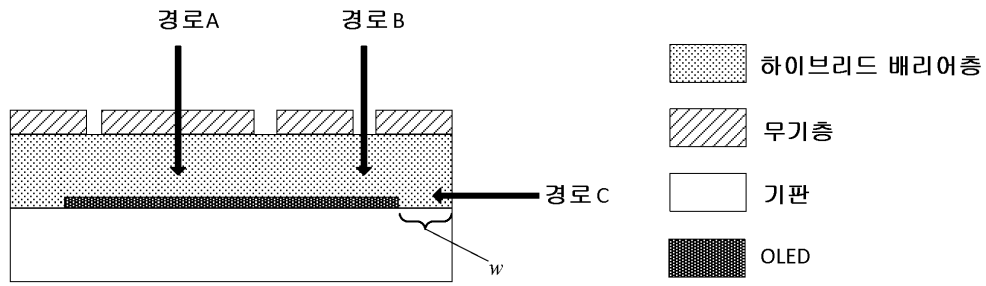
도면5



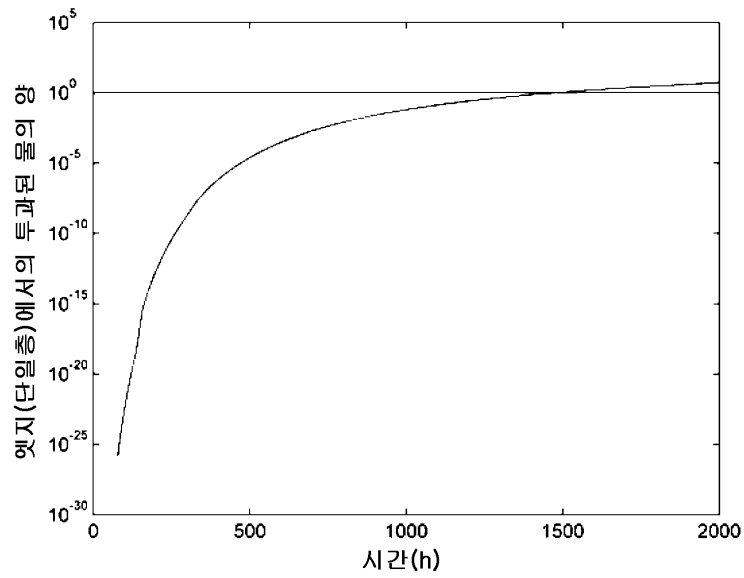
도면6



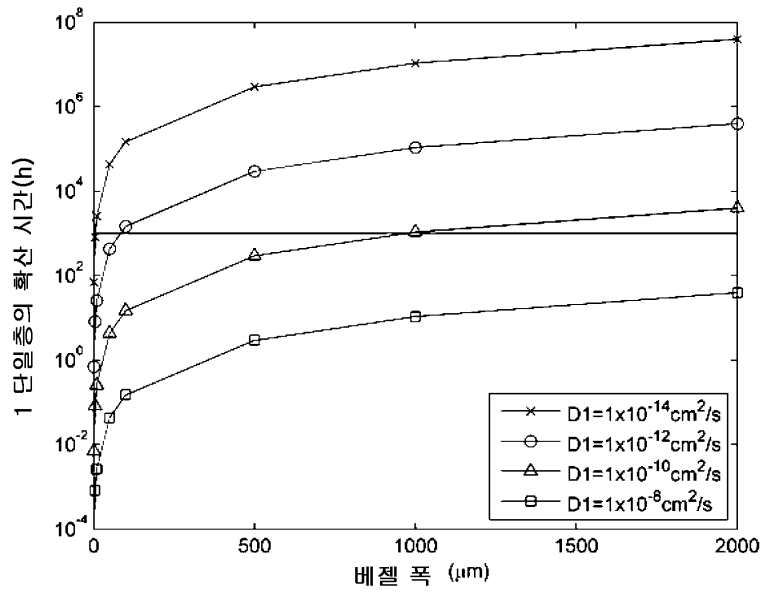
도면7



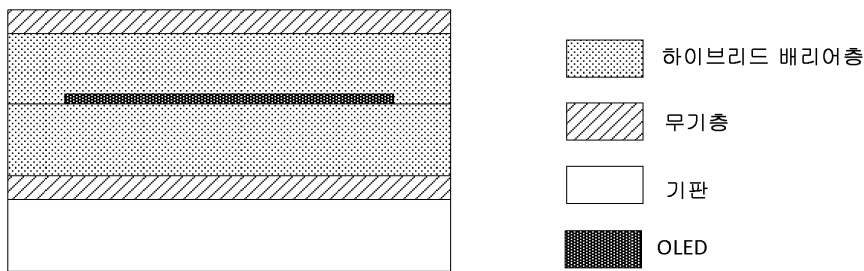
도면8



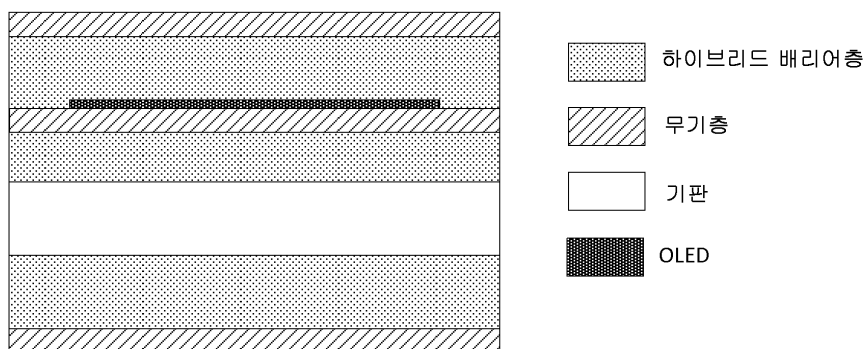
도면9



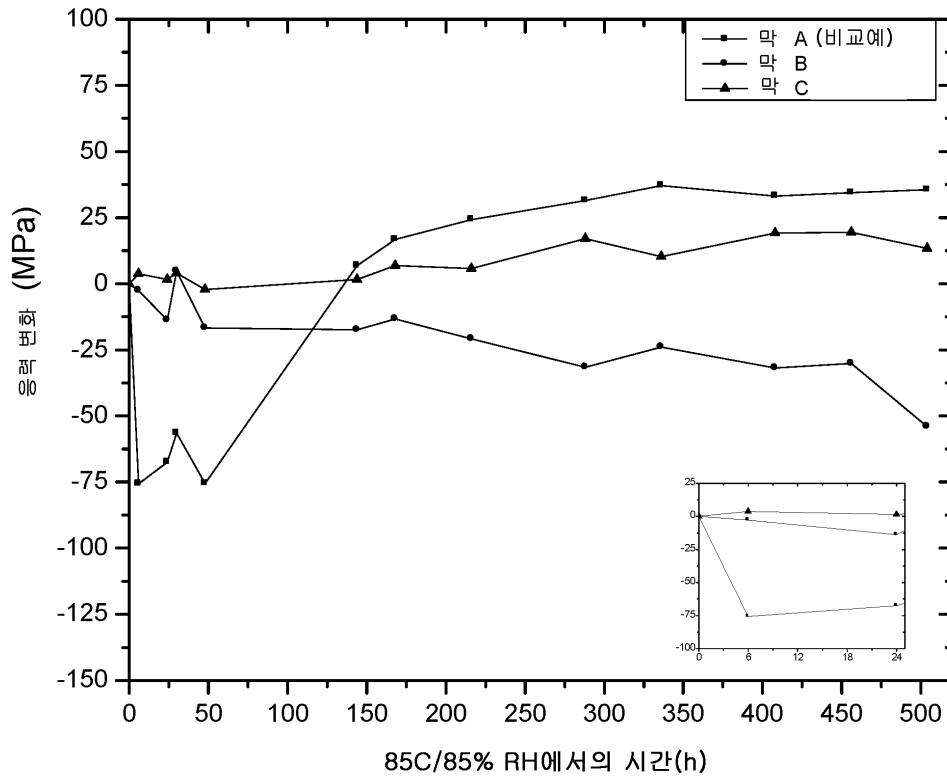
도면10



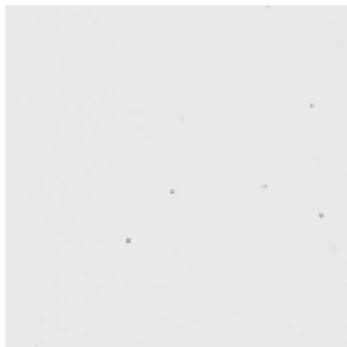
도면11



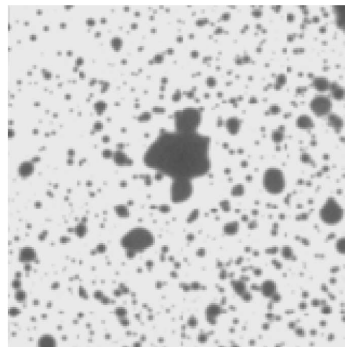
도면12



도면13

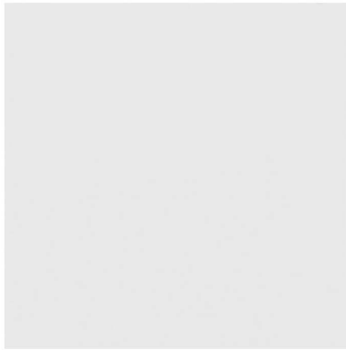


T = 0 시간

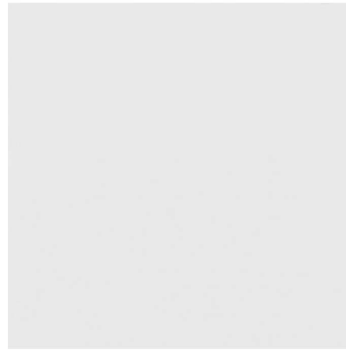


T = 24 시간

도면14

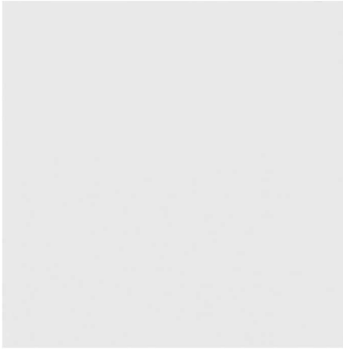


T = 0 시간

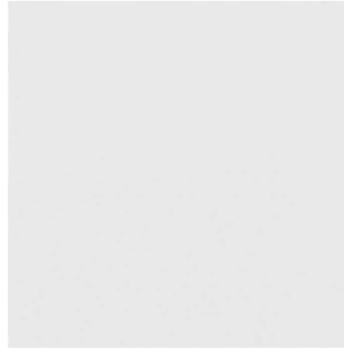


T = 96 시간

도면15

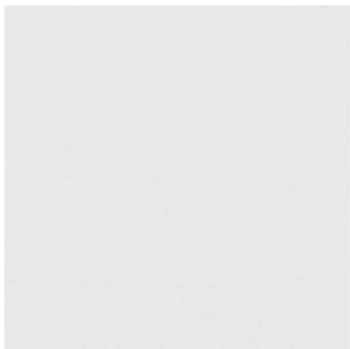


T = 0 시간

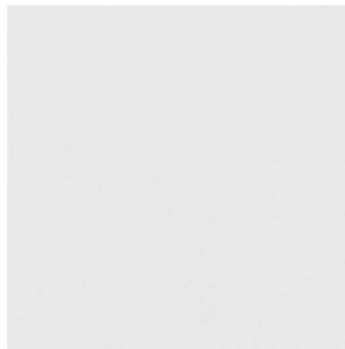


T = 500 시간

도면16



T = 0 시간



T = 500 시간