



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월11일
(11) 등록번호 10-1253528
(24) 등록일자 2013년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0061800
(22) 출원일자 2010년06월29일
심사청구일자 2010년06월29일
(65) 공개번호 10-2012-0001148
(43) 공개일자 2012년01월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090026999 A
KR1020030082781 A
KR1020100035320 A
KR100970397 B1

(73) 특허권자
차혁진
대전광역시 서구 둔산북로 215, 2동 1502호 (둔산동, 가람아파트)
(주)휴넷플러스
충청남도 논산시 노성면 논산평야로 1168
(72) 발명자
차혁진
대전광역시 서구 둔산북로 215, 2동 1502호 (둔산동, 가람아파트)
류미선
대전광역시 서구 청사로 65, 108동 409호 (월평동, 황실타운)
권무현
전라북도 전주시 완산구 서신동 572 서신e-편한세상아파트 109-906
(74) 대리인
공민호, 박우근, 경진영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김주승

(54) 발명의 명칭 **봉지막의 제조방법, 이로부터 제조된 봉지막 및 이를 포함하는 유기전자소자**

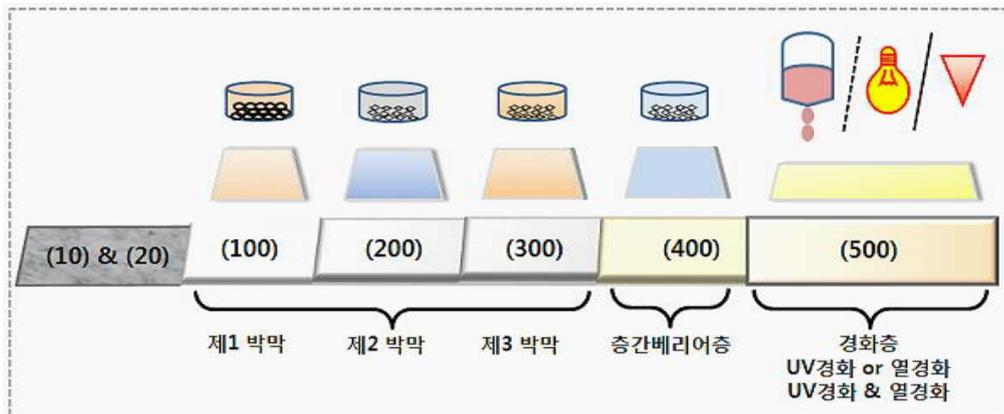
(57) 요약

본 발명은 봉지막의 제조방법, 이로부터 제조된 봉지막 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 구체적으로는 유기전자소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있는 봉지막의 제조방법, 이로부터 제조된 봉지막 및 이를 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

본 발명에 따른 봉지막의 제조방법은 대면적 공정 적용이 가능하고, 친환경적이며, 양산 적용에 용이하여 경제적인 효과를 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 유기전자소자는 OLED 디스플레이, 백라이트(OLED, TFT-LCD), 조명용 평판 광원, 플렉시블 평판용 OLED 디스플레이, 플렉시블 평판용 OLED 조명, 유기태양전지(OPV) 및 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막태양전지, OTFT(Organic Thin Film Transistor), 인쇄전자소자(Printed Electronics Materials) 등에 응용이 가능하다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

기판 상에 유기물을 열증착 방법으로 증착하여 유기물층을 형성하는 단계(S1);

상기 유기물층 상부에 나노구조를 가지는 판상물질 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 열증착 방법으로 증착하여 층간베리어(interlayer barrier)층을 형성하는 단계(S2); 및

상기 층간베리어층 상부에 경화 조성물을 도포한 후 경화시켜 경화층을 형성하는 단계(S3)를 포함하고,

상기 S1 단계 및 S2 단계에서 열증착 방법은 10^{-2} 내지 10^{-8} torr의 압력 및 10℃ 내지 400℃의 온도인 진공챔버 내에서 실시하고,

상기 나노구조를 가지는 판상물질은 플레이트 형태(Plate type) 또는 디스크 형태(Disk type)인 것이고, 나노다이아몬드, 플러렌, 그라펜, 그라파이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 나노사이즈가 1 내지 20nm인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 S1 단계에서 유기물층은 치환기를 갖지 않는 탄소수 12 내지 50인 방향족 화합물을 포함하는 제1 박막; 치환기를 갖는 방향족 화합물을 포함하는 제2 박막; 및 멜라민계 화합물을 포함하는 제3 박막 중에서 선택된 적어도 2 이상의 박막이 적층되는 순서에 관계없이 열증착 방법으로 증착되어 형성되는 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 S3 단계에서 도포 방법은 스핀코팅, 슬릿코팅, 스프레이코팅, 잉크젯프린팅, 그라비아프린팅, 콤파코팅, 롤투롤 방법 중에서 선택된 방법인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 S3 단계에서 경화시키는 공정은 질소 분위기 하에서 상온, 상압 조건으로 광경화를 실시하는 방법 및 질소 분위기 하에서 상압, 25 내지 120℃인 조건으로 열경화를 실시하는 방법 중 어느 하나 이상을 선택하여 실시하는 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 제1 박막에서 방향족 화합물은 아세나프텐(Acenaphthene), 페난트렌(Phenanthrene), 크리센(Chrysene) 안탄트렌(Antanthrene), 벤조페릴렌(Benzoperylene), 펜타펜(Pentaphene), 코로넨(Coronene), 테카실렌(Decacylene), 오발렌(Ovalene), 디인덴오페릴렌(Diindenoperylene), 디코로닐렌(Dicoronylene), 헥사벤조페로파이렌(Hexabenzoperopyrene), 쿼터릴렌(Quaterrylene), 안트라센(Anthracene), 테트라센(Tetracene), 펜타센(Pentacene), 페릴렌(Perylene), 파이렌(Pyrene), 벤조파이렌(Benzo pyrene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 제2 박막에서 방향족 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는 화합물 또는 프탈로시아닌 유도체 화합물인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

<화학식 1>

X-Ar

(상기 식에서, Ar은 탄소수 10 내지 50인 방향족 탄화수소이고,

X는 탄소수 1 내지 20인 지방족 및 지환족 알킬기, 탄소수 1 내지 50인 알케닐기, 아크릴레이트기, 니트릴기, 카르복실기, 아미드기, 히드록실기, 에스테르기, 에테르, 에폭시기, 이미드기를 나타낸다.)

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는 화합물은 페틸렌화합물 유도체, 나프탈렌화합물 유도체, 카도화합물 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 제3 박막에서 멜라민계 화합물은 멜라민, 아멜린, 아멜라이드, 멜람 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제2항에 있어서, 상기 제1 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m이고, 상기 제2 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m이며, 상기 제3 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 층간베리어층은 두께가 0.001 내지 1 μ m인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 경화층은 두께가 0.1 내지 300 μ m인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 봉지막의 제조방법, 이로부터 제조된 봉지막 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 일반적으로 유기전자 소자는 양극과 음극 사이에 제공된 유기층에 전하를 주입하면 발광 또는 전기의 흐름 등과 같은 현상이 일어나는 것을 특징으로 하는 소자로서, 선택된 유기물에 따라서 다양한 기능을 하는 소자를 제작할 수 있다.
- [0003] 대표적인 예로, 유기전계발광소자(OLED)는 얇고 가벼우며 색감이 우수하여 차세대 평판 디스플레이로 주목받고 있으며, 기존의 유리기판, 실리콘을 포함한 무기물기판, 금속기판 및 플라스틱 기판 또는 금속호일 등과 같은 유연한 기판 위에 제작이 가능하다. 이러한 유기전자 소자는 수분 및 산소에 매우 취약하기 때문에 대기 중에 노출되었을 때 또는 외부로부터 수분이 패널 내부로 유입되었을 때 발광효율 및 수명이 현저하게 감소되는 단점을 가지고 있다.
- [0004] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 글래스캡이나 메탈캡을 이용하거나 또는 라미네이팅 방법을 이용한 봉지필름을 사용하거나 무기물을 증착하여 외부로부터 유입되는 수분 및 산소를 차단하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 또한, 경화성 필름 또는 경화성 재료를 유기층 또는 금속층 표면에 도포한 후 경화 공정을 진행하여 접착성 및 밀봉성을 구현하는 방법이 있다.
- [0005] 그러나 글래스캡은 기계적 파손 등으로 인한 대면적화의 문제가 있고, 메탈캡의 경우는 기판과의 열팽창계수 차이에 의한 공정상 문제가 있으며, 라미네이팅 방법을 이용한 접착 필름 경우는 필름 접착면의 계면을 통한 수분 및 산소의 유입 등의 문제가 있고, 진공 하에서 유기물을 증착하고 진공 하에서 무기물을 스퍼터 하는 기존 공정은 스퍼터링 상단의 계면을 통한 물 및 산소의 유입을 막기 위해 진공 하에서 스퍼터 방식으로 무기물을 다층으로 증착 해야 하기 때문에 생산성이 낮고 진공 하에서 유기물과 무기물을 다층으로 형성해야 하기 때문에 양산화의 문제가 있다.
- [0006] 또한 액상 봉지방법의 경우는 화학결합의 파괴와 경화 과정에서 생성되는 부산물 또는 경화 개시제 중 미반응 잔류물 등이 밀봉구조의 내부에 잔류하여 유기전자 소자의 구동을 방해하거나 수명을 단축시키는 등의 단점이 있다. 이러한 예로, 대한민국 특허공개 제2002-0090851호에는 발광소자부 상에 외부의 수분을 차단하기 위해 1층 이상의 차단막을 갖는 유기발광 소자에 대해 개시되어 있는데, 여기에서의 차단막은 드라이필름 포토레지스트를 라미네이팅하거나 투명감광제를 도포하여 경화시킴으로써 형성하는 것으로 기재되어 있다.
- [0007] 그러나 드라이 필름 포토레지스트나 액상의 감광제로부터 형성된 차단막은 외부로부터 유입되는 산소 또는 수분 등에 대한 차단기능은 할 수 있지만 자체적인 화학 조성물에서 필연적으로 발생하는 경화과정에서의 부산물이나 경화 개시제 중 미반응 잔류물 등이 존재하며, 이러한 잔류물들은 소자 외부로 제거되지 않고 유기물층 또는 금속층 내부로 유입되어 소자의 구동을 방해하거나 수명을 단축시키는 등의 문제를 일으킨다.
- [0008] 또한 유기전자소자의 봉지시 흡습제를 패널 내부에 장착한 메탈캡 방법을 사용하는 경우, 흡습제를 사용하기 위한 메탈캡 구조는 소정의 높이로 돌출된 연장부가 형성되며 마지막으로 접착제를 사용하여 메탈캡을 기판과 합착 시키거나, 유리를 가공하여 글래스캡을 형성하여 유기 발광소자를 봉지하는 경우는 샌드블라스트나 에칭 등의 방법을 사용하여 일정한 홈 내부에 흡습제를 장착하여 기판과 합착하는 방법을 사용한다. 이러한 종래의 방식은 패널이 대형화되면 봉지 내부 공간의 확대에 의해 메탈캡의 가공이 어려워지며 글래스캡의 경우는 외부 압력에 의해 쉽게 파손 되는 문제를 일으킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 유기전자소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있고, 대면적 공정 적용이 가능하고, 친환경적이며, 양산 적용에 용이하여 경제적인 효과를 얻을 수 있는 봉지막의 제조방법, 이로부터 제조된 봉지막 및 이를 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 구현예는 기판 상에 유기물을 열증착 방법으로 증착하여 유기물층을 형성하는 단계(S1); 상기 유기물층 상부에 나노구조를 가지는 판상물질 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 증착 방법으로 증착하여 층간베리어(interlayer barrier)층을 형성하는 단계(S2); 및 상기 층간베리어층 상부에 경화 조성물을 도포한 후 경화시켜 경화층을 형성하는 단계(S3)를 포함하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0011] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 S1 단계에서 유기물층은 치환기를 갖지 않는 탄소수 12 내지 50인 방향족 화합물을 포함하는 제1 박막; 치환기를 갖는 방향족 화합물을 포함하는 제2 박막; 및 멜라민계 화합물을 포함하는

제3 박막 중에서 선택된 적어도 2 이상의 박막이 적층되는 순서에 관계없이 열증착 방법으로 증착되어 형성되는 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.

- [0012] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 S1 단계에서 열증착 방법은 10^{-2} 내지 10^{-8} torr의 압력 및 10℃ 내지 400℃의 온도인 진공챔버 내에서 실시하는 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 S1 단계 후 상기 유기물층 상부에 경화 조성물을 도포한 후 경화시켜 경화층을 형성하는 단계(S1-1)를 포함하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0014] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 S2 단계에서 증착 방법은 열증착, 스퍼터, 플라즈마증착, PECVD, 이온빔 중에서 선택된 증착 방법인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 S3 단계에서 도포 방법은 스핀코팅, 슬릿코팅, 스프레이코팅, 잉크젯프린팅, 그라비아프린팅, 콤마코팅, 롤투롤 방법 중에서 선택된 방법인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 S3 단계에서 경화시키는 공정은 질소 분위기 하에서 상온, 상압 조건으로 광경화를 실시하는 방법 및 질소 분위기 하에서 상압, 25 내지 120℃인 조건으로 열경화를 실시하는 방법 중 어느 하나 이상을 선택하여 실시하는 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 제1 박막에서 방향족 화합물은 아세나프텐(Acenaphthene), 페난트렌(Phenanthrene), 크리센(Chrysene) 안탄트렌(Antanthrene), 벤조페릴렌(Benzoperylene), 펜타펜(Pentaphene), 코로넨(Coronene), 데카실렌(Decacylene), 오발렌(Ovalene), 디인덴노페릴렌(Diindenoperylene), 디코로닐렌(Dicoronylene), 헥사벤조페로파이렌(Hexabenzoperopyrene), 쿼터릴렌(Quaterrylene), 안트라센(Anthracene), 테트라센(Tetracene), 펜타센(Pentacene), 페릴렌(Perylene), 파이렌(Pyrene), 벤조파이렌(Benzo pyrene) 등의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 제2 박막에서 방향족 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는 화합물 또는 프탈로시아닌 유도체 화합물인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0019] <화학식 1>
- [0020] X-Ar
- [0021] (상기 식에서, Ar은 탄소수 10 내지 50인 방향족 탄화수소이고,
- [0022] X는 탄소수 1 내지 20인 지방족 및 지환족 알킬기, 탄소수 1 내지 50인 알케닐기, 아크릴레이트기, 니트릴기, 카르복실기, 아미드기, 히드록실기, 에스테르기, 에테르, 에폭시기, 이미드기를 나타낸다.)
- [0023] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는 화합물은 페릴렌화합물 유도체, 나프탈렌화합물 유도체, 카도화합물 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 제3 박막에서 멜라민계 화합물은 멜라민, 아멜린, 아멜라이드, 멜람 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 나노구조를 가지는 판상물질은 플레이트 형태(Plate type) 또는 디스크 형태(Disk type)인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0026] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 나노구조를 가지는 판상물질은 나노다이아몬드, 플러렌, 그라펜, 그라파이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0027] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 나노 구조를 갖는 판상물질은 나노사이즈가 1 내지 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0028] 본 발명의 다른 일 구현예는 제1 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m이고, 상기 제2 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m이며, 상기 제3 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m인 것을 특징으로 하는 봉지막의 제조방법이다.
- [0029] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 층간베리어층은 두께가 0.001 내지 1 μ m인 것을 특징으로 하는 봉지막이다.
- [0030] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 경화층은 두께가 0.1 내지 300 μ m인 것을 특징으로 하는 봉지막이다.
- [0031] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 제조방법으로 제조된 봉지막이다.

[0032] 본 발명의 다른 일 구현에는 상기 봉지막을 포함하는 유기전자소자이다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 봉지막의 제조방법, 이로부터 제조된 봉지막 및 이를 포함하는 유기전자소자는 외부로부터 유입되는 산소, 수분 등에 의해 소자의 구동 및 수명이 저하되는 것을 방지하며, 유기전자소자의 수명을 향상시키고, 봉지막에 포함되는 유기물층은 열증착 방식으로 이루어지기 때문에 대면적 공정 적용이 가능하고 공정 단순화에 의한 경제성 및 친환경적인 효과를 기대할 수 있다.

[0034] 특히, 기존의 모든 기관 뿐만 아니라 플렉서블 기관을 이용한 물투를 및 인쇄공정 (잉크제, 슬릿코팅 등) 등의 활용이 가능하고, 유연한 기관에 열증착 및 코팅을 통해 여러 응용제품, OLED 디스플레이, 백라이트(OLED, TFT-LCD), 조명용 평판 광원, 플렉시블 평판용 OLED 디스플레이, 플렉시블 평판용 OLED 조명, 유기태양전지(OPV) 및 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막태양전지, OTFT(Organic Thin Film Transistor), 인쇄전자소자(Printed Electronics Materials)에 응용이 가능한 장점이 있다.

[0035] 또한 본 발명에 따른 봉지막의 제조방법은 열증착 방식 및 유기물을 도포하여 경화시키는 방법으로 봉지막을 형성하기 때문에 대면적 공정 적용이 가능하고, 특히, 글래스 봉지를 사용하는 기존 공정에서 글래스 식각을 위해 HF와 같은 강산을 사용하지 않기 때문에 환경적인 문제가 전혀 없고, 현재 유기전자 소자 제작에서 사용하는 공정을 적용할 수 있기 때문에 양산 적용에 용이하여 경제적인 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 종래 기술의 일 실시예에 따른 유기전자소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 종래 기술의 다른 일 실시예에 따른 유기전자소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 봉지막을 제조하는 공정도를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 봉지막을 제조하는 공정도를 개략적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 기관 상에 유기물을 열증착 방법으로 증착하여 유기물층을 형성하는 단계(S1); 상기 유기물층 상부에 나노구조를 가지는 관상물질 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 증착 방법으로 증착하여 층간배리어(interlayer barrier)층을 형성하는 단계(S2); 및 상기 유기물층 또는 층간배리어층 상부에 경화 조성물을 도포한 후 경화시켜 경화층을 형성하는 단계(S3)를 포함하는 봉지막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0038] 먼저, 기관 상에 유기 조성물을 열증착 방법으로 증착하여 유기물층을 형성한다(S1).

[0039] 상기 S1 단계에서 유기물층은 치환기를 갖지 않는 탄소수 12 내지 50인 방향족 화합물을 포함하는 제1 박막; 치환기를 갖는 방향족 화합물을 포함하는 제2 박막; 및 멜라민계 화합물을 포함하는 제3 박막 중에서 선택된 적어도 2 이상의 박막이 적층되는 순서에 관계없이 열증착 방법으로 증착되어 형성되는 것이다.

[0040] 상기 S1 단계에서 열증착 방법은 10^{-2} 내지 10^{-8} torr의 압력 및 10℃ 내지 400℃의 온도인 진공 챔버 내에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0041] 상기 제1 박막에서 치환기를 갖지 않는 탄소수 12 내지 50인 방향족 화합물은 초고진공 하에서 열에 의해 증기를 형성할 수 있기 때문에 열증착이 가능하고, 방향족 화합물 분자간의 π - π 결합 스택킹(stacking)으로 인해 디스크 타입의 박막을 형성하여 외부로부터 유입되는 산소나 수분의 침투를 막을 수 있다.

[0042] 상기 제1 박막에서 치환기를 갖지 않는 탄소수 12 내지 50인 방향족 화합물로는 아세나프텐(Acenaphthene), 페난트렌(Phenanthrene), 크리센(Chrysene) 안탄트렌(Antanthrene), 벤조페릴렌(Benzoperylene), 펜타펜(Pentaphene), 코로넨(Coronene), 데카실렌(Decacylene), 오발렌(Ovalene), 디인테노페릴렌(Diindenoperylene), 디코로닐렌(Dicoronylene), 헥사벤조페로파이렌(Hexabenzoperopyrene), 쿼터릴렌(Quaterrylene), 안트라센(Anthracene), 테트라센(Tetracene), 펜타센(Pentacene), 페릴렌(Perylene), 파이렌(Pyrene), 벤조파이렌(Benzo pyrene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0043] 상기 제2 박막에서 치환기를 갖는 방향족 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는 화합물 또는 프

탈로시아닌 유도체 화합물이다.

- [0044] <화학식 1>
- [0045] X-Ar
- [0046] (상기 식에서, Ar은 탄소수 10 내지 50인 방향족 탄화수소이고,
- [0047] X는 탄소수 1 내지 20인 지방족 및 지환족 알킬기, 탄소수 1 내지 50인 알케닐기, 아크릴레이트기, 니트릴기, 카르복실기, 아미드기, 히드록실기, 에스테르기, 에테르, 에폭시기, 이미드기를 나타낸다.)
- [0048] 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는 화합물 또는 프탈로시아닌 유도체 화합물의 분자간 π - π 결합 스택킹(stackings)에 의하여 박막의 크랙(crack) 및 디라미네이션 발생을 억제하고 리지드한 방향족 화합물의 유연성을 향상시키는 치환기를 도입하여 박막의 스트레스를 완화시킬 수 있으며, 초고진공 하에서 증기를 형성할 수 있기 때문에 열증착이 가능한 장점이 있다.
- [0049] 상기 제2 박막에서 치환기를 갖는 방향족 화합물에서의 방향족 화합물은 제1 박막을 형성하는 치환기를 갖지 않는 방향족 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 제2 박막에서의 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는 화합물로는 페릴렌화합물 유도체, 나프탈렌화합물 유도체, 카도화합물 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 들 수 있고, 또한 피라지노[2,3,-f][1,10]-페난트롤린-2,3-디카르보니트릴, 디피라지노[2,3,-f:2',3'-h]퀴녹살린-2,3,6,7,10,11-헥사카르보니트릴, 2,6-비스(4-(디-p-톨릴아미노)스티릴)나프탈렌-1,5-디카르보니트릴, 비페닐-4,4'-디카르보니트릴, 나프탈렌-2,3-디카르보니트릴, 4,7-비스(4-부톡시페닐)-2,1,3-벤조티아디아졸, 4,7-비스(4-옥틸옥시페닐)-2,1,3-벤조티아디아졸, 4,7-비스[(4-(부톡시메틸페닐))-2,1,3-벤조티아디아졸, 4,7-비스[4-(펜틸옥시메틸페닐)]-2,1,3-벤조티아디아졸, 디헵탈-4,4'-(벤조[c][1,2,5]-티아디아졸-4,7-디일)디벤조에이트, 디옥틸-4,4'-(벤조[c][1,2,5]-티아디아졸-4,7-디일)디벤조에이트, 비페닐-4,4'-디카르복실산, 2,2'-비피리딘-4,4'-디카르복실산, 나프탈렌-2,3-디카르복실 아미드, 플루오렌비스페놀, 3,6-디브로모나프탈렌-2,7-디올, 2-히드록시플루오렌, 히드록시나프탈렌, 4,4'-비스[4-(디페닐아미노)스티릴]비페닐, 2,7-비스[4-(디페닐아미노)스티릴]-9,9'-스피로비플루오렌, 플루오렌비스에폭시, 플루오렌비스아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0050] 구체적으로는 페릴렌화합물 유도체로서, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복시산 N,N'-디펜틸이미드, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복시산 무수물, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복시산 디이미드, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복시산-N,N'-디이미드옥탄, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복시산-N,N'-디이미드헵탄, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복시산-N,N'-디이미드펜탄 등이 있고, 나프탈렌화합물 유도체로서, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복시산 무수물 등이 있고, 카도화합물 유도체로서, 카도에폭시, 카도비스페놀, 카도아크릴레이트 레진 등이 있으며 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하며, 특히, 카도아크릴레이트 레진의 경우 내열성이 우수하고 밀착성이 우수하며 분자의 유연성을 나타내는 치환기의 도입이 용이하기 때문에 보다 바람직하다.
- [0051] 상기 프탈로시아닌 유도체로는 프탈로시아닌, 나프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌, 아연프탈로시아닌, 철프탈로시아닌, 티타늄프탈로시아닌, 알루미늄프탈로시아닌, 코발트프탈로시아닌 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 제3 박막에서 멜라민계 화합물은 강한 수소결합에 의해 연속된 결정성 박막층을 형성하는 멜라민계 초분자(supramolecular)로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 제3 박막은 결정성 박막층을 형성하는 멜라민계 초분자(supramolecular)의 수소결합에 의해 연속됨으로써 형성된 것으로, 상기 멜라민계 화합물은 한 분자가 전자 주개(electron donor)와 전자 받개(electron acceptor)로 작용하는 분자 구조적 특징을 가짐으로써, 초분자(supramolecular)를 형성하며 이들은 수소결합을 통해 연속되어 박막을 형성할 수 있다. 형성된 제1 박막은 초분자의 수소결합에 의해 서로서로 연결되어 2차원적으로 수소결합된 망상구조(network)를 형성함으로써 궁극적으로는 결정성을 갖는다. 이로써 산소를 비롯한 기체 및 수분에 대한 차단 특성을 갖게 되는 것이다.
- [0053] 상기 제3 박막에서 멜라민계 화합물로는 멜라민, 아멜린, 아멜라이드, 멜람 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0054] 일반적으로 진공 하에서 유기물을 증착하고 진공 하에서 무기물을 스퍼터 하는 공정의 경우 스퍼터링 상단의 계면을 통한 물 및 산소의 유입을 막기 위해 진공 하에서 스퍼터 방식으로 무기물을 다층으로 증착 해야 하기 때

문에 생산성이 낮은 문제가 있고, 또한 진공 하에서 유기물과 무기물을 다층으로 형성해야 하기 때문에 양산화의 문제가 있다.

- [0055] 본 발명에서 상술한 제1 박막, 제2 박막 및 제3 박막을 형성하는 유기물층은 상술한 증착 조건인 10^{-2} 내지 10^{-8} torr의 압력 및 10℃ 내지 400℃의 온도의 초고진공 조건하에서 열증착 방법에 의해 봉지막을 형성할 수 있고, 본 발명에서는 유사한 구조 및 계면 특성을 갖는 유기물층에 의해서 봉지막을 형성하기 때문에 층간 계면에서의 상호작용이 우수하여 외부로부터 유입되는 산소 및 수분을 보다 효과적으로 차단할 수 있는 장점을 가진다.
- [0056] 상술한 제1 박막, 제2 박막 및 제3 박막은 적층되는 순서가 특별히 한정되는 것이 아니며, 사용하는 금속전극의 종류, 차단막 특성 최적화 등 임의의 목적에 따라 적층되는 순서를 바꿀 수 있다.
- [0057] 상기 형성된 제1 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m이고, 상기 제2 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m이며, 상기 제3 박막은 두께가 0.001 내지 1 μ m인 것이 바람직하다. 상기 제1 박막 내지 제3 박막의 두께가 상기 범위 내에 있는 경우 산소 및 수분의 차단 효과가 가장 우수한 장점이 있다.
- [0058] 이 때, 상기 유기물층 상부에 경화 조성물을 도포한 후 경화시켜 경화층을 형성하는 단계(S1-1)를 실시할 수도 있고, 상기 유기물층을 형성한 후 바로 S2 단계를 실시할 수도 있다.
- [0059] 상기 S1-1 단계에서 도포 방법으로는 스핀코팅, 슬릿코팅, 스프레이코팅, 잉크젯프린팅, 그라비아프린팅, 콤팩트 코팅, 롤투롤 방법 중에서 선택된 방법을 들 수 있다.
- [0060] 상기 S1-1 단계에서 경화시키는 공정은 질소 분위기 하에서 상온, 상압 조건으로 광경화를 실시하는 방법 및 질소 분위기 하에서 상압, 25 내지 120℃인 조건으로 열경화를 실시하는 방법 중 어느 하나 이상을 선택하여 실시하는 것이 바람직하다. 상기 조건으로 경화시키는 경우 대면적에서의 공정 적용이 용이하고 공정시간을 줄일 수 있으며 광경화 또는 열경화시키거나 광경화를 실시한 후, 열경화를 실시하는 방법에 의해 망상구조를 형성하기 때문에 외부로부터 유입되는 산소 및 수분의 침투를 효과적으로 차단할 수 있다.
- [0061] 이때 경화층은 두께가 0.1 내지 300 μ m, 바람직하게는 0.1 내지 200 μ m인 것이 좋다. 상기 경화층의 두께가 0.1 μ m 미만인 경우 형성된 경화층의 망상구조가 너무 얇기 때문에 수분과 산소가 침투할 수 있고, 300 μ m를 초과하는 경우 경화층을 경화시키기 위한 UV경화 시간이나 열경화 시간이 오래 걸리기 때문에 공정상의 단점이 있다.
- [0062] 상기 유기물층 상부에 나노구조를 갖는 관상물질을 증착하여 층간베리어(interlayer barrier)층을 형성한다(S2).
- [0063] 상기 S2 단계에서 증착 방법은 열증착, 스퍼터, 플라즈마증착, 화학플라즈마증착(PECVD), 이온빔 중에서 선택된 증착 방법을 사용할 수 있다. 이 때, 열증착 방법은 상술한 방법과 동일하게 실시할 수 있다.
- [0064] 본 발명은 상술한 제1 박막, 제2 박막 및 제3 박막 중에서 선택된 적어도 2 이상의 이중박막, 또는 삼중박막을 형성하는 유기물층 상부에 나노구조를 가지는 관상물질 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 층간베리어(interlayer barrier)층을 상술한 증착 방법에 의해 더 형성하는 것이다.
- [0065] 상기 층간베리어층은 미세한 나노 사이즈를 갖는 나노 구조안에 외부로부터 유입되는 수분이나 산소를 트랩시킴으로써 수분이나 산소를 효과적으로 차단할 수 있고 내화학성이 우수한 특징을 갖는다.
- [0066] 상기 나노구조를 가지는 관상물질은 플레이트 형태(Plate type) 또는 디스크 형태(Disk type)인 것으로 구체적으로는 나노다이아몬드, 플러렌, 그라펜, 그라파이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 들 수 있다.
- [0067] 상기 나노구조를 가지는 관상물질은 나노사이즈가 1nm 내지 20nm 이하인 것이 바람직하다. 상기 나노사이즈를 갖는 경우 산소 및 수분의 차단 효과가 가장 우수한 장점이 있다.
- [0068] 상기 형성된 층간베리어층은 두께가 0.001 내지 1 μ m인 것이 바람직하다. 상기 층간베리어층의 두께가 상기 범위 내에 있는 경우 산소 및 수분의 차단 효과가 가장 우수한 장점이 있다.
- [0069] 이어서, 상기 층간베리어층 상부에 경화 조성물을 도포한 후 경화시켜 경화층을 형성한다(S3).
- [0070] 상기 S3 단계에서 도포 방법으로는 스핀코팅, 슬릿코팅, 스프레이코팅, 잉크젯프린팅, 그라비아프린팅, 콤팩트 코팅, 롤투롤 방법 중에서 선택된 방법을 들 수 있다.
- [0071] 상기 S3 단계에서 경화시키는 공정은 질소 분위기 하에서 상온, 상압 조건으로 광경화를 실시하는 방법 및 질소

분위기 하에서 상압, 25 내지 120℃인 조건으로 열경화를 실시하는 방법 중 어느 하나 이상을 선택하여 실시하는 것이 바람직하다. 상기 조건으로 경화시키는 경우 대면적공정의 공정 적용이 용이하고 공정시간을 줄일 수 있으며 광경화 또는 열경화시키거나 광경화를 실시한 후, 열경화를 실시하는 방법에 의해 망상구조를 형성하기 때문에 외부로부터 유입되는 산소 및 수분의 침투를 효과적으로 차단할 수 있다.

- [0072] 상기 경화성 조성물은 UV 경화 조성물 또는 열경화 조성물인 것이다.
- [0073] 상기 UV 경화 공정이 가능하기 위해서 UV 경화 조성물은 특별히 한정되는것은 아니며, 본 발명이 속한 분야에서 널리 사용되는 UV 경화 조성물은 모두 사용 가능하고, 일례로 에틸렌 불포화결합을 갖는 아크릴레이트계 모노머 또는 사이클로텐™(BCB), 저분자 올리고머, 광개시제로 이루어진 물질 중에서 선택된 조성물을 들 수 있다.
- [0074] 상기 열경화 공정이 가능하기 위해서 열경화 조성물은 특별히 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속한 분야에서 널리 사용되는 열경화 조성물은 모두 사용 가능하고, 일례로 에폭시 화합물, 저분자 올리고머, 경화 촉매제로 이루어지는 조성물을 들 수 있다.
- [0075] 상기 형성된 경화층은 두께가 0.1 내지 300 μ m, 바람직하게는 0.1 내지 200 μ m인 것이 좋다. 상기 경화층의 두께가 상기 범위 내에 있는 경우 산소 및 수분의 차단 효과가 가장 우수한 장점이 있다.
- [0076] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 제조방법으로 제조된 봉지막을 제공하는 것이다.
- [0077] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 봉지막을 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것이다. 상기 유기전자소자를 제조하는 방법은 본 발명이 속한 분야에서 널리 알려진 제조방법으로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0078] 본 발명에 의한 주요 응용 분야로서, OLED 디스플레이, 백라이트(OLED, TFT-LCD), 조명용 평판 광원, 플렉시블 평판용 OLED 디스플레이, 플렉시블 평판용 OLED 조명, 유기태양전지(OPV) 및 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막 태양전지, OTFT(Organic Thin Film Transistor), 인쇄전자소자(Printed Electronics Materials)에 응용이 가능하다.
- [0079] 도 1은 종래 기술의 일 실시예에 따른 유기전자소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이고, 도 2는 종래 기술의 다른 일 실시예에 따른 유기전자소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0080] 도 1 및 도 2를 참조하여 설명하면, 도 1에 따른 종래 유기전자소자는 라미네이팅 방법을 이용한 봉지용 접착 필름을 사용한 경우로서 이러한 경우는 필름 접착면의 계면을 통한 수분 및 산소의 유입 등의 문제가 있다.
- [0081] 도 2에 따른 종래 유기전자소자는 봉지시 흡습제를 패널 내부에 장착한 메탈캔 방법을 사용하는 경우로서, 흡습제를 사용하기 위한 메탈캔 구조는 소정의 높이로 돌출된 연장부가 형성되며 마지막으로 접착제를 사용하여 메탈캔을 기판과 합착 시키거나, 유리를 가공하여 글래스캔을 형성하여 유기 발광소자를 봉지하는 경우는 샌드블라스트나 에칭 등의 방법을 사용하여 일정한 홈 내부에 흡습제를 장착하여 기판과 합착하는 방법을 사용한다. 이러한 종래의 방식은 패널이 대형화되면 봉지 내부 공간의 확대에 의해 메탈캔의 가공이 어려워지며 글래스캔의 경우는 외부 압력에 의해 쉽게 파손되는 문제가 있다.
- [0082] 도 3 및 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 봉지막을 제조하는 공정도를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0083] 도 3 및 도 4를 참조하여 설명하면, 상술한 바와 같이 기판 상에 유기 조성물을 열증착 방법으로 증착하여 유기물층을 형성하는 단계(S1); 상기 유기물층 상부에 층간베리어(interlayer barrier)층을 형성하는 단계(S2); 및 상기 유기물층 또는 층간베리어층 상부에 경화 조성물을 도포한 후 경화시켜 경화층을 형성하는 단계(S3)를 포함하는 제조방법으로 본 발명에 따른 봉지막을 제조할 수 있는 것이다.
- [0084] 본 발명에 따른 봉지막의 제조방법은 열증착에 의한 유기물층, 층간베리어(interlayer barrier)층, 그리고 경화층으로서 UV경화 또는 열경화, UV경화 및 열경화에 의해 망상구조(network)를 형성함으로써 외부로부터 유입되는 수분이나 산소를 보다 효과적으로 차단할 수 있는 장점을 보여준다. 특히, 기존의 모든 기판뿐만 아니라 플렉서블 기판을 이용한 롤투롤 및 인쇄공정(잉크제, 슬롯코팅 등) 등의 활용이 가능하고, 유연한 기판에 열증착 및 코팅을 통해 여러 응용제품에 적용이 가능하다. 또한 본 발명에 의해 봉지막이 열증착 방식 및 유기물을 도포하여 경화시키는 방법으로 형성되기 때문에 대면적 공정 적용이 가능하고, 특히, 글래스 봉지를 사용하는 기존 공정에서 글래스 식각을 위해 HF와 같은 강산을 사용하지 않기 때문에 환경적인 문제가 전혀 없고, 현재 유기전자 소자 제작에서 사용하는 공정을 적용할 수 있기 때문에 양산 적용에 용이하여 경제적인 효과를 기대할 수 있다.

[0085] 상술한 봉지막은 유리기관, 실리콘을 포함한 무기물기관, 금속기관 및 플라스틱 기관 또는 금속호일 등과 같은 유연한 기관에 적용이 가능하며, 이를 포함하는 유기전자소자를 제공할 수 있다. 상기 플렉서블 기관으로 바람직하게는 폴리노보넨, 폴리아미드, 폴리에테르설폰(PES), 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리락틱산(polylactic acid) 등을 들 수 있다.

[0086] 또한, 상술한 봉지막은 기관상에 투명전극을 형성하여 유기층 및 금속층을 포함하는 유기전자 소자에 적용이 가능하며, 바람직하게는 OLED 디스플레이, 백라이트(OLED, TFT-LCD), 조명용 평판 광원, 플렉서블 평판용 OLED 디스플레이, 플렉시블 평판용 OLED 조명, 유기태양전지(OPV) 및 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막태양전지, OTFT(Organic Thin Film Transistor), 인쇄전자소자(Printed Electronics Materials)에 적용 가능하다.

[0087] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] **실시예 1**

[0089] 10^{-7} torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페닐렌을 100nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 4중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0090] **실시예 2**

[0091] 10^{-7} torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페닐렌을 100nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 멜라민을 50nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 4중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0092] **실시예 3**

[0093] 10^{-7} torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 멜라민을 50nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 4중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0094] **실시예 4**

[0095] 10^{-7} torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페닐렌을 100nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착하고 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 멜라민을 50nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하

여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 5중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0096] **실시예 5**

[0097] 10⁻⁷ torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페틸렌을 100nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 벨라민을 50nm 두께로 증착하고 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 5중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0098] **실시예 6**

[0099] 10⁻⁷ torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 벨라민을 50nm 두께로 증착하고 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페틸렌을 100nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 5중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0100] **실시예 7**

[0101] 10⁻⁷ torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페틸렌을 100nm 두께로 증착하고 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 벨라민을 50nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 5중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0102] **실시예 8**

[0103] 10⁻⁷ torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 벨라민을 50nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착하고 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페틸렌을 100nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 5중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0104] **실시예 9**

[0105] 10⁻⁷ torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 벨라민을 50nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 페틸렌을 100nm 두께로 증착하고 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 카도아크릴레이트를 200nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드(나노사이즈:5nm)를 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 5중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0106] **실시예 10**

[0107] 10⁻⁷ torr 이하, 대략 200℃의 초고진공 조건에서 12 μ m 두께의 PET 필름상에 제2 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 티타늄프탈로시아닌을 100nm 두께로 증착한 후 동일 조건 하에서 제1 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된

페틸렌을 100nm 두께로 증착하고 제3 박막을 형성하는 물질 중에서 선택된 멜라민을 50nm 두께로 증착하고, 그 상부에 층간베리어층 물질 중에서 선택된 나노다이아몬드 물질(나노사이즈:5nm)을 20nm 두께로 증착함으로써 유기 증착층을 형성한 후, UV 경화막을 형성하기 위해서 질소분위기 하에서 상온, 상압 조건에서, 카도아크릴레이트 모노머, M-240(Toagosei), 광개시제인 Darocur 1173 (Ciba Specialty)으로 형성된 용액을 바코팅 방법을 이용하여 5 μ m 두께로 도포하고, UV를 조사하여 UV 경화막 형성 함으로써 5중 박막의 봉지막을 형성하였다.

[0108] **비교예 1**

[0109] 위 실시예에서 상술한 각 단위막 층과의 수분투과도(WVTR) 특성과 산소투과도(OTR) 특성을 비교하기 위한 비교예로써 아무런 봉지막층을 형성하지 않은 12 μ m 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 사용하였다.

[0110] **비교예 2**

[0111] 12 μ m PET 필름에 고분자 아크릴수지로 이루어진 광경화성 유기고분자 층을 5 μ m 두께로 코팅하여 봉지막을 형성하였다.

[0112] **비교예 3 내지 4**

[0113] 비교예 3과 비교예 4의 경우, PET 필름에 Al과 SiO_x 무기물을 각각 증착한 경우는 Langowski, H.C., 39th Annual Technical Conference Proceeding, SVC, pp. 398-401(1996)에 발표된 자료를 인용하였다.

[0114] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 4에 의해 제조된 봉지막의 수분투과도 (WVTR), 산소투과도 (OTR) 특성을 하기 방법으로 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0115] (1) 산소투과도: 온도 23 ℃, 습도 0% RH의 조건으로, 미국 모콘(MOCON)사 제조의 산소 투과율 측정 장치(기종명, "옥스트란" (등록상표)("OXTRAN" 2/20))를 사용하여 JIS K7126(2000년판)에 기재된 B법(등압법)에 기초하여 측정하였다. 1개의 샘플로부터 2장의 시험편을 잘라내어 각각의 시험편에 대하여 측정을 1회씩 행하고, 2개의 측정치의 평균치를 그 샘플의 산소투과율 값으로 하였다.

[0116] (2) 수분투과도: 온도 40℃, 습도 90% RH의 조건으로, 미국 모콘(MOCON)사 제조의 수증기 투과율 측정 장치(기종명, "퍼마트란"(등록상표) ("Permatran"W3/31))를 사용하여 JIS K7129(2000년판)에 기재된 B법(적외선 센서법)에 기초하여 측정하였다. 1개의 샘플로부터 2장의 시험편을 잘라내어 각각의 시험편에 대하여 측정을 1회씩 행하고, 2개의 측정치의 평균치를 그 샘플의 수분투과율 값으로 하였다.

표 1

[0117]

| 번호 | 샘플 | 산소투과율 (cc/m ² · day) | 수분투과율 (g/m ² · day) |
|--------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 실시예 1 | 제1박막층/제2박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 2 | 제1박막층/제3박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 3 | 제2박막층/제3박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 4 | 제1박막층/제2박막층/제3박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 5 | 제1박막층/제3박막층/제2박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 6 | 제2박막층/제3박막층/제1박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 7 | 제2박막층/제1박막층/제3박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 8 | 제3박막층/제2박막층/제1박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 9 | 제3박막층/제1박막층/제2박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 실시예 10 | 제2박막층/제1박막층/제3박막층/층간베리어층/경화층 | < 0.005 | < 0.005 |
| 비교예 1 | 베어 PET 필름 | 10 | 7.0 |
| 비교예 2 | PET 필름/유기 고분자보호층 | 3.2 | 8.5 |
| 비교예 3* | PET 필름/Al | 0.6 | 0.17 |
| 비교예 4* | PET 필름/SiO _x | 0.7 | 0.15 |

[0118] * Langowski, H.C., 39th Annual Technical Conference Proceeding, SVC, pp. 398-401(1996)

[0119] 상기 표 1에서 보는 바와 같이 PET 필름에 형성된 각 봉지막은 실시예 1 내지 9에서 볼 수 있듯이 아무런 층을 포함하지 않는 PET 필름으로 이루어진 비교예 1 및 PET 필름에 유기 고분자층으로 이루어진 봉지막 구조인 비교예 2, 그리고 PET 필름상에 무기물을 증착한 비교예 3 및 4에 비하여 수분투과도 및 산소투과도 특성이 모두 우수함을 알 수 있다.

[0120] 상기 각 실시예와 비교예의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 봉지막은 열증착에 의해 유기물층을 형성하고, 유기물층 상부에 층간베리어층 및/또는 경화막층을 형성함으로써 산소 및 수증기에 대한 차단 특성이 매우 우수한 봉지막 필름을 제공할 수 있음을 알 수 있다.

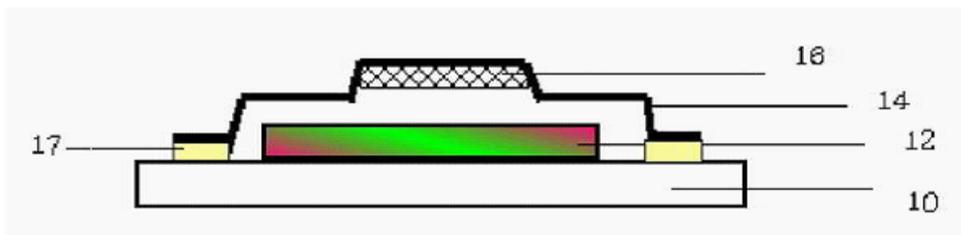
[0121] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

부호의 설명

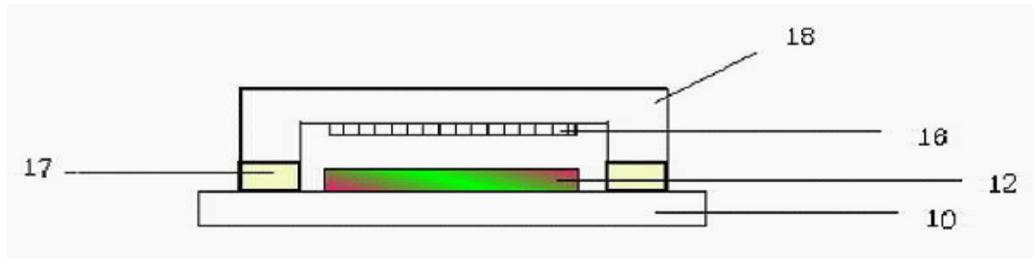
- [0122] 10 : 기판
- 12 : 유기전자소자
- 14, 18 : 봉지캔
- 16 : 게터
- 17 : 접착제
- 20 : 유기전자소자층
- 100 : 제1 박막
- 200 : 제2 박막
- 300 : 제3 박막
- 400 : 층간베리어(interlayer barrier)층
- 500 : 경화층

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

