



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월23일
(11) 등록번호 10-1562922
(24) 등록일자 2015년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
H05B 33/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0118875
(22) 출원일자 2013년10월07일
심사청구일자 2013년10월07일
(65) 공개번호 10-2015-0040406
(43) 공개일자 2015년04월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110007166 A
KR1020050081059 A
JP2009037800 A

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전 유성구 대학로 291, W1응용공학동3 6114호
(구성동, 한국과학기술원)
김봉준
대전 유성구 대학로 291, W1응용공학동3 6114호
(구성동, 한국과학기술원)
성혜정
대전 유성구 대학로 291, W1응용공학동3 6114호
(구성동, 한국과학기술원)
(74) 대리인
김성호

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 신창우

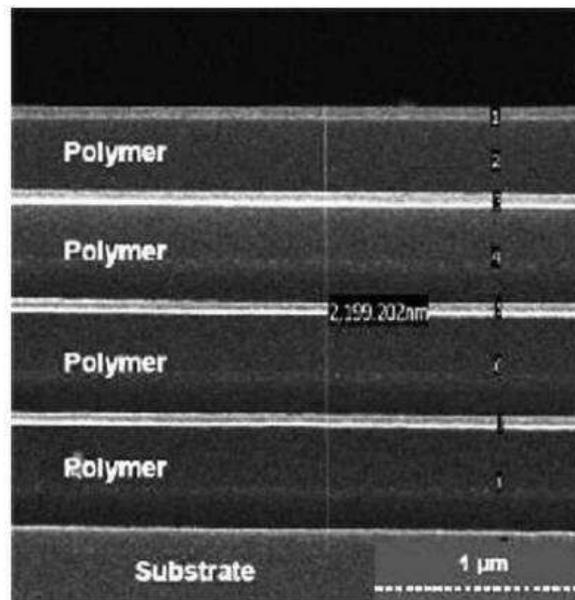
(54) 발명의 명칭 **봉지막 제조방법 및 이로부터 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자**

(57) 요약

본 발명의 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은, 유기 전계 소자 상에 봉지막을 제조하는 방법에 있어서, 기관 상에 박막층을 증착하여 봉지 기관을 형성하는 봉지 기관 형성단계; 상기 유기 전계 소자 상에 유기 고분자 박막을 증착하여 소자 기관을 형성하는 소자 기관 형성단계; 상기 소자 기관의 상기 유기 고분자 박막과 상기 봉지

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기관의 상기 박막층을 합착시키는 합착 단계; 및 상기 소자 기관과 상기 봉지 기관을 열처리하는 열처리 단계; 를 포함하고, 상기 소자 기관 형성단계는, 상기 유기 전계 소자 상에 단량체(monomer) 및 개시제(initiator)를 도포하는 도포단계; 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 유리 라디칼 형성단계; 및 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 유기 전계 소자 상에 상기 유기 고분자 박막을 증착하는 유기 고분자 박막 증착단계; 를 포함하고, 상기 도포단계, 상기 유리 라디칼 형성단계 및 상기 유기 고분자 박막 증착단계에서는 용매(solvent)를 사용하지 않는다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KI002068
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국과학기술
연구사업명	지식경제기술혁신사업
연구과제명	에너지 절감을 위한 7인치기준 2W급 환경적응 (Light Adaptable Sp
기 여 율	1/1
주관기관	한국전자통신연구원
연구기간	2012.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

유기 전계 소자 상에 봉지막을 제조하는 방법에 있어서,
 기관 상에 박막층을 증착하여 봉지 기관을 형성하는 봉지 기관 형성단계;
 상기 유기 전계 소자 상에 유기 고분자 박막을 증착하여 소자 기관을 형성하는 소자 기관 형성단계;
 상기 소자 기관의 상기 유기 고분자 박막과 상기 봉지 기관의 상기 박막층을 합착시키는 합착 단계; 및
 상기 소자 기관과 상기 봉지 기관을 열처리하는 열처리 단계; 를 포함하고,
 상기 소자 기관 형성단계는,
 상기 유기 전계 소자 상에 단량체(monomer) 및 개시제(initiator)를 도포하는 도포단계;
 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 유리 라디칼 형성단계; 및
 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 유기 전계 소자 상에 상기 유기 고분자 박막을 증착하는 유기 고분자 박막 증착단계; 를 포함하고,
 상기 도포단계, 상기 유리 라디칼 형성단계 및 상기 유기 고분자 박막 증착단계에서는 용매(solvent)를 사용하지 않는, 봉지막 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 열처리 단계는 상기 소자 기관의 상기 유기 고분자 박막과 상기 봉지 기관의 상기 박막층이 가교 결합(cross-linked)하는, 봉지막 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 가교 결합은 상기 유기 고분자 박막에 포함된 에폭시기(epoxy group)와 상기 박막층에 포함된 아민기(NHx) 또는 하이드록실기(OH)의 결합인, 봉지막 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 열처리 단계는 상기 소자 기관과 상기 봉지 기관을 50℃ 이상 100℃ 미만의 온도로 열처리하는, 봉지막 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 봉지 기관은 상기 기관과 상기 박막층 사이에 복합층을 더 포함하는, 봉지막 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 전계 소자는 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 유기 태양 전지(Organic Photovoltaic Cells, PPVs), 유기 박막트랜지스터(Organic Thin Film Transistors, OTFTs) 중 하나인, 봉지막 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 봉지막 제조방법 및 이로부터 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 차세대 디스플레이로 각광받고 있는 유기 전계 발광 소자(organic light emitting diode, OLED)는 기존 액정 표시 장치(liquid crystal display, LCD)와는 달리 발광을 위하여 별도 광원을 필요로 하지 않으므로 두께 및 무게를 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 유기 전계 발광 소자는 유연성 있는 기판 위에 제조가 가능하기에 현재 플렉시블 디스플레이(flexible display)로도 연구, 개발이 진행되고 있다. 그러나, 이러한 유기 전계 발광 소자를 포함하는 유기물 기반의 소자는 대기 중 기체들, 특히 수분 또는 산소에 매우 취약하고, 열에 대해서도 내구성이 약하여 철저한 봉지 공정이 요구된다. 만약, 유기물 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정이 수반되지 않는 경우에는 유기물 소자의 수명이 급격하게 저하되고, 유기물 소자 내 흑점(dark spot)이 형성되어 제품의 결함으로 이어질 수 있다. 반대로 유기물 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정이 수반된 경우에는 유기물 소자의 신뢰성을 확보할 수 있어 고품질 유기물 소자 생산이 가능해질 수 있다.

[0003] 통상적으로 이러한 봉지 과정으로서 크게 두 종류의 방식이 사용되고 있다. 첫째, 유리나 금속의 덮개 내에 흡습제(getter)를 부착한 후, 상기 덮개를 낮은 투수성을 갖는 접착제를 이용하여 유기물 소자에 부착하는 덮개 방식이 있고, 둘째, 여러 종류의 막(film)을 적층하여 상기 적층된 막을 유기물 소자에 부착하거나, 유기물 소자 위에 상기 적층된 막을 직접 증착하는 박막 방식이 있다.

[0004] 이 중 상기 박막 방식에 사용되는 막은 우수한 산소 차단 및 수증기 차단 특성을 갖는 물질(SiO_x, SiN_x, SiO_xN_y 및 Al_xO_y)들이 주로 사용되고, 상기 막의 증착을 위하여 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법 및 플라즈마 촉진 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 방법들이 이용된다.

[0005] 그러나, 단독 무기 박막은 대기 중의 기체로부터 소자를 보호하는데 충분치 못하여 상기 유기물 소자의 투습률(Water Vapor Transmittance Rate, WVTR) 및 상기 유기물 소자의 투산소율(Oxygen Transmittance Rate, OTR)을 낮추는 데는 한계가 있다.

[0006] 따라서 무기 박막을 단일막으로 존치하기보다는, 적어도 5회 이상의 반복적 유-무기막이 적층된 봉지막을 이용하고 있는 실정이다. 다만, 종래의 유-무기 방지막 제조방법은 균일한 박막을 형성시키는데 한계가 있고, 계면간 접착력이 약해 여전히 문제점이 존재하였다. 또한, 종래의 액상 기반 유기 박막 증착법의 경우에는 별도의 용매(solvent)를 사용하였기에 액상 기반 유기 박막 증착법으로 제조된 유기물 소자는 상기 용매로 인한 소자 손상을 일으킬 수 있는 문제가 있었다. 그리고, 종래의 무기 박막 증착법들은 공정 온도가 높거나 플라즈마를 이용해서 상기 유기물 소자의 성능을 저하하는 경우도 있었다.

[0007] 따라서, 용매를 사용하지 않고 봉지막을 제조할 수 있는 방법과 유기 전계 소자를 손상시키지 않고 봉지막을 제조할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하게 되었다.

[0008]

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 10-2013-0090141호(공개일: 2013.08.13)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 용매의 사용 없이 봉지막을 제조할 수 있는 봉지막 제조방법 및 이로부터 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 유기 고분자 박막 및 무기 박막의 증착과정에서 유기 전계 소자를 손상시키지 않는 봉지막 제조방법 및 이로부터 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은, 유기 전계 소자 상에 봉지막을 제조하는 방법에 있어서, 기판 상에 박막층을 증착하여 봉지 기판을 형성하는 봉지 기판 형성단계; 상기 유기 전계 소자 상에 유기 고분자 박막을 증착하여 소자 기판을 형성하는 소자 기판 형성단계; 상기 소자 기판의 상기 유기 고분자 박막과 상기 봉지 기판의 상기 박막층을 합착시키는 합착 단계; 및 상기 소자 기판과 상기 봉지 기판을 열처리하는 열처리 단계; 를 포함하고, 상기 소자 기판 형성단계는, 상기 유기 전계 소자 상에 단량체(monomer) 및 개시제(initiator)를 도포하는 도포단계; 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 유리 라디칼 형성단계; 및 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 유기 전계 소자 상에 상기 유기 고분자 박막을 증착하는 유기 고분자 박막 증착단계; 를 포함하고, 상기 도포단계, 상기 유리 라디칼 형성 단계 및 상기 유기 고분자 박막 증착단계에서는 용매(solvent)를 사용하지 않는다.

[0013] 삭제

[0014] 여기서, 상기 열처리 단계는 상기 소자 기판의 상기 유기 고분자 박막과 상기 봉지 기판의 상기 박막층이 가교 결합(cross-linked)할 수 있다.

[0015] 여기서, 상기 가교 결합은 상기 유기 고분자 박막에 포함된 에폭시기(epoxy group)와 상기 박막층에 포함된 아민기(NHx) 혹은 하이드록실기(OH)의 결합일 수 있다.

[0016] 여기서, 상기 열처리 단계는 상기 소자 기판과 상기 봉지 기판을 50℃ 이상 100℃ 미만의 온도로 열처리할 수 있다.

[0017] 여기서, 상기 봉지 기판은 상기 기판과 상기 박막층 사이에 복합층을 더 포함할 수 있다.

[0018] 여기서, 상기 유기 전계 소자는 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 유기 태양 전지(Organic Photovoltaic Cells, PPVs), 유기 박막트랜지스터(Organic Thin Film Transistors, OTFTs) 중 하나일 수 있다.

[0019] 삭제

[0020] 삭제

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법 및 이로부터 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자는 용매를 사용하지 않기 때문에 용매 사용으로 인한 유기 전계 소자의 손상을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 실시 형태는 유기 고분자 박막 및 무기 박막이 유기 전계 소자 상에 증착되지 않고 별도의 기관에서 증착되기 때문에 유기 고분자 박막 및 무기 박막의 증착과정에서 유기 전계 소자를 손상시키지 않고, 유기 전계 소자 상에 유기 고분자 박막 및 무기 박막을 형성할 수 있어 유기 전계 소자의 수명을 극대화할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 유-무기 복합막으로 구성된 봉지막의 단면 구조이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 봉지막의 개략도이다.
- 도 3은 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법 중 유기 고분자 박막의 증착방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 4는 도 3에 도시된 유기 고분자 박막의 증착방법 중 개시제의 열분해 및 단량체의 활성화를 나타내는 개략도이다.
- 도 5는 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 6은 제2 실시 형태에 따른 소자 기관과 봉지 기관의 가교 결합을 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 7은 도 6에 도시된 봉지 기관을 구체적으로 도시한 개략도이다.
- 도 8은 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법으로 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 도면에서 각층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었다. 또한, 각 구성요소의 크기는 실제크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.
- [0025] 본 발명에 따른 실시 형태의 설명에 있어서, 어느 한 element가 다른 element의 " 상(위) 또는 하(아래)(on or under)"에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, 상(위) 또는 하(아래)(on or under)는 두 개의 element가 서로 직접(directly)접촉되거나 하나 이상의 다른 element가 상기 두 element사이에 배치되어(indirectly) 형성되는 것을 모두 포함한다. 또한 "상(위) 또는 하(아래)(on or under)" 으로 표현되는 경우 하나의 element를 기준으로 위쪽 방향뿐만 아니라 아래쪽 방향의 의미도 포함할 수 있다.
- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 유-무기 복합막으로 구성된 봉지막의 단면 구조이고, 도 2는 본 발명에 따른 봉지막의 개략도이다.
- [0027] 본 발명의 봉지막(encapsulation film)은 기관(10)을 외부 환경으로부터 보호하기 위해 형성된다. 상기 봉지막은 유기 고분자 박막(20)과 무기 박막(30)을 포함하는 유-무기 복합막(100)일 수 있다.
- [0028] 유-무기 복합막(100)은 유기 고분자 박막(20)과 무기 박막(30)이 상하 적층되는 구조를 갖는다. 유-무기 복합막(100)으로 구성된 봉지막은 유기 고분자 박막(20)과 무기 박막(30)의 상하 관계가 바뀌거나 유기 고분자 박막(20)과 무기 박막(30)이 쌓을 이루어 다수 개의 층으로 적층되는 구조일 수 있고, 이와 같은 구성으로 외부 수분 및/또는 산소의 투과를 차단한다.
- [0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법 및 이로부터 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자를 설명한다.

[0030] **<제1 실시 형태>**

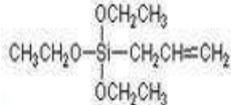
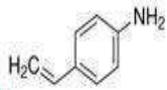
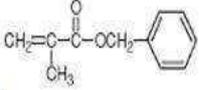
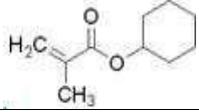
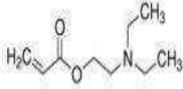
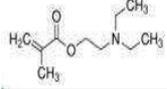
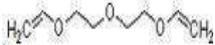
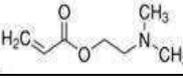
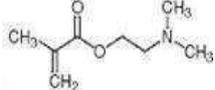
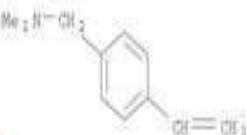
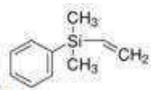
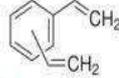
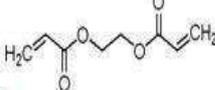
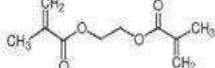
- [0031] 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)을 변형 및 응용하여 유-무기 복합막의 제조 시 유기 고분자 박막의 증착에 적용할 수 있도록 고안된 방법이다.
- [0032] 상기 화학 기상 증착법은 목적하는 재료를 기판 상에 증착시키는 방법인 박막 증착(thin film deposition) 공정 중 하나로서, 박막 증착 공정은 크게 물리적 증착(physical vapor deposition, PVD)과 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)으로 구분된다.
- [0033] 상기 물리적 증착은 화학 반응을 수반하지 않는 증착 기술로서 주로 금속 박막 증착에 사용된다. 상기 물리적 증착은 진공 증착 방법(vacuum evaporation)과 스퍼터링 방법(sputtering) 등을 포함한다. 반면, 화학 기상 증착은 화학 반응을 수반하는 증착 기술로서 반응을 유도하기 위해 용매(solvent)가 필요하며 극한(harsh) 조건하에서 수행되어야 하므로 유기물보다는 무기물의 증착에 많이 이용되어 왔다.
- [0034] 화학 기상 증착 공정들은 모두 반응기(reactor) 내에서 매우 복잡한 과정을 통해 진행되고, 반응기 내 유체 흐름, 물질 전달 등이 복합적으로 작용하여 증착되는 박막의 특성을 결정한다. 따라서, 공급되는 물질의 화학적 반응 특성 및 반응기의 구조도 박막 형성에 중요한 변수로 작용할 수 있다.
- [0035] 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 이러한 복잡한 공정을 이용하지 않고, 단량체(monomer)의 종류 및 조건을 결정함으로써 유기 고분자 박막을 증착할 수 있다.
- [0036] 즉 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 기존의 무기 박막의 증착에만 사용하던 방법을 유기 고분자 박막의 증착에 사용 가능하게 하였을 뿐만 아니라, 이로 인해 기존 유-무기 복합막 제작 시 반복해야 했던 진공-상압-진공-상압의 순환을 생략하고 단일 진공 공정 내에서 한 번에 유-무기 복합막 제작을 가능하게 함으로써 공정의 불편함을 해소하였다.
- [0037] 또한, 일반적인 화학 기상 증착 공정은 목적하는 화학반응을 유도하기 위하여 낮게는 500℃ 높게는 1000℃를 상회하는 고온을 요구함에 반해, 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 10℃ 내지 40℃의 저온 기판 상에도 목적하는 유기 고분자 박막을 용이하게 증착할 수 있는 방법이다. 또한 향후 유기막 및 무기막을 증착시키는 과정에서 수행하여야 하는 압력 및 기온의 조건 변화를 최소화하여 종래보다 간편한 방법으로 유-무기 복합막을 제조할 수 있다. 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 기상 증착 공정인 바, 용매, 특히 유기 용매를 사용하지 않고 기상 조건에서 단량체와 개시제(initiator)로 목적하는 고분자 박막을 증착시킬 수 있어, 하부에 기판을 포함하는 경우라도 용매로 인한 기판의 손상 우려를 배제시킬 수 있다.
- [0038] 이하에서는 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법을 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0039] 먼저, 도 3을 참조하여 유기 고분자 박막(20)을 증착하는 방법을 설명하도록 한다.
- [0040] 도 3은 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법 중 유기 고분자 박막의 증착방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 4는 도 3에 도시된 유기 고분자 박막의 증착방법 중 개시제의 열분해 및 단량체의 활성화를 나타내는 개략도이다. 구체적으로, 도 4에 도시된 I는 개시제, M은 단량체, I'은 열로 인해 라디칼화된 개시제 및 M'은 상기 개시제로 인해 라디칼화된 단량체를 의미한다.
- [0041] 도 2 및 도 3을 참조하면, 제1 실시 형태에 따른 유기 고분자 박막(20)의 증착 방법은 기판(10) 또는 무기 박막(30) 상에 단량체 및 개시제를 도포하는 단계(S100), 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 단계 (S200), 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시키는 단계(S300) 및 상기 기판(10) 또는 상기 무기 박막(30) 상에 유기 고분자 박막(20)이 형성되는 단계(S400)를 포함한다. 여기서, 상기 단계들에서는 용매를 사용하지 않는 특징이 있다.
- [0042] 구체적으로, 무기 박막(30)을 최상층으로 하거나 또는 무기 박막(30)을 포함하지 않는 기판(10)을 60초 동안 50m torr 의 산소 조건에서 100W의 전력으로 산소 플라즈마(plasma) 처리를 한다. 또한, 플라즈마 중합 반응기의 서셉터(susceptor)에 기판(10)을 장착한 상태로 진공 챔버(chamber)에 투입한다. 그리고, 기화된 단량체 중 하나인 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate, GMA) 및 개시제 중 하나인 tert-부틸 페록사이드(tert-butylperoxide, TBPO)를 1.75 내지 2.95sccm(cm^3/min)의 챔버 내에 흘려 보내면 220℃로 가열된 텅스텐 필라멘트(filament)에 의해 중합 반응이 개시된다. 이때, 상기 중합 반응의 압력은 200m torr을 유지한다. 끝으로, 중합 반응에 의해 상기 기판(10)상에 200nm의 두께로 폴리 글리시딜 메타크릴레이트(Poly glycidyl methacrylate, PGMA)인 유기 고분자 박막(20)이 형성된다.

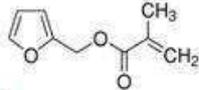
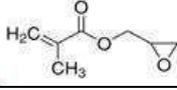
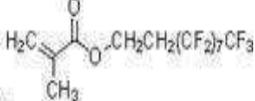
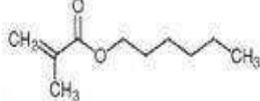
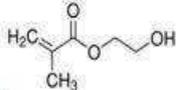
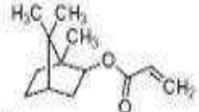
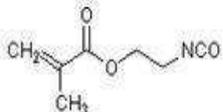
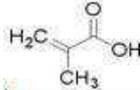
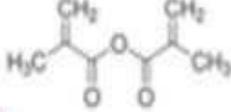
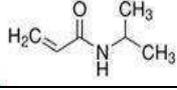
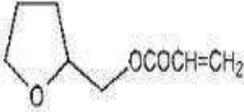
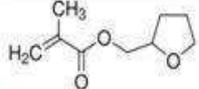
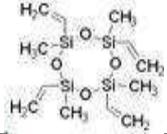
- [0043] 여기서, 상기 중합 반응을 도 4를 참조하여 상세히 설명하면, 개시제(I)의 열분해에 의해 라디칼화된 개시제(I')가 형성되면 라디칼화된 개시제(I')가 단량체(M)를 활성화시켜 주변 단량체(M)들을 라디칼화된 단량체(M')로 유도하게 되고, 상기 과정이 계속되어 유기 고분자 박막을 형성하게 된다.
- [0044] 기판(10)은 유연성 기판(Flexible substrate), 유리 기판(glass substrate) 등을 포함할 수 있다. 여기서, 유연성 기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에틸렌설포(polyethylenesulfon, PES) 등을 포함할 수 있다.
- [0045] 또한, 기판(10)은 상기 기판 상에 형성된 유기 전계 소자를 포함할 수 있다. 유기 전계 소자는 당해 분야에 통상적인 유기물로 구성된 소자라면 어느 것이나 적용이 가능하고, 대표적인 예로 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 유기 태양 전지(Organic Photovoltaic Cells, PPVs), 유기 박막트랜지스터(Organic Thin Film Transistors, OTFTs) 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 그 밖의 다른 형태의 다양한 유기 전자 제품에도 적용 가능하다.
- [0046] 여기서, 유기 고분자 박막(20)의 각 층 두께는 400nm 이하이며, 이에 의해 형성되는 전체 유-무기 복합막(100)의 두께는 10 μm이고, 바람직하게는 2 μm 이하로 형성될 수 있다.
- [0047] 여기서 단량체란 유기 고분자 박막(20) 형성을 위해 사용될 수 있는 단위체를 의미하고, 봉지막의 구성 성분으로서 외부 수분, 산소 투과를 차단할 수 있는 성질을 가진 유기물이면, 이에 제한되지 않는다. 단량체의 예로써 Acrylic Acid(AA), Acryl Amide(AcAm), Allylamine, Allyl methacrylate(AMA), Allyltriethoxysilane, 4-aminostyrene(4-AS), Benzyl Methacrylate(BMA), 1,4-Butanediol divinyl ether, cyclohexyl methacrylate(CHMA), 1,9-Decadiene, 2-(Diethylamino)ethyl acrylate(DEAEA), 2-(Diethylamino)ethyl methacrylate(DMAEMA), dimethylaminomethyl styrene(DMAMS), Dimethylphenylvinylsilane(DMPVS), Divinyl benzene(DVB), 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptyl acrylate(PFDA), Ethylene glycol diacrylate(EGDA), Ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), Furfuryl methacrylate(FMA), Glycidyl methacrylate(PFDMA), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate(PFDMA), Hexyl Methacrylate(HMA), 2-Hydroxyethyle methacrylate(HEMA), Isobornyl acrylate(IBA), 2-Isocyanatoethyl Methacrylate, Maleic Anhydride(MA), Methacrylic acid(MAA), Methacrylic Anhydride, N-isopropylacrylamide(NIPAAm), Pentafluorophenyl methacrylate, Propargyl Methacrylate(PMA), Tetrahydrofurfuryl acrylate, Tetrahydrofurfuryl meacrylate, 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane(V4D4), 2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazane, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane(V3D3), 1,2,4-Trivinylcyclohexane, Vinyl benzoate, N-Vinylcaprolactam 및 1-vinylpyrrolidone(VP) 등이 있으나, 상기 예에 국한되는 것은 아니다.
- [0048] 여기서, 단량체는 화학 기상 증착법에서 휘발성을 가지며, 개시제에 의해 활성화 될 수 있는 물질일 수 있다. 또한, 단량체는 감압 및 승온 상태에서 기화될 수 있는 물질일 수 있다.
- [0049] 상기 단량체들은 본 발명의 방법에서 고분자 박막을 형성할 수 있는 화합물들로, 본 발명이 속하는 분야에 통상의 지식을 가진 자(이하 '당업자')가 목적하는 바에 따라 화학적 반응 특성, 작용기(functional group)의 특성 등을 적절하게 선택하여 유기 고분자 박막의 구성 물질로 사용할 수 있다. 아래 표 1은 본 발명의 제1 실시 형태에서 사용될 수 있는 단량체의 일례를 나타낸다.

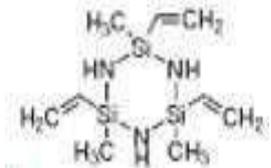
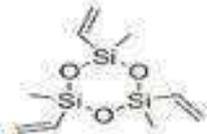
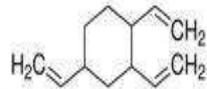
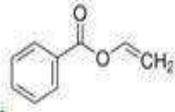
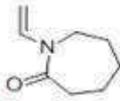
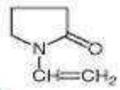
표 1

[0050]

Name	Structure
AA (Acrylic Acid)	
AcAm (Acryl Amide)	
Allylamine	
AMA (Allyl methacrylate)	

Allyltriethoxysilane	
4-AS (4-aminostyrene)	
BMA (Benzyl Methacrylate)	
1,4-Butanediol divinyl ether	
CHMA (Cyclohexyl Methacrylate)	
1,9-Decadiene	
DEAEA (2-(Diethylamino)ethyl acrylate)	
DEAEMA (2-(Diethylamino)ethyl methacrylate)	
DEGDVE (Di(ethylene glycol) divinyl ether)	
DMAEA (2-(Dimethylamino)ethyl acrylate)	
DMAEMA (2-(Dimethylamino) ethyl Methacrylate)	
DMAMS (Dimethylaminomethyl styrene)	
DMPVS (Dimethylphenylvinylsilane)	
DVB (Divinyl benzene)	
PFDA (1H,1H,7H-Dodecafluoroheptyl acrylate)	
EGDA (Ethylene glycol diacrylate)	
EGDMA (Ethylene glycol dimethacrylate)	

FMA (Furfuryl methacrylate)	
GMA (Glycidyl methacrylate)	
PFDMA (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate)	
HMA (Hexyl Methacrylate)	
HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate)	
IBA (Isobornyl acrylate)	
2-Isocyanatoethyl Methacrylate	
MA (Maleic Anhydride)	
MAA (Methacrylic acid)	
Methacrylic Anhydride	
NIPAAm (N-isopropylacrylamide)	
Pentafluorophenyl methacrylate	$C_6F_5OCOC(CH_3)=CH_2$
PMA (Propargyl Methacrylate)	$HCCCH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
Tetrahydrofurfuryl acrylate	
Tetrahydrofurfuryl meacrylate	
V4D4 (2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetra siloxane)	

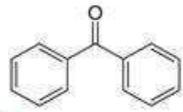
2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazane	
V3D3 (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane)	
1,2,4-Trivinylcyclohexane	
Vinyl benzoate	
N-Vinylcaprolactam	
VP (1-vinylpyrrolidone)	

[0051]

여기서, 개시제란 본 발명의 공정에서 단량체들이 고분자를 형성할 수 있도록 첫 반응의 활성화를 유도하는 물질이다. 개시제는 단량체가 열분해되는 온도보다 낮은 온도에서 열분해 되어 유리 라디칼을 형성할 수 있는 물질이 바람직하다. 아래 표 2는 본 발명의 제1 실시 형태에서 사용될 수 있는 개시제의 일례를 나타낸다.

표 2

[0052]

Name	Structure	
TBPO (tert-butylperoxide)		Thermal initiator
Benzophenone		Photo-initiator

[0053]

표 2를 참조하면, 개시제는 과산화물일 수 있으며, tert-부틸 페록사이드 또는 벤조페논(Benzophenone) 등일 수 있으나, 상기 예에 의해 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 개시제의 종류가 제한되는 것은 아니다. 상기 단량체와 상기 개시제는 당업자의 선택에서 따라 반응기 내 순차적으로 도포될 수 있고, 동시에 도포될 수도 있다.

[0054]

여기서, tert-부틸 페록사이드는 약 110°C의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서 150°C 전후에서 열분해를 하는 물질이다. 한편 개시제의 부가량은 통상의 중합 반응에 필요한 양으로 당업계에 공지되어 있는 양을 첨가할 수 있으며, 예를 들어 0.5 내지 5mol%로 첨가될 수 있으나, 상기 범위에 한정되지 않고 상기 범위보다 많거나 적을 수 있다.

[0055]

여기서, 유기 고분자 박막(20)을 제공하기 위한 열은 당업자가 기상 조건에서 제공할 수 있는 통상의 방법으로 제공되는 열이면 제한되지 않는다. 바람직하게 본 발명의 열 제공은 필라멘트를 통해 이루어 질 수 있다. 바람직하게 제공되는 열의 범위는 200°C 내지 250°C 일 수 있다. 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 기화된 단량체 및 개시제가 존재하는 진공 챔버 환경에서 220°C로 가열된 텅스텐 필라멘트에 의해 열이 제공됨으로써

기관 상에 유기 고분자 박막을 형성시켰다.

- [0056] 공정을 통해 얻은 고분자 박막의 물성은 개시제를 포함하는 화학 기상 증착법(initiative chemical vapor deposition, iCVD)의 공정 변수를 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 공정 압력, 시간, 온도, 개시제 및 단량체의 유량, 필라멘트 온도 등을 목적하는 바에 따라 당업자가 조절함으로써 고분자 박막의 분자량, 목적하는 박막의 두께, 조성, 증착 속도 등과 같은 물성 조절이 가능하다.
- [0057] 바람직한 양태로서, 본 발명의 반응기 내 고온 필라멘트를 200℃ 내지 250℃로 유지하면 기상 반응을 유도할 수 있는데, 상기 필라멘트의 온도는 터트-부틸 페록사이드의 열분해에 있어서는 충분히 높은 온도이나, 다른 단량체를 포함한 대부분 유기물은 열분해 되지 않는 온도로서, 다양한 종류의 단량체들이 화학적 손상 없이 고분자 박막으로 전환될 수 있다.
- [0058] 이하에서는, 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)을 이용하여 무기 박막(30)을 증착하는 방법을 설명하도록 한다. 여기서, 원자층 증착은 본 발명의 당업자라면 충분히 이해할 수 있는 내용이기 때문에 도면을 통한 구체적인 설명은 생략하도록 한다.
- [0059] 도 2를 참조하면, 유기 고분자 박막(20) 상에는 무기 박막(30)이 형성될 수 있다. 여기서, 무기 박막(30)은 기관(10)과 상기 유기 고분자 박막(20) 사이에 형성될 수 있다.
- [0060] 무기 박막(30)은 원자층 증착을 이용하여 기관(10) 또는 유기 고분자 박막(20) 상에 증착될 수 있다. 여기서, 원자층 증착은 기상에서 분자의 흡착과 치환을 통해 미세층간의 증착을 가능하게 하는 기술이다. 무기 박막(30)은 비결정알루미늄산화물(Al_xO_y)을 포함할 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 무기 박막(30)의 증착을 예를 들어 설명하면, 먼저 트리메틸알루미늄(trimethylaluminium, TMA)를 원자층 증착기 챔버 내의 웨이퍼에 흡착시켜 단원자층을 만들고, 트리메틸알루미늄을 질소 기체로 퍼지(purge)한다. 또한, 물을 상기 원자층 증착기 챔버 내의 트리메틸알루미늄과 반응시켜 원자층의 막을 성장시킨다. 상기 공정은 무기 박막(30)의 두께에 따라 반복될 수 있다. 여기서, 무기 박막(30)의 두께는 유기 고분자 박막(20)의 1/10 수준으로 40 nm 이하로 증착될 수 있다.
- [0062] 여기서, 상기 공정에 사용된 온도는 90℃ 이하이다. 구체적으로, 챔버 온도는 90℃로, 챔버 뚜껑 및 측벽 온도는 80℃로 및 기체 라인 온도는 60℃로 유지시켰다.
- [0063] 따라서, 유기 전계 소자에 직접 봉지막을 증착할 시에도 무기 박막(30)을 증착시키는 과정 중 소자의 열손상을 최소화할 수 있다. 참고로, 유기 전계 발광 소자(OLED)의 열손상 온도는 100℃ 이상이다.
- [0064] 이와 같이, 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 별도의 용매를 사용하지 않기 때문에 상기 용매 사용으로 인한 유기 전계 소자의 손상을 없앨 수 있는 이점이 있다.
- [0065] 또한, 제1 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 유기 고분자 박막(20)의 증착 공정이 보통 15~40℃에서 이루어지고, 무기 박막(30)의 증착 공정이 90℃ 이내의 상대적으로 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 유기 전계 소자에 직접 봉지막을 증착하는 경우에도 상기 두 증착 과정에서 기관(10)에 포함되는 유기 전계 소자의 성능 저하 없이 유기 전계 소자의 수명을 극대화할 수 있다.

[0066] 이하에서는 도 5 내지 도 7을 참조하여 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법을 구체적으로 설명하도록 한다.

[0067] **<제2 실시 형태>**

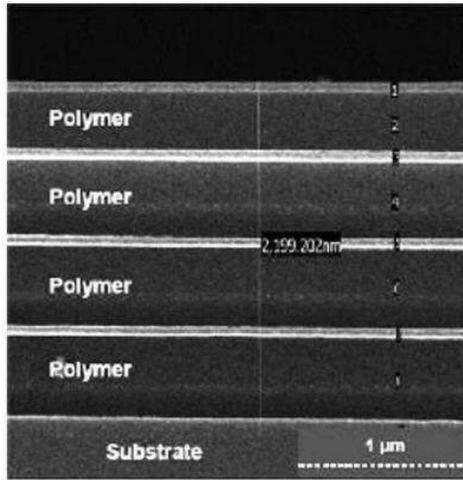
[0068] 도 5는 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 6은 제2 실시 형태에 따른 소자 기관과 봉지 기관의 가교 결합을 설명하기 위한 개략도이고, 도 7은 도 6에 도시된 봉지 기관을 구체적으로 도시한 개략도이다.

[0069] 도 5를 참조하면, 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 소자 기관 및 봉지 기관을 형성하는 단계(S100'), 소자 기관과 봉지 기관을 합착시키는 단계(S200') 및 소자 기관과 봉지 기관을 열처리하는 단계(S300')를 포함한다.

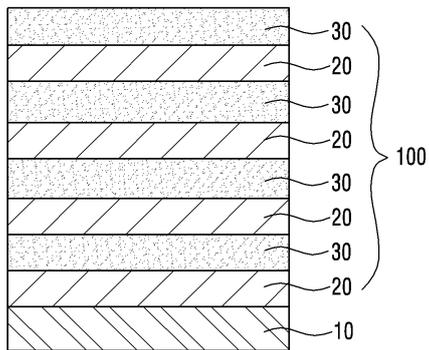
- [0070] 도 5 내지 도 7을 참조하여 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법을 상세하게 설명하면, 먼저 소자 기판(200) 및 봉지 기판(300)을 형성한다(S100'). 구체적으로, 기판(10), 유기 전계 소자(240) 및 유기 고분자 박막(20)을 포함하는 소자 기판(200)을 형성하고, 복합층(50) 및 박막층(60)을 포함하는 봉지 기판(300)을 형성한다.
- [0071] 기판(10)은 제1 실시 형태에서 설명한 기판과 같을 수 있다.
- [0072] 유기 전계 소자(240)는 제1 전극(210), 유기 발광층(220) 및 제2 전극(230)을 포함한다. 여기서 유기 전계 소자는(240) 유기 전계 발광 소자(OLED), 유기 태양 전지(OPVs), 유기 박막트랜지스터(OTFTs) 중 하나일 수 있다.
- [0073] 유기 고분자 박막(20)은 도 3에서 설명한 방법으로 증착된 유기 고분자 박막일 수 있다. 여기서, 유기 고분자 박막(20)은 폴리 글리시딜 메타크릴레이트(Poly glycidyl methacrylate, PGMA)를 포함할 수 있다.
- [0074] 복합층(50)은 도 7에 도시된 바와 같이, 기판(10'), 유기 고분자 박막(20) 및 무기 박막(30)이 순차적으로 형성된 층일 수 있다. 여기서, 유기 고분자 박막(20) 및 무기 박막(30)은 상하 관계가 바뀌거나 유기 고분자 박막(20) 및 무기 박막(30)이 쌓을 이루어 다수 개의 층으로 적층되는 구조일 수 있다. 여기서, 복합층(50)에 형성된 유기 고분자 박막(20) 및 무기 박막(30)은 제1 실시 형태에서 설명한 방법으로 형성되거나, 공지된 기술의 방법에 의해 형성될 수 있다. 여기서, 기판(10')은 기판(10)과 같은 기판일 수 있고, 다른 기판일 수 있다.
- [0075] 박막층(60)은 상기 소자 기판(200)의 유기 고분자 박막(20)과 가교 결합(cross-linked)을 할 수 있는 층이다. 구체적으로, 박막층(60)은 아민기(NHx) 혹은 하이드록실기(OH)를 포함하여 유기 고분자 박막(20)에 사용된 폴리 글리시딜 메타크릴레이트와 가교 결합을 할 수 있다.
- [0076] 복합층(50) 상에 박막층(60)을 증착하는 첫 번째 방법은 먼저, 복합층(50)을 60초 동안 50m torr의 산소 조건에서 100W의 전력으로 산소 플라즈마 처리를 한다. 또한, 플라즈마 중합 반응기의 서셉터에 복합층(50)을 장착한 상태로 진공 챔버 내의 양 전극 사이에 투입하고, 상기 챔버를 진공상태로 유지한다. 그리고, 상기 챔버 내에 알릴아민(allylamine)을 투입하고, 연속적인 RF방전 하에서 13.56MHz의 주파수와 5W의 전력으로 상기 알릴아민을 플라즈마 중합시킨다. 여기서, 봉지 기판(300)을 형성하는 공정의 압력은 100m torr이다. 약 10분 후 복합층(50) 상에 플라즈마 중합된 폴리 알릴아민(poly allylamine)이 100nm의 두께로 증착되어 박막층(60)이 형성된다. 두 번째 방법으로는 제1 실시 형태에서 설명된 개시제를 이용한 화학 기상 증착법을 이용하여 아민기 혹은 하이드록실기가 포함된 단량체를 고분자막으로 증착하는 방법이다.
- [0077] 소자 기판(200)과 봉지 기판(300)을 합착시킨다(S200'). 구체적으로, 소자 기판(200)의 유기 고분자 박막(20)과 봉지 기판(300)의 박막층(60)을 서로 마주하도록 배치한 후, 1Pa의 압력을 가하여 소자 기판(200)의 유기 고분자 박막(20)과 봉지 기판(300)의 박막층(60)을 합착시킨다.
- [0078] 소자 기판(200)과 봉지 기판(300)을 열처리한다(S300'). 구체적으로, 합착된 소자 기판(200)과 봉지 기판(300)을 50℃ 이상 100℃ 미만의 온도를 유지하면서 1 내지 2 시간 동안 열처리한다. 열처리된 소자 기판(200)과 봉지 기판(300)은 유기 전계 소자(200)의 유기 고분자 박막(20)의 에폭시기(epoxy group)와 봉지 기판(300)의 박막층(60)의 아민기(NHx) 혹은 하이드록실기(OH)가 가교 결합을 한다. 상기 열처리에 의해 가교 결합된 유기 전계 소자(200)의 유기 고분자 박막(20)과 봉지 기판(300)의 박막층(60) 사이에는 강력한 접착력이 형성된다. 여기서, 상기 열처리의 50℃ 이상의 온도는 상기 에폭시기(epoxy group)와 아민기(NHx) 또는 하이드록실기(OH)가 가교 결합할 수 있는 충분한 온도이고, 상기 열처리의 100℃ 미만의 온도는 유기 전계 소자 중 하나인 유기 전계 발광 소자(OLED)를 손상시키지 않을 수 있는 온도이다.
- [0079] 이하에서는, 도 8을 참조하여 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법으로 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자를 설명하도록 한다.
- [0080] 도 8은 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법으로 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자의 개략도이다.
- [0081] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 제2 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법으로 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자는 기판(10), 유기 전계 소자(240), 결합층(70) 및 복합층(50)을 포함할 수 있다.
- [0082] 기판(10)은 유연성 기판, 유리 기판 등일 수 있다. 여기서, 유연성 기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸

도면

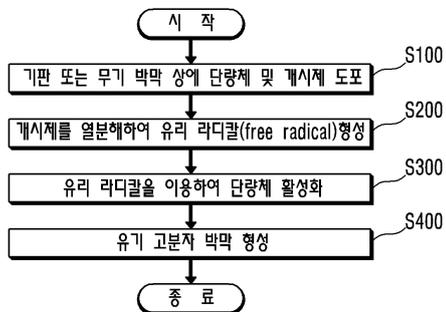
도면1



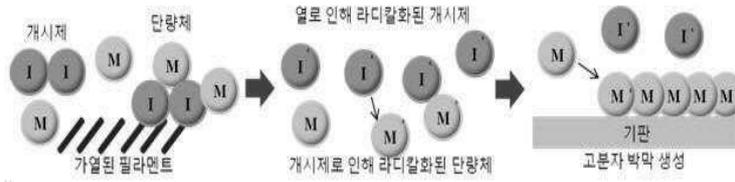
도면2



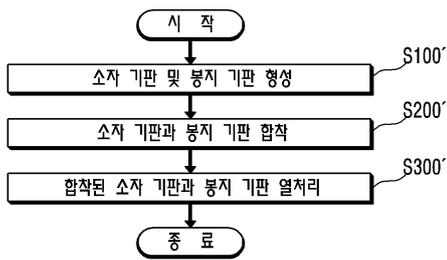
도면3



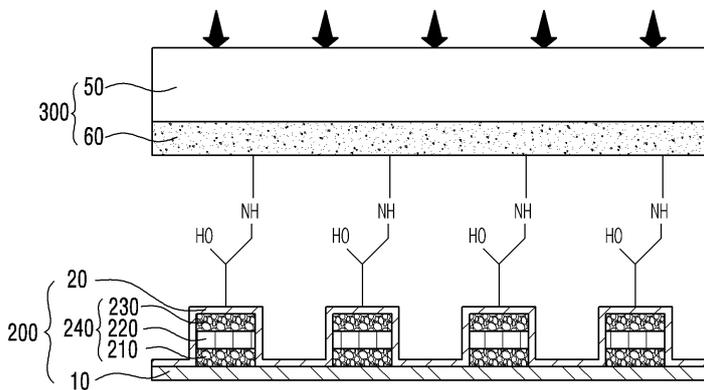
도면4



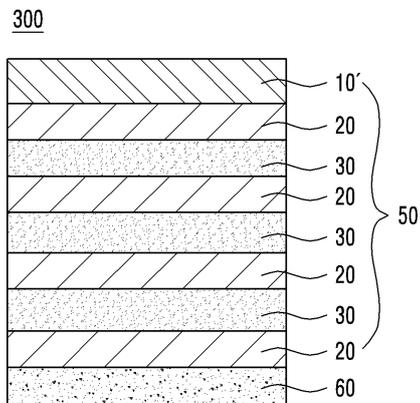
도면5



도면6



도면7



도면8

