



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0022068
(43) 공개일자 2013년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0084770

(22) 출원일자 2011년08월24일

심사청구일자 2011년08월24일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

주병권

서울특별시 종로구 평창10길 7-2 (평창동)

송은호

서울특별시 도봉구 방학로15길 26, 신동아1단지아파트 2동 405호 (방학동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인주원

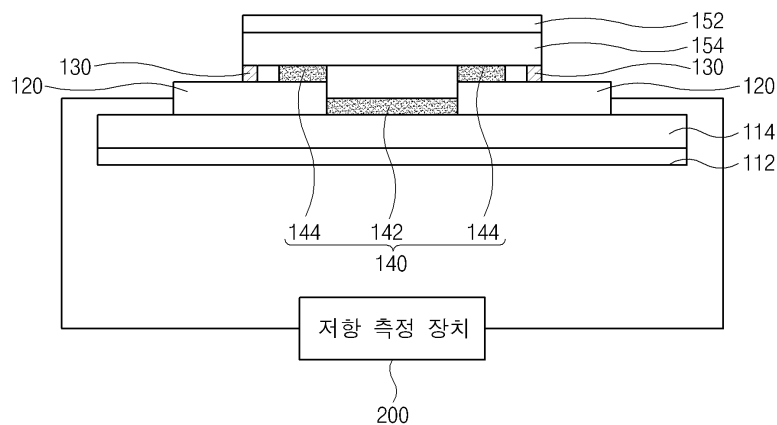
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 장치 및 이를 이용한 가스 침투율 측정 방법

(57) 요약

본 발명은 유연 전자 소자에 적용되는 보호층의 가스 침투율을 측정할 수 있는 가스 침투율 측정 장치 및 이를 이용한 가스 침투율 측정 방법을 공개한다. 본 발명은 가스 침투율 측정 장치의 상부뿐만 아니라 하부에도 보호층을 형성하고, 공기 및 수분과 같은 가스가 상부와 하부에 설치된 보호층 각각을 통해서 모두 침투할 수 있도록 구성함으로써, 종래 기술의 가스 침투율 측정 장치의 일면(상부)에만 보호층을 형성하고, 이를 통해서만 가스가 침투하도록 하는 구성에 비해서 보다 신속하게 가스 침투율을 측정할 수 있다. 또한, 본 발명은 외부에서 인가되는 힘에 의해서 휘어질 수 있는 재질의 기판 위에 가스 침투율 측정 장치를 형성함으로써, 가스 침투율 측정 장치에 힘을 가하여 가스 침투율 측정 장치가 휘어진 상태에서도 가스 침투율 측정이 가능하여, 보호층이 유연 소자에 적용되는 경우에 나타나는 가스 침투율 특성을 정확하게 측정할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

박영욱

서울특별시 동대문구 약령사로 5-7, 서영모노빌
402호 (제기동)

최진환

서울특별시 서대문구 연희로 110, 성우당약국 (연
희동)

최현주

서울특별시 도봉구 도당로 13, 청구아파트 102동
603호 (쌍문동)

박태현

서울특별시 성북구 안암로9가길 72, 410호 (안
암동5가)

신세중

경기도 화성시 메타폴리스로 22, 시범다은마을다숲
캐슬아파트 301동 204호 (반송동)

김학구

경기 성남시 분당구 수내동 양지마을한양아파트
524-1505

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003522520110210031001391810035225201102

부처명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 유연 전자소자용 투습률 측정 및 데이터 신뢰성 향상 기술 개발

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

유연 전자 소자 보호층(하부 보호층);

상기 하부 보호층 위에 형성되고, 휘어질 수 있는 재질로 만들어진 하부 기관;

상기 하부 기관 위에 서로 대향되도록 형성되고, 외부 저항 측정 장치와 전기적으로 연결된 한 쌍의 전극;

상기 한 쌍의 전극과 전기적으로 접촉되도록 상기 하부 기관 위에 형성된 칼슘층;

상기 칼슘층 및 상기 한 쌍의 전극 위에 형성되고, 휘어질 수 있는 재질로 만들어진 상부 기관;

상기 하부 보호층과 동일한 재질로 상기 상부 기관 위에 형성된 유연 전자 소자 보호층(상부 보호층); 및

상기 칼슘층에 외부 가스가 침투하는 것을 차단하도록, 상기 하부 기관과 상기 상부 기관 사이에서 상기 칼슘층의 둘레에 형성되는 차단재를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 침투율 측정 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 칼슘층의 일부는 상기 한 쌍의 전극 위에 형성되고,

상기 상부 기관은 상기 한 쌍의 전극 위에 형성된 칼슘층 위에 형성되는 것을 특징으로 하는 가스 침투율 측정 장치.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 하부 기관 및 상기 상부 기관은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에테르술폰 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 플라스틱 또는 이를 이용한 합성수지 기관인 것을 특징으로 하는 가스 침투율 측정 장치.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 차단재는 UV 경화성 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 가스 침투율 측정 장치.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 한 쌍의 전극은 Ag 또는 Au 로 형성되는 것을 특징으로 하는 가스 침투율 측정 장치.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 칼슘층의 두께는 100nm 내지 200nm인 것을 특징으로 하는 가스 침투율 측정 장치.

청구항 7

제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 가스 침투율 측정 장치를 이용하여 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율을 측정하는 방법으로서,

측정 대상이 되는 유연 전자 소자 보호층이 상기 상부 보호층 및 상기 하부 보호층으로 형성된 가스 침투율 측정 장치의 한 쌍의 전극에 외부 저항 측정 장치를 통하여 전압을 인가하여 저항값을 측정하는 단계;

상기 저항값을 수학적 식 1에 대입하여 상기 칼슘층의 높이 변화량을 측정하는 단계;

상기 칼슘층의 높이 변화량을 수학적 식 2에 대입하여 상기 측정 대상 유연 전자 소자 보호층의 수분 투습율(WVT R)을 측정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 방법:

<수학적 식 1>

$$\Delta h = (1 - \frac{R_i}{R}) h_i$$

<수학적 식 2>

$$WVTR = \frac{1}{2 - POE} \delta \frac{2M[H_2O]}{M[Ca]} (1 - \frac{R_i}{R}) h_i \frac{24hrs}{t}$$

상기 수학적 식 1 및 상기 수학적 식 2에서, Δh 는 칼슘층의 높이 변화량 (반응한 칼슘층의 높이), R은 칼슘층의 저항값, R_i 는 칼슘층의 초기 저항값, h_i 는 칼슘층의 초기 높이(증착된 칼슘의 높이), $M[H_2O]$ 는 수분의 분자량, $M[Ca]$ 는 칼슘의 분자량, δ 는 칼슘의 밀도, t는 경과된 시간, 및 POE는 전체 칼슘층 영역중에서 상기 한 쌍의 전극 위에 형성된 칼슘층 영역의 면적비를 각각 나타냄.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 칼슘층의 높이 변화량을 수학적 식 3에 대입하여 상기 측정 대상 유연 전자 소자 보호층의 투산소율(OTR)을 측정하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 방법:

<수학적 식 3>

$$OTR = \frac{1}{2 - POE} \delta \frac{0.5M[O_2]}{M[Ca]} (1 - \frac{R_i}{R}) h_i \frac{24hrs}{t}$$

상기 수학적 식 3에서, Δh 는 칼슘층의 높이 변화량 (반응한 칼슘층의 높이), R은 칼슘층의 저항값, R_i 는 칼슘층의 초기 저항값, h_i 는 칼슘층의 초기 높이(증착된 칼슘의 높이), $M[O_2]$ 는 산소의 분자량, $M[Ca]$ 는 칼슘의 분자량, δ 는 칼슘의 밀도, t는 경과된 시간, 및 POE는 전체 칼슘층 영역중에서 상기 한 쌍의 전극 위에 형성된 칼슘층 영역의 면적비를 각각 나타냄.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 외부 저항 측정 장치를 통해서 상기 가스 침투율 측정 장치로 인가되는 전압의 범위는 0.1mV 내지 20mV 인 것을 특징으로 하는 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 방법.

청구항 10

제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 가스 침투율 측정 장치를 이용하여 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율을 측정하는 방법으로서,

측정 대상이 되는 유연 전자 소자 보호층이 상기 상부 보호층 및 상기 하부 보호층으로 형성된 가스 침투율 측정 장치의 한 쌍의 전극에 외부 저항 측정 장치를 통하여 전압을 인가하여 저항값을 측정하는 단계;

상기 저항값을 수학적 식 1에 대입하여 상기 칼슘층의 높이 변화량을 측정하는 단계;

상기 칼슘층의 높이 변화량을 수학적 식 3에 대입하여 상기 측정 대상 유연 전자 소자 보호층의 산소 투산소율(OTR)을 측정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 방법:

<수학식 1>

$$\Delta h = (1 - \frac{R_i}{R}) h_i$$

<수학식 3>

$$OTR = \frac{1}{2 - POE} \delta \frac{0.5M[O_2]}{M[Ca]} (1 - \frac{R_i}{R}) h_i \frac{24hrs}{t}$$

상기 수학식 1 및 상기 수학식 3에서, Δh 는 칼슘층의 높이 변화량 (반응한 칼슘층의 높이), R 은 칼슘층의 저항값, R_i 는 칼슘층의 초기 저항값, h_i 는 칼슘층의 초기 높이(증착된 칼슘의 높이), $M[O_2]$ 는 산소의 분자량, $M[Ca]$ 는 칼슘의 분자량, δ 는 칼슘의 밀도, t 는 경과된 시간, 및 POE 는 전체 칼슘층 영역중에서 상기 한 쌍의 전극 위에 형성된 칼슘층 영역의 면적비를 각각 나타냄.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 외부 저항 측정 장치를 통해서 상기 가스 침투율 측정 장치로 인가되는 전압의 범위는 0.1mV 내지 20mV 인 것을 특징으로 하는 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가스 침투율 측정 장치에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 장치 및 이를 이용한 가스 침투율 측정 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기발광소자 (OLED)는 형광성 유기 화합물을 전기적으로 여기시켜 발광시키는 자발광형 디스플레이로서, 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 박형화가 용이하며 광시야각, 빠른 응답속도 등 액정표지 장치에 있어서 문제점으로 지적된 결점을 해결할 수 있는 차세대 디스플레이로 주목받고 있다.

[0003] 그러나, 유기 발광 소자를 포함하는 유기 전자 소자를 구성하는 내부 발광층 및 기타 기능층들은 유기물로 구성되어 있으며, 유기물의 특성상 외부의 환경, 특히 수분 및 외기 등에 민감하게 반응되어 그 수명이 저하되므로, 오래 사용하더라도 색순도 및 특성 변화가 없는 장수명 특성을 확보하기 위해서는 수분 및 외기의 침투를 방지하기 위한 봉지 구조 또는 밀봉 구조를 필요로 한다.

[0004] 이러한 유기전자소자의 수분 및 외기 침투를 방지하기 위한 기술로서, 종래에는 금속 캔이나 글래스를 홈을 가지도록 캡 형태로 가공하여 그 홈에 수분의 흡수를 위한 건습제를 파우더 형태로 탑재하거나, 필름 형태로 제조하여 양면 테이프를 이용하여 접착하는 방식을 이용하였으며 (미국특허 제5,771,562호 및 일본 특개평 제03-261091호), 또한, 유기전계 발광부 상부에 유기물 및 무기물을 교대로 증착하여 보호층을 형성하는 방법도 이용되고 있다 (미국 특허 제6,266,695호 및 미국 특허 제6,570,325호).

[0005] 따라서, 유기전자소자에 채용가능한 각종 유기물 및 무기물 재료의 침투율 및 투산소율을 효과적이고 정확하게 측정할 수 있는 장치 및 방법의 개발은 유기전자소자의 봉지 구조 또는 밀봉 구조의 개발에 있어서 반드시 해결되어야 하는 선결과제이며, 현재 유기발광소자에 채용되는 보호층에 있어서, 수증기 및 산소의 침투율은 적정 온도와 압력에서 수증기 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 산소 $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 정도의 수치까지 매우 정밀하게 측정되어야 한다.

[0006] 종래 유기전자소자의 침투율 측정에 널리 사용되고 있는 미국의 Mocon사 (Mocon Inc. Minneapolis, MN, USA) 장비의 경우, $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 까지의 제한된 범위에서 투습 정도를 측정할 수 있다. 그러나, 이러한 측정 범위로는 유기전자소자의 보호층을 제작하는 데에 있어서 정량적으로 정확한 수치를 얻기가 힘들다는 문제점이 있다. 또

한, 이와 다른 방법으로서, 산화된 칼슘의 표면을 광학적으로 분석하면서 칼슘층의 포인트 결함(point defect)이 시간에 따라 성장하는 것을 관찰하여 산화 정도를 측정함으로써 침투율을 측정하는 방법이나, 표면의 반사도 혹은 투과도를 측정하여 산화 정도를 측정함으로써 침투율을 측정하는 방법도 존재한다.

[0007] 그러나, 이러한 방법들 역시 칼슘층의 전체 면적에서 각각의 점들의 투과도를 측정하여 평균값을 취하는 방식을 채택하며, 보호층마다 다른 초기 투과도 및 과장 영역을 갖기 때문에 매우 복잡한 작업이 수반된다는 문제점이 있다.

[0008] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 출원인은 대한민국 등록 특허 제 10-889834 호에서 칼슘층을 이용하여 간편하게 보호막의 외부 기체 투습률을 측정할 수 있는 기술을 제안하였다.

[0009] 하지만, 대한민국 특허 제 10-0889834 호의 경우, 유리 기판 위에 측정 장치를 형성하므로, 외부 기체 침투율을 측정하는 장치에 힘을 가하여 휘어지도록 하는 것이 불가능하였다. 따라서, 한국특허 제 10-0889834 호는 외부에서 힘이 가해지지 않은 상태에서의 보호막의 투습률을 측정할 수는 있으나 외부에서 가해지는 힘에 대한 보호막의 특성 변화(예컨대, 보호막이 휘어지는 등과 같이 변형되었을때의 침투율 변화)를 감지할 수 없어, 보호막이 외부 압력에 대해 안정성을 유지하는지 알 수 없는 단점이 있다.

[0010] 또한, 유기물을 사용하는 소자의 경우 유기물 자체의 수명 문제 때문에 극미세량의 수분만을 통과하게 하는 보호막이 필요하고, 이를 검증할 수 있는 측정 장치 및 측정 방법이 필요하지만, 대한민국 특허 제 10-0889834 호는 유리 기판을 통해서 가스가 통과하지 못하므로, 유리 기판에 대응되는 다른 일면을 통해서만 침투하는 가스의 양만을 측정할 수 있고, 따라서 극미세량이 투습하는지 여부를 측정하기에는 지나치게 긴 측정시간이 필요하며, 전기적 외부 간섭으로 인해 정밀한 측정에 어려움이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 외부에서 가해지는 힘에 의해서 유연 전자 소자가 변형이 일어나는 경우에, 유연 소자에 적용된 보호층의 특성을 측정할 수 있는 가스 침투율 측정 장치 및 이를 이용한 측정 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 가스의 미세한 침투량도 빠른 시간내에 측정할 수 있는 가스 침투율 측정 장치 및 이를 이용한 측정 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치는, 유연 전자 소자 보호층(하부 보호층); 상기 하부 보호층 위에 형성되고, 휘어질 수 있는 재질로 만들어진 하부 기판; 상기 하부 기판 위에 서로 대향되도록 형성되고, 외부 저항 측정 장치와 전기적으로 연결된 한 쌍의 전극; 상기 한 쌍의 전극과 전기적으로 접촉되도록 상기 하부 기판 위에 형성된 칼슘층; 상기 칼슘층 및 상기 한 쌍의 전극 위에 형성되고, 휘어질 수 있는 재질로 만들어진 상부 기판; 상기 하부 보호층과 동일한 재질로 상기 상부 기판 위에 형성된 유연 전자 소자 보호층(상부 보호층); 및 상기 칼슘층에 외부 가스가 침투하는 것을 차단하도록, 상기 하부 기판과 상기 상부 기판 사이에서 상기 칼슘층의 둘레에 형성되는 차단재를 포함한다.

[0014] 또한, 상기 칼슘층의 일부는 상기 한 쌍의 전극 위에 형성되고, 상기 상부 기판은 상기 한 쌍의 전극 위에 형성된 칼슘층 위에 형성될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 하부 기판 및 상기 상부 기판은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에테르술폰 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 플라스틱 또는 이를 이용한 합성수지 기판일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 차단재는 UV 경화성 에폭시 수지로 형성될 수 있다.

[0017] 또한, 상기 한 쌍의 전극은 Ag 또는 Au 로 형성될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 칼슘층의 두께는 100nm 내지 200nm로 형성될 수 있다.

[0019] 한편, 상술한 과제를 해결하기 위해서, 상술한 가스 침투율 측정 장치를 이용하여 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율을 측정하는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 방법은, 측정 대상이 되는 유연 전자 소자 보호층이 상기 상부 보호층 및 상기 하부 보호층으로 형성된 가스 침투율 측정 장치의 한 쌍의 전극에 외부 저항 측정 장치를 통하여 전압을 인가하여 저항값을 측정하는 단계; 상기 저항값을 수학적 식 1에 대입하여 상기 칼슘층의 높이 변화량을 측정하는 단계; 상기 칼슘층의 높이 변화량을 수학적 식 2에 대입하여 상기 측정 대상 유연 전자 소자 보호층의 수분 투습율(WVTR)을 측정하는 단계를 포함한다.

[0020] <수학적 식 1>

$$\Delta h = (1 - \frac{R_i}{R}) h_i$$

[0022] <수학적 식 2>

$$WVTR = \frac{1}{2 - POE} \delta \frac{2M[H_2O]}{M[Ca]} (1 - \frac{R_i}{R}) h_i \frac{24hrs}{t}$$

[0024] 이 때, 상기 수학적 식 1 및 상기 수학적 식 2에서, Δh 는 칼슘층의 높이 변화량 (반응한 칼슘층의 높이), R 은 칼슘층의 저항값, R_i 는 칼슘층의 초기 저항값, h_i 는 칼슘층의 초기 높이(증착된 칼슘의 높이), $M[H_2O]$ 는 수분의 분자량, $M[Ca]$ 는 칼슘의 분자량, δ 는 칼슘의 밀도, t 는 경과된 시간, 및 POE 는 전체 칼슘층 영역중에서 상기 한 쌍의 전극 위에 형성된 칼슘층 영역의 면적비를 각각 나타낸다.

[0025] 또한, 상술한 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율을 측정하는 방법은, 상기 칼슘층의 높이 변화량을 수학적 식 3에 대입하여 상기 측정 대상 유연 전자 소자 보호층의 투산소율(OTR)을 측정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] <수학적 식 3>

$$OTR = \frac{1}{2 - POE} \delta \frac{0.5M[O_2]}{M[Ca]} (1 - \frac{R_i}{R}) h_i \frac{24hrs}{t}$$

[0028] 이 때, 상기 수학적 식 3에서, Δh 는 칼슘층의 높이 변화량 (반응한 칼슘층의 높이), R 은 칼슘층의 저항값, R_i 는 칼슘층의 초기 저항값, h_i 는 칼슘층의 초기 높이(증착된 칼슘의 높이), $M[O_2]$ 는 산소의 분자량, $M[Ca]$ 는 칼슘의 분자량, δ 는 칼슘의 밀도, t 는 경과된 시간, 및 POE 는 전체 칼슘층 영역중에서 상기 한 쌍의 전극 위에 형성된 칼슘층 영역의 면적비를 각각 나타낸다.

[0029] 또한, 상기 외부 저항 측정 장치를 통해서 상기 가스 침투율 측정 장치로 인가되는 전압의 범위는 0.1mV 내지 20mV 일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은 가스 침투율 측정 장치의 상부뿐만 아니라 하부에도 보호층을 형성하고, 공기 및 수분과 같은 가스가 상부와 하부에 설치된 보호층 각각을 통해서 모두 침투할 수 있도록 구성함으로써, 종래 기술의 가스 침투율 측정 장치의 일면(상부)에만 보호층을 형성하고, 이를 통해서만 가스가 침투하도록 하는 구성에 비해서 보다 신속하게 가스 침투율을 측정할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 외부에서 인가되는 힘에 의해서 휘어질 수 있는 재질의 기관 위에 가스 침투율 측정 장치를 형성함으로써, 가스 침투율 측정 장치에 힘을 가하여 가스 침투율 측정 장치가 휘어진 상태에서도 가스 침투율 측정이 가능하여, 보호층이 유연 소자에 적용되어 변형이 발생한 경우에 나타나는 가스 침투율 특성 및 보호층이 외부 압력에 대해서 안정성을 유지하는지 여부를 정확하게 측정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치의 평면도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치의 단면도이다.

도 3은 외부 힘이 가해지지 않은 상태에서 가스 침투율을 측정한 결과를 도시하는 그래프이다.

도 4는 외부에서 힘이 가해져 유연 소자가 구부러지는 경우에 가스 침투율을 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 5는 가스 침투율 측정 장치에 힘을 인가하는 방법을 설명하는 도면이다.

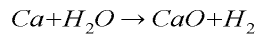
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 설명한다.

[0034] 본 발명은 산소 및 수분을 포함하는 모든 기체 가스에 대해서 보호층이 가스를 얼마나 충실하게 차단할 수 있는지 측정할 수 있으나, 이하에서는 설명의 편의를 위하여, 유기물로 제작된 유연 전자 소자의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 산소의 투산소율 및 수분의 투습율(이하, 이들을 "침투율"이라 통칭함)을 측정하는 예를 대표적으로 설명한다.

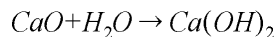
[0035] 본 발명의 바람직한 실시예는, 상술한 한국특허 제 10-0889834 호와 마찬가지로, 대기 중의 수분과 산소에 매우 취약한 칼슘과 같은 반응성 금속이 시간에 따라서 전기 저항값이 변화한다는 점을 이용하여 침투율을 측정한다. 특히, 칼슘은 전도성 금속이지만 대기 중의 수분 및 산소와 반응하면 전기적으로 절연체 성질을 갖고 있는 수산화칼슘으로 변화되며, 시간에 따른 칼슘의 저항 변화를 측정하게 되면, 생성된 수산화칼슘의 양과 잔류 칼슘의 양으로부터 보호층을 통과하여 내부로 침투한 수분 및 산소의 양을 정량적으로 구할 수 있게 된다. 이때, 칼슘의 수분 및 산소와의 화학적 반응은 하기 반응식 1 내지 3에 도시된 바와 같다

[0036] <반응식 1>



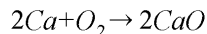
[0037]

[0038] <반응식 2>



[0039]

[0040] <반응식 3>



[0041]

[0042] 상기 반응식 1 및 2에서 1개의 칼슘 원자는 H₂O분자 2개와 반응하여 Ca(OH)₂를 생성하며, 상기 반응식 3에서 1개의 칼슘 원자는 O₂분자 0.5개와 반응하여 CaO를 생성한다. 이때 산소와 수증기는 독립적이며, 각각 다른 투과 메커니즘을 가지며, 수분의 투습율과 산소의 투산소율을 측정하기 위해서는 밀폐된 공간에서 각각 수분과 산소가 대부분인 환경이 필요하다. 따라서, 측정 챔버 내에 질소와 같은 비활성 기체 환경을 설정한 후, 수증기 또는 산소를 주입시키는 방식을 사용하여 수분의 투습율 및 산소의 투산소율을 측정하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 칼슘을 이용한 수분의 투습율 및 산소의 투산소율 측정을 위해서, 본 발명에서는 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같은 유연 전자 소자 보호층의 가스 침투율 측정 장치를 제안한다.

[0044] 특히, 본 발명은 보다 신속한 가스 침투율 측정을 위해서, 종래 기술에서 측정 장치의 일면(상부)에만 보호층을 형성하여 측정하던 방식 대신에, 측정 장치의 상부 및 하부 모두에 보호층을 형성하여 가스가 침투할 수 있는 면적을 2배로 확대하였다. 또한, 보호층이 외부의 힘에 의해서 휘어지는 경우에 가스 침투 특성을 측정하기 위해서 종래 기술의 유리 기판을 유연한 플라스틱 재질의 기판으로 대체하였다.

[0045] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치의 평면도이고, 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치의 단면도이다.

[0046] 도 1 및 도 2를 참조하여 설명하면, 먼저, 가스 침투율 측정 장치의 맨 아래에는, 일면에 보호층(112)이 형성된 연성의 플라스틱 재질의 기판(114)이 배치된다. 즉, 측정 장치의 맨 아래에는 보호층(112:하부 보호층)이 배치되고, 하부 보호층(112) 위에 플라스틱 기판(114:하부 기판)이 형성된 구조를 갖는다.

[0047] 이 때, 하부 보호층(112)은 유연 전자 소자에 실제로 이용될 수 있는 보호층으로서, 본 발명의 바람직한 실시예에서는 Al₂O₃로 형성되고 두께가 300nm 내지 600nm 인 보호층을 이용하였으나, 그 밖에 실제 유연 전자 소자의

보호층으로 이용되는 다른 재료의 보호층이 이용될 수도 있음은 물론이다.

- [0048] 하부 보호층(112) 위에 형성되는 하부 기판(114)은 보호층에 비하여 수분 및 산소와 같은 가스의 침투율이 매우 높은 물질로 형성된다. 본 발명의 바람직한 실시예에서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에테르술폰 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 플라스틱, 또는 이를 이용한 합성수지 기판으로, 그 두께가 100 μ m 내지 250 μ m 인것을 사용하였으나, 이에 제한되는 것은 아님을 주의해야 한다.
- [0049] 하부 보호층(112)은 고진공 챔버 내부에서 RF-Magnetron Sputter 방식에 의해서 하부 기판(114)에 증착되어 형성될 수 있다.
- [0050] 한편, 하부 기판(114) 위에는 서로 대향되도록 한 쌍의 전극(120)이 형성된다. 한 쌍의 전극(120)은 전기화학적 부식에 매우 강하고, 다른 금속에 비해 산화작용이 쉽게 일어나지 않는, 저저항성 및 저산화성을 갖는 금속으로 형성되는 것이 바람직하다. 이는, 본 발명이 전기적 특성 변화를 이용하여 가스 침투율을 측정하므로, 전극(120)층(150 및 250)과 외부 저항 측정 장치(200)의 프로브 간의 전기화학적 부식이나 전극(120) 자체의 산화 현상은 정확한 측정을 불가능하게 하기 때문이다.
- [0051] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시예에서는 Ag 또는 Au 를 이용하여 열증착 공정을이용하여 200nm 내지 300nm 의 두께로 한 쌍의 전극(120)을 형성하였으나, 상기 조건을 만족하는 물질이라면 Ag 및 Au에 제한되는 것은 아니다. 한 쌍의 전극(120) 각각의 일단은 칼슘층(140)과 연결되고 다른 일단은 저항 측정 장치(200)에 연결된다.
- [0052] 한 쌍의 전극(120)이 형성된 후, 서로 대향하는 한 쌍의 전극(120)의 가운데 영역을 중심으로 기판 위에 칼슘층(140)을 형성한다. 칼슘은 전술한 바와 같이 대기 중에서 쉽게 산화되기 때문에 칼슘층(140) 형성시 열증착용 챔버 내의 진공 상태는 10^{-6} torr 이하의 고진공 상태이어야 한다. 칼슘층(140)의 두께는 100nm 내지 200nm으로 형성하여 한 쌍의 전극(120)보다 얇게 형성하는 것이 바람직한데, 100nm 미만으로 칼슘층(140)을 적층하는 것은 공정상 어려움이 있고, 200nm 를 초과하는 경우에는 전기적 특성 변화를 감지하는 데에 장시간이 소요되며, 측정시 감도가 저하되어 바람직하지 않다.
- [0053] 한편, 도 1 및 도 2를 참조하면, 대부분의 칼슘층(142)은 하부 기판(114)위에 형성되고 전극(120)의 외부 표면과 맞닿아, 한 쌍의 전극(120)과 전기적으로 연결되고, 칼슘층의 일부 영역(144)은 한 쌍의 전극(120) 위에 형성된다. 하부 기판(114)위에 형성되는 칼슘층(142)은 하부 보호층(112)을 통해서 침투한 가스와 상부에 형성된 보호층(152)을 통해서 침투한 가스에 모두 영향을 받지만, 전극(120) 위에 형성된 칼슘층(144)은 주로 상부에 형성된 보호층(152)을 통해서 침투한 가스에 의해서 영향을 받는다.
- [0054] 칼슘층(140)이 형성된 후, 전극(120)에 형성된 칼슘층(144) 위에, 일면에 보호층(152:상부 보호층)이 형성된 기판(154:상부 기판)이 형성되고, 칼슘층(140)에 외부 가스가 침투하는 것을 차단하는 차단재(130)가, 하부 기판(114)과 상부 기판(154) 사이의 공간에, 칼슘층(140)의 둘레를 감싸도록 형성된다.
- [0055] 도 1에서는 본 발명의 구조가 보다 명확하게 이해될 수 있도록 상부 기판(154) 및 상부 보호층(152)의 도시를 생략하였으나, 도 2를 참조하면, 차단재(130) 위에 상부 기판(154) 및 상부 보호층(152)이 결합됨을 알 수 있을 것이다.
- [0056] 상부 기판(154)은 하부 기판(114)과 동일한 재료 및 두께로 형성되는 것이 바람직하고, 상부 기판(154) 위에 형성되는 상부 보호층(152)은 하부 보호층(112)과 동일한 재료 및 두께로 형성되어야 한다.
- [0057] 차단재(130)는 상부 기판(154) 및 하부 기판(114)과 서로 접합되어, 기판 사이의 공간을 통해서 칼슘층(140)에 가스가 투습되는 것을 차단하는 기능을 수행하는 것으로서, 차단재(130)로는 UV 경화성 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 차단재(130)는 상부에 형성된 기판의 가장자리를 따라서 분사기를 통해 도포된 후, 차단재(130)의 경화 작업을 통해서 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같은 형태로 접착된다. 차단재(130)는 상부 기판(154)의 가장자리 부분에서의 가스 침투가 침투율을 결정하지 않도록 수분 및 외기의 침투를 차단할 수 있어야 하며, 이를 위해서 상부 기판(154)의 가장자리에 다중으로 차단재(130)를 도포하거나, 건조제 (getter)를 제공함으로써 가장자리에서의 수분 및 외기 침투를 더욱 완전하게 차단할 수도 있다.
- [0058] 상술한 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치의 제조 공정은, 글로브-박스 시스템 (glove-box system), 즉 질소와 같은 비활성 기체 환경 하에서 이루어지며, 열증착 챔버 역시 이러한 글로브-박스 내에 위치한다. 이는 본 발명의 가스 침투율 측정 장치의 제조 과정에서 칼슘층(140)이 산화되는 것을 방지하기 위함이다.

- [0059] 한편, 상술한 차단재(130)가 경화된 이후에는, 측정 샘플을 포함하는 본 발명에 따른 가스 침투율 측정 장치는 수분 또는 산소 환경으로 설정된 측정 챔버로 옮겨지게 되며, 이때 상기 칼슘층(140)과 전기적으로 연결된 한 쌍의 전극(120)의 일단은 외부 저항 측정 장치(200)에 전기적으로 연결된다. 외부 저항 측정 장치 (200)는 경시적인 전압 또는 전류를 측정할 수 있는 장치로서, Keithley 237 등과 같은 멀티미터(multimeter) 시스템일 수 있으며, 측정은 시간에 따른 전류와 전압의 관계를 측정함으로써 수행된다.
- [0060] 한편, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라서 제조된 가스 침투율 측정 장치를 이용하여 가스 침투율을 측정하는 방법을 설명한다.
- [0061] 먼저, 도 1 및 도 2를 참조하여 상술한 바와 같이 제조된 가스 침투율 측정 장치의 한 쌍의 전극(120)에 저항 측정 장치(200)를 연결하고, 저항 측정 장치(200)를 통해서 한 쌍의 전극(120)에 전압을 인가하여(본 발명의 바람직한 실시예에서는 0.1mV 내지 20mV의 전압을 인가함), 변화하는 저항값을 측정함으로써 가스 침투율을 측정한다.
- [0062] 본 발명에 있어서, 장치의 저항값이 변화하는 원리는 다음과 같다. 본 발명의 측정 장치의 경우에, 상부 기관(154) 및 하부 기관(114)을 통해서 각각 산소와 수분이 침투하고, 상부에서 침투한 산소와 수분은 칼슘층(140) 표면부터 산화시키고, 하부에서 침투한 수분은 칼슘층(140)의 하부 기관(114)에 접촉하는 영역(142)의 하면부터 산화시킨다.
- [0063] 칼슘층(140)의 상부 표면과 하부는 반응식 1에 따라서 CaO층이 생성되고, 더욱 수분의 침투가 진행되는 경우에는 상기 CaO와 수분이 반응하여 반응식 2에 따라서 Ca(OH)₂ 층이 생성되며, 이러한 과정이 진행될수록 저항값이 더욱 증가하게 된다. 통상적으로, 침투율은 g/m²/day로 표현되며, 초기 칼슘의 높이는 측정 시작 직후 초기 전류값 (V/R)으로 표준화될 수 있다.
- [0064] 예컨대, 칼슘이 모두 수산화칼슘이 되어 절연체가 될 경우, 저항값은 무한대가 되어 전류값 역시 0으로 나타난다. 따라서, 측정된 저항값은 그 두께를 나타내며, 침투율을 결정하는데 유용하게 사용될 수 있다. 결국, 이러한 칼슘층(140)의 산화에 따른 전기적 특성 변화를 통해 경과된 시간 대비 감소한 칼슘층(140)의 높이를 아래의 수학식 1로부터 도출해 낼 수 있다.

수학식 1

$$\Delta h = (1 - \frac{R_i}{R}) h_i$$

[0065]

- [0066] 이어서, 상기 수학식 1로부터 구해진 칼슘층(140)의 높이 변화값을 아래의 수학식 2로 표현되는 수분의 투습율(WVTR) 및 수학식 3으로 표현되는 산소의 투산소율(OTR)에 대입하여 투습율 및 투산소율을 계산할 수 있다.

수학식 2

$$WVTR = \frac{1}{2 - POE} \delta \frac{2M[H_2O]}{M[Ca]} (1 - \frac{R_i}{R}) h_i \frac{24hrs}{t}$$

[0067]

수학식 3

$$OTR = \frac{1}{2 - POE} \delta \frac{0.5M[O_2]}{M[Ca]} (1 - \frac{R_i}{R}) h_i \frac{24hrs}{t}$$

[0068]

- [0069] 수학식 1 내지 3에서, Δh는 칼슘층(140)의 높이 변화량 (반응한 칼슘층(140)의 높이)이고, R은 칼슘층(140)의

저항값이고, R_i 는 칼슘층(140)의 초기 저항값이고, h_i 는 칼슘층(140)의 초기 높이 (증착된 칼슘의 높이)이고, $M[H_2O]$ 는 수분의 분자량이고, $M[Ca]$ 는 칼슘의 분자량이고, $M[O_2]$ 는 산소의 분자량이고, δ 는 칼슘의 밀도이고, t 는 경과된 시간이다.

[0070] 또한, 상기 수학식 2 및 수학식 3에서 POE(Portion of electrode)는 전체 칼슘층(140) 영역중에서 전극(120)위에 형성된 칼슘층(140) 영역의 면적비를 나타낸다. 상술한 바와 같이, 기관위에 형성된 칼슘층(140) 영역은 양방향 산화가 일어나는 반면에, 전극(120)위에 형성된 칼슘층(140) 영역은 상부로부터 투과된 가스에 의해서만 산화가 일어나므로, 이러한 상황을 수학식에 반영하기 위한 요소로서 POE가 도입되었다.

[0071] 만약, 전극(120)위에 칼슘층(140)이 형성되지 않고 하부 기관(114) 위에만 칼슘층(140)을 형성하는 경우에 POE는 0 이 된다.

[0072] 도 3 및 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치를 이용하여 가스 침투율 실험을 수행한 결과를 도시하는 도면으로서, 도 3은 외부 힘이 가해지지 않은 상태에서 가스 침투율을 측정한 결과를 도시하는 그래프이고, 도 4는 외부에서 힘이 가해져 유연 소자가 구부러지는 경우에 가스 침투율을 측정한 결과를 도시한 그래프이다. 또한, 도 5는 가스 침투율 측정 장치에 힘을 인가하는 방법을 설명하는 도면이다.

[0073] 먼저, 도 3에 도시된 그래프를 참조하면, X축은 측정 시간을 나타내고, Y축은 측정 전류 및 칼슘층(140)의 높이를 각각 나타내며, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치와 종래기술에 따른 가스 침투율 측정 장치를 이용하여 측정한 결과를 각각 빨간색 그래프와 검은색 그래프로 도시하였다.

[0074] 도 3을 참조하면, 가스 침투율 측정이 수행되면 상부 및 하부에 형성된 보호층을 통해서 침투된 산소 및 수분에 의해서 칼슘층(140)이 산화되면서 저항이 점점 커지고, 이에 따라서 전류값이 점점 작아짐을 확인할 수 있다. 또한, 검은색 그래프로 표시된 본 발명의 경우에는 빨간색으로 표시된 종래기술에 비하여, 보다 빠른 속도로 칼슘층(140)이 산화되어 전류값이 0에 도달하므로, 본 발명의 가스 침투율 측정 장치를 이용하면 종래 기술보다 훨씬 짧은 시간에 측정을 수행할 수 있음을 알 수 있다.

[0075] 한편, 도 4에는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가스 침투율 측정 장치를 이용하여, 외부에서 힘이 가해지지 않은 상태에서 측정한 결과를 빨간색 그래프로 도시하였고, 특정 시간대에 외부에서 힘이 인가되어 측정 장치가 구부러지는 경우에 보호층의 특성 변화를 검은색 그래프로 도시하였다.

[0076] 도 4에 도시된 그래프를 참조하면, 빨간색으로 도시된 그래프는 상술한 도 3에 빨간색으로 도시된 그래프와 동일하다. 한편, 검은색으로 도시된 그래프를 살펴보면, 검은색 그래프는 가스 침투율 측정 중 푸른색 원으로 표기된 시간에, 도 5에 도시된 바와 같은 고정 장치를 이용하여 외부에서 구부림 힘을 500회 인가한 뒤 보호층의 특성 변화를 나타낸 것으로서, 외부의 구부림 힘이 적용되었을 때 전류의 값이 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 외부에서 구부림 힘이 작용하면 보호층에 균열이 생겨서 순간적으로 많은 양의 수분과 산소가 침투하게 되고, 침투한 산소와 수분은 내부의 칼슘을 순식간에 산화시켜 전류의 양은 급격히 감소되게 됨을 알 수 있다.

[0077] 참고로, 종래기술은 유리 기관을 채택하여 기관을 구부리는 것이 불가능하여, 외부에서 힘이 인가하여 유연 소자가 휘어질때의 보호층의 특성 변화를 측정할 수 없어 도 4에 함께 표시하지 못하였다.

[0078] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

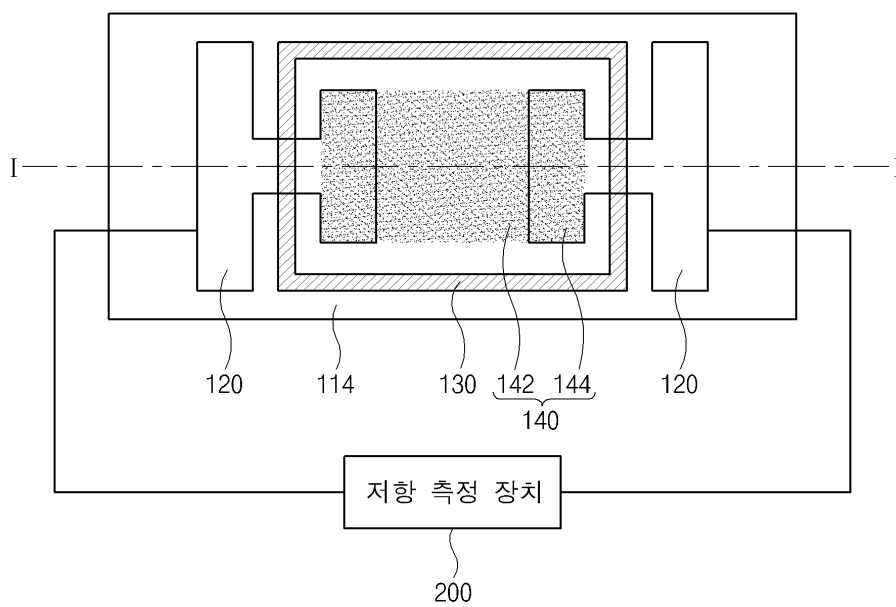
부호의 설명

[0079] 112 하부 보호층

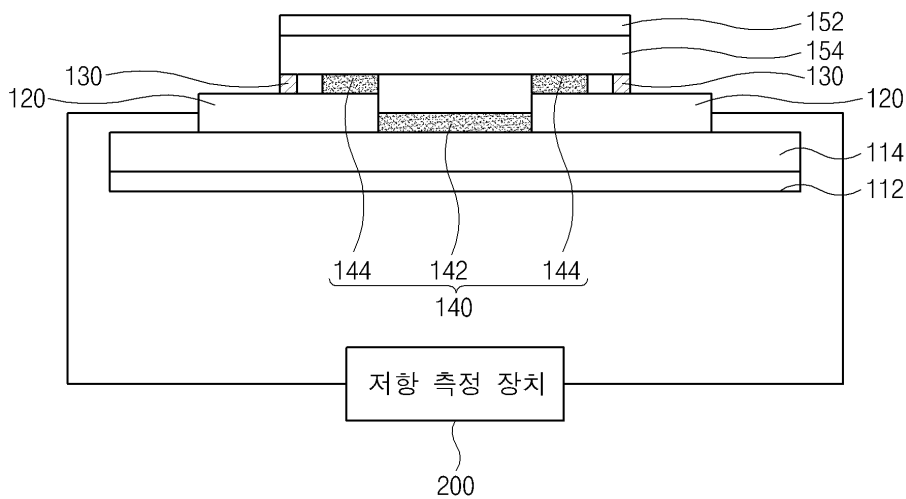
- 114 하부 기판
- 120 전극
- 140, 142, 144 칼슘층
- 130 차단재
- 152 상부 보호층
- 154 상부 기판
- 200 저항 측정 장치

도면

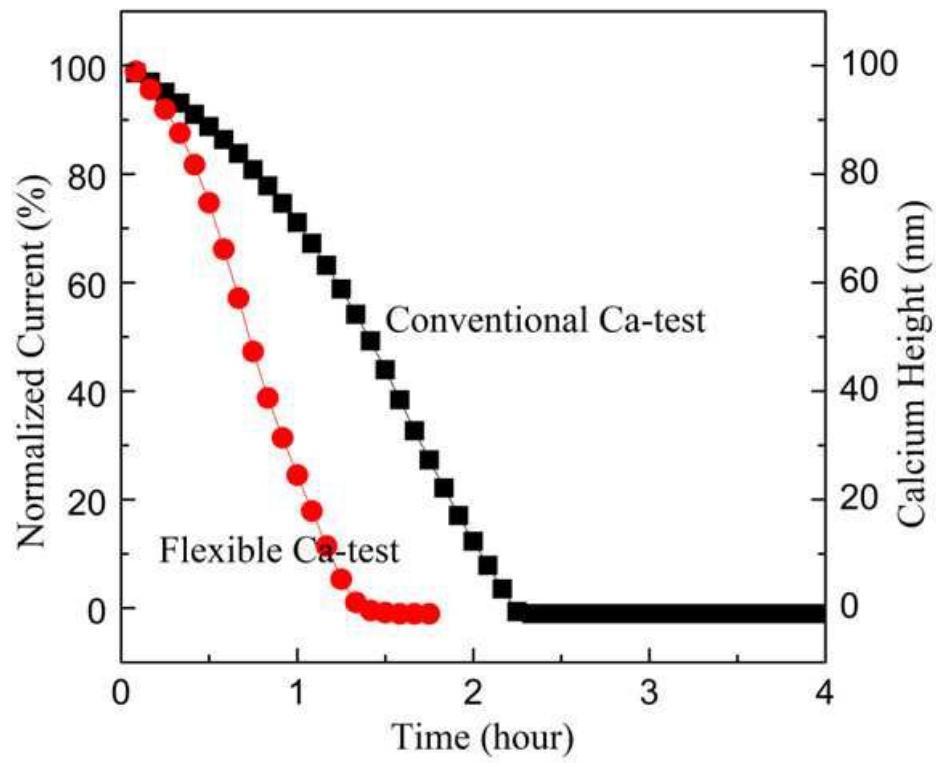
도면1



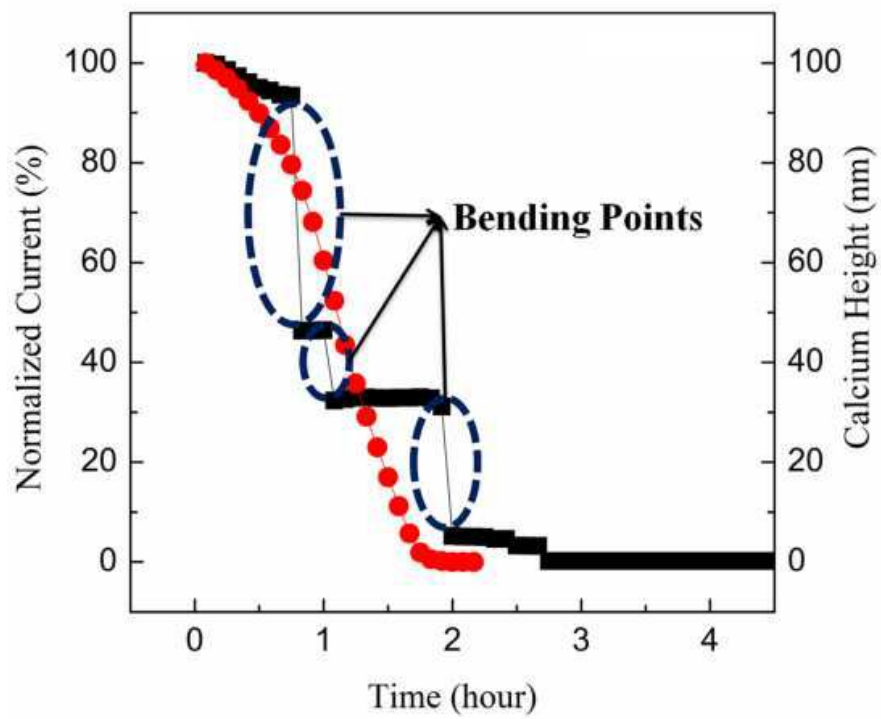
도면2



도면3



도면4



도면5

