(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월13일
(11) 등록번호 10-1988576
(24) 등록일자 2019년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5237 (2013.01)
H01L 51/0002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0112708
(22) 출원일자 2017년09월04일
심사청구일자 2017년09월04일
(65) 공개번호 10-2019-0026229
(43) 공개일자 2019년03월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130075122 A*
KR1020110044942 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
최경철
대전광역시 유성구 대학로 291
정은교
대전광역시 유성구 대학로 291
(74) 대리인
김한, 이인행, 김남식

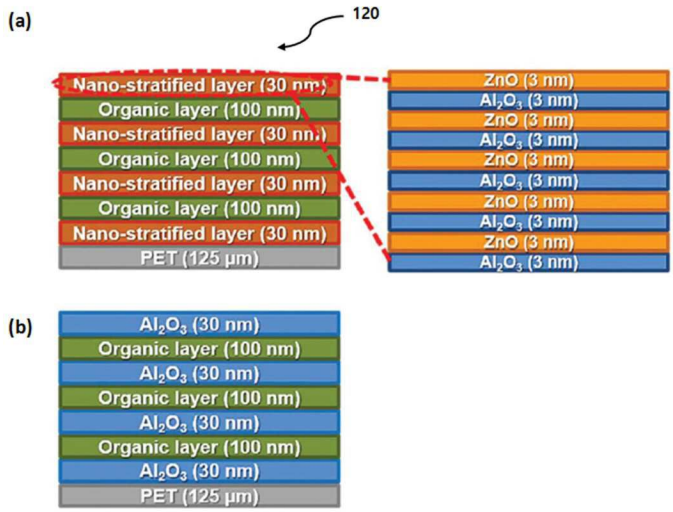
전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 이우리

(54) 발명의 명칭 **나노 층화 봉지 구조체, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치**

(57) 요 약

본 발명은, 플렉시블 유기 발광 다이오드에 적용될 수 있는 유연성과 투습성을 가지는 나노 층화 봉지 구조체를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체는, 기판; 상기 기판 상에 형성되고, 제1 무기층과 제2 무기층을 포함하는 나노 층화 무기층; 및 상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층;을 포함하고, 상기 나노 층화 무기층은 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층의 경계에 공극을 구비한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 51/0097 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017R1A5A1014708
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터사업
연구과제명 인체부착형 빛 치료 헬스케어 공학 센터
기 여 율 1/2
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016M3A7B4910631
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발사업
연구과제명 소프트 IoT 패치용 플랫폼 구현을 위한 스트레스 릴리프 기판 및 3차원 인터커넥션 배선 공정 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 형성되고, 아연 산화물층과 알루미늄 산화물층을 포함하는 나노 층화 무기층; 및

상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층;

을 포함하는 봉지 구조체이며,

상기 나노 층화 무기층은 상기 아연 산화물층과 상기 알루미늄 산화물층의 계면에 공극을 구비하되, 상기 공극은 상기 알루미늄 산화물층을 형성하는 과정에서 상기 아연 산화물층을 구성하는 아연의 일부가 상기 알루미늄 산화물층을 형성하는 알루미늄 전구체에 의하여 식각되어 제거됨으로써 인위적으로 형성된 것이며, 인위적으로 형성된 상기 공극은 상기 봉지 구조체에서 성장하는 균열의 균열 첨단에서의 균열 모서리 반경을 감소시킴에 따라 응력 집중을 감소시키고, 상기 균열의 성장을 저지시키는 기능을 수행하는 것을 특징으로 하는,

나노 층화 봉지 구조체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 공극은 1 ㎚ 내지 10 ㎚ 범위의 길이를 가지는, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 아연 산화물층과 상기 알루미늄 산화물층은 각각 복수로서 서로 교번하여 적층된, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 나노 층화 무기층은, 20 ㎚ 내지 40 ㎚ 범위의 두께를 가지는, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 아연 산화물층 및 상기 알루미늄 산화물층은 2 ㎚ 내지 5 ㎚ 범위의 두께를 각각 가지는, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 아연 산화물층 및 상기 알루미늄 산화물층은 원자층 증착(ALD), 화학기상 증착(CVD), 물리기상 증착(PVD), 스퍼터 증착(sputter), 전자선 증착(E-beam), 및 진공 증착(vacuum plating) 중 적어도 어느 하나를 이용하여 형성한, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 나노 층화 무기층은 비정질 구조를 가지는, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 유기층과 상기 나노 층화 무기층은 각각 복수로서 서로 교번하여 적층된, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 유기층은, 50 nm 내지 150 nm 범위의 두께를 가지는, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 기판은 광을 통과시키는 투명한 물질을 포함하고, 가요성 물질을 포함하는, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 15

기판;

상기 기판 상에 형성되고, 아연 산화물층과 알루미늄 산화물층을 포함하는 나노 층화 무기층; 및

상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층;

을 포함하는 봉지 구조체이며,

상기 나노 층화 무기층은 상기 아연 산화물층과 상기 알루미늄 산화물층의 계면에 공극을 구비하되, 상기 공극은 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 과정에서 상기 아연 산화물의 아연이 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 알루미늄 전구체에 의하여 식각되어 제거됨으로써 인위적으로 형성된 것이며, 인위적으로 형성된 상기 공극은 상기 봉지 구조체에서 성장하는 균열의 균열 첨단에서의 균열 모서리 반경을 감소시킴에 따라 응력 집중을 감소시키고, 상기 균열의 성장을 저지시키는 기능을 수행하는 것을 특징으로 하는,

나노 층화 봉지 구조체.

청구항 16

삭제

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 알루미늄 전구체는 트리메틸알루미늄을 포함하는, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 아연 산화물은 디에틸 아연을 포함하는 아연 전구체를 이용하여 형성된, 나노 층화 봉지 구조체.

청구항 19

소자층; 및

상기 소자층 상에 배치된 나노 층화 봉지 구조체;

를 포함하고,

상기 나노 층화 봉지 구조체는:

기판;

상기 기판 상에 형성되고, 아연 산화물층과 알루미늄 산화물층을 포함하는 나노 층화 무기층; 및

상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층;

을 포함하고,

상기 나노 층화 무기층은 상기 아연 산화물층과 상기 알루미늄 산화물층의 계면에 공극을 구비하되, 상기 공극은 상기 알루미늄 산화물층을 형성하는 과정에서 상기 아연 산화물층을 구성하는 아연의 일부가 상기 알루미늄 산화물층을 형성하는 알루미늄 전구체에 의하여 식각되어 제거됨으로써 인위적으로 형성된 것이며, 인위적으로 형성된 상기 공극은 상기 봉지 구조체에서 성장하는 균열의 균열 첨단에서의 균열 모서리 반경을 감소시킴에 따라 응력 집중을 감소시키고, 상기 균열의 성장을 저지시키는 기능을 수행하는 것을 특징으로 하는,

플렉시블 유기 발광 다이오드 장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 소자층은 전계발광(electro-luminescence, EL) 소자, 양자점(quantum dot, QD) 소자, 및 페로브스카이트(perovskite) 소자 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치.

청구항 21

아연 산화물 층을 형성하는 단계;

상기 아연 산화물 층 상에 알루미늄 산화물 층을 형성하는 단계; 및

상기 알루미늄 산화물을 형성하는 과정에서 상기 아연 산화물의 아연이 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 알루미늄 전구체에 의하여 식각되어 제거되어 상기 아연 산화물 층과 상기 알루미늄 산화물 층의 계면에 공극을 인위적으로 형성하는 단계;

를 포함하되,

인위적으로 형성된 상기 공극은 성장하는 균열의 균열 첨단에서의 균열 모서리 반경을 감소시킴에 따라 응력 집중을 감소시키고, 상기 균열의 성장을 저지시키는 기능을 수행하는 것을 특징으로 하는, 나노 층화 봉지 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 유기 발광 다이오드 장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 나노 층화 봉지 구조체 및 이를 포함하는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유연성을 제공하는 플렉시블 디스플레이 장치들에 대한 관심과 요구가 증가되고 있다. 유기 발광 다이오드(OLED)를 이용하는 장치는 습기와 산소에 대한 취약성의 한계에도 불구하고, 플렉시블 디스플레이 장치에 대한 효과적인 응용으로 제안되어 광범위하게 연구되고 있다. 습기와 산소 등과 같은 환경에 대한 취약성에 대비하

기 위하여 소자를 밀봉하는 봉지 기술이 다양하게 연구되고 있고, 특히 종래의 파손되기 용이한 유리 봉지재의 대안 기술에 대한 연구가 가속되고 있다. 봉지재에 대한 연구들 중에서, 박막 봉지(thin film encapsulation, TFE) 방식이 유연성을 제공할 수 있고, 측면 침투를 방지할 수 있으므로 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에 대하여 매우 유효한 방식으로 고려된다. 현재 유기 발광 다이오드 장치에 적용되는 박막 봉지 기술은, 예를 들어 유기/무기 다중 배리어, 그래핀(graphene) 박막 배리어, 무기 나노층 시스템 등이 있다. 기계적으로 강건한 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치를 제조하기 위하여, 굽힘 응력 하에서의 배리어들의 거동을 이해하는 것이 특히 중요하다. 예를 들어, 굽힘 응력은 침투가 우세하게 발생하는 영역에서 원하지 않는 결함들의 성장을 가속시킬 우려가 있다. 그러나, 종래의 기술들은 봉지 배리어의 낮은 투습율에 관하여 주로 연구하고 있으며, 박막 봉지 기술의 주요한 장점들 중의 하나인 유연성에 관하여는 연구가 미흡한 실정이다.

[0003] 플렉시블 유기 발광 다이오드에 박막 봉지 기술을 적용하여 유연성을 증가시키는 방법 중에 하나로서, 버퍼층을 추가하는 것이 제안된다. 이러한 버퍼층의 추가는 중립축을 제어하여 플렉시블 유기 발광 다이오드의 기계적 안정성을 증가시키고 유연성을 제공할 수 있다. 그러나, 버퍼층을 추가하는 것은 더 많은 시간과 비용이 요구되는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 플렉시블 유기 발광 다이오드에 적용될 수 있는 유연성과 투습성을 가지는 나노 층화 봉지 구조체를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 나노 층화 봉지 구조체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 나노 층화 봉지 구조체를 포함하는 플렉시블 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다.

[0007] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체는, 기판; 상기 기판 상에 형성되고, 제1 무기층과 제2 무기층을 포함하는 나노 층화 무기층; 및 상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층;을 포함하고, 상기 나노 층화 무기층은 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층의 경계에 공극을 구비한다.

[0009] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 공극은 상기 제2 무기층을 형성하는 과정에서 상기 제1 무기층을 구성하는 물질의 일부가 제거되어 형성될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 공극은 성장하는 균열의 균열 첨단에서의 균열 모서리 반경을 감소시킴에 따라 응력 집중을 감소시키고, 상기 균열의 성장을 감소시키는 기능을 수행할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 공극은 1 nm 내지 10 nm 범위의 길이를 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층은 각각 복수로서 서로 교번하여 적층될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 나노 층화 무기층은, 20 nm 내지 40 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 제1 무기층 또는 상기 제2 무기층은 2 nm 내지 5 nm 범위의 두께를 각각 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층은 서로 다른 물질을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 제1 무기층과 제2 무기층은, 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 알루미늄 질화물(AlN), 실리콘 산화물(SiO_2), 실리콘 질화물(SiN_x), 실리콘 산화질화물($SiON_x$), 마그네슘 산화물(MgO), 마그네슘 질화물(MgN_x), 마그네슘 불화물(MgF_2), 티타늄 산화물(TiO_2), 티타늄 질화물(TiN_x), 하프늄 산화물(HfO_2), 하프늄 질화물(HfN_x), 지르코늄 산화물(ZrO_2), 지르코늄 질화물(ZrN_x), 지르코늄 황화물(ZrS), 아연 산화물(ZnO), 아

연 황화물(ZnS), 아연 질화물(ZnN_x), 텅스텐 산화물(WO_3), 및 이트륨 산화물(Y_2O_3) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 제1 무기층 및 상기 제2 무기층은 원자층 증착(ALD), 화학기상 증착(CVD), 물리기상 증착(PVD), 스퍼터 증착(sputter), 전자선 증착(E-beam), 및 진공 증착(vacuum plating) 중 적어도 어느 하나를 이용하여 형성할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 나노 층화 무기층은 비정질 구조를 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기층과 상기 나노 층화 무기층은 각각 복수로서 서로 교번하여 적층될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기층은, 50 nm 내지 150 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 기판은 광을 통과시키는 투명한 물질을 포함하고, 가요성 물질을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체는, 기판; 상기 기판 상에 형성되고, 아연 산화물층과 알루미늄 산화물층을 포함하는 나노 층화 무기층; 및 상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층;을 포함하고, 상기 나노 층화 무기층은 상기 아연 산화물층과 상기 알루미늄 산화물층의 경계에 공극을 구비한다.

[0023] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 공극은 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 과정에서 상기 아연 산화물의 아연이 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 알루미늄 전구체에 의하여 식각되어 제거되어 형성될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 알루미늄 전구체는 트리메틸알루미늄을 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 아연 산화물은 디에틸 아연을 포함하는 아연 전구체를 이용하여 형성될 수 있다.

[0026] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치는, 소자층; 및 상기 소자층 상에 배치된 나노 층화 봉지 구조체;를 포함하고, 상기 나노 층화 봉지 구조체는: 기판; 상기 기판 상에 형성되고, 제1 무기층과 제2 무기층을 포함하는 나노 층화 무기층; 및 상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층;을 포함하고, 상기 나노 층화 무기층은 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층의 경계에 공극을 구비한다.

[0027] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 소자층은 전계발광 소자, 양자점 소자, 및 페로브스카이트 소자 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 제조 방법은, 아연 산화물 층을 형성하는 단계; 상기 아연 산화물 층 상에 알루미늄 산화물 층을 형성하는 단계; 및 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 과정에서 상기 아연 산화물의 아연이 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 알루미늄 전구체에 의하여 식각되어 제거되어 상기 아연 산화물 층과 상기 알루미늄 산화물 층의 경계에 공극을 형성하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은 결함 억제 메커니즘에 기반한 나노 층화 구조의 강화된 기계적 특성을 분석하도록 설계되었다. 봉지 기술의 가장 중요한 목적은 산소와 습기의 확산 경로를 제공할 수 있는 임계 균열들의 형성을 방지하는 것이다. 그러나, 굽힘 응력은 플렉시블 장치들 내에서 균열들의 성장을 일반적으로 가속시킨다. 그리피스 균열 모델에 있어서, 균열의 성장 속도는 균열 모서리의 반경에 의존한다. 나노 층화 무기층의 결함 억제 메커니즘이 분석되었다. 나노 층화 무기층의 제조 공정 동안에, 자연적으로 발생한 균열들은 TMA에 의한 아연 식각에 의하여 알루미늄 산화물과 아연 산화물의 계면들 사이에서 일반적으로 발생한다. 결함 억제 메커니즘의 긍정적 효과는 본 연구에서 실험적으로 증명되었다.

[0030] 칼슘 테스트를 수행하는 동안, 투습율은 다중 봉지 구조체의 경우에는 1 cm 굽힘 반경에서 1.77×10^{-5} gm^{-2} day^{-1} 에서 1.35×10^{-2} gm^{-2} day^{-1} 로 증가되었고, 나노 층화 봉지 구조체는 7.87×10^{-6} gm^{-2} day^{-1} 에서 7.78×10^{-5} gm^{-2} day^{-1} 로 증가되었다. 나노 층화 봉지 구조체는 굽힘 응력을 견딜 수 있는 반면, 다중 배리어는 견딜 수 없음

을 의미한다. 굽힘 실험들 이후의 단면 투과전자현미경의 분석은 결함 억제 메커니즘의 확실한 증거를 제공한다. 굽힘 실험 동안의 다중 배리어 내에서 가시적인 임계 균열 경로들이 생성되었고, 나노 층화 봉지 구조체에서는 나노 층화 봉지 구조체에 의하여 차단되었다. 나노 층화 봉지 구조체의 강화된 물리적 특성들은 결정상, 영률을 포함하고, 인가 응력을 감소시킬 수 있다.

[0031] 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에 성공적으로 적용될 수 있고, 높은 기계적 신뢰성을 나타낸다. 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전기적 특성은 나노 층화 봉지 구조체의 형성 공정에서 영향받지 않았다. 다중 봉지 구조체 및 나노 층화 봉지 구조체를 포함하여 제조된 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 셀 사진을 비교하면, 장치 파괴를 방지하도록 결함 억제 메커니즘이 효과적임을 증명한다. 다중 봉지 구조체를 가지는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치는 0.63% 변형율에서 두드러진 활성 영역에서 흑색 스팟들 및 라인들을 나타낸다. 최종적으로, 수명 측정들은 나노 층화 봉지 구조체의 신뢰성을 증명한다. 유리 덮개 봉지 기술과는 상이하게, 측면 침투는 TFE 기술에서 제거될 수 잇고, 수명 강도를 증가시킬 수 있다. 결과적으로, 유리 덮개 봉지 장치에 비하여 TFE를 가지는 장치는 더 긴 수명을 가진다. 또한, 굽힘 실험 후에도 더 긴 수명을 가진다.

[0032] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치를 도시하는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 도 1의 나노 층화 봉지 구조체를 도시하는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 도 1의 소자층의 일예로서, 플렉시블 유기 발광 다이오드를 도시하는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 투과전자현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 광 파장에 따른 광투과율을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 시간에 따른 정규화된 전기전도도를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 칼슘 테스트를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 변형율에 따른 투습율을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 접촉 깊이에 따른 영률의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체와 다중 봉지 구조체의 변형율에 대한 인가 응력을 나타내는 그래프이다.

도 12은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체와 다중 봉지 구조체의 인가 응력에 대한 투습율을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 기계적 특성을 이해하기 위하여 그리피스 균열 성장 모델을 도시하는 개략도이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 기계적 특성을 이해하기 위하여 미세 균열에 의하여 균열 성장을 방지하는 모델을 도시하는 개략도이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 무기층에서의 자연적으로 발생하는 공극의 형성을 나타내는 개략도이다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 균열 모서리 반경에 따른 균열 모서리에서의 최대 응력을 도시하는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 균열 성장을 방지하는 메커니즘을 설명하는 개략

도이다.

도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 굽힘 실험을 수행하기 전과 후의 투과전자현미경 사진들이다.

도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치를 굽힘 실험을 수행한 후의 변화를 나타내는 현미경 사진들이다.

도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전류 밀도-전압-휘도 특성을 나타내는 그래프이다.

도 21은 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전류 밀도에 대한 전류 효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도 22는 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 시간에 따른 정규화된 휘도를 나타내는 그래프이다.

도 23은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 공극 형성을 설명하기 위한 X-선 광전자 분석 패턴을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0035] 본 발명은 플렉시블 유기 발광 다이오드(flexible organic light-emitting diode, FOLED)에 적용될 수 있는 봉지 구조체에 관한 것이다.

[0036] 유기 발광 다이오드와 같이 수분과 산소에 취약한 재료로 구성되어 있는 전자소자의 경우 외부환경에 노출될 때 소자의 열화현상이 급격하게 발생한다. 따라서 전자소자의 안정적인 동작을 위한 봉지막 기술은 필수불가결한 선택이다. 기존의 봉지막들은 전자소자를 수분 및 산소와 같은 외부환경으로부터 보호하기 위해 조밀한 구조를 만드는 것에 집중을 하였다. 이러한 방식은 낮은 투습율을 가지는 봉지막을 얻을 수는 있지만 취성이 높은 무기재료를 사용하기 때문에 유연성이 부족하여 플렉시블 전자소자에 적용은 어려움을 가진다. 본 발명에서는 기존의 통념과는 달리 인위적인 미소균열을 발생시켜 봉지막의 유연성을 증가시킬 뿐만 아니라 매우 얇은 다층의 무기박막을 도입하여 낮은 투습율을 지니는 구조와 제작방법을 제안한다. 인위적으로 도입한 미소균열(또는 공극)은 봉지막에서 성장하는 균열의 선단을 무디게 하여 균열의 성장속도를 감소시킬 수 있다. 또한 여러 층의 매우 얇은 무기질 박막을 사용함으로 각 무기박막이 비정질 상태를 가지게 되어 전자소자에 적합한 투습율을 획득할 수 있다. 이를 통해 플렉시블 전자소자에 적합한 유연한 봉지막을 제작할 수 있다.

[0037] 현재는 봉지막 자체의 유연성을 증가시키기 위한 방법보다는 얇은 두께의 기판을 사용하여 전체 구조의 두께를 낮춰 유연성을 향상시키는 방법이 널리 사용되고 있다. 이러한 경우 전체적인 유연성을 증가하지만 여전히 높은 취성 특성을 가진 봉지막에 의해 유연성이 제한된다. 한편, 봉지막 자체의 유연성을 개선하기 위해 무기막으로 구성된 봉지막에 추가적으로 유기박막 및 금속박막을 포함하는 구조 혹은 무기막을 초박막 형태로 제작하여 교차시킨 구조가 제안된 바 있다.

[0038] 유기박막과 무기박막의 적층구조로 이루어진 Vitex사의 Barix 봉지막 기술의 경우 유연한 유기박막의 도입을 통해 유연성을 확보함을 목표하였다. 하지만 유기박막의 경우 투습 특성이 좋지 않기 때문에 일정수준의 유연성을 얻을 수 있지만 투습특성을 확보하기 위해 많은 적층 구조를 반복해야 한다. 다음으로 봉지막 사이에 금속박막을 활용한 경우는 금속의 연성을 이용하여 유연성을 확보하는 것을 목표하였다. 그러나 금속의 경우에는 얇은 두께에서도 불투명하기 때문에 투명한 전자소자에 적용하기에는 한계를 지니게 된다. 마지막으로 초박막 형태의 무기막을 적층한 형태는 단순히 두께를 얇게 하여 유연성을 확보하기 때문에 특별한 메커니즘이 없으며 투습특성을 확보하기 위해 전체적인 두께가 두꺼워질 경우에는 초박막을 사용한 장점이 무의미해진다.

[0039] 본 발명에서 제안하는 구조는 봉지막을 제작하는데 있어 기본 구조로 사용이 가능하다. 따라서 본 기본 구조와 유기막 혹은 금속막을 반복하는 형태로 확장 가능하다. 이렇게 제작된 봉지막을 전자소자에 적용할 경우 높은 유연성과 긴 수명을 기대할 수 있다. 또한 대부분의 무기박막들은 굉장히 투명하기 때문에 플렉시블 전자소자 뿐만 아니라 투명 플렉시블 전자소자에도 적용이 가능하다. 마지막으로 전자소자 외에도 봉지막을 필요로 하는 다른 소자들에도 손쉽게 적용할 수 있다.

[0040] 본 발명은 플렉시블 전자소자에 적합한 유연한 봉지막을 제작하는 것을 목표로 하였다. 일반적인 봉지막 기술과는 달리 인위적으로 봉지막 내부에 미소균열을 도입해 디펙 억제 메커니즘을 발생시켰다. 이때 미소균열은 무기물들의 화학반응을 이용하였으며 도입된 미소균열로부터 성장균열의 속도를 극적으로 감소시킬 수 있음을 나타냈다. 또한 초박막 형태의 무기막을 형성함으로 무기막이 조밀한 비정질 상태를 가져 우수한 투습 특성을 가지도록 하였다. 이를 통해 비교적 취성이 높은 무기재료를 사용함에도 구부러지고 휘어지는 특성에 적합한 봉지막을 제작할 수 있는 기술이 될 것이다.

[0041] 플렉시블 유기 발광 다이오드에 박막 봉지 기술을 적용하기 위하여, 굽힘 응력에 대한 물질들의 반응과 효과를 해석하는 것이 중요하다. 그리피스(A. A. Griffith)는 굽힘 응력 현상에 대하여 최초로 연구한 바 있다. 그리피스는 원자 결합을 파괴하는 데 요구되는 응력 수치를 모두 합하여 산출한 이론 수치가 벌크 물질을 파괴하는 데 요구되는 응력 수치에 비하여 매우 크게 나타나는 차이로부터 시작되었다. 그리피스가 제안한 그리피스 균열 모델에 따르면, 벌크 물질에서 발생한 미세 균열 영역에서 응력이 집중되고, 이에 따라 파괴에 이르는 응력 수치가 감소된다. 상기 그리피스 모델에 따르면, 취성 물질의 응력에 대한 파괴 거동을 명확하게 설명할 수 있으며, 특히, 취성 물질들의 파괴 강도는 균열 첨단의 크기에 대한 강한 의존성을 나타낸다.

[0042] 출원인들은 나노 층화(nano-stratified) 무기층을 포함하는 봉지 구조체를 제안한다. 상기 나노 층화 무기층은 통상적인 무기층과 유기층이 적층된 다중 봉지 구조체 내에서 상기 무기층을 나노 두께로 적층된 나노 층화 구조를 적용한 것이다. 상기 나노 층화 구조에서 확산 경로를 더 복잡하게 형성하면, 상기 구조 내의 투습율(water vapor transmission rate, WVTR)을 더 감소시키는 효과를 제공하게 된다. 또한, 이러한 나노 층화 구조는 굽힘 실험을 수행한 후에도 낮은 투습율을 유지함과 동시에 파괴되지 않는 높은 기계적 안정성을 제공할 수 있다.

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치(100)를 도시하는 개략도이다.

[0045] 도 1을 참조하면, 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치(100)는 소자층(110) 및 소자층(110) 상에 배치되어 밀봉하는 나노 층화 봉지 구조체(120)를 포함한다.

[0046] 소자층(110)은 전자 소자를 포함할 수 있고, 예를 들어 외부 환경에 민감하게 반응하는 전계발광(electro-luminescence, EL) 소자, 양자점(quantum dot, QD) 소자, 페로브스카이트(perovskite) 소자를 포함할 수 있다. 그러나, 이는 상기 전자 소자는 예시적이며, 소자층(110)이 다양한 전자 소자를 포함하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0047] 나노 층화 봉지 구조체(120)는 소자층(110) 상에 배치되고, 소자층(110)을 밀봉하여 외부 환경으로부터 보호할 수 있다.

[0048] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 도 1의 나노 층화 봉지 구조체(120)를 도시하는 개략도이다. 도 2에서, (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체(120)를 도시하고, (b)는 비교예로서 다중 봉지 구조체를 도시한다.

[0049] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 상기 나노 층화 봉지 구조체는 기판, 기판 상에 형성된 나노 층화 무기층(Nano-stratified inorganic layer), 상기 나노 층화 무기층 상에 형성된 유기층을 포함한다. 상기 나노 층화 무기층은 제1 무기층과 제2 무기층을 포함할 수 있다. 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층은 각각 복수로서 서로 교번하여 적층될 수 있다. 상기 나노 층화 무기층은 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층의 경계에 공극을 구비할 수 있다. 상기 유기층과 상기 나노 층화 무기층은 각각 복수로서 서로 교번하여 적층될 수 있다. 상기 나노 층화 무기층은 상기 기판에 직접적으로 접촉하도록 배치될 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며 상기 유기층이 상기 기판에 직접적으로 접촉하여 배치되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0050] 상기 기판은 광을 통과시키는 투명한 물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 기판은 원하는 파장의 광을 선별적으로 통과시키는 물질을 포함할 수 있다. 상기 기판은, 예를 들어 유리, 석영, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물 또는 폴리머를 포함할 수 있고, 예를 들어, 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 나프탈레이트

(polyethylenenaphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리메틸메스아크릴레이트(PMMA), 및 폴리디메틸실록산(PDMS) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 기판은 가요성(flexible) 물질로 이루어질 수 있고, 이에 따라 제조된 나노 층화 봉지 구조체가 플렉서블한 특성을 가질 수 있다. 상기 기판은, 예를 들어 100 μm 내지 150 μm 범위의 두께를 가질 수 있고, 예를 들어 125 μm의 두께를 가질 수 있다. 그러나, 상기 기판의 재질 및 두께는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 유기층은, 예를 들어 50 nm 내지 150 nm 범위의 두께를 가질 수 있고, 예를 들어 100 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 나노 층화 무기층은, 예를 들어 20 nm 내지 40 nm 범위의 두께를 가질 수 있고, 예를 들어 30 nm의 두께를 가질 수 있다. 그러나, 상기 유기층 및 상기 나노 층화 무기층의 두께는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 상기 유기층의 일부가 금속층으로 치환된 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 상기 금속층 상에 상기 나노 층화 무기층이 배치될 수 있다.

[0053] 상기 제1 무기층과 제2 무기층은 서로 다른 물질을 포함할 수 있다. 상기 제1 무기층과 제2 무기층은, 예를 들어 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 알루미늄 질화물(AlN), 실리콘 산화물(SiO_2), 실리콘 질화물(SiN_x), 실리콘 산화질화물($SiON_x$), 마그네슘 산화물(MgO), 마그네슘 질화물(MgN_x), 마그네슘 불화물(MgF_2), 티타늄 산화물(TiO_2), 티타늄 질화물(TiN_x), 하프늄 산화물(HfO_2), 하프늄 질화물(HfN_x), 지르코늄 산화물(ZrO_2), 지르코늄 질화물(ZrN_x), 지르코늄 황화물(ZrS), 아연 산화물(ZnO), 아연 황화물(ZnS), 아연 질화물(ZnN_x), 텅스텐 산화물(WO_3), 및 이트륨 산화물(Y_2O_3) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0054] 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층은, 예를 들어 2 nm 내지 5 nm 범위의 두께를 각각 가질 수 있고, 예를 들어 3 nm의 두께를 각각 가질 수 있다.

[0055] 도 2에서는, 상기 기판으로 125 μm의 두께의 PET를 사용하고, 상기 유기층으로 100 nm의 두께를 가지고, 상기 나노 층화 무기층으로 30 nm의 두께를 가지는 경우를 도시한다. 또한, 상기 제1 무기층으로 3 nm 두께의 아연 산화물을 가지고, 상기 제2 무기층으로 3 nm 두께의 알루미늄 산화물을 가지는 경우를 도시한다.

[0056] 상기 제1 무기층과 상기 제2 무기층 사이의 경계에서는 자연 발생한 공극이 배치된다.

[0057] 도 2 (b)에 도시된 비교예인 다중 봉지 구조체는 PET 기판 상에 100 nm 두께의 유기층과 30 nm 두께를 가지고 알루미늄 산화물로 구성된 무기층이 산화물층이 교번하여 적층되어 있다.

[0059] 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 제조 방법은, 아연 산화물 층을 형성하는 단계; 상기 아연 산화물 층 상에 알루미늄 산화물 층을 형성하는 단계; 및 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 과정에서 상기 아연 산화물의 아연이 상기 알루미늄 산화물을 형성하는 알루미늄 전구체에 의하여 식각되어 제거되어 상기 아연 산화물 층과 상기 알루미늄 산화물 층의 경계에 공극을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0061] 실험 방법

[0062] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 층화 구조를 가지는 봉지 구조체를 제조하는 방법을 설명하기로 한다.

[0064] 유기층 물질 준비

[0065] 본 발명의 기술적 사상에 따른 봉지 구조체에 포함된 유기층을 하기와 같이 준비하였다. 상기 유기층으로서 실리카 나노 입자가 삽입된 졸-겔 유기-무기 하이브리드 나노 복합물(이하에서는, "S-H 나노 복합물"로 지칭함)이 준비되었다.

[0066] ECTS ([2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane)과 DPSD(diphenylsilanediol) 사이의 졸-겔 반응에 의하여 합성된 자외선 경화가능한 시클로알리파틱 에폭시(cycloaliphatic-epoxy) 하이브리드 물질들(hybrimer)을 EMEC(3,4-epoxycyclohexyl methyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate)의 반응성 희석 용액 속에 메틸 종료(methyl-terminated)된 실리카 나노 입자들이 분산된 Nanopox E600 (nanoresins, Germany)에서 교반하였다.

[0067] 광 양이온 중합(photo-cationic polymerization)을 위하여, 아릴설포리움 헥사플로로 포스페이트(arylsulfoninum hexafluorophosphate) 염을 개시제로서 사용하였다. 프로필렌 글리콜 모노에테르 아세테이트

(propylene glycol monoether acetate)를 추가함에 따라, 점성을 제어할 수 있다.

[0068] 평균 입자 직경들에 대한 실리카의 효과와 S-H 나노 복합물의 분산 모폴로지가 보고되어 있다. 19 nm 평균 직경의 올리고실록산(oligosiloxane) 레진 내에 균일하게 분산되도록, 100 % 실리카 함량이 필요하다. 낮은 수준의 광 분산은 S-H 나노 복합물이 높은 투과율을 가지고, 높은 함량의 실리카에 의한 복잡한 확산 경로는 낮은 투습율 수치를 이룰 수 있다.

[0070] 나노 층화 봉지 구조체의 제조

[0071] 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체는 하기와 같은 방식으로 제조하였다. 하기의 제조 방식을 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 먼저, 약 125 μm 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기판을 준비하였다. 상기 PET 기판 상에 유기층과 나노 층화 무기층을 교번하여 형성하였다. 상기 유기층은 약 100 nm의 두께를 가지고, 상기 나노 층화 무기층은 약 30 nm의 두께를 가진다. 구체적으로, 상기 PET 기판 상에 상기 나노 층화 무기층을 형성하고, 상기 나노 층화 무기층 상에 상이 유기층을 형성하고, 계속하여 상기 유기층 상에 나노 층화 무기층을 다시 형성하고, 상기 나노 층화 무기층 상에 유기층을 형성하였다. 도 2(a)에 나타난 바와 같이, 상기 나노 층화 무기층이 총 4층이고, 상기 유기층이 총 3층으로 도시되어 있으나, 이는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것을 아니다.

[0073] 상기 나노 층화 무기층 각각은 약 3 nm의 두께를 가지는 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 층과 약 3 nm의 두께를 가지는 아연 산화물(ZnO) 층이 교번하여 형성함으로써 구성된다. 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 알루미늄 산화물 층이 총 5층이고 상기 아연 산화물 층이 총 5층으로 구성되어 있으나, 이는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것을 아니다. 상기 알루미늄 산화물 층은 알루미늄 전구체로서 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum, TMA)을 사용하여 형성하였으며, 상기 아연 산화물 층은 아연 전구체로서 디에틸 아연(Diethylzinc, DEZ)을 사용하여 형성하였다. 그러나 상기 전구체 물질은 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것을 아니다. 상기 알루미늄 산화물 층과 상기 아연 산화물 층은 각각 약 70℃의 온도에서 열원자층 증착(ALD) 시스템을 이용하여 형성하였다. 그러나, 이는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것을 아니며, 예를 들어 원자층 증착(ALD), 화학기상 증착(CVD), 물리기상 증착(PVD), 스퍼터 증착(sputter), 전자선 증착(E-beam), 및 진공 증착(vacuum plating)을 이용하여 상기 알루미늄 산화물 층과 아연 산화물 층을 형성하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0074] 상기 유기층은 상술한 S-H 나노 복합물을 스핀 코팅을 이용하여 적층하고, 이어서 약 100초 동안 I-라인 자외선 광(파장은 365 nm, 광 전력 밀도는 20 mW/cm^2 임)을 이용하여 자외선 경화하였다. 경화가 종료된 후, 상기 유기층의 용매 잔류물을 제거하기 위하여 1.2 Torr 로 유지되는 진공 챔버 내에서 30 분 동안 건조되었다.

[0075] 반면, 도 2 (b)에 나타난 바와 같이, 비교예에서는, PET 기판 상에 알루미늄 산화물로 구성된 무기층과 유기층을 교번하여 형성하여 다중 봉지 구조체를 형성하였다.

[0077] 플렉시블 유기 발광 다이오드의 제조

[0078] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 도 1의 소자층(110)의 일예로서, 플렉시블 유기 발광 다이오드를 도시하는 개략도이다.

[0079] 도 3을 참조하면, 후면 발광형 플렉시블 유기 발광 다이오드가 도시되어 있으며, PET 기판 (125 μm), 은(Ag)층 (30 nm), 삼산화 몰리브덴층(molybdenum trioxide, MoO_3) (5 nm), NPB(N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4, 4'-diamine)층 (75 nm), $Bebq_2$:$Ir(piq)_3$층 (30 nm), $Bebq_2$층 (40 nm), Liq(8-hydroxyquinolinolato-lithium)층 (1 nm), 및 알루미늄(Al)층 (100 nm)의 구조가 순차적으로 적층되어 배치된다. 상기 층들은 1 x 10^{-6} Torr의 평균 진공 수준에서 열증착에 의하여 형성되었다. 상기 은층은 애노드로 기능하며, 준 투명(semi transparent)하다. 상기 삼산화 몰리브덴층은 정공 주입층(hole-injection layer)으로 기능하고, 상기 NPB층은 정공 수송층(hole-transport layer)으로 기능한다. 발광층은 적색 발광 도판트로서 Bis(10-hydroxybenzo[h] quinolinato)beryllium complex ($Bebq_2$) 및 tris(1-phenylisoquinoline)iridium ($Ir(piq)_3$)를 동시 증착하여 형성하였다. 사익 Liq층은 전자 주입층(electron-injection)으로 기능하고, 상기 알루미늄층은 캐소드로 기능한다.

[0080] 이러한 후면 발광형 플렉시블 유기 발광 다이오드 상에 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체 및 비교예에 따른 다중 봉지 구조체를 각각 형성하였다.

[0082] 특성 측정

[0083] 봉지 구조체의 투습율 측정을 위하여, 칼슘(Ca) 금속의 붕괴(decay)를 기반하는 전기적 칼슘 테스트를 수행하였다. 먼저, 전극으로 사용하기 위하여 유리 기판 상에 알루미늄을 100 nm 두께로 열 증착하였다. 이어서, 1 x 10^{-6} Torr의 진공 하에서 칼슘 패드를 상기 유리 기판 상에 열증착에 하였다. 상기 칼슘 패드는 침투 면적과 동일한 약 1.5 cm^2 의 면적을 가지고, 250 nm의 높이를 가졌다. 상기 칼슘 패드 상에 나노 층화 봉지 구조체 및 다중 봉지 구조체를 각각 배치하여 투습율 실험 샘플을 형성하였다. 자외선 경화 실란트(XNR5570-Ba, Nagase Chemtex, Japan)를 디스펜서로부터 스프레이하여, 상기 투습율 실험 샘플들을 밀봉하였다. 전체 공정은 열 증착기와 연결되고 질소가 채워진 글로브 박스 내에서 수행되었다. 상기 투습율 실험 샘플들은 30℃ 및 90 % 상대 습도(R.H.) 환경을 가지는 챔버 내에서 저장되었다. 인싯츄 4점 프로브 시스템 (Keithley 2750, USA)을 이용하여 저항 변화를 관찰하였다.

[0084] 상기 봉지 구조체의 광투과율을 분광 광도계(spectrophotometer) (UV-2550, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다.

[0085] 상기 봉지 구조체의 TEM 관찰 샘플을 집속 이온 빔(focused ion beam) (Quanta 3D FEG, FEI company, USA)을 이용하여 준비하였다, 상기 TEM 관찰 샘플을 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM, Tecnai F30 ST, FEI, USA)을 이용하여 관찰하였다.

[0086] 상기 봉지 구조체 내의 무기층 물질들의 탄성 계수를 산출하기 위하여 나노 인덴터(Nano indenter XP, MTS, USA)를 이용하였고, 40 nm의 반경을 가지는 버코비치(Verkovich) 다이아몬드 인덴터를 이용하여 50 nm 내지 70 nm 범위에서 측정하였다.

[0087] 상기 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전류 밀도-전압-휘도 성능을 측정하기 위하여 소스 미터(source meter) (Keithley 2400, USA) 및 분광 광도계(spectrophotometer) (CS-2000, Konica Minolta, Japan)를 이용하였다.

[0088] 상기 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 사진은 디지털 광학 현미경(digital optical microscope) (MicroViewer 5MP)을 이용하여 취득하였다.

[0089] 상기 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 수명을 OLED 수명 테스트 시스템 (Polaronix M6000, McScience, Korea)을 이용하여 측정하였다.

[0091] 나노 층화 봉지 구조체의 특성 분석

[0092] 본 발명에 있어서, 변형율 (ε)은 중요한 변수로서 하기의 식 1에 의하여 결정된다.

[0093] <식 1>

[0094] $$\varepsilon = (d_f + d_s)/2R$$

[0095] 여기에서 d_f 는 박막의 두께, d_s 는 기판의 두께, R은 굽힘 반경이다. 식 1에서, 봉지 구조체의 전체 두께 (d_f+d_s)를 동일하게 유지하면, 굽힘 반경(R)이 변형율을 변화시키는 유일한 변수가 될 수 있다.

[0097] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 투과전자현미경 사진이다.

[0098] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체는 30 nm 두께의 무기층과 100 nm 두께의 S-H 나노 복합물로 구성된 유기층이 교번하여 적층되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 상기 무기층은 3 nm 두께의 Al_2O_3 층과 3 nm 두께의 ZnO 이 교번되어 적층되어 있음을 확인할 수 있다.

[0099] 또한, 비교예에 따른 다중 봉지 구조체는 30 nm 두께의 Al_2O_3 층으로 구성된 무기층과 100 nm 두께의 S-H 나노 복합물로 구성된 유기층이 교번하여 적층되어 있음을 확인할 수 있다

[0100] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 광 파장(wavelength)에 따른 광투과율

(transmittance)을 나타내는 그래프이다.

[0101] 도 5를 참조하면, 공기를 기준으로(즉, 100% 광투과율) 이용하여 측정한 광투과율의 결과이다. 상기 나노 층화 봉지 구조체 및 상기 다중 봉지 구조체 모두 80% 이상의 높은 광투과율을 가지고 있으며, 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위를 가지는 가시 광선 영역에서는 85% 이상의 광투과율을 나타내었다.

[0102] 도 5의 삽입된 도면에서, 유리(흑색 점선 표시 영역), PET(적색 점선 표시 영역), 나노 층화 봉지 구조체 유리(녹색 점선 표시 영역), 및 다중 봉지 구조체(청색 점선 표시 영역) 모두 하측에 배치된 글자들을 명확하게 관찰할 수 있는 수준의 투명성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체는 광투과율의 손실이 낮으므로, 투명 디스플레이에 봉지재로서 적용이 가능한 것으로 분석된다. 도 5에 도시된 바와 같이 광 투과율 손실이 낮으므로, 상기 나노 층화 봉지 구조체는 투명 디스플레이들에 적용될 수 있다.

[0104] 일반적으로, 봉지 구조체의 봉지 능력은 투습율을 이용하여 평가할 수 있다. 이러한 투습율은 전기적 방식의 칼슘 테스트로부터 하기의 식 2를 이용하여 도출될 수 있다.

[0105] <식 2>

$$P = -n\frac{M(\mathrm{H_2O})}{M(\mathrm{Ca})}\delta_{\mathrm{Ca}}\rho_{\mathrm{Ca}}\frac{l}{w}\frac{\mathrm{d}(1/R)}{\mathrm{d}t}$$

[0106]

[0107] 여기에서, P는 침투(permeation), n은 몰당량(molar equivalent) (물의 경우 2임), M은 몰 질량, δ는 칼슘의 밀도, ρ는 칼슘의 비저항, l 은 칼슘 패드의 길이, w 는 칼슘 패드의 폭, R은 칼슘 패드의 저항임.

[0108] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 시간(time)에 따른 정규화된 전기전도도(normalized conductance)를 나타내는 그래프이다.

[0109] 도 6을 참조하면, 나노 층화 봉지 구조체의 전기 전도도는 시간에 따라 다소 감소되는 경향을 보이지만, 유리의 경우와 거의 근사한 값을 가졌다. 그러나, 다중 봉지 구조체는 시간에 따른 전기 전도도의 감소가 두드러지게 나타났다. 상기 결과로부터, 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체가 비교예에 따른 다중 봉지 구조체에 비하여 투습율이 낮을 것으로 예상된다. 이는 나노 층화 봉지 구조체가 다중 봉지 구조체에 비하여 복잡한 확산 경로를 가지기 때문으로 분석된다.

[0111] 봉지 구조체의 투습율의 증가는 봉지 구조체가 손상됨을 의미하므로, 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에 적용되기 위하여 다양한 변형율 조건들에 대하여 투습율 값의 변화를 관찰할 필요가 있다. 따라서, 굽힘 시험 장치를 이용하여 인장 응력을 인가하면서 1000 회의 굽힘 실험을 실시하고 투습율을 측정하였다. 여기에서, 굽힘 반경은 1 cm, 2 cm, 및 3 cm로 변화시켰고, 따라서 변형율은 각각 0.21%, 0.31% 및 0.63% 이었다.

[0112] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 칼슘 테스트를 나타내는 그래프이다.

[0113] 도 7을 참조하면, (a)는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 시간에 따른 정규화된 전기 전도도가 굽힘 반경에 따라 도시되어 있다. (b)는 비교예에 따른 다중 봉지 구조체의 시간에 따른 정규화된 전기 전도도가 굽힘 반경에 따라 도시되어 있다. 도 7의 결과로부터 나노 층화 봉지 구조체 및 다중 봉지 구조체의 투습율을 도출할 수 있다.

[0114] 표 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 변형율에 따른 투습율을 나타내는 표이다. 표 1에서 투습율의 단위는 "gm^{-2} day^{-1}" 이다.

표 1

[0115]

종류	투습율 (0% 변형율)	투습율 (w/ 3 cm) (0.21% 변형율)	투습율 (w/ 2 cm) (0.31% 변형율)	투습율 (w/ 1 cm) (0.63% 변형율)
유리	1.82×10^{-6}	-	-	-
나노 층화 봉지 구조체	7.87×10^{-6}	1.56×10^{-5}	2.51×10^{-5}	7.78×10^{-5}

다중 봉지 구조체	1.77 x 10^{-5}	4.51 x 10^{-5}	5.16 x 10^{-4}	1.35 x 10^{-2}

[0117] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 변형율(strain)에 따른 투습율(WVTR)을 나타내는 그래프이다.

[0118] 표 1 및 도 8을 참조하면, 굽힘 시험을 수행하기 전에 유리의 투습율은 1.82 x 10^{-6} gm^{-2} day^{-1} 이었고, 나노 층화 봉지 구조체의 투습율은 7.87 x 10^{-6} gm^{-2} day^{-1} 이었고, 다중 봉지 구조체의 투습율은 1.77x10^{-5} gm^{-2} day^{-1} 이었다. 굽힘 시험을 수행한 후에 다중 봉지 구조체의 투습율은 변형율이 증가됨에 따라 급격하게 증가되었다. 그러나, 나노 층화 봉지 구조체의 투습율은 변형율이 증가됨에 따라 상대적으로 서서히 증가되었고, 0.21%, 0.31% 및 0.63% 변형율에 대하여 각각 1.56x 10^{-5} gm^{-2} day^{-1}, 2.51x 10^{-5} gm^{-2} day^{-1} 및 7.78x 10^{-5} gm^{-2} day^{-1} 를 나타내었다. 이러한 결과에 의하여, 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체는 다중 봉지 구조체에 비하여 더 많은 무기층을 포함함에도 불구하고, 더 우수한 유연성을 가지는 우수한 기계적 특성을 제공할 수 있다.

[0119] 인가되는 응력은 하기의 식 3과 같이 혹의 법칙(Hooke's law)에 따라 변형율에 의하여 제어된다. 굽힘 실험에 의하여 야기된 변형율은 상술한 식 1에 나타나 있다.

[0120] <식 3>

[0121] $$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

[0122] 여기에서, E는 영률(Young's Modulus)이고, ε 는 변형율이다.

[0123] 표 2는 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 및 알루미늄 산화물과 아연 산화물이 적층된 나노 층화 봉지 구조체의 하중-변형율 곡선을 취득하고 이를 이용하여 취득한 영률을 나타낸다. 표 2에 나타난 수치들은 5회의 실험을 평균한 값이다.

표 2

[0124]

물질	타겟 깊이 (nm)	타겟 하중 (mN)	경도 (GPa)	영률 (GPa)
Al_2O_3	700	45	8.58	134.36
ZnO	700	45	7.84	107.42
나노 층화 봉지 구조체	700	45	5.86	72

[0126] 표 2를 참조하면, 나노 층화 봉지 구조체는 알루미늄 산화물 또는 아연 산화물에 비하여 낮은 경도 값과 낮은 영률을 가지는 것으로 나타났다.

[0127] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 접촉 깊이(contact depth)에 따른 영률(modulus)의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0128] 도 9를 참조하면, 접촉 깊이가 변화하여도 영률의 변화는 거의 나타나지 않았으며, 나노 층화 구조가 알루미늄 산화물이나 아연 산화물에 비하여 낮은 영률을 나타냈다. 이는 표 2의 결과와 일치한다.

[0129] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

[0130] 도 10을 참조하면, 아연 산화물이 30 도 내지 40 도의 범위 내에서 피크를 나타내므로 결정성을 가지는 것을 알 수 있다. 그러나, 알루미늄 산화물과 나노 층화 무기층은 비정질 구조를 가지는 나타낸다.

[0131] 따라서, 나노 층화 구조가 아연 산화물에 비하여 낮은 영률을 가지는 것은 나노 층화 구조 내에서 아연 산화물이 다결정에서 비정질로 구조적 전이를 일으키고 이에 따라 영률의 감소를 야기하는 것으로 분석된다. 이러한 분석은 홀-페치(Hall-Petch) 강화 효과 및 라하반(Raghavan et al)의 연구에 의하여 뒷받침될 수 있다. 또한, 아연 산화물이 비정질 구조를 가짐에 따라, 치밀한 구조를 가질 수 있고 이에 따라 투습성이 더 감소되는 효과를 제공할 수 있다.

[0132] 다시, 식 1을 참조하여 다중 봉지 구조체와 나노 층화 봉지 구조체가 동일한 변형율을 가지는 조건을 형성하는 경우에는, 식 3에 의하여 상기 봉지 구조체에 인가된 응력은 영률에 의존하게 된다.

[0133] 배리어 및 나노 층화 봉지 구조체가 동일한 변형율을 가짐에 따라, 식 3에 나타난 바와 같이, 배리어들에 인가된 응력은 영률에 의존한다. 영률과 변형율의 데이터를 식 3에 적용하여 인가 응력을 산출할 수 있다.

[0134] 표 3은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체와 다중 봉지 구조체의 변형율에 대한 인가 응력을 나타내는 표이다.

표 3

[0135]

	나노 층화 봉지 구조체			다중 봉지 구조체		
굽힘 반경 (㎜)	30	20	10	30	20	10
변형율 (%)	0.21	0.31	0.63	0.21	0.31	0.63
인가 응력 (GPa)	0.17	0.26	0.52	0.28	0.42	0.84

[0137] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체와 다중 봉지 구조체의 변형율(strain)에 대한 인가 응력(applied stress)을 나타내는 그래프이다.

[0138] 표 3 및 도 11을 참조하면, 나노 층화 봉지 구조체는 다중 봉지 구조체에 비하여 동일한 변형율에서 낮은 인가 응력을 받게된다. 구체적으로, 0.63%의 변형율에서 다중 봉지 구조체는 0.84 GPa의 인가 응력을 받게되고, 나노 층화 봉지 구조체는 0.52 GPa의 인가 응력을 받게된다. 따라서, 나노 층화 봉지 구조체가 동일한 변형율에서 인가 응력이 낮으므로, 상대적으로 유연성을 더 가질 수 있다. 또한, 알루미늄 산화물은 아연 산화물에 비하여 낮은 파괴 인성을 가지며, 이는 단순 하중 하에서 파괴가 발생하기 전까지 낮은 임계값을 가짐을 의미한다. 이러한 낮은 파괴 인성에 의하여, 알루미늄 산화물은 취성 파괴가 낮은 변형율에서 발생할 수 있다. 이러한 관점에서, 알루미늄 산화물로만 구성된 다중 봉지 구조체는 알루미늄 산화물의 취성 파괴에 의하여 투습율이 빠르게 증가될 것으로 예측된다.

[0139] 도 12은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체와 다중 봉지 구조체의 인가 응력(applied stress)에 대한 투습율(WVTR)을 나타내는 그래프이다.

[0140] 도 12를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체는 0.52 GPa의 인가 응력에 이르기까지 투습율은 점진적으로 증가되는 반면, 비교예에 따른 다중 봉지 구조체는 0.28 GPa 이상의 인가 응력에서는 투습율이 급격하게 증가된다. 따라서, 다중 봉지 구조체는 나노 층화 봉지 구조체에 유연성 등 낮은 기계적 특성들을 가지는 것으로 분석된다. 이러한 결과에 의하여, 나노 층화 봉지 구조체에는 기계적 특성을 강화할 수 있는 구조 상의 메커니즘, 예를 들어 결함 억제 메커니즘이 존재하는 것으로 분석된다. 이러한 결함 억제 메커니즘은 나노 층화 봉지 구조체를 보다 더 유연하게 할 수 있다.

[0142] 나노 층화 봉지 구조체의 결함 억제 메커니즘 해석

[0143] 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 기계적 특성을 이해하기 위하여, 취성 물질들 내의 균열의 모서리에서 발생하는 응력 집중을 고려할 필요가 있다.

[0144] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 기계적 특성을 이해하기 위하여 그리피스 균열 성장 모델을 도시하는 개략도이다.

[0145] 도 13을 참조하면, 그리피스 모델은 실제 물질 내에 존재하는 많은 타원형 균열들을 가정하고, 상기 그리피스 모델은 나노 층화 봉지 구조체 내에 위치한 취성을 가지는 무기층에 적용될 수 있다. 그리피스 균열 모델에 기초하여, 균열의 모서리에서 증가된 응력(σ_m)은 하기의 식 4와 같다.

[0146] <식 4>

$$\sigma_m \cong 2\sigma\left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}$$

[0147]

[0148] 여기에서, σ 는 인가 응력, c 는 균열 길이, 및 ρ 는 균열 모서리의 반경이다.

[0149] 균열 모서리의 반경이 원자간 거리와 유사하게 작으므로, 균열 모서리에서의 응력 집중은 매우 커질 수 있고, 이에 따라 취성 파괴가 유도될 수 있다. 이와 반대로, 균열 모서리의 반경이 커지게 되면, 식 4에 따라서 균열 모서리에서의 응력이 급격하게 감소될 수 있다. 중요하게는, 무기층의 제조 공정 중에 내부 응력에 의하여 발생할 수 있는 미세 균열들이 존재한다면, 균열이 성장하는 첨단에서 균열 모서리의 반경을 증가시킬 수 있고, 이에 따라 균열 첨단에서 응력 집중을 감소시킬 수 있다.

[0150] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 기계적 특성을 이해하기 위하여 미세 균열에 의하여 균열 성장을 방지하는 모델을 도시하는 개략도이다.

[0151] 도 14를 참조하면, 성장하는 균열의 균열 첨단에서의 균열 모서리 반경이 미리 존재하는 미세 균열과 접촉됨에 따라서 감소되며, 이에 따라 응력 집중 및 균열의 성장이 방지되어 결과적으로 기계적 특성을 증가시키게 된다. 그러나, 상술한 바와 같이 내부 응력에 의하여 미세 균열들이 발생한다고 하여도, 봉지 구조체는 일반적으로 투습력을 최소화하기 위하여 내부 응력을 최소화하는 방향으로 설계된다. 따라서, 상기 미세 균열의 발생자체를 방지하게 되므로 균열 방지의 효과가 없을 수 있다.

[0152] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 무기층에서의 자연적으로 발생하는 공극의 형성을 나타내는 개략도이다.

[0153] 도 15를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 무기층에서는 아연 산화물층과 알루미늄 산화물층을 형성하는 과정에서 자연적으로 공극이 발생할 수 있다. 구체적으로, 알루미늄 산화물층을 형성하기 위하여 사용되는 트리메틸알루미늄(TMA)에 의하여 알루미늄 산화물층과 아연 산화물층의 계면에서 아연 산화물층의 아연이 식각되어 제거됨으로써 적색 영역과 같이 공극이 자연적으로 발생할 수 있다. 상기 공극은 미세 균열에 대하여 상술한 바와 같은 균열 방지 효과를 제공할 수 있다. 이러한 아연 제거는 하기의 식 5와 같은 반응에 의하여 수행될 수 있다.

[0154] <식 5>

[0155] $$ZnOH^{*} + Al(CH_3)_3 \rightarrow Al(OH)(CH_3)^{*} + Zn(CH_3)_2$$

[0156] 식 5를 참조하면, 트리메틸알루미늄에 의한 아연 식각 및 제거는 알루미늄 산화물 클러스터를 형성하는 공정에서 공극을 자연적으로 생성하게 된다.

[0157] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 균열 모서리 반경에 따른 균열 모서리에서의 최대 응력을 도시하는 그래프이다.

[0158] 도 16을 참조하면, 다중 봉지 구조체는 자연적으로 생성된 공극을 구비하지 않으므로, 균열 모서리의 반경이 0이거나 0에 가까운 수치를 가지게 되므로, 마름모로 표시된 바와 같이 높은 응력 집중을 나타내게 된다. 그러나, 나노 층화 봉지 구조체는 알루미늄 산화물층과 아연 산화물층에 자연적으로 생성된 공극을 가지므로, 적색 선으로 나타난 바와 같이 균열 모서리의 반경이 커지며 최대 응력이 감소되는 결과를 나타낸다. 상기 자연적으로 생성된 공극은, 예를 들어 1 nm 내지 10 nm 범위의 길이를 가질 수 있고, 예를 들어 1 nm 내지 7 nm 범위의 길이를 가질 수 있고, 예를 들어 3 nm 길이를 가질 수 있다. 예를 들어, 나노 층화 봉지 구조체의 최외각층에 인가되는 응력으로부터 계산된 균열 모서리의 반경은 4.6 nm가 될 수 있다. 그러나, 상기 균열 모서리의 반경은 예시적이며, 예를 들어 1 nm 내지 10 nm 범위를 가질 수 있고, 예를 들어 1 nm 내지 7 nm 범위를 가질 수 있다.

[0159] 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체는 구조 내부에 균열 성장을 방지 또는 고정할 수 있고, 이에 따라 반투수성 특성을 증가시킬 수 있다. 상기 나노 층화 봉지 구조체는 무기층의 계면에 자연적으로 생성된 공극을 포함하게 되고, 상기 무기층이 다층으로 적층됨에 따라 상기 공극을 형성할 수 있는 계면 면적을 증가시킬 수 있다.

[0160] 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 균열 성장을 방지하는 메커니즘을 설명하는 개략도이다.

[0161] 도 17에서, (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체에 대한 것이고, (b)는 비교예로서 다중 봉지 구조체에 대한 것이다.

[0162] 도 17을 참조하면, 다중 봉지 구조체의 경우에는 전달되는 균열이 성장하게 되는 반면, 나노 층화 봉지 구조체의 경우에는 계면에 위치하는 공극들이 균열 첨단을 확장시키게 되어 균열의 성장을 방지하거나 또는 저하하게 된다.

[0163] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 굽힘 실험을 수행하기 전과 후의 투과전자현미경 사진들이다.

[0164] 도 18을 참조하면 1000회의 1 cm 굽힘 실험을 수행한 후의 단면 사진들이다. 상술한 바와 같이, 1 cm 굽힘 반경, 즉 0.63%의 변형율에서 투습율이 급격하게 증가된 바 있다. 굽힘 실험을 수행하기 전에는 나노 층화 봉지 구조체의 알루미늄 산화물 및 아연 산화물을 포함하는 나노 층화 무기물층이 파괴된 것이 나타나지 않았으며, 다중 봉지 구조체의 알루미늄 산화물층도 파괴된 것이 나타나지 않았다.

[0165] 그러나, 굽힘 실험을 수행한 후에는, 황색 점선 영역에서 알 수 있는 바와 같이, 다중 봉지 구조체의 알루미늄 산화물층의 파괴가 명확하게 나타났다. 즉, 취성을 가지는 알루미늄 산화물층에서 임계 균열이 성장하고, 이러한 균열이 산소 및 습기가 통과되는 경로로서 기능할 수 있다. 반면, 나노 층화 봉지 구조체에서는 굽힘 실험을 수행한 후에도, 황색 점선 영역에서 알 수 있는 바와 같이, 파괴가 나타나지 않았다. 즉, 0.63%의 변형율에서 1000회의 굽힘 실험을 수행한 후에도 나노 층화 봉지 구조체의 나노 층화 무기물층은 파괴되지 않고, 이는 나노 층화 봉지 구조체가 우수한 기계적 성질을 보유할 수 있음을 나타낸다.

[0167] 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 굽힘 실험 후의 성능과 수명 분석

[0168] 상술한 바와 같이, 나노 층화 봉지 구조체의 결함 억제 메커니즘 효과가 투습율 실험과 투과전자현미경 분석에 의하여 검증되었다. 이하에서는, 나노 층화 봉지 구조체를 장착한 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에 적용하여 굽힘 실험에 대한 성능과 수명을 분석하였다.

[0169] 도 3을 참조하여 설명한 바와 같은 구조를 가지는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체를 장착하였다. 또한, 상기 장치에 비교예에 따른 다중 봉지 구조체를 장착하였다. 상기 장치들을 각각 굽힘 반경들을 변화시키면서 1,000회 굽힘 실험을 수행하였다.

[0170] 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치를 굽힘 실험을 수행한 후의 변화를 나타내는 현미경 사진들이다.

[0171] 도 19를 참조하면, 나노 층화 봉지 구조체를 포함하는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치는 모든 굽힘 반경에 대하여 파괴를 나타내지 않았다. 그러나, 다중 봉지 구조체를 포함하는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치는 1 cm 굽힘 반경에서 파괴를 나타내었다.

[0172] 도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전류 밀도(current density)-전압(voltage)-휘도(luminance) 특성을 나타내는 그래프이다.

[0173] 도 20을 참조하면, 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체를 포함하는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치는 나노 층화 봉지 구조체를 탑재하기 전, 탑재한 후 및 1 cm 굽힘 반경에서 1000회 굽힘 실험 후에도 전기적 성능의 변화가 나타나지 않았다. 상기 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치는 턴온 전압은 2.5 V이었고, 133 mA/cm^2 의 전류 밀도에서, 휘도는 나노 층화 봉지 구조체를 탑재하기 전에 24032 cd/m^2 이었고, 탑재한 후에 24,050 cd/m^2 이었고, 굽힘 실험 후에 24,001 cd/m^2 으로 나타났다.

[0174] 도 21은 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전류 밀도(current density)에 대한 전류 효율(current efficiecy) 특성을 나타내는 그래프이다.

[0175] 도 21을 참조하면, 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체를 포함하는 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치는 나노 층화 봉지 구조체를 탑재하기 전, 탑재한 후 및 1 cm 굽힘 반경에서 1000회 굽힘 실험 후에도 전류 효율의 변화가 거의 나타나지 않았다. 상기 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전류 효율은 약 20 cd/A로 측정되었다.

[0176] 도 20 및 도 21을 참조하면, 나노 층화 봉지 구조체의 탑재와 굽힘 응력은 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 전기적 특성에 부정적인 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다.

[0177] 도 22는 본 발명의 일실시예에 따른 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 시간(time)에 따른 정규화된 휘도(luminance)를 나타내는 그래프이다.

[0178] 도 22를 참조하면, 봉지 구조체가 없는 경우, 나노 층화 봉지 구조체 탑재 후, 나노 봉지 구조체를 탑재하고 1 cm 굽힘 반경으로 1000회 굽힘 실험 후, 및 유리 봉지재 탑재 후에 대한 결과가 나타나 있다. 모든 샘플들은 1 mA의 균일 구동 전류로 계속 동작되었고, 최초 휘도는 2,200 cd/m^2 로 균일하게 나타났다. 구동 전류 시간이 증가함에 따라 봉지 구조체가 없는 장치는 급격하게 열화되어 약 40시간에서 점멸되었다. 반면, 봉지된 장치들은 2000 구동 시간이 지난 후에도 휘도가 어느 정도 유지되었다. 구체적으로 나노 층화 봉지 구조체가 탑재된 장치는 71.61%의 휘도를 나타내었고, 나노 층화 봉지 구조체 탑재 후 굽힘 실험을 수행한 장치는 52.37%의 휘도를 나타내었다. 또한, 유리 봉지재를 탑재한 장치는 55.96%의 휘도를 나타내었다. 유리 봉지재의 투습율이 나노 층화 봉지 구조체에 비하여 우수한 경우에도, 유리 봉지재의 수명은 굽힘 실험을 거치지 않은 나노 층화 봉지 구조체에 비하여 짧게 나타나고, 굽힘 실험을 수행한 나노 층화 봉지 구조체와 거의 유사하게 나타났다.

[0179] 도 22에 삽입된 도면은 구동 전과 2000 시간 구동 후의 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치의 셀 상태를 나타낸다. 구동 후에는 셀의 색상이 더 붉어지게 되었고, 색의 결함은 나타나지 않았다.

[0180] 도 23은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 공극 형성을 설명하기 위한 X-선 광전자 분석 패턴을 나타내는 그래프이다.

[0181] 도 23을 참조하면, 10nm 두께의 아연 산화물 상에 10 nm 두께의 알루미늄 산화물을 적층하고, 상기 알루미늄 산화물을 TMA로 식각하면서 X-선 광전자 분석을 수행한 것이다. 초기의 식각 시간에서는 알루미늄 산화물에 의하여 아연 산화물이 덮여 있으므로 아연에 해당되는 패턴이 측정되지 않으나, 알루미늄 산화물이 식각됨에 따라 약 200 초의 식각 시간 후에 아연 패턴이 나타나기 시작하였다. 아연 산화물은 아연과 산소의 비율이 50:50으로 측정되어야 하나, 청색 점선 영역과 같이 비율이 34:48로 상이하게 나타난다. 이는 아연이 TMA에 의하여 식각이 되어 제거됨을 의미하는 것으로 분석된다. 이러한 결과에 따라서, 본 발명의 기술적 사상에 따른 나노 층화 봉지 구조체의 나노 층화 구조체는 아연 제거에 의한 공극을 포함할 수 있음이 증명된다.

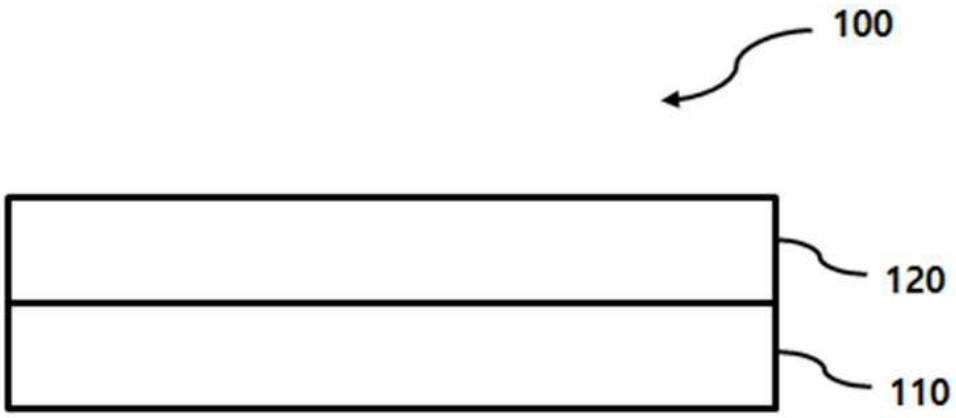
[0183] 결론

[0184] 본 발명의 기술적 사상은 결함 억제 메커니즘의 분석을 제공하고, 매우 우수한 기계적 신뢰성을 나타내는 나노 층화 봉지 구조체가 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에 신뢰성있게 적용될 수 있음을 나타낸다. 결함 억제 메커니즘을 분석하기 위하여 그리피스 균열 모델을 적용하였다. 이론적 배경에 추가하여, 상기 나노 층화 봉지 구조체가 강한 기계적 특성들을 나타냄을 실험적으로 결정하기 위하여 칼슘 테스트와 투과전자현미경 분석을 수행하였다. 전기적 칼슘 테스트에 의하여 나노 층화 봉지 구조체의 낮은 투습율이 확인되었다. 상기 나노 층화 봉지 구조체는 1 cm 반경에서 1000 회 굽힘을 수행한 후에 낮은 투습율을 나타내었고, 반면 다중 봉지 구조체는 투습율이 매우 증가되었다. 또한, 투과전자현미경 분석에서, 굽힘 실험 후에 다중 봉지 구조체에서 균열들이 성장된 것이 관찰되었고, 나노 층화 봉지 구조체에서는 이러한 균열들이 관찰되지 않았다. 상기 나노 층화 봉지 구조체를 플렉시블 유기 발광 다이오드 장치에의 적용여부를 결정하기 위하여, 직류 전류 특성과 상대 수명 실험을 수행하였다. 나노 층화 봉지 구조체를 가지는 장치는 굽힘 실험 이전과 이후에 동일하게 동작되었고, 굽힘 응력 이후에서도 유리 덮개 봉지와 유사한 수명을 나타내었다. 나노 층화 구조로부터 야기되는 결함 억제 메커니즘이 다양한 봉지 기술에 대하여 주요한 장애물인 굽힘 응력에 대한 저항을 제공함을 알 수 있다. 본 연구의 향후 방향은 피로 분석에 대한 더 많은 증거를 제공하고, 투명하고 굽힘가능한 디스플레이들에 본 기술을 응용하는 것으로서, 그 이유는 나노 층화 봉지 구조체가 우수한 기계적 특성을 제공하고 높은 광학 투명성을 제공하기 때문이다.

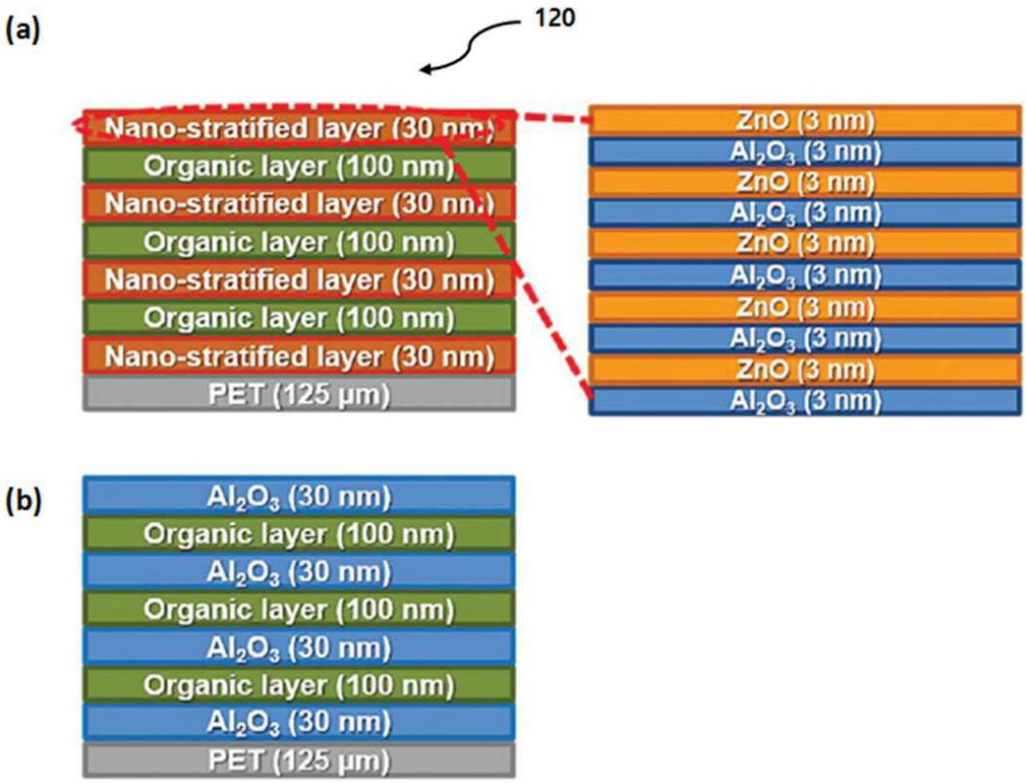
[0185] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

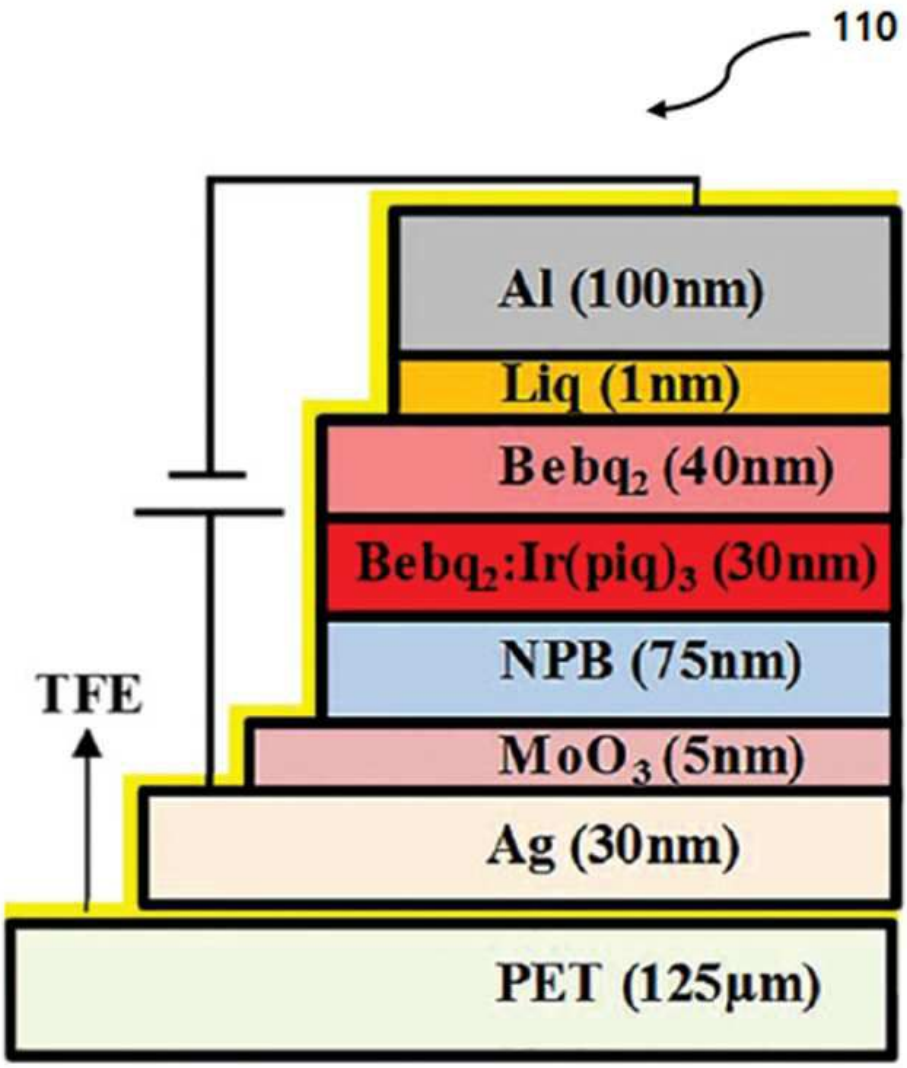
도면1


100
120
110

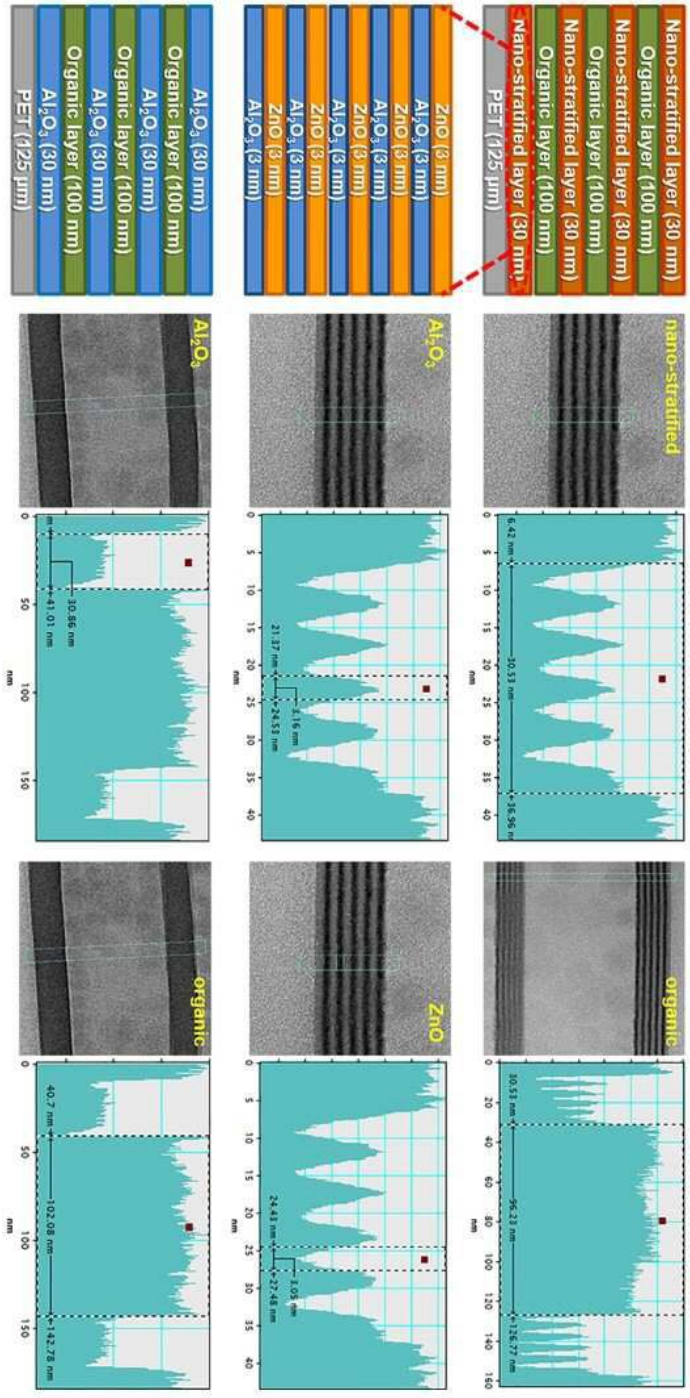
도면2


(a)
120
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
PET (125 μm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
(b)
Al2O3 (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 (30 nm)
PET (125 μm)

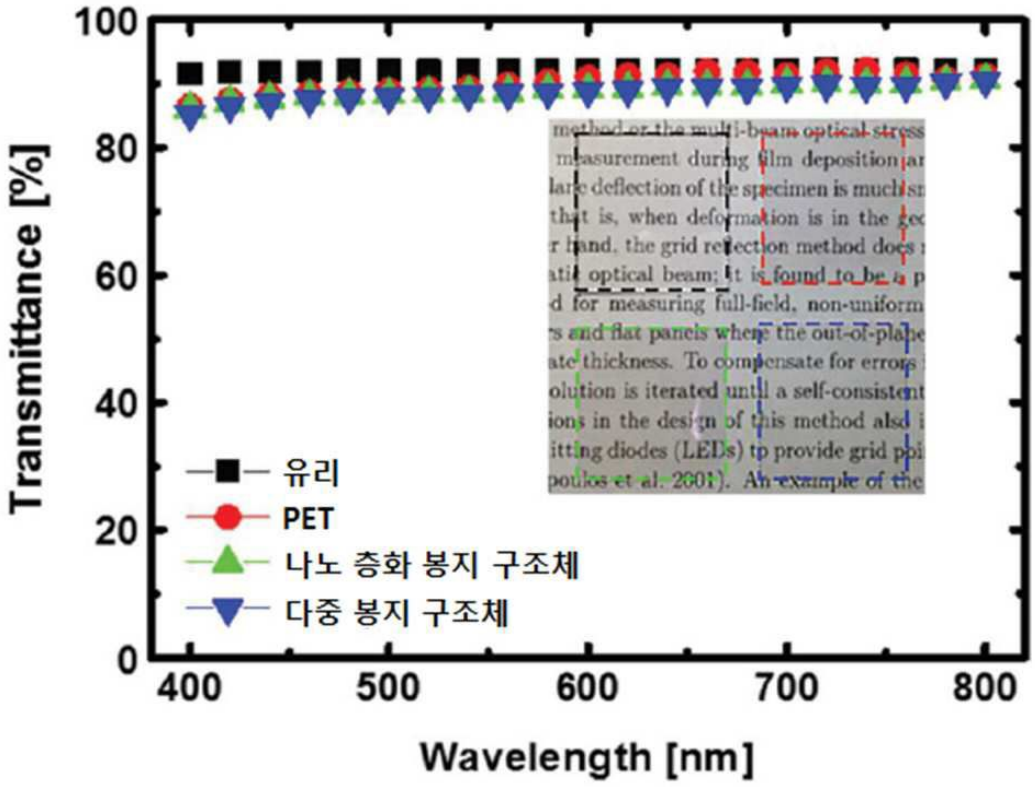
도면3


110
Al (100nm)
Liq (1nm)
Bebq2 (40nm)
Bebq2:Ir(piq)3 (30nm)
NPB (75nm)
MoO3 (5nm)
Ag (30nm)
PET (125μm)
TFE

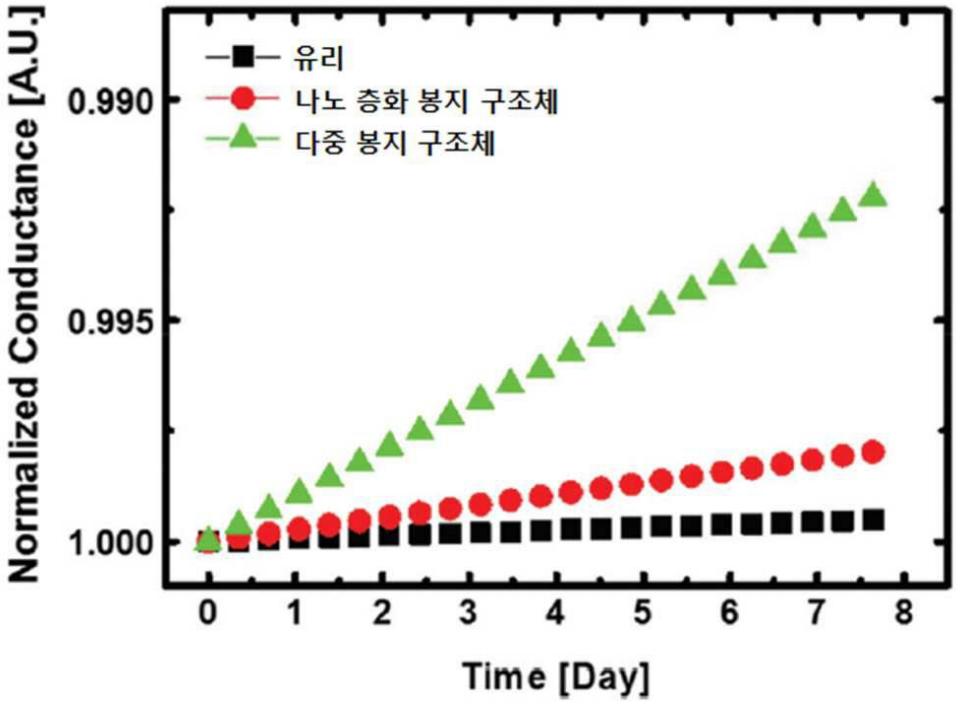
도면4


Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
PET (125 μm)
nano-stratified
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
ZnO (3 nm)
Al2O3 (3 nm)
Al2O3
Al2O3 (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 (30 nm)
PET (125 μm)
organic
ZnO

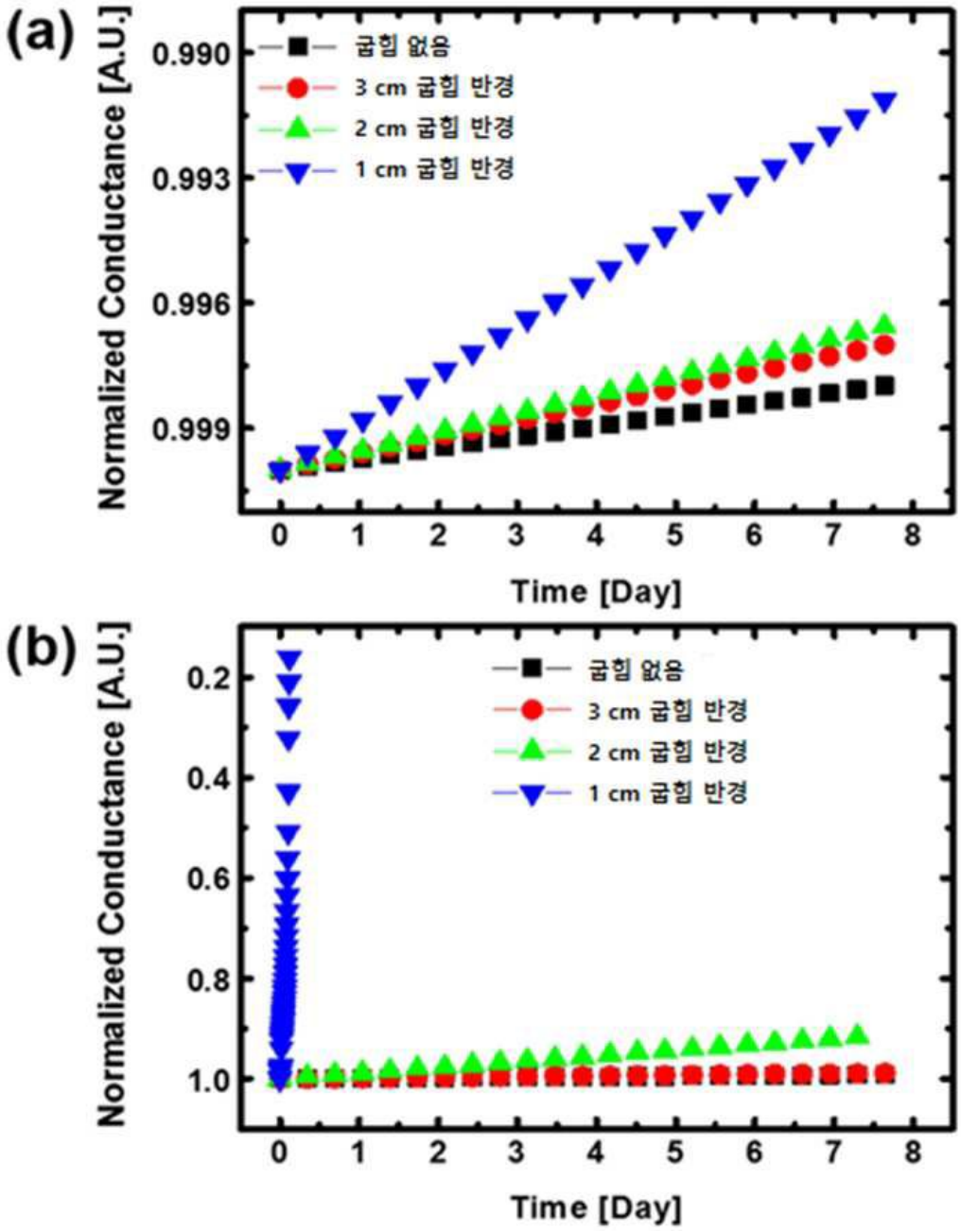
도면5


Transmittance [%]
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
Wavelength [nm]
유리
PET
나노 층화 봉지 구조체
다중 봉지 구조체

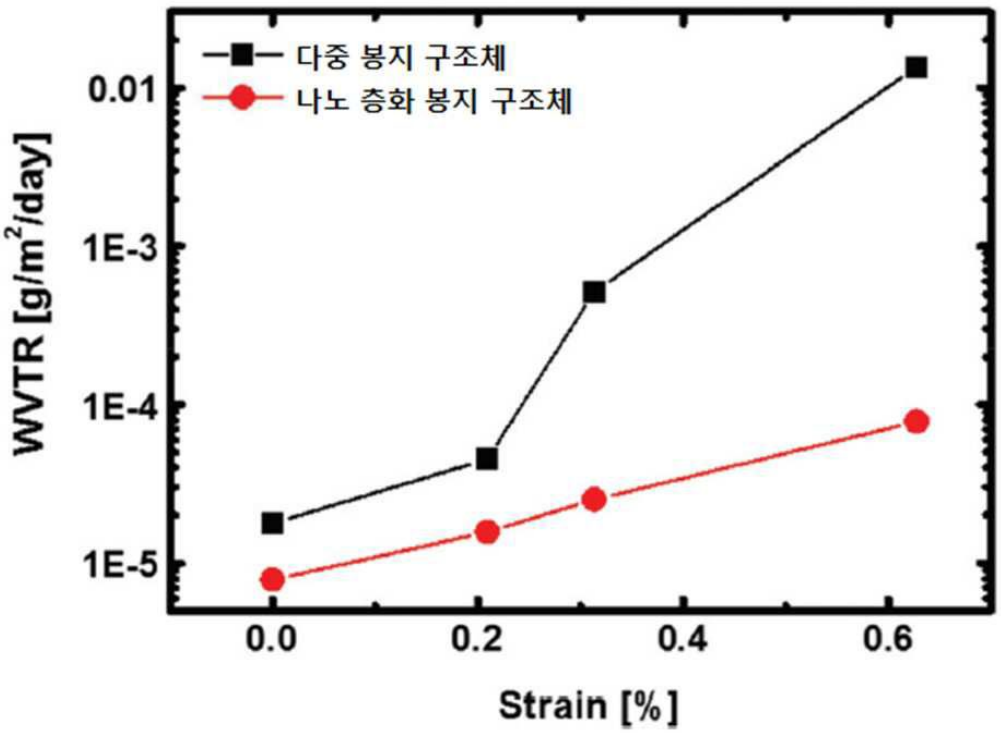
도면6


Normalized Conductance [A.U.]
0.990
0.995
1.000
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Time [Day]
유리
나노 층화 봉지 구조체
다중 봉지 구조체

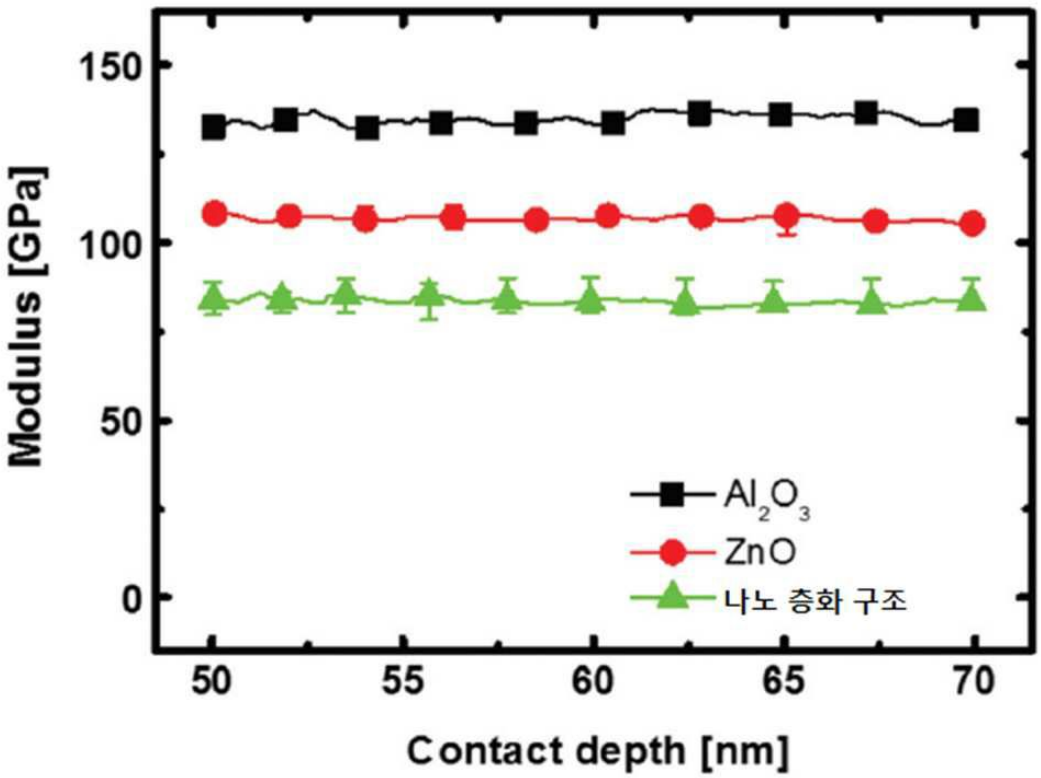
도면7


(a)
Normalized Conductance [A.U.]
0.990
0.993
0.996
0.999
굽힘 없음
3 cm 굽힘 반경
2 cm 굽힘 반경
1 cm 굽힘 반경
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Time [Day]
(b)
Normalized Conductance [A.U.]
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
굽힘 없음
3 cm 굽힘 반경
2 cm 굽힘 반경
1 cm 굽힘 반경
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Time [Day]

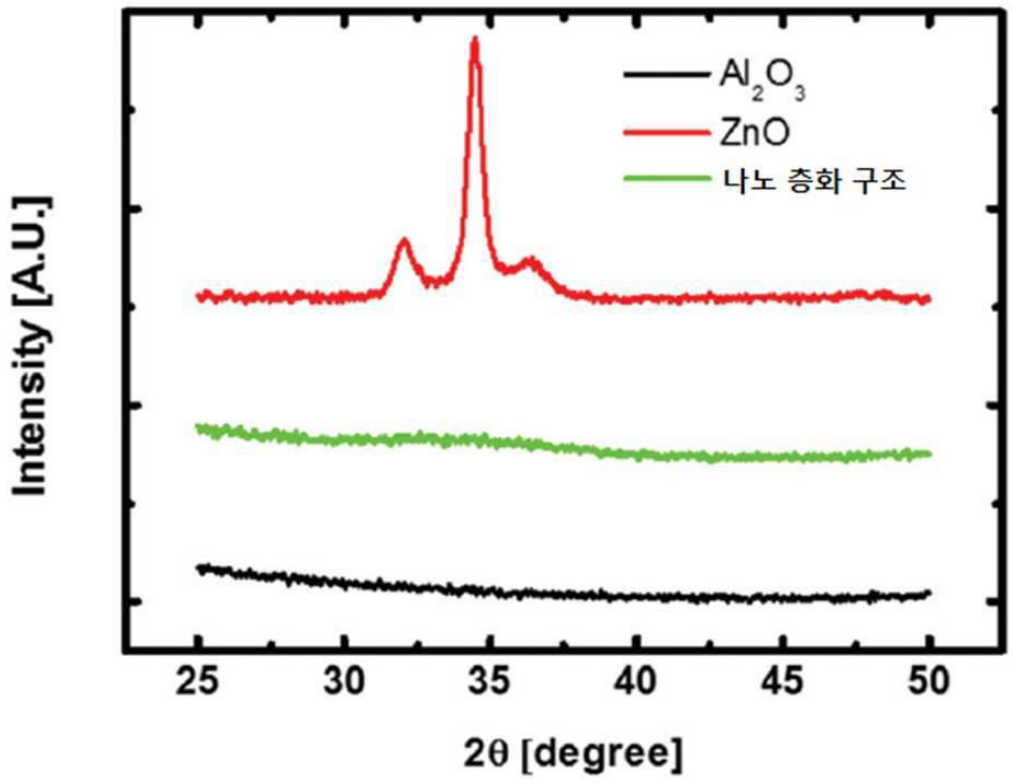
도면8


다중 봉지 구조체
나노 층화 봉지 구조체
WVTR [g/m²/day]
0.01
1E-3
1E-4
1E-5
0.0
0.2
0.4
0.6
Strain [%]

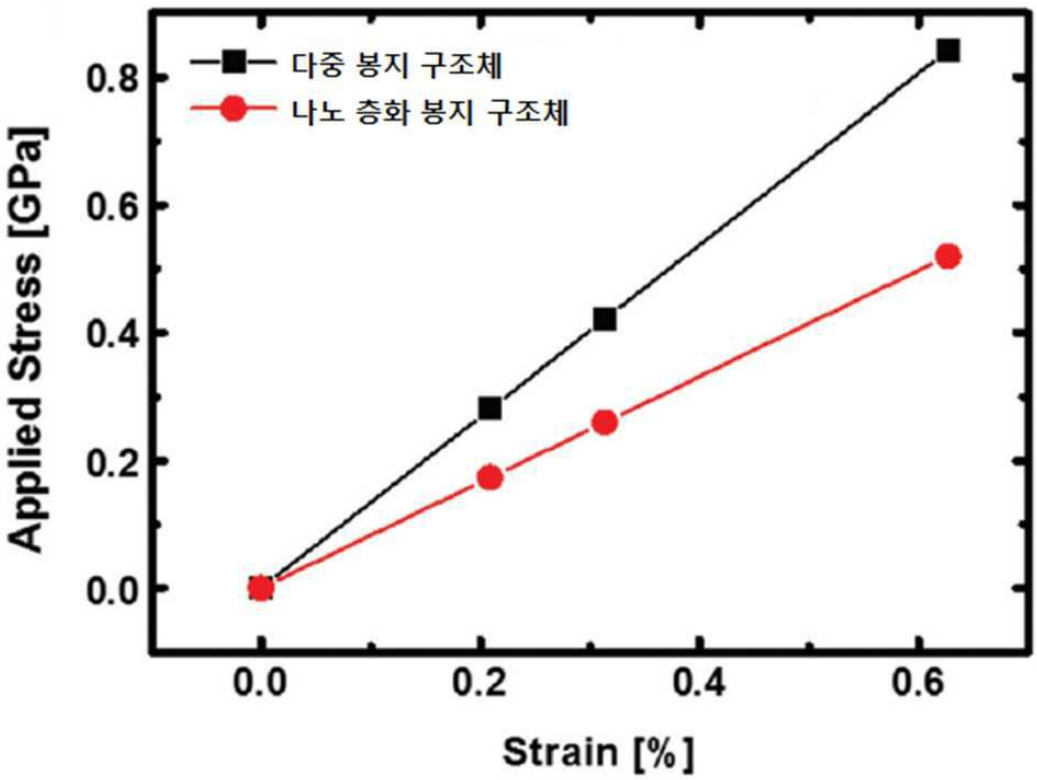
도면9


Modulus [GPa]
150
100
50
0
50
55
60
65
70
Contact depth [nm]
Al2O3
ZnO
나노 층화 구조

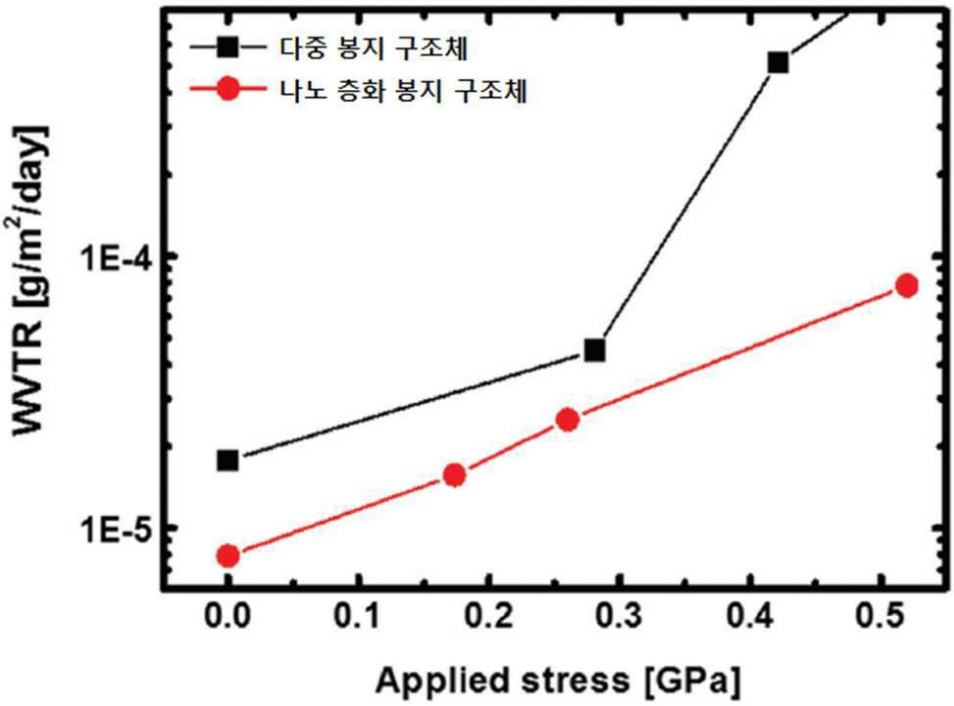
도면10


Al2O3
ZnO
나노 층화 구조
Intensity [A.U.]
25
30
35
40
45
50
2θ [degree]

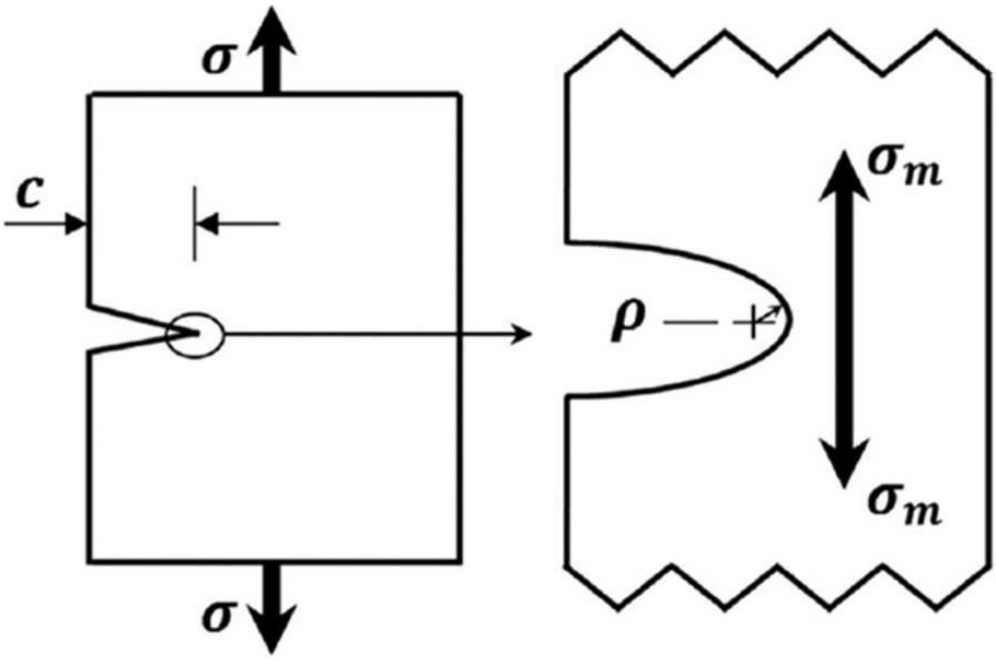
도면11


다중 봉지 구조체
나노 층화 봉지 구조체
Applied Stress [GPa]
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Strain [%]

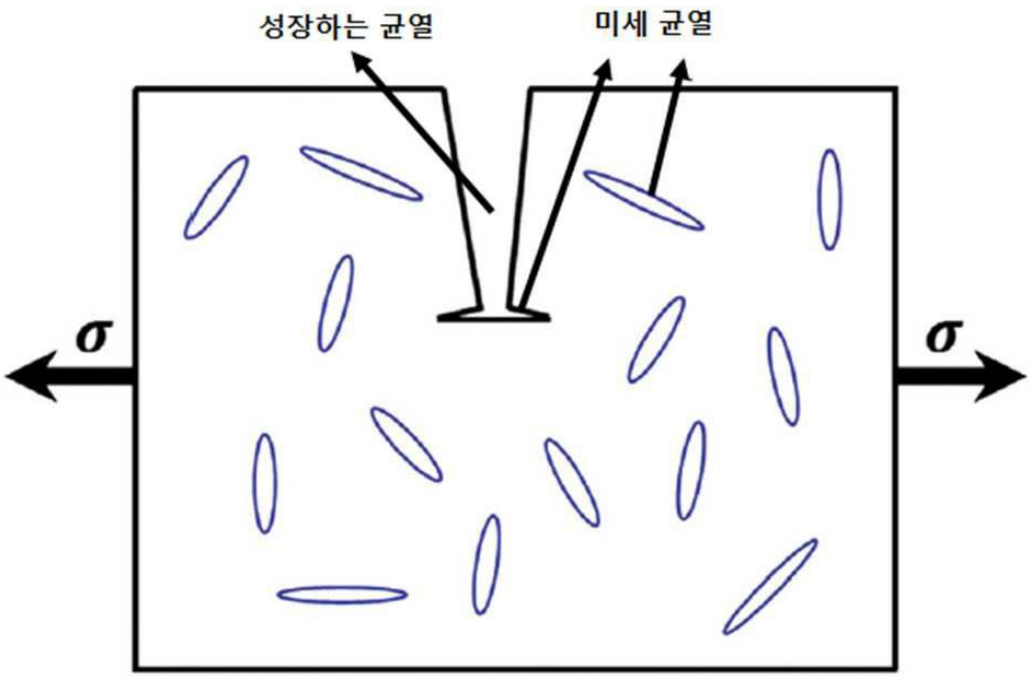
도면12


다중 봉지 구조체
나노 층화 봉지 구조체
WVTR [g/m²/day]
1E-4
1E-5
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Applied stress [GPa]

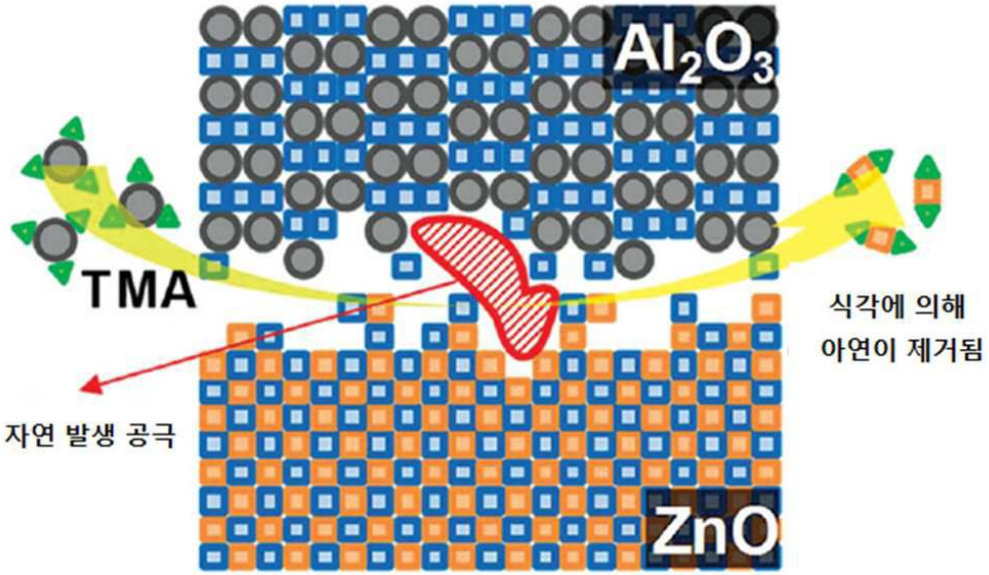
도면13


σ
c
ρ
σm
σm
σ

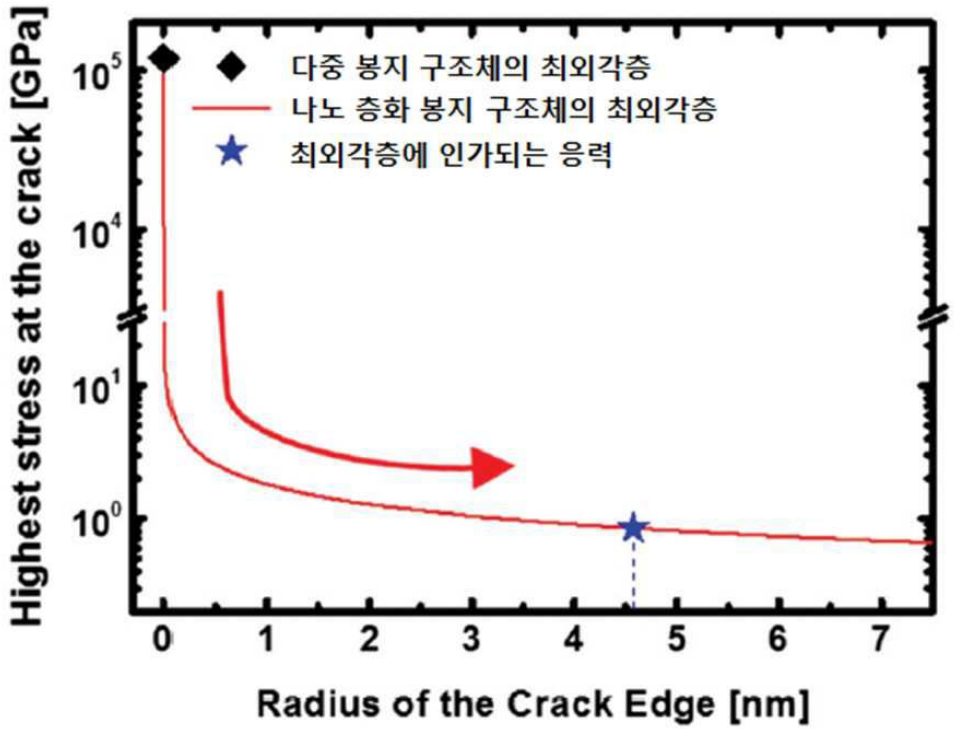
도면14



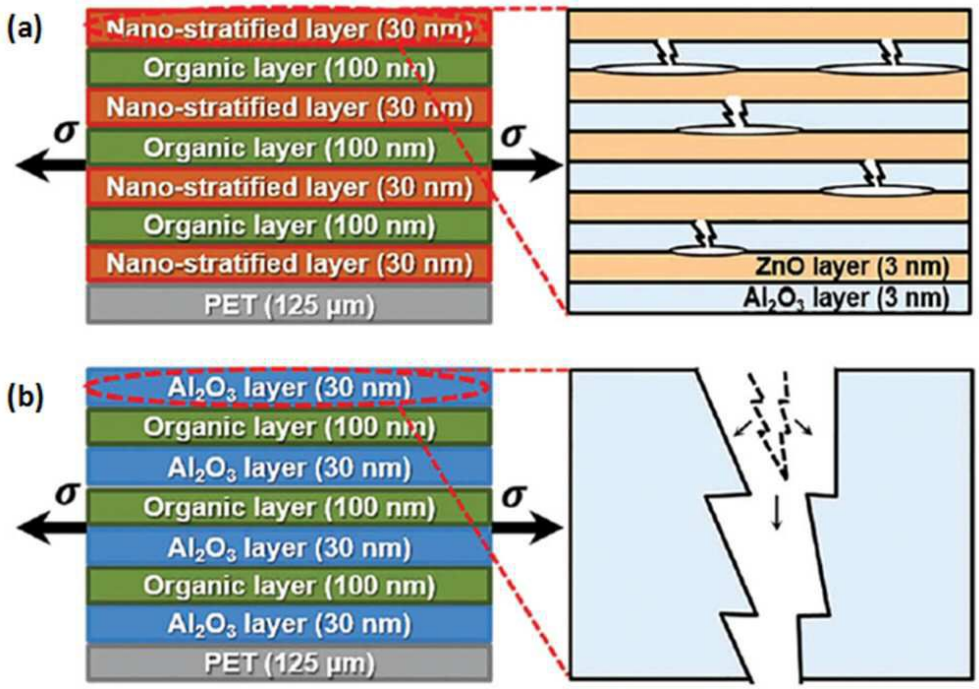
도면15



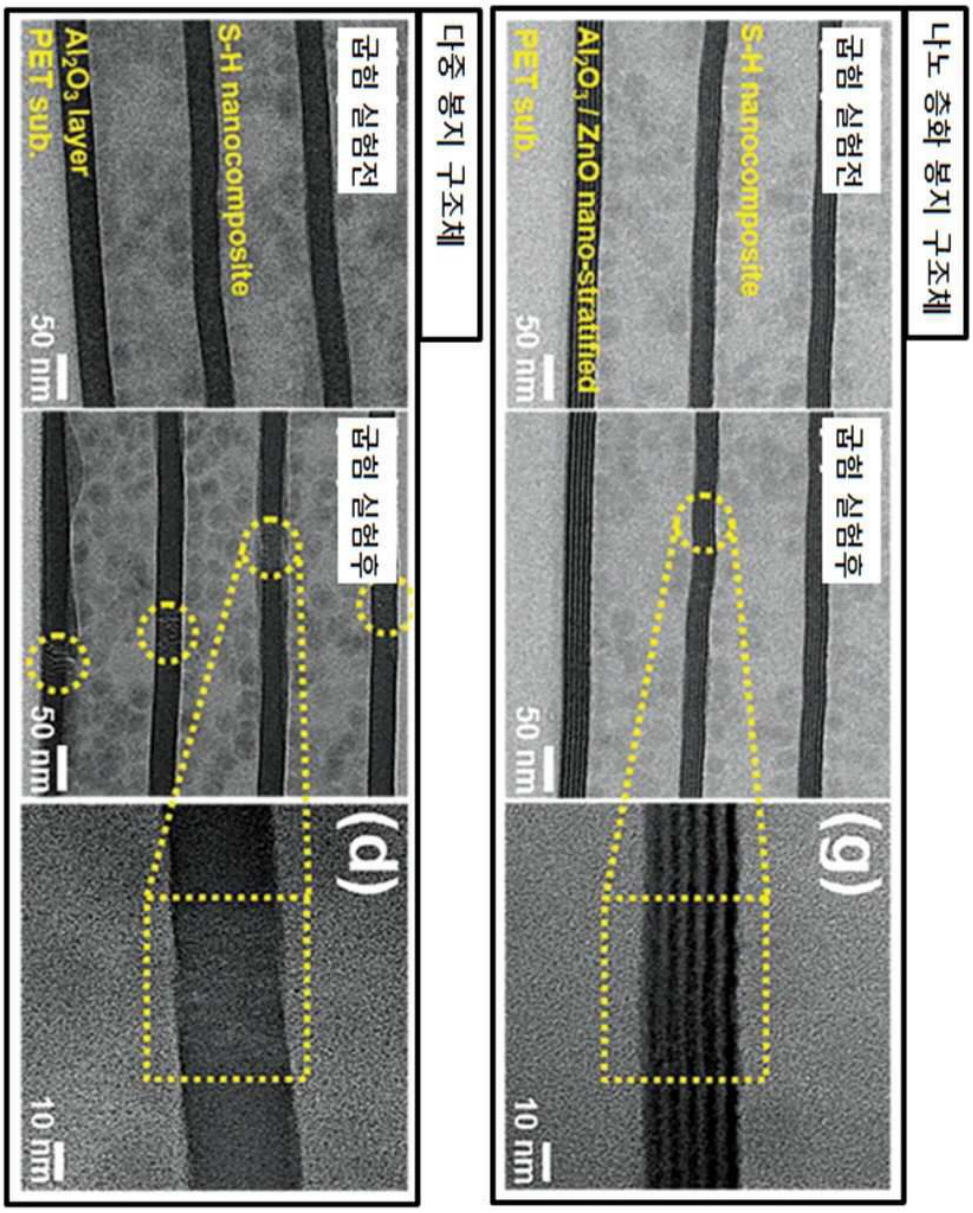
도면16


Highest stress at the crack [GPa]
10^5
10^4
10^1
10^0
다중 봉지 구조체의 최외각층
나노 층화 봉지 구조체의 최외각층
최외각층에 인가되는 응력
0
1
2
3
4
5
6
7
Radius of the Crack Edge [nm]

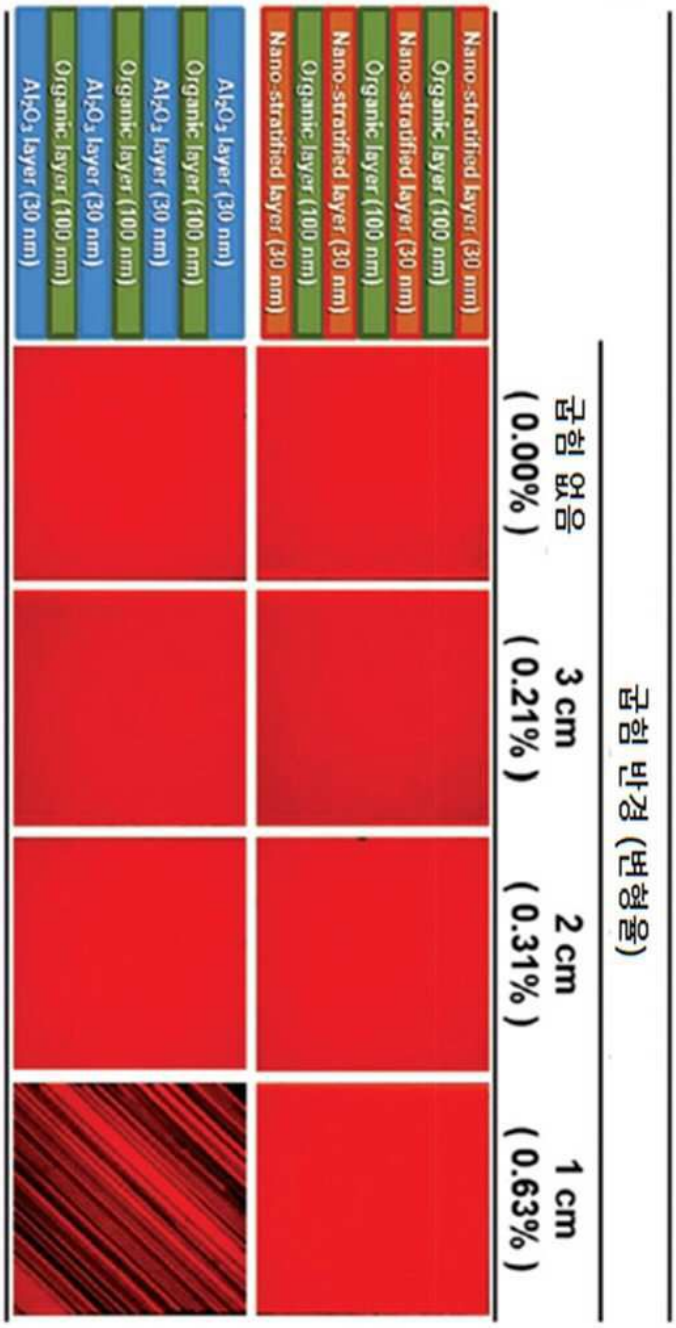
도면17


(a)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
PET (125 μm)
σ
σ
ZnO layer (3 nm)
Al_2O_3 layer (3 nm)
(b)
Al_2O_3 layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al_2O_3 layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al_2O_3 layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al_2O_3 layer (30 nm)
PET (125 μm)
σ
σ

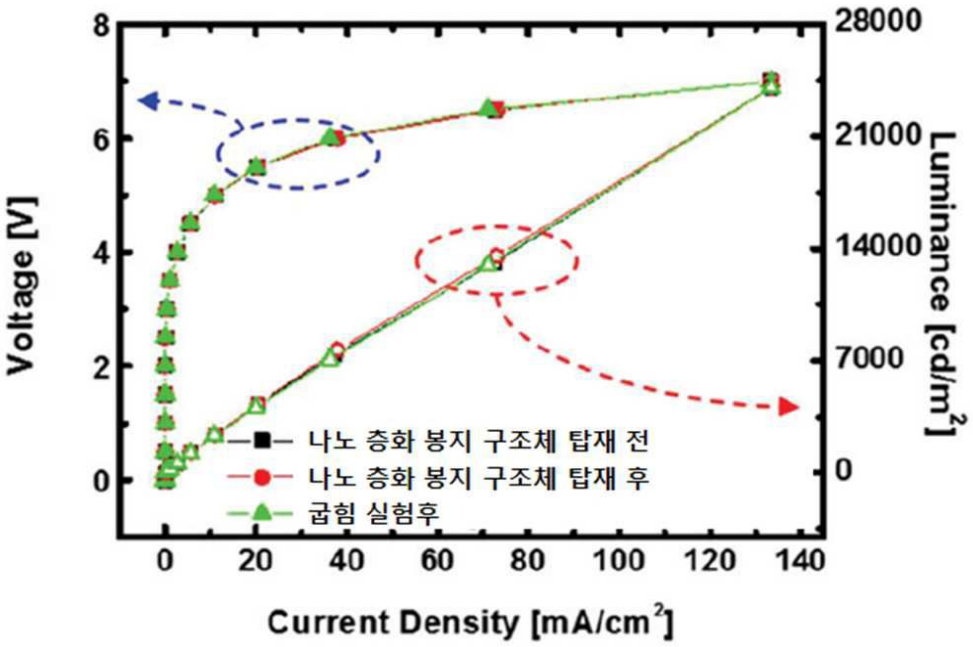
도면18


나노 층화 봉지 구조체
굽힘 실험전
S-H nanocomposite
Al_2O_3/ZnO nano-stratified
PET sub.
50 nm
굽힘 실험후
50 nm
(g)
10 nm
다중 봉지 구조체
굽힘 실험전
S-H nanocomposite
Al_2O_3 layer
PET sub.
50 nm
굽힘 실험후
50 nm
(d)
10 nm

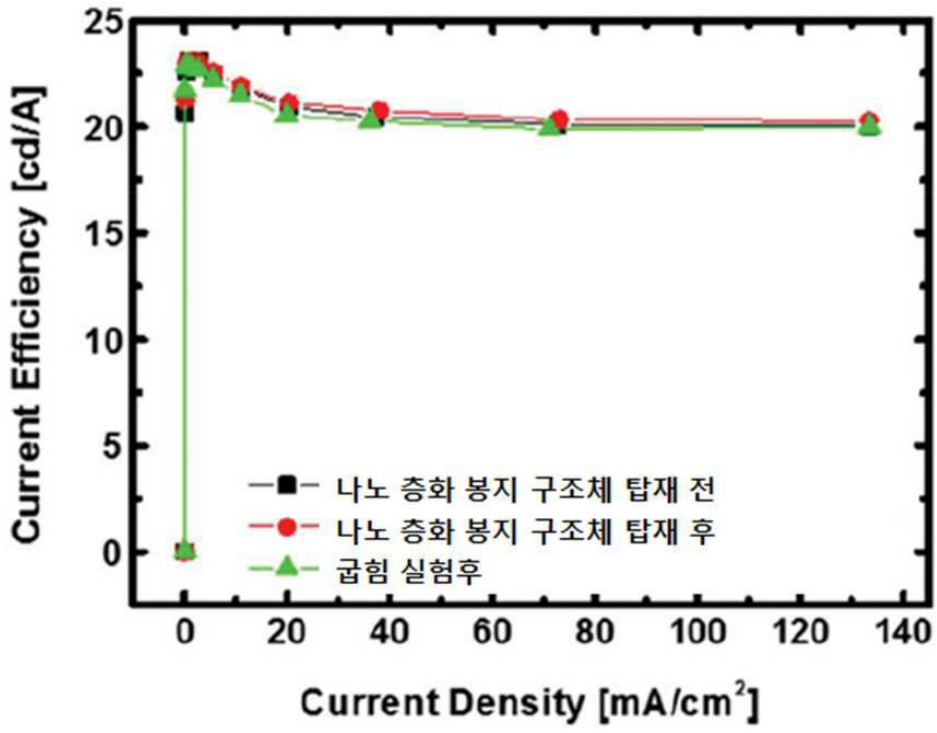
도면19


굽힘 반경 (변형율)
굽힘 없음 (0.00%)
3 cm (0.21%)
2 cm (0.31%)
1 cm (0.63%)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Nano-stratified layer (30 nm)
Al2O3 layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 layer (30 nm)
Organic layer (100 nm)
Al2O3 layer (30 nm)

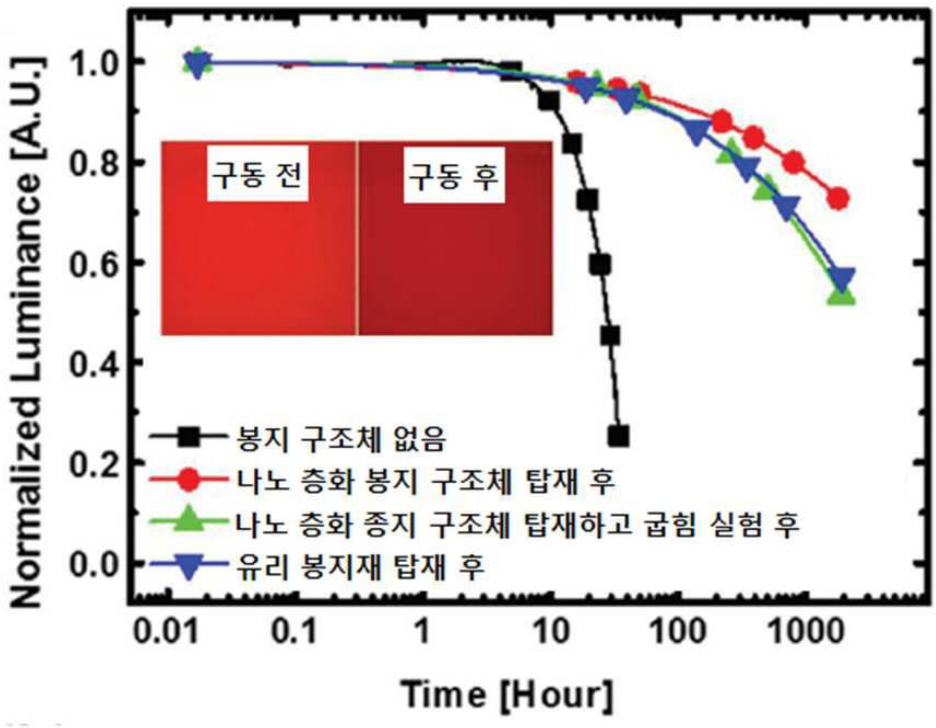
도면20


Voltage [V]
Luminance [cd/m²]
Current Density [mA/cm²]
나노 층화 봉지 구조체 탑재 전
나노 층화 봉지 구조체 탑재 후
굽힘 실험후
0
2
4
6
8
0
7000
14000
21000
28000
0
20
40
60
80
100
120
140

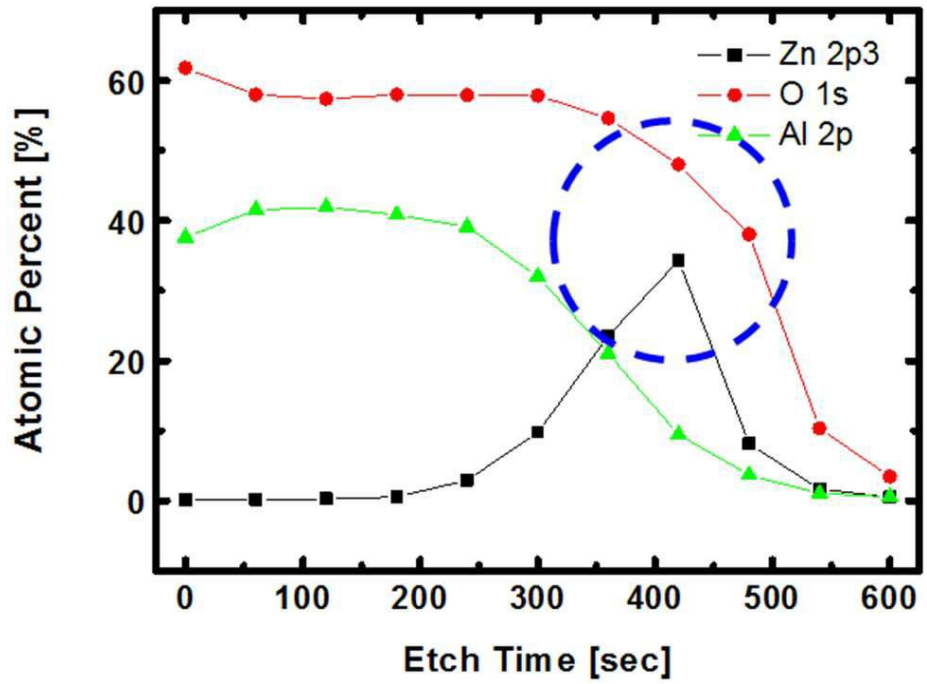
도면21


Current Efficiency [cd/A]
Current Density [mA/cm²]
나노 층화 봉지 구조체 탑재 전
나노 층화 봉지 구조체 탑재 후
굽힘 실험후
0
5
10
15
20
25
0
20
40
60
80
100
120
140

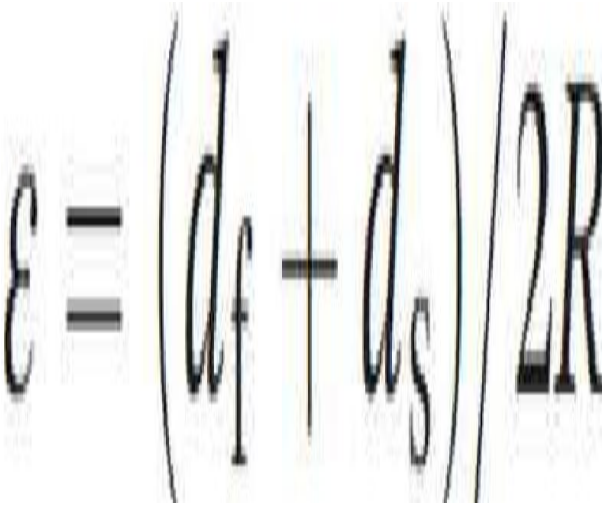
도면22


Normalized Luminance [A.U.]
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
구동 전
구동 후
봉지 구조체 없음
나노 층화 봉지 구조체 탑재 후
나노 층화 종지 구조체 탑재하고 굽힘 실험 후
유리 봉지재 탑재 후
0.01
0.1
1
10
100
1000
Time [Hour]

도면23


Atomic Percent [%]
60
40
20
0
Zn 2p3
O 1s
Al 2p
0
100
200
300
400
500
600
Etch Time [sec]

专利名称(译)	纳米结构的粘结结构，其制造方法以及包含该结构的柔性有机显示二极管装置		
公开(公告)号	KR101988576B1	公开(公告)日	2019-06-13
申请号	KR1020170112708	申请日	2017-09-04
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	科学与韩国高等科技研究院		
当前申请(专利权)人(译)	科学与韩国高等科技研究院		
[标]发明人	최경철 정은교		
发明人	최경철 정은교		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/00 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5237 H01L51/0002 H01L51/0097 H01L51/56 H01L51/00 H01L51/52		
代理人(译)	金汉 Yiinhaeng Gimnamsik		
审查员(译)	Yiwoori		
其他公开文献	KR1020190026229A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了一种具有柔韧性和透湿性的纳米分层封装结构，适用于柔性有机发光二极管。 根据本发明的一个实施方式的纳米分层的封装结构包括：基板； 纳米分层无机层，形成在基板上，包括第一无机层和第二无机层。 形成在纳米层状无机层上的有机层，其中，纳米层状无机层在第一无机层和第二无机层之间的边界处具有孔。