



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2015-0007991  
 (43) 공개일자 2015년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01L 27/32 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
 H01L 51/56 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0087002  
 (22) 출원일자 2014년07월10일  
 심사청구일자 2014년07월10일  
 (30) 우선권주장  
 1020130081788 2013년07월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
**한국과학기술연구원**  
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)  
 (72) 발명자  
**곽순중**  
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5, A동 105호 (하월곡동)  
**진재호**  
 경기도 용인시 수지구 상현로 30-10, 225동 702호 (상현동, 상현마을성원상떼빌아파트)  
**이명숙**  
 경기도 용인시 기흥구 공세로 226, 105동 1403호 (공세동, 청구아파트)  
 (74) 대리인  
**리앤목특허법인**

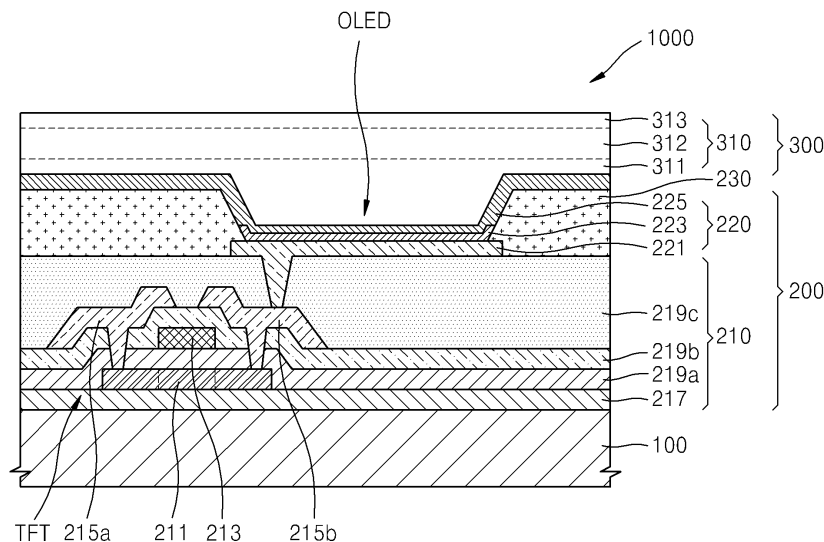
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **유기 발광 표시 장치 및 이의 제조 방법**

**(57) 요약**

하이브리드 보호막을 포함하는 유기 발광 표시 장치가 제공된다. 상기 유기 발광 표시 장치는 기판, 상기 기판 상의 유기 발광 소자를 포함하는 표시부, 및 상기 표시부를 밀봉하고 하이브리드 보호막을 포함하는 밀봉부를 포함한다. 상기 하이브리드 보호막은 탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함한다.

**대표도** - 도2



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기관;

상기 기관 상의 유기 발광 소자를 포함하는 표시부; 및

상기 표시부를 밀봉하고 하이브리드 보호막을 포함하는 밀봉부를 포함하며,

상기 하이브리드 보호막은 탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

### 청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 표시부는,

상기 기관 상의 박막 트랜지스터;

상기 박막 트랜지스터에 연결되는 화소 전극;

상기 화소 전극의 적어도 일부를 노출하고 발광 영역을 정의하는 화소 정의막;

상기 화소 정의막에 의해 노출되는 상기 화소 전극의 적어도 일부 상에 배치되는 유기 발광층; 및

상기 유기 발광층과 상기 화소 정의막 상에 배치되는 대향 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

### 청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 무기 부분층과 상기 구배 부분층은 각각 일정한 두께를 갖고,

상기 유기 부분층의 두께는 상기 화소 정의막 상에서보다 상기 유기 발광층 상에서 더 두꺼운 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

### 청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 밀봉부는 상기 하이브리드 보호막 상에 배치되고 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

### 청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 밀봉부는 상기 하이브리드 보호막 상에 배치되는 유기-무기 복합층을 더 포함하며,

상기 하이브리드 보호막은 상기 유기-무기 복합층과 동일한 재료의 층에 플라즈마 표면 처리를 수행함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

### 청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 밀봉부는 상기 유기-무기 복합층 상에 배치되고 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 7**

제6 항에 있어서,

상기 밀봉부는 상기 무기 장벽층 상에 배치되고 상기 하이브리드 보호막과 동일한 부분층 구조를 갖는 상부 하이브리드 보호막을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 8**

제1 항에 있어서,

상기 밀봉부는 상기 표시부와 상기 하이브리드 보호막 사이에 개재되고 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 9**

제8 항에 있어서,

상기 밀봉부는 상기 표시부와 상기 무기 장벽층 사이에 개재되는 유기-무기 복합층을 더 포함하며,  
상기 하이브리드 보호막은 상기 유기-무기 복합층과 동일한 재료의 층에 플라즈마 표면 처리를 수행함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 10**

제9 항에 있어서,

상기 밀봉부는,

상기 하이브리드 보호막 상에 배치되고, 상기 유기-무기 복합층과 동일한 재료로 이루어진 상부 유기-무기 복합층; 및

상기 상부 유기-무기 복합층 상에 배치되고, 무기 재료를 포함하는 상부 무기 장벽층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 11**

제1 항에 있어서,

상기 하이브리드 보호막의 골격은 -O-Si-O-의 연결부(linkage)를 지니는 망상 구조이며,

상기 망상 구조는 규소, 산소, 수소, 및 탄소를 함유하고,

상기 규소들 중 일부는 유기 작용기의 일부를 이루는 탄소와 공유결합으로 직접 연결되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 12**

제11 항에 있어서,

상기 망상 구조는 적어도 하나의 기타 원소를 더 함유하고,

상기 기타 원소는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이후 금속, 준금속, 붕소 및 인 중에서 선택하는 적어도 하나의 원소이며,

상기 기타 원소는 상기 망상 구조 속의 틈새 자리(interstitial location)에 산화물의 형태로 자리잡거나, 상기 기타 원소-산소-규소의 공유결합으로 상기 망상 구조의 골격을 이루는 규소 원자에 연결되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 13**

제12 항에 있어서,

상기 하이브리드 보호막에서 규소와 기타 원소의 함량은 두께 방향을 따라서 변동 폭이 최대 ±10 중량% 이내인

것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 14**

제1 항에 있어서,

상기 밀봉부의 수분 투과율은 37.8℃, 상대 습도 100%에서 0.015g/m<sup>2</sup>/일 이하이고,

상기 밀봉부의 광 투과율은 25℃, 파장 550 nm의 빛에 대하여 85% 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 15**

플렉서블 기판;

상기 플렉서블 기판 상의 유기 발광 소자를 포함하는 표시부; 및

상기 표시부의 상부 표면 및 측면을 밀봉하는 밀봉부를 포함하며,

상기 밀봉부는,

탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함하는 하이브리드 보호막, 및

무기 재료를 포함하는 무기 장벽층과 상기 하이브리드 보호막의 상기 유기 부분층과 동일한 재료를 포함하는 유기-무기 복합층 중 적어도 하나를 포함하며,

상기 밀봉부의 수분 투과율은 37.8℃, 상대 습도 100%에서 0.009g/m<sup>2</sup>/일 이하인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치.

**청구항 16**

기판 상에 유기 발광 소자를 포함하는 표시부를 형성하는 단계;

유기 재료와 무기 재료를 포함하는 유기-무기 혼합 용액에 대하여, 졸-겔 가수분해 및 축합을 진행하여 유기-무기 복합 도포액을 제조하는 단계;

상기 표시부를 밀봉하기 위해, 상기 표시부 상에 상기 유기-무기 복합 도포액을 도포하여 유기-무기 복합층을 형성하는 단계; 및

상기 유기-무기 복합층을 반응성 기체를 포함하는 플라즈마로 처리하여, 탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함하는 하이브리드 보호막을 형성하는 단계를 포함하며,

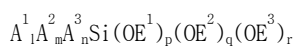
상기 플라즈마 처리는 상기 하이브리드 보호막 내에 소정 두께의 상기 무기 부분층이 형성될 때까지 진행되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 17**

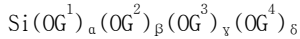
제16 항에 있어서,

상기 유기-무기 혼합 용액은, 적어도 한 종류의 화학식 1의 유기실란, 물, 및 선택적 성분으로서 적어도 한 종류의 화학식 2의 규산에스테르(silicate ester)를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



이 때 화학식 1의  $A^1, A^2, A^3$ 은 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~20의 알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬기, 탄소 수 6~20의 아릴기, 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 또는 에폭시기이며,  $l, m, n$ 은 각각 서로 독립적으로 0 또는 자연수로서,  $1 \leq l+m+n \leq 3$ 이며,  $E^1, E^2, E^3$ 은 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 플루오로알킬기 탄소 수 6~20의 아릴기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시아릴기, 탄소 수 6~20의 아릴옥시알킬기 또는 탄소 수 6~20의 아릴옥시아릴기이고,  $p, q, r$ 은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 자연수로서,  $1 \leq p+q+r \leq 3$ 이면서  $l+m+n+p+q+r=4$ 이며,

화학식 2의  $G^1, G^2, G^3, G^4$ 는 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 플루오로알킬기 탄소 수 6~20의 아릴기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시아릴기, 탄소 수 6~20의 아릴옥시알킬기 또는 탄소 수 6~20의 아릴옥시아릴기이고,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 4의 자연수로서,  $\alpha+\beta+\gamma+\delta=4$ 임.

**청구항 18**

제17 항에 있어서,

상기 유기-무기 혼합 용액은 적어도 한 종류의 산화물 전구체를 더 포함하고,

상기 산화물 전구체는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이후 금속, 준금속, 붕소 및 인 중에서 선택하는 적어도 하나의 기타 원소를 포함하고, 상기 기타 원소와 산소의 산화물을 형성할 수 있는 전구체인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 19**

제16 항에 있어서,

상기 하이브리드 보호막의 상부에 상기 유기-무기 복합층, 및 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층 중 적어도 하나를 추가로 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

**청구항 20**

제16 항에 있어서,

상기 표시부와 상기 하이브리드 보호막 사이에 상기 유기-무기 복합층, 및 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층 중 적어도 하나를 추가로 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 유기 발광 표시 장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 하이브리드 보호막을 포함하는 유기 발광 표시 장치 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 유기 발광 표시 장치는 정공 주입 전극과 전자 주입 전극, 및 이들 사이에 개재된 유기 발광층을 포함하는 유기 발광 소자를 구비하며, 상기 정공 주입 전극에서 주입되는 정공과 상기 전자 주입 전극에서 주입되는 전자가 상기 유기 발광층에서 결합하여 생성된 엑시톤(exiton)이 여기 상태(exited state)로부터 기저 상태(ground state)로 떨어지면서 빛을 발생시키는 자발광형 표시 장치이다.

[0003] 자발광형 표시 장치인 유기 발광 표시 장치는 별도의 광원이 불필요하므로 저전압으로 구동이 가능하고 경량의 박형으로 구성할 수 있으며, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트(contrast) 및 빠른 응답 속도 등의 고품위 특성으로 인해 차세대 표시 장치로 주목 받고 있으며, 스마트 폰, 터치 패널, TV, 항공기 디스플레이 등과 같은 다양한 제품에 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 유기 발광 표시 장치는 외부의 수분이나 산소 등에 의해 열화되는 특성을 가지므로, 외부의 수분이나

산소 등의 투과를 막기 위하여 유기 발광 소자를 밀봉해야 한다.

[0005] 최근, 유기 발광 표시 장치의 박형화 및/또는 플렉서블화를 위하여, 유기 발광 소자를 밀봉하는 수단으로 복수의 무기막들, 복수의 유기막들, 또는 교대로 적층된 무기막들과 유기막들을 포함하는 복수의 층으로 구성된 박막 봉지(TFE; thin film encapsulation)가 이용되고 있다. 그러나, 박막 봉지가 복수의 층으로 형성되므로, 수분이나 산소 차단 성능을 높이기 위해서는 두께가 두꺼워지고 제조 공정이 추가되어 제조 비용이 증가하는 문제가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이러한 문제를 해결하기 위한 것으로서, 단순한 제조 공정을 적용하여 높은 수분 및 산소 차단 성능을 나타내는 하이브리드 보호막을 포함하는 유기 발광 표시 장치를 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이러한 유기 발광 표시 장치를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치는 기관, 상기 기관 상의 유기 발광 소자를 포함하는 표시부, 및 상기 표시부를 밀봉하고 하이브리드 보호막을 포함하는 밀봉부를 포함한다. 상기 하이브리드 보호막은 탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함한다.

[0009] 상기 유기 발광 표시 장치의 일 예에 따르면, 상기 표시부는 상기 기관 상의 박막 트랜지스터, 상기 박막 트랜지스터에 연결되는 화소 전극, 상기 화소 전극의 적어도 일부를 노출하고 발광 영역을 정의하는 화소 정의막, 상기 화소 정의막에 의해 노출되는 상기 화소 전극의 적어도 일부 상에 배치되는 유기 발광층, 및 상기 유기 발광층과 상기 화소 정의막 상에 배치되는 대향 전극을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 유기 발광 표시 장치의 다른 예에 따르면, 상기 무기 부분층과 상기 구배 부분층은 각각 일정한 두께를 가질 수 있다. 상기 유기 부분층의 두께는 상기 화소 정의막 상에서보다 상기 유기 발광층 상에서 더 두꺼울 수 있다.

[0011] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부는 상기 하이브리드 보호막 상에 배치되고 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층을 더 포함할 수 있다.

[0012] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부는 상기 하이브리드 보호막 상에 배치되는 유기-무기 복합층을 더 포함할 수 있다. 상기 하이브리드 보호막은 상기 유기-무기 복합층과 동일한 재료의 층에 플라즈마 표면 처리를 수행함으로써 형성될 수 있다.

[0013] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부는 상기 유기-무기 복합층 상에 배치되고 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층을 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부는 상기 무기 장벽층 상에 배치되고 상기 하이브리드 보호막과 동일한 부분층 구조를 갖는 상부 하이브리드 보호막을 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부는 상기 표시부와 상기 하이브리드 보호막 사이에 개재되고 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층을 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부는 상기 표시부와 상기 무기 장벽층 사이에 개재되는 유기-무기 복합층을 더 포함할 수 있다. 상기 하이브리드 보호막은 상기 유기-무기 복합층과 동일한 재료의 층에 플라즈마 표면 처리를 수행함으로써 형성될 수 있다.

[0017] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부는, 상기 하이브리드 보호막 상에 배치되고, 상기 유기-무기 복합층과 동일한 재료로 이루어진 상부 유기-무기 복합층, 및 상기 상부 유기-무기 복합층 상에 배치되고, 무기 재료를 포함하는 상부 무기 장벽층을 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 하이브리드 보호막의 골격은 -O-Si-O-의 연결부

(linkage)를 지니는 망상 구조일 수 있다. 상기 망상 구조는 규소, 산소, 수소, 및 탄소를 함유하고, 상기 규소들 중 일부는 유기 작용기의 일부를 이루는 탄소와 공유결합으로 직접 연결될 수 있다.

[0019] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 망상 구조는 적어도 하나의 기타 원소를 더 함유할 수 있다. 상기 기타 원소는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이후 금속, 준금속, 붕소 및 인 중에서 선택하는 적어도 하나의 원소일 수 있다. 상기 기타 원소는 상기 망상 구조 속의 틈새 자리(interstitial location)에 산화물의 형태로 자리잡거나, 상기 기타 원소-산소-규소의 공유결합으로 상기 망상 구조의 골격을 이루는 규소 원자에 연결될 수 있다.

[0020] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 하이브리드 보호막에서 규소와 기타 원소의 함량은 두께 방향을 따라서 변동 폭이 최대 ±10 중량% 이내일 수 있다.

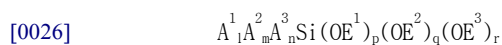
[0021] 상기 유기 발광 표시 장치의 또 다른 예에 따르면, 상기 밀봉부의 수분 투과율은 37.8℃, 상대 습도 100%에서 0.015g/m<sup>2</sup>/일 이하일 수 있다. 상기 밀봉부의 광 투과율은 25℃, 파장 550 nm의 빛에 대하여 85% 이상일 수 있다.

[0022] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치는, 플렉서블 기판, 상기 플렉서블 기판 상의 유기 발광 소자를 포함하는 표시부, 및 상기 표시부의 상부 표면 및 측면을 밀봉하는 밀봉부를 포함한다. 상기 밀봉부는, 탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함하는 하이브리드 보호막, 및 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층과 상기 하이브리드 보호막의 상기 유기 부분층과 동일한 재료를 포함하는 유기-무기 복합층 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 밀봉부의 수분 투과율은 37.8℃, 상대 습도 100%에서 0.009g/m<sup>2</sup>/일 이하이다.

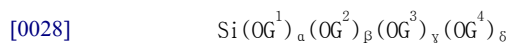
[0023] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 따르면, 기판 상에 유기 발광 소자를 포함하는 표시부가 형성된다. 유기 재료와 무기 재료를 포함하는 유기-무기 혼합 용액에 대하여, 졸-겔 가수분해 및 축합을 진행하여 유기-무기 복합 도포액이 제조된다. 상기 표시부를 밀봉하기 위해, 상기 표시부 상에 상기 유기-무기 복합 도포액을 도포하여 유기-무기 복합층이 형성된다. 상기 유기-무기 복합층을 반응성 기체를 포함하는 플라즈마로 처리하여, 탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함하는 하이브리드 보호막이 형성된다. 상기 플라즈마 처리는 상기 하이브리드 보호막 내에 소정 두께의 상기 무기 부분층이 형성될 때까지 진행된다.

[0024] 상기 유기 발광 표시 장치의 제조 방법의 일 예에 따르면, 상기 유기-무기 혼합 용액은, 적어도 한 종류의 화학식 1의 유기실란, 물, 및 선택적 성분으로서 적어도 한 종류의 화학식 2의 규산에스테르(silicate ester)를 포함할 수 있다.

[0025] [화학식 1]



[0027] [화학식 2]



[0029] 화학식 1의 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>은 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~20의 알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬기, 탄소 수 6~20의 아릴기, 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 또는 에폭시기이며, l, m, n은 각각 서로 독립적으로 0 또는 자연수로서, 1≤l+m+n≤3이며, E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup>, E<sup>3</sup>은 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 플루오로알킬기 탄소 수 6~20의 아릴기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시아릴기, 탄소 수 6~20의 아릴옥시알킬기 또는 탄소 수 6~20의 아릴옥시아릴기이고, p, q, r은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 자연수로서, 1≤p+q+r≤3이면서 l+m+n+p+q+r=4이다.

[0030] 화학식 2의 G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, G<sup>3</sup>, G<sup>4</sup>는 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 플루오로알킬기 탄소 수 6~20의 아릴기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20

의 알킬옥시아틸기, 탄소 수 6~20의 아릴옥시아틸기 또는 탄소 수 6~20의 아릴옥시아틸기이고,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 4의 자연수로서,  $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 4$ 이다.

- [0031] 상기 유기 발광 표시 장치의 제조 방법의 다른 예에 따르면, 상기 유기-무기 혼합 용액은 적어도 한 종류의 산화물 전구체를 더 포함할 수 있다. 상기 산화물 전구체는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이후 금속, 준금속, 붕소 및 인 중에서 선택하는 적어도 하나의 기타 원소를 포함하고, 상기 기타 원소와 산소의 산화물을 형성할 수 있는 전구체일 수 있다.
- [0032] 상기 유기 발광 표시 장치의 제조 방법의 또 다른 예에 따르면, 상기 하이브리드 보호막의 상부에 상기 유기-무기 복합층, 및 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층 중 적어도 하나가 추가로 형성될 수 있다.
- [0033] 상기 유기 발광 표시 장치의 제조 방법의 또 다른 예에 따르면, 상기 표시부와 상기 하이브리드 보호막 사이에 상기 유기-무기 복합층, 및 무기 재료를 포함하는 무기 장벽층 중 적어도 하나가 추가로 형성될 수 있다.

**발명의 효과**

- [0034] 본 발명의 유기 발광 표시 장치 및 유기 발광 표시 장치 제조 방법에 따르면, 간단한 제조 공정으로 높은 수분 및 산소 차단 성능을 나타내는 하이브리드 보호막을 포함하는 유기 발광 표시 장치가 달성될 수 있다. 뿐만 아니라, 전체 두께가 최소화될 수 있고, 제조 비용이 감소될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0035] 도 1은 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0036] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명의 실시예들은 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 아래에 제시되는 실시예들은 여러 다른 형태로 변형될 수 있고, 본 발명의 범위가 아래의 실시예들로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0037] 첨부된 도면들을 설명하면서 유사한 구성요소에 대해 유사한 참조 부호를 사용한다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확한 이해를 돕기 위하여 실제보다 확대하거나 축소하여 도시될 수 있다.
- [0038] 본 명세서에서 사용된 용어는 오로지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것이며, 본 발명을 한정하려는 의도로 사용된 것이 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백히 다른 경우를 제외하고는 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 나열된 특징들의 존재를 특정하는 것이지, 하나 이상의 다른 특징들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서, 용어 "및/또는"은 열거된 특징들 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합들을 포함하기 위해 사용된다. 본 명세서에서, "제1", "제2" 등의 용어가 다양한 특징들을 설명하기 위하여 하나의 특징을 다른 특징과 구별하기 위한 의도로만 사용되며, 이러한 특징들은 이들 용어에 의해 한정되지 않는다. 아래의 설명에서 제1 특징이 제2 특징과 연결, 결합 또는 접속된다고 기재되는 경우, 이는 제1 특징과 제2 특징 사이에 제3 특징이 개재될 수 있다는 것을 배제하지 않는다. 또한, 제1 요소가 제2 요소 상에 배치된다고 기재될 때, 제3 요소가 제1 요소와 제2 요소 사이에 개재되는 것을 배제하지 않는다. 다만, 제1 요소가 제2 요소 상에 직접 배치된다고 기재될 때에는, 제3 요소가 제1 요소와 제2 요소 사이에 개재되는 것을 배제한다.

- [0039] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치(1000)는 기판(100)의 일 면에 형성된 표시부(200)와 이 표시부(200)를 밀봉하는 밀봉부(300)를 포함한다.
- [0042] 표시부(200)는 유기 발광 소자(OLED) 및 이를 구동하기 위한 박막 트랜지스터(TFT) 어레이를 포함할 수 있다.
- [0043] 밀봉부(300)는 하이브리드 보호막을 포함할 수 있다. 상기 하이브리드 보호막은 탄소가 제거된 무기 부분층, 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층, 및 상기 무기 부분층과 상기 유기 부분층 사이에 개재되고 상기 유기 부분층에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층을 포함할 수 있다. 상기 하이브리드 보호막을 포함하는 밀봉부(300)를 표시부(200) 상에 형성함으로써 표시부(200)는 외기의 수분 및 산소로부터 보호될 수 있다.
- [0044] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- [0045] 도 2를 참조하면, 유기 발광 표시 장치(1000)는 기판(100), 표시부(200) 및 밀봉부(300)를 포함한다.
- [0046] 기판(100)은 플렉서블 기판일 수 있다. 기판(110)은 폴리이미드(PI; polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET; polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN; polyethylene naphthalate), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리아릴레이트(PAR; polyarylate), 폴리테트라미드(PEI; polyetherimide), 폴리테트라설폰(PES; polyethersulphone) 및 섬유강화플라스틱(Fiber Reinforced Plastics) 등과 같이 내열성 및 내구성이 우수한 플라스틱을 소재로 만들어 질 수 있다. 그러나 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 금속 포일이나 박막 유리(thin glass)와 같은 플렉서블한 특성을 갖는 다양한 소재가 사용될 수 있다. 한편, 기판(100)은 리지드 기판일 수도 있으며, 이때 기판(100)은 SiO<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 유리 재질로 이루어질 수도 있다.
- [0047] 화상이 기판(100) 방향으로 구현되는 배면 발광형(bottom emission type)인 경우에 기판(100)은 투명한 재질로 형성해야 한다. 그러나, 화상이 기판(100)의 반대 방향으로 구현되는 전면 발광형(top emission type)인 경우에 기판(100)은 반드시 투명한 재질로 형성할 필요는 없다. 이 경우 금속으로 기판(100)을 형성할 수 있다. 금속으로 기판(100)을 형성할 경우 기판(100)은 탄소, 철, 크롬, 망간, 니켈, 티타늄, 몰리브덴, 및 스테인레스 스틸(SUS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 기판(100)의 상면에는 표시부(200)가 배치될 수 있다. 본 명세서에서 언급되는 표시부(200)라는 용어는 유기 발광 소자(OLED) 및 이를 구동하기 위한 박막 트랜지스터(TFT) 어레이를 통칭하는 것으로, 화상을 표시하는 부분과 화상을 표시하기 위한 구동부분을 함께 의미하는 것이다.
- [0049] 표시부(200)는 평면상에서 볼 때 매트릭스 형태로 배열되는 복수의 화소들을 포함한다. 각 화소는 유기 발광 소자(OLED) 및 유기 발광 소자(OLED)와 전기적으로 연결된 전자 소자를 포함한다. 전자 소자는 구동 박막 트랜지스터와 스위칭 박막 트랜지스터를 포함하는 적어도 두 개의 박막 트랜지스터(TFT), 및 스토리지 커패시터 등을 포함할 수 있다. 전자 소자는 배선들과 전기적으로 연결되어 표시부(200) 외부의 구동부로부터 전기적인 신호를 전달받아 유기 발광 소자(OLED)를 구동한다. 이렇게 유기 발광 소자(OLED)와 전기적으로 연결된 전자 소자 및 배선들의 배열을 박막 트랜지스터(TFT) 어레이라 지칭한다.
- [0050] 표시부(200)는 박막 트랜지스터(TFT) 어레이를 포함하는 소자/배선층(210), 및 유기 발광 소자(OLED) 어레이를 포함하는 유기 발광 소자층(220)을 포함한다.
- [0051] 소자/배선층(210)에는 유기 발광 소자(OLED)를 구동시키는 구동 박막 트랜지스터(TFT), 스위칭 박막 트랜지스터(미 도시), 커패시터(미 도시), 상기 박막 트랜지스터들 또는 상기 커패시터에 연결되는 배선들(미 도시)이 포함될 수 있다. 도 2에는 유기 발광 소자(OLED)와 유기 발광 소자(OLED)를 구동하는 구동 박막 트랜지스터(TFT)만 도시되어 있는데, 이는 설명의 편의를 위한 것일 뿐, 본 발명은 도시된 바에 한정되지 않으며, 다수의 박막 트랜지스터(TFT), 스토리지 커패시터 및 각종 배선들이 더 포함될 수 있다는 것은 본 기술분야의 당업자들에게 자명하다.

- [0052] 기판(100)의 상면에는 평활성을 주고 불순물의 침투를 차단하기 위하여 버퍼층(217)이 배치될 수 있다. 버퍼층(217)은 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 질산화물, 알루미늄 산화물, 알루미늄 질화물, 티타늄 산화물 또는 티타늄 질화물 등과 같은 무기물로 이루어지거나, 폴리이미드, 폴리에스테르, 아크릴 등과 같은 유기물로 이루어질 수 있고, 앞에서 나열한 물질에서 선택된 복수의 물질들의 적층체로 이루어질 수도 있다. 버퍼층(217)이 무기물을 포함하는 경우, PECVD(plasma enhanced chemical vapor deosition)법, APCVD(atmospheric pressure CVD)법, LPCVD(low pressure CVD)법 등과 같은 다양한 증착 방법에 의해 증착될 수 있다. 버퍼층(217)은 생략될 수도 있다.
- [0053] 버퍼층(217) 상부의 소정 영역에는 활성층(211)이 배치될 수 있다. 활성층(211)은 실리콘(silicon), 산화물 반도체 등과 같은 무기 반도체 또는 유기 반도체 등을 버퍼층(217) 상의 플렉서블 기판(100) 전면에 형성한 후 포토리소그래피 공정 및 식각 공정을 이용하여 패터닝함으로써, 형성될 수 있다.
- [0054] 실리콘 물질로 활성층(211)을 형성하는 경우, 비정질 실리콘층을 버퍼층(217) 상에 전면적으로 형성한 후, 이를 결정화함으로써 다결정 실리콘층이 형성될 수 있다. 상기 비정질 실리콘은 RTA(rapid thermal annealing)법, SPC(solid phase crystallzation)법, ELA(excimer laser annealing)법, MIC(metal induced crystallzation)법, MILC(metal induced lateral crystallzation)법, SLS(sequential lateral solidification)법 등 다양한 방법에 의해 결정화될 수 있다. 상기 다결정 실리콘층은 포토리소그래피 공정 및 식각 공정을 이용하여 패터닝될 수 있다. 활성층(211)의 일부 영역들에 붕소(B) 이온 또는 인(P) 이온과 같은 불순물을 도핑함으로써, 소스 영역, 드레인 영역 및 이들 사이에 정의되는 채널 영역을 포함하는 활성층(211)이 형성될 수 있다.
- [0055] 다른 예에 따르면, 상기 비정질 실리콘층이 먼저 패터닝된 후, 패터닝된 비정질 실리콘 패턴을 결정화함으로써, 다결정 실리콘 패턴들이 형성될 수도 있다.
- [0056] 활성층(211) 상에 제1 절연막(219a)이 배치될 수 있다. 제1 절연막(219a)은, 예컨대, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 및/또는 실리콘 질산화물과 같은 절연 물질을 포함할 수 있으며, PECVD법, APCVD법, LPCVD법 등의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0057] 제1 절연막(219a)은 박막 트랜지스터(TFT)의 활성층(211)과 게이트 전극(213) 사이에 개재되어 박막트랜지스터(TFT)의 게이트 절연막으로 기능할 수 있다. 또한, 제1 절연막(219a)은 스토리지 커패시터(미 도시)의 하부 전극과 상부 전극 사이에 상기 스토리지 커패시터의 유전체층으로 기능할 수도 있다. 이 경우, 상기 스토리지 커패시터의 커패시턴스를 높이기 위해, 제1 절연막(219a)은 유전율이 높은 절연 물질을 포함할 수 있다. 예컨대, 제1 절연막(219a)은 하부 실리콘 산화물과 상부 실리콘 산화물 사이에 실리콘 산화물보다 유전율이 높은 실리콘 질화물이 개재된 적층 구조를 가질 수 있다.
- [0058] 제1 절연막(219a) 상부의 소정 영역에는 게이트 전극(213)이 배치될 수 있다. 게이트 전극(213)은 박막 트랜지스터(TFT)를 제어하기 위한 제어 신호가 인가되는 게이트 라인(미 도시)과 연결될 수 있다. 상기 게이트 라인을 통해 게이트 전극(213)에 인가되는 신호에 따라, 박막 트랜지스터(TFT)가 전기적으로 도통될 수 있다.
- [0059] 게이트 전극(213)은 인접층과의 밀착성, 적층되는 층의 표면 평탄성 그리고 가공성 등을 고려하여, 예컨대 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 마그네슘(Mg), 금(Au), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 이리듐(Ir), 크롬(Cr), 리튬(Li), 칼슘(Ca), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 구리(Cu) 중 하나 이상의 물질로 단층 또는 다층으로 형성될 수 있다. 예컨대, 게이트 전극(213)은 몰리브덴(Mo)/알루미늄(Al)/몰리브덴(Mo)의 적층 구조를 가질 수도 있다.
- [0060] 게이트 전극(213)의 상부에는, 예컨대, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 및/또는 실리콘 질산화물과 같은 절연 물질을 포함하는 제2 절연막(219b)이 배치될 수 있다. 제2 절연막(219b)은 다층 구조를 가질 수도 있다.
- [0061] 제1 절연막(219a)과 제2 절연막(219b)은 활성층(211)의 소스 영역과 드레인 영역을 노출하는 콘택 홀을 포함할 수 있다. 소스 전극(215a) 및 드레인 전극(215b)은 각각 제1 절연막(219a)과 제2 절연막(219b)의 콘택 홀을 통해 활성층(211)의 소스 영역 및 드레인 영역에 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0062] 소스 전극(215a) 및 드레인 전극(215b)은 도전성 등을 고려하여 예컨대 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 마그네슘(Mg), 금(Au), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 이리듐(Ir), 크롬(Cr), 리튬(Li), 칼슘(Ca), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 구리(Cu) 중 하나 이상의 물질로 단층 또는 다층으로 형성될 수 있다.
- [0063] 이렇게 형성된 박막 트랜지스터(TFT) 등의 보호를 위해, 박막 트랜지스터(TFT)를 덮는 제3 절연막(219c)이 배치

될 수 있다.

- [0064] 제3 절연막(219c)은 무기 절연막 및/또는 유기 절연막을 포함할 수 있다. 제3 절연막(219c)에 사용될 수 있는 무기 절연막의 예는 실리콘 산화물( $\text{SiO}_2$ ), 실리콘 질화물( $\text{SiN}_x$ ), 실리콘 질산화물( $\text{SiON}$ ), 알루미늄 산화물( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 티타늄 산화물( $\text{TiO}_2$ ), 탄탈륨 산화물( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), 하프늄 산화물( $\text{HfO}_2$ ), 지르코늄 산화물( $\text{ZrO}_2$ ), BST(Barium Strontium Titanate), PZT(Lead Zirconate-Titanate) 등을 포함할 수 있다. 또한, 제3 절연막(219c)에 사용될 수 있는 유기 절연막의 예들은 일반 범용고분자(PMMA, PS), 페놀계 그룹을 갖는 고분자 유도체, 아크릴계 고분자, 이미드계 고분자, 아릴에테르계 고분자, 아마이드계 고분자, 불소계고분자, p-자일렌계 고분자, 비닐알콜계 고분자 및 이들의 블렌드 등을 포함할 수 있다.
- [0065] 제3 절연막(219c)은 무기 절연막과 유기 절연막의 복합 적층 구조를 가질 수도 있다. 이 경우, 유기 절연막은 예컨대 도시된 것과 같이 박막 트랜지스터(TFT) 상부에 유기 발광 소자(OLED)가 배치될 경우, 박막 트랜지스터(TFT)를 덮는 무기 절연막의 상면을 평탄화하기 위한 평탄화 막으로 기능할 수도 있다.
- [0066] 제3 절연막(219c) 상부의 발광 영역에는 유기 발광 소자(OLED)를 포함하는 유기 발광 소자층(220)이 배치될 수 있다.
- [0067] 유기 발광 소자층(220)은 제3 절연막(219c) 상에 형성된 화소 전극(221), 이에 대향하도록 배치되는 대향 전극(225) 및 이들 사이에 개재되는 중간층(223)을 포함할 수 있다. 화소 전극(221)과 대향 전극(225) 사이에 전압이 인가되면, 중간층(223)은 빛을 방출할 수 있다. 중간층(223)은 청색광, 녹색광, 적색광, 또는 백색광을 방출할 수 있다.
- [0068] 제3 절연막(219c)은 소스 전극(215a) 및 드레인 전극(215b) 중 적어도 어느 하나를 노출하는 콘택 홀을 포함할 수 있으며, 화소 전극(221)은 이 콘택 홀을 통해 소스 전극(215a) 및 드레인 전극(215b) 중 적어도 어느 하나와 연결됨으로써, 박막 트랜지스터(TFT)와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0069] 유기 발광 표시 장치는 발광 방향에 따라 배면 발광 타입(bottom emission type), 전면 발광 타입(top emission type) 및 양면 발광 타입(dual emission type) 등으로 구별될 수 있다. 배면 발광 타입의 유기 발광 표시 장치에서는 화소 전극(221)이 광투과 전극으로 구비되고 대향 전극(225)은 반사 전극으로 구비된다. 전면 발광 타입의 유기 발광 표시 장치에서는 화소 전극(221)이 반사 전극으로 구비되고 대향 전극(225)이 반투과 전극으로 구비된다. 본 발명에서는 유기 발광 소자(OLED)가 밀봉부(300)의 방향으로 발광하는 전면 발광 타입을 기준으로 설명한다.
- [0070] 화소 전극(221)은 반사 전극일 수 있다. 화소 전극(221)은 반사층과 일함수가 높은 투명 전극층의 적층 구조를 포함할 수 있다. 반사층은 은(Ag), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 이리듐(Ir), 크롬(Cr), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 투명 전극층은 인듐 주석 산화물(ITO; indium tin oxide), 인듐 아연 산화물(IZO; indium zinc oxide), 아연 산화물(ZnO; zinc oxide), 인듐 산화물( $\text{In}_2\text{O}_3$ ; indium oxide), 인듐 갈륨 산화물(IGO; indium gallium oxide) 및 알루미늄 아연 산화물(AZO; aluminum zinc oxide) 등과 같은 투명 도전성 산화물 물질들 중에서 선택된 적어도 하나의 물질을 포함할 수 있다. 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 다양한 재질로 형성될 수 있고, 그 구조 또한 단층 또는 다층이 될 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다. 화소 전극(221)은 애노드(anode) 전극으로 기능할 수 있다.
- [0071] 한편, 화소 전극(221) 상에는 화소 전극(221)의 가장자리를 덮고 화소 전극(221)의 중앙부를 노출하는 소정의 개구부를 포함하는 화소 정의막(230)이 배치될 수 있다. 화소 정의막(230)은 예컨대 폴리이미드 등과 같은 유기물로 형성될 수 있다.
- [0072] 상기 개구부에 의해 한정되는 영역 상에 빛을 발광하는 유기 발광층을 포함하는 중간층(223)이 배치될 수 있다. 중간층(223)이 배치된 영역은 발광 영역으로 정의될 수 있다. 한편, 화소 정의막(230)의 상기 개구부 내에 발광 영역을 형성하는 경우, 발광 영역들의 사이에는 화소 정의막(230)에 의해 돌출된 영역이 배치되며, 이 돌출된 영역에는 유기 발광층이 형성되지 않으므로 비발광 영역으로 정의될 수 있다.
- [0073] 대향 전극(225)은 투과형 전극으로 형성될 수 있다. 대향 전극(225)은 일함수가 작은 Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Ag 등과 같은 금속을 얇게 형성한 반투과막 일 수 있다. 얇은 금속 반투과막의 고저항 문제를 보완하기 위해, 금속 반투과막 상에 투명 도전성 산화물로 이루어진 투명 도전막이 적층될 수 있다. 대향 전극(225)은 공통 전극의 형태로 플렉서블 기관(100) 전면에 걸쳐 형성될 수 있다. 대향 전극(225)은 캐소드(cathode) 전극으로 기능할 수 있다.

- [0074] 화소 전극(221)과 대향 전극(225)은 그 극성이 서로 반대가 될 수도 있다.
- [0075] 중간층(223)은 빛을 발광하는 유기 발광층을 포함하며, 유기 발광층은 저분자 유기물 또는 고분자 유기물을 사용할 수 있다. 유기 발광층이 저분자 유기물로 형성된 저분자 유기층인 경우에는 유기 발광층을 중심으로 화소 전극(221)의 방향으로 홀 수송층(hole transport layer: HTL) 및 홀 주입층(hole injection layer: HIL) 등이 배치되고, 대향 전극(225)의 방향으로 전자 수송층(electron transport layer: ETL) 및 전자 주입층(electron injection layer: EIL) 등이 배치될 수 있다. 물론, 이들 홀 주입층, 홀 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층 외에 다른 기능 층들이 적층될 수도 있다.
- [0076] 한편, 유기 발광층이 고분자 유기물로 형성된 고분자 유기층의 경우에는 유기 발광층을 중심으로 화소 전극(221)의 방향으로 홀 수송층만이 구비될 수 있다. 고분자 홀 수송층은 폴리에틸렌 디히드록시티오펜(PEDOT: poly-(2,4)-ethylene-dihydroxy thiophene)이나, 폴리아닐린(PANI: polyaniline) 등을 사용하여 잉크젯 프린팅이나 스핀 코팅의 방법에 의해 화소 전극(221) 상부에 형성될 수 있다.
- [0077] 본 실시예에서는, 유기 발광 소자층(220)이 구동 박막트랜지스터(TFT)가 배치된 소자/배선층(210) 상에 배치된 구조에 관하여 기재하고 있으나, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 유기 발광 소자(OLED)의 화소 전극(221)이 박막트랜지스터(TFT)의 활성층(211)과 동일층에 형성된 구조, 또는 화소 전극(221)이 박막트랜지스터(TFT)의 게이트 전극(213)과 동일층에 형성된 구조, 또는 화소 전극(221)이 소스 전극 및 드레인 전극(215a, 215b)과 동일층에 형성된 구조 등 다양한 형태로 변형이 가능하다.
- [0078] 또한, 본 실시예에서 구동 박막트랜지스터(TFT)는 게이트 전극(213)이 활성층(211) 상에 배치되지만, 본 발명은 이에 제한되지 않으며 게이트 전극(213)이 활성층(211)의 하부에 배치될 수도 있다.
- [0079] 이러한 표시부(200)를 덮도록 기판(100) 상에는 밀봉부(300)가 배치될 수 있다. 표시부(200)에 포함된 유기 발광 소자(OLED)는 유기물로 구성되어 외부의 수분이나 산소에 의해 쉽게 열화될 수 있다. 따라서 이러한 표시부(200)를 보호하기 위해 표시부(200)를 밀봉해야 한다. 밀봉부(300)는 표시부(200)를 밀봉하는 수단으로 하이브리드 보호막(310)을 포함할 수 있다. 하이브리드 보호막(310)은 탄소가 제거된 무기 부분층(313), 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층(311), 및 무기 부분층(313)과 유기 부분층(311) 사이에 개재되고 유기 부분층(311)에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층(312)을 포함할 수 있다.
- [0080] 하이브리드 보호막(310)이 유기 부분층(311), 구배 부분층(312) 및 무기 부분층(313)으로 구분되지만, 한 번의 코팅과 플라즈마 처리 공정에 의해 형성된다는 점에서, 유기 재료층과 무기 재료층을 적층한 구조와 구별된다. 즉, 유기 재료층과 무기 재료층을 적층한 구조에서는 유기 재료층을 적층한 후, 무기 재료층을 적층해야 하므로 2 번 이상의 증착 공정이 수행되어야 하지만, 하이브리드 보호막(310)은 유기-무기 복합 재료층을 형성한 후, 플라즈마 처리를 통해 노출된 상부 표면에서 탄소 성분을 제거함으로써, 탄소가 제거된 무기 부분층(313), 탄소가 일부 남아있지만 무기 부분층(313)에 인접할수록 탄소의 함량이 감소되는 구배 부분층(312), 및 탄소가 제거되지 않아 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층(311)으로 구분된다.
- [0081] 무기 부분층(313)과 구배 부분층(312)은 플라즈마 처리에 의해 균일한 두께로 형성될 수 있다. 이에 반하여, 유기 부분층(311)은 플라즈마 처리에 영향을 받지 않기 때문에, 유기 발광 소자(OLED) 상에서는 두껍고 화소 정의막(230) 상에서는 얇게 형성될 수 있다.
- [0082] 또한, 하이브리드 보호막(310)은 플라즈마 처리에 의해 형성되기 때문에, 표시부(200)의 측면을 보호하기에 용이하다. 표시부(200)의 측면 상에 배치된 하이브리드 보호막(310)은 상기 측면에 실질적으로 평행하게 배치되는 유기 부분층(311), 구배 부분층(312) 및 무기 부분층(313)을 포함할 수 있다.
- [0083] 유기 부분층(311)과 구배 부분층(312) 사이의 경계, 및 구배 부분층(312)과 무기 부분층(313)의 경계는 확연히 구분되지 않을 수 있다. 확연히 구분되지 않는 경계는 수분 및 산소 차단율을 높이는데 기여한다. 유기 재료층과 무기 재료층을 적층한 구조에서는 유기 재료층과 무기 재료층 사이의 경계가 명확하며, 이 경계를 통해 수분이나 산소가 침투할 수 있다.
- [0084] 도시되지는 않았지만, 표시부(200)와 밀봉부(300) 사이에는 LiF를 포함하는 할로겐화 금속층이 추가로 개재될 수 있다. 상기 할로겐화 금속층은 밀봉부(300)를 스퍼터링 방식 또는 플라즈마 증착 방식으로 무기물로 형성할 때 표시부(200)가 손상되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 표시부(200)와 밀봉부(300) 사이에는 중간층이 개재될 수 있다. 상기 중간층에 적절한 물질은 예컨대, 폴리이미드(polyimide), 폴리노보넨(polynorbornene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리파라크실렌(polyparaxylene), 또는 파릴렌(arylene)과 같은 유기 물질들, 또는

실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 질산화물, 알루미늄 산화물, 알루미늄 질화물, 티타늄 산화물 또는 티타늄 질화물과 같은 무기 물질들을 포함할 수 있다.

[0085] 유기 부분층(311), 구배 부분층(312), 및 무기 부분층(313)을 포함하는 하이브리드 보호막(310)에 대하여 자세히 설명한다.

[0086] 하이브리드 보호막(310)은 규소와 적어도 하나의 다른 무기 원소를 포함하고, 두께(또는 깊이)에 따라 유기 작용기의 농도가 점진적으로 달라지는 경사조성형 계면 구조를 갖는다.

[0087] 하이브리드 보호막(310)이 "경사조성형 계면 구조"를 갖는다는 것은 하이브리드 보호막(310)이 유기-무기 복합 재료로 이루어지고, 하이브리드 보호막(310)의 두께(깊이) 방향을 따라 관찰할 때 어느 특정 부분에서도 조성이 급변하는 곳이 없이 점진적으로 조성이 변화하며, 하이브리드 보호막(310)의 하부 표면(즉, 기판(100) 방향의 표면)에서 상부 표면(즉, 기판(100)에서 멀어지는 방향의 표면)으로 두께에 따른 조성을 관찰할 때 탄소의 비율이 점진적으로 감소하는 영역이 존재하는 구조를 갖는다는 것을 의미한다. 따라서, 상술한 바와 같이, 하이브리드 보호막(310)은 유기 부분층(311), 구배 부분층(312), 및 무기 부분층(313)의 세 가지 부분층으로 이루어지며, 각 부분층의 계면에서 조성이 급변하지 않는다.

[0088] 하이브리드 보호막(310)의 골격은 규산염(silicate)에서 볼 수 있는 구조인 -O-Si-O-의 연결부(linkage)를 지니는 망상 구조(network structure)이다. 상기 망상 구조는 규소, 산소, 수소, 및 탄소를 포함할 수 있다. 상기 규소들 중 일부는 유기 작용기의 일부를 이루는 탄소와 공유결합으로 직접 연결될 수 있다. 예를 들어, 상기 망상 구조에서 일부 규소 원자는 네 개의 산소 원자에 결합하고 있고, 한편으로 일부 규소 원자는 알킬기, 아릴기, 플루오로알킬기, 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 또는 에폭시기 등의 유기 작용기와 Si-C 결합으로 연결될 수 있다. 상기 망상 구조의 규소 원자 중 유기 작용기가 Si-C 결합으로 연결되어 있는 규소 원자는 하나의 유기 작용기에 결합할 수 있다.

[0089] 상기 망상 구조에는 적어도 하나의 기타 원소가 더 포함될 수 있다. 하이브리드 보호막(310)의 망상 구조에 포함될 수 있는 기타 원소는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이후 금속, 준금속, 붕소 및 인(P) 중에서 선택하는 적어도 하나의 원소일 수 있다. 하이브리드 보호막(310)에서 기타 원소는 상기 망상 구조 속의 틈새 자리(interstitial location)에 산화물의 형태로 자리잡거나, 기타 원소-산소-규소의 공유결합으로 상기 망상 구조의 골격을 이루는 규소 원자에 연결될 수 있다. 기타 원소의 기호를 M이라고 할 때, 기타 원소의 일부는  $M_nO_n$ 의 산화물 형태, 또는 수산화물 형태, 또는 수산기를 포함하는 산화물 형태로 상기 망상 구조의 -O-Si-O- 골격에 직접 결합하지 않고 틈새 자리에 존재할 수 있다. 기타 원소의 다른 일부는 -M-O-Si-와 같이 망상 구조의 골격에 직접 화학 결합으로 연결될 수 있다. 두 경우에 모두, 기타 원소는 산소 원자와 결합하고 있으므로, 하이브리드 보호막(310)에 존재하는 기타 원소는 넓은 범주의 산화물이라고 볼 수 있다.

[0090] 상술한 바와 같이, 하이브리드 보호막(310)은 경사조성형 계면 구조를 지니며, 하부 표면에서부터 차례로 유기 부분층(311), 구배 부분층(312)과 무기 부분층(313)의 세 층으로 이루어진다.

[0091] 아래의 설명에서, 무기 부분층(313)에서 유기 부분층(311)으로 진행되는 방향, 또는 그 역방향을 하이브리드 보호막(310)의 "두께" 방향 또는 "깊이" 방향이라고 지칭한다. 또한, "무기 부분층(313)"이라 함은 하이브리드 보호막(310)의 상부 표면 부근에 위치하고, 탄소가 실질적으로 검출되지 않는, 하이브리드 보호막(310)의 일부 층을 지칭한다. 측정 기기의 조작 측면에서 무기 부분층(313)에서 탄소가 실질적으로 검출되지 않는다는 것은 실제적으로는 예를 들어, X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 측정하여 탄소 원자의 몰 분율을 측정함으로써 확인할 수 있다. XPS에서 탄소 원자의 몰 분율을 측정하는데 쓰이는 주된 신호는 탄소 원자의 1s 준위에서 비롯하는 분광 신호이다. XPS 기준으로 무기 부분층(313)에서 탄소 원자가 실질적으로 검출되지 않는다는 것은 탄소 원자 신호의 세기(intensity)가 잡음 신호보다 통계적으로 유의하게 크지 않다는 의미이다.

[0092] 무기 부분층(313)은 예를 들어, 몰 분율로 원자의 99% 이상이 규소와 산소를 주성분으로 한다. 기타 원소가 더 포함되는 경우, 무기 부분층(313)은 규소, 산소, 및 후술하는 탄소가 아닌 기타 원소를 주성분으로 할 수 있다. 무기 부분층(313)에서 탄소가 실질적으로 검출되지 않는다는 것으로부터 무기 부분층(313)의 규소 원자에는 Si-C 결합을 지니는 탄소가 없음을 알 수 있다. 그러나, 무기 부분층(313)은 네 개의 산소 원자와 결합하고 있으면서 망상 구조의 골격인 -O-Si-O- 연결부를 이루는 규소 원자들을 포함한다. 하이브리드 보호막(310)에서 무기 부분층(313)은 치밀한 조성으로 인하여 주로 산소와 수분을 차단하는 역할을 맡는다.

[0093] "유기 부분층(311)"이라 함은 하이브리드 보호막(310)의 하부 표면 부근에 위치하고, 탄소가 일정한 함량으로

검출되는 하이브리드 보호막(310)의 일 부분층을 지칭한다. 유기 부분층(311) 내 규소 원자들 중 일부는 유기 작용기를 이루는 탄소 원자에 직접 결합하고 있으면서 망상 구조의 골격인 -O-Si-O- 연결부를 이루고, 다른 일부는 네 개의 산소 원자와 결합하는 동시에 망상 구조의 골격에 연결될 수 있다. 그리고, 유기 부분층(311)은 전술한 기타 금속 원소를 포함할 수 있다. 유기 부분층(311)은 아래에 위치한 표시부(200)(즉, 대향 전극(225))의 표면에 대해 친화성을 가지며, 표시부(200)와 밀봉부(300)를 밀착시키는 역할을 할 수 있다.

[0094] "구배(gradient) 부분층(312)"이라 함은 무기 부분층(313)과 유기 부분층(311)의 사이에 위치하는 부분층으로서, 탄소의 함량이 무기 부분층(313)으로부터 유기 부분층(311)으로 향하는 두께 방향을 따라서 그 내부에서 점진적으로 단조 증가하는 영역을 일컫는다. 즉, 구배 부분층(312)의 탄소 함량은 무기 부분층(313)과의 계면에서는 무기 부분층(313)과 같이 탄소가 실질적으로 검출되지 않고, 점차 탄소 함량이 두께 방향을 따라서 증가하다가 유기 부분층(311)과의 계면에 이르면 유기 부분층(311)의 탄소 함량값까지 높아진다.

[0095] "무기 부분층(313)"에서는 실질적으로 탄소가 검출되지 않으므로 무기 부분층(313)은 규소와 산소를 주성분으로 함유하는 무기 재료층이라고 볼 수 있다. 유기 부분층(311)은 비록 유기 부분층이라고 이름을 붙였으나, 유기 부분층(311)에도 규소와 산소가 골격을 이루고 있고, 규소들 중 일부는 유기 작용기와 결합하고 있지 않은 것들도 있을 수 있으므로, 유기 부분층(311)은 유기 작용기와 무기 재료가 복합된 유기-무기 복합 재료의 구조를 갖는다. 구배 부분층(312)도 마찬가지로 유기-무기 복합 재료의 구조를 갖는다. 따라서, 무기 부분층(313), 구배 부분층(312), 유기 부분층(311)으로 이루어진 하이브리드 보호막(310)은 유기-무기 복합층이라고 할 수 있다.

[0096] 전술한 기타 원소가 망상 구조에 포함되는 경우에도, 상기 기타 원소는 무기물이므로, 무기 부분층(313)은 무기 재료층으로 볼 수 있고, 구배 부분층(312)과 유기 부분층(311)은 유기-무기 복합 재료의 구조를 갖는다고 볼 수 있다.

[0097] 경사조성형 계면 구조는 탄소 원자의 함량이 하이브리드 보호막(310)의 두께(깊이) 방향에 따라 변화하는 구조이며, 규소와 기타 원소의 함량은 두께에 따라 탄소 원자만큼 크게 변화하지 않는다. 특히, 하이브리드 보호막(310)에서 규소와 기타 원소의 함량은 하이브리드 보호막(310) 전체에서 실질적으로 균일할 수 있다. 예컨대, 규소와 기타 원소의 함량의 변동폭은 두께 방향을 따라서 최대 ±10 중량% 이내, 또는 최대 ±7 중량%이다.

[0098] 하이브리드 보호막(310)은 무기 부분층(313), 구배 부분층(312) 및 유기 부분층(311) 사이의 경계(interface)가 확실히 구분되지 않는 특징을 가진다. 하이브리드 보호막(310)은 유기-무기 복합층으로서 그 조성이 점진적으로 변하는 경사조성형 계면 구조를 가지기 때문에, 무기 부분층(313)의 치밀한 조성으로 인한 우수한 수분 차단 효과 및 산소 차단 효과와 기계적 강도를 구현하는 동시에 구배 부분층(312)을 통하여 물성의 급격한 변화를 완충하여 유연성을 확보하고 유기 부분층(311)으로 인하여 표시부(200)의 상부 표면과 높은 친화성을 얻을 수 있다. 그리고, 화학결합으로 일체화된 하나의 하이브리드 보호막(310) 안에서 점진적으로 조성이 변하기 때문에 무기 부분층(313)이 구배 부분층(312)으로부터 박리되지 않고, 마찬가지로 구배 부분층(312)이 유기 부분층(311)으로부터 박리되지 않는다. 하이브리드 보호막(310)은 유기 재료층 상에 화학 증착이나 스퍼터링 등의 방법을 사용하여 별도로 무기 재료층을 적층한 종래 기술의 박막 봉지와 비교하였을 때, 층간의 물성 차이로 인한 균열(crack)과 박리가 억제되며, 유연성과 강도를 동시에 얻을 수 있다.

[0099] 나아가서 본 발명의 하이브리드 보호막(310)은 탄소가 아닌 기타 원소가 산소를 통하여 차단층의 -O-Si-O- 골격에 직접 연결되거나, 망상 구조의 틈새 자리에 존재하는 결과, 더욱 치밀한 조직을 얻을 수 있고 표면 경도가 크게 향상될 뿐 아니라, 기타 원소의 종류와 양을 적절히 선택함으로써 하이브리드 보호막(310)의 굴절률 조절도 가능하다는 장점이 있다. 예를 들어 하이브리드 보호막(310)에서 목표하는 굴절률이 있을 때, 기타 원소 없이 형성한 유기-무기 복합층의 굴절률보다 이 목표 굴절률에 더 가까운 값의 굴절률을 지니는 기타 원소의 산화물로 선택하여 이 기타 원소를 유기-무기 복합층에 투입함으로써 목표 굴절률에 근접할 수 있다.

[0100] 하이브리드 보호막(310)은 -O-Si-O- 연결부를 골격으로 하는 망상 구조이므로 기타 원소의 선택 여하에 따라 투명한 특성을 가질 수 있다. 하이브리드 보호막(310)은 굴절률이 25℃에서 파장 632 nm의 빛에 대하여 1.4~2.5 이고, 광 투과율이 25℃, 파장 550 nm의 빛에 대하여 80% 이상이 되도록 기타 원소를 비롯한 성분들의 함량이 선택될 수 있다. 굴절률이 1.4~2.5이면, 하이브리드 보호막(310)을 상에 재질이 상이한 층을 적층할 필요가 있는 경우, 서로 굴절률을 맞추기(matching)가 쉬워지므로 최종 유기 발광 표시 장치(1000)의 광 투과율을 우수한 수준으로 얻을 수 있다. 또한, 광 투과율이 80% 이상이면, 유기 발광 표시 장치(1000)의 선명도를 개선할 수 있다. 하이브리드 보호막(310)의 광 투과율은 85% 이상이며, 하이브리드 보호막(310)의 광 투과율은 비용과 원료 소재 물성의 제약 등을 고려하여 실제적 응용에서는 90% 수준이면 상한값이라고 볼 수 있으나, 90%를 넘는

광 투과율도 가능하며 이 값에 구애되는 것은 아니다.

- [0101] 하이브리드 보호막(310)은 기타 원소를 더 포함할 수 있으며, 이 때, 기타 원소는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 텔루륨(Te), 레늄(Re), 니켈(Ni), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 주석(Sn), 붕소(B), 인(P) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다. 또한, 하이브리드 보호막(310)에서 기타 원소 대 규소의 원자 수 비율은 1:20 내지 20:1의 범위에서, 또는 1:10 내지 10:1의 범위에서 선택될 수 있으며, 이 경우, 하이브리드 보호막(310)은 더욱 조밀한 구조를 가지게 될 수 있다. 따라서, 수분 차단 특성 및 산소 차단 특성은 더욱 개선될 수 있다.
- [0102] 무기 부분층(313) 내의 탄소 원자의 함량은 몰 비로 1% 이하일 수 있다. 다른 말로 하면, 이 1%의 함량은 XPS의 잡음 신호 수준에 해당하여 탄소가 실질적으로 검출되지 않는 수준이다.
- [0103] 하이브리드 보호막(310)이 기타 원소를 더 포함하는 경우, 탄소 원자의 수를  $N_{\text{탄소}}$ , 규소 원자의 수를  $N_{\text{규소}}$ , 산소 원자의 수를  $N_{\text{산소}}$ , 기타 원소의 원자 수를  $N_{\text{기타 원소}}$ 라고 할 때, 무기 부분층(313)의 탄소의 함량은  $N_{\text{탄소}} / (N_{\text{탄소}} + N_{\text{규소}} + N_{\text{산소}} + N_{\text{기타 원소}}) \leq 0.01$ 일 수 있다.  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  또는  $-\text{M}-\text{O}-\text{Si}-$ 는 조밀한 망상 구조를 이루는데 기여하지만,  $\text{Si}-\text{CH}_x$  또는  $\text{Si}$ -알킬 등 탄소-수소(C-H) 결합을 가진 말단 작용기(end functionality)는 이러한 망상 구조에서 결함(defect)으로 작용하여 기체 차단 특성을 저하시킬 수 있다. 탄소 원자의 함량이 전술한 범위 안에 있으면 탄소-수소 결합이 있는 작용기에 의하여 생성되는 내부 결함이 최소화되므로 무기 부분층(313)이 우수한 기체 차단 특성을 가지게 된다.
- [0104] 무기 부분층(313)의 표면 경도는 연필 경도계로 측정하였을 때 6H 이상일 수 있다.
- [0105] 하이브리드 보호막(310)의 망상 구조는 유기 작용기를 이루는 탄소에 직접 결합하고 있지 않은 규소 원자(무기 규소)와 유기 작용기를 이루고 있는 탄소에 직접 결합하고 있는 규소 원자(유기 규소)를 모두 포함할 수 있다. 이때, 하이브리드 보호막(310)의 유기 부분층(311)은 유기 규소만으로 이루어질 수도 있고, 유기 규소와 무기 규소를 모두 포함할 수도 있다. 유기 부분층(311)의 망상 구조가 탄소에 직접 결합하고 있지 않은 규소 원자(무기 규소)를 포함하고 있는 경우, 유기 부분층(311)에서 유기 작용기를 이루는 탄소에 직접 결합하고 있는 규소 원자(유기 규소)에 대한 무기 규소 원자의 비율은 10보다 작을 수 있다. 유기 부분층(311)의 조성에서 유기 규소에 대한 무기 규소의 원자 수 비율이 상기 수치보다 작으면, 하이브리드 보호막(310)이 외부의 응력(stress)에도 쉽게 균열되지 않고 적절한 유연성을 가질 수 있다.
- [0106] \*하이브리드 보호막(310)에서 유기 작용기는 규소 원자에 Si-C 결합으로 직접 연결되고, 산소 원자에는 결합되지 않을 수 있다. 즉, 유기 작용기를 R이라고 하면, R-Si와 같이 연결될 수 있으나, RO-Si와 같이 연결되지 않을 수 있다. 산소 원자에 결합된 유기 작용기가 없는 하이브리드 보호막(310)은 광 투과율을 더욱 높일 수 있고, RO-Si와 같이 산소 원자에 결합된 유기 작용기가 있는 경우에 비하여 밀도를 더 치밀하게 할 수 있어 같은 두께에서 차단 성능이 더 뛰어나다.
- [0107] 유기 작용기가 직접 결합하고 있는 규소 원자(유기 규소)의 평균적인 유기 작용기 수는 최대 3 이하일 수 있다. 바람직하게는 유기 규소에 결합한 유기 작용기 수는 2 이하일 수 있다. 더욱 바람직하게는, 유기 작용기의 수가 1개이다.
- [0108] 유기 작용기들은 서로 가교되어 있을 수 있다. 상기 가교는 탄소-탄소 단일 결합일 수 있다.
- [0109] 하이브리드 보호막(310)의 두께는 0.1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 선택될 수 있다.
- [0110] 하이브리드 보호막(310)은 수분 투과율이 37.8°C, 상대 습도 100%에서 0.015g/m<sup>2</sup>/일 이하로 우수하다. 특히, 본 발명에 따른 하이브리드 보호막(310)으로 구현할 수 있는 0.015g/m<sup>2</sup>/일 수준의 수분 투과율은 대표적인 종래 기술인 스피터링 공정으로 얻은 무기막의 수분 투과율인 10<sup>-1</sup>g/m<sup>2</sup>/일 수준보다 한 지수 규모(order) 개선된 것이다. 광 투과도의 면에서, 하이브리드 보호막(310)은 550nm의 파장에 대하여 88.5%의 광 투과도를 나타내어, 종래의 무기막의 91.1%와 유사한 정도의 광 투과도를 나타낸다.

- [0111] 하이브리드 보호막(310)은 산소 투과율이 35°C, 상대 습도 0%에서  $10^{-1} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{일} \sim 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{일}$ 로 우수하다. 특히, 본 발명에 따른 하이브리드 보호막(310)으로 구현할 수 있는  $10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{일}$  수준의 산소 투과율은 대표적인 종래 기술인 플라즈마 화학증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)으로 얻은 차단막의 최소 산소 투과율인  $10^{-1} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{일}$  수준보다 한 지수 규모(order) 개선된 것이다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따라 하이브리드 보호막(310)을 제조하는 방법에 대하여 자세히 설명한다.
- [0113] 하이브리드 보호막(310)을 제조하는 방법은,
- [0114] a) 적어도 한 종류의 화학식 1의 유기실란(organosilane), 적어도 한 종류의 산화물 전구체, 물, 및 선택적 성분으로서 적어도 한 종류의 화학식 2의 규산에스테르(silicate ester)를 포함하는 유기-무기 혼합 용액에 대하여 졸-겔 가수분해 및 축합을 진행하여 유기-무기 복합 도포액을 제조하는 단계,
- [0115] b) 상기 유기-무기 복합 도포액을 기판(100) 상에 형성된 표시부(200) 상에 도포하고, 이를 경화시켜 유기-무기 복합층을 형성하는 단계, 및
- [0116] c) 상기 유기-무기 복합층의 표면을 반응성 기체를 포함하는 플라즈마로 처리하여 하이브리드 보호막(310)을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0117] 이때, 하이브리드 보호막(310)을 형성하는 단계 c)에서의 플라즈마 처리는 탄소가 검출되지 않는 무기 부분층(313)이 하이브리드 보호막(310) 내에 소정의 두께로 형성될 때까지 진행할 수 있다.
- [0118] 단계 a)에서, 적어도 한 종류의 유기실란(organosilane), 적어도 한 종류의 산화물 전구체, 물, 및 선택적 성분으로서 적어도 한 종류의 규산에스테르(silicate ester)를 혼합하여 상기 유기-무기 혼합 용액이 준비될 수 있다.
- [0119] 다른 예에 따르면, 유기-무기 혼합 용액은 산화물 전구체 없이, 적어도 한 종류의 유기실란(organosilane), 물, 및 선택적 성분으로서 적어도 한 종류의 규산에스테르(silicate ester)를 포함할 수 있다. 이 경우, 하이브리드 보호막(310)은 기타 원소를 포함하지 않는다.
- [0120] 상기 유기실란과 상기 규산에스테르는 각각 아래 화학식 1과 화학식 2에 나타낸 것처럼 알콕시기와 아릴옥시기 등의 가수분해성 작용기를 화학량론적으로 가능한 모든 비율로 함유할 수 있다. 상기 유기실란은 알콕시기 및/또는 아릴옥시기 외에 비가수분해성 유기 작용기를 더 포함할 수 있다. 상기 유기실란에서 상기 유기 작용기와 상기 가수분해성 작용기의 조합은 화학량론적으로 가능한 모든 조합을 포함할 수 있다.
- [0121] [화학식 1]
- [0122]  $A^1A^2A^3Si(OE^1)_p(OE^2)_q(OE^3)_r$
- [0123] [화학식 2]
- [0124]  $Si(OG^1)_\alpha(OG^2)_\beta(OG^3)_\gamma(OG^4)_\delta$
- [0125] 이때, 화학식 1의  $A^1, A^2, A^3$ 은 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~20의 알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬기, 탄소 수 6~20의 아릴기, 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 또는 에폭시기이다.  $l, m, n$ 은 각각 서로 독립적으로 0 또는 자연수이며,  $1 \leq l+m+n \leq 3$ 이다.  $E^1, E^2, E^3$ 은 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 플루오로알킬기 탄소 수 6~20의 아릴기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시아릴기, 탄소 수 6~20의 아릴옥시알킬기 또는 탄소 수 6~20의 아릴옥시아릴기이다.  $p, q, r$ 은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 자연수이며,  $1 \leq p+q+r \leq 3$ 이면서  $l+m+n+p+q+r=4$ 이다.
- [0126] 화학식 2의  $G^1, G^2, G^3, G^4$ 는 각각 서로 독립적으로 탄소 수 1~10의 알킬기, 탄소 수 1~10의 플루오로알킬기 탄소 수 6~20의 아릴기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 플루오로알킬옥시알킬기, 탄소 수 1~20의 알킬옥시아릴기, 탄소 수 6~20의 아릴옥시알킬기 또는 탄소 수 6~20의 아릴옥시아릴기이다.  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 4의 자연수로서,  $\alpha+\beta+\gamma+\delta=4$ 이다.

- [0127] 상기 산화물 전구체로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이후 금속, 준금속, 붕소 및 인 중에서 선택하는 적어도 하나의 기타 원소를 포함할 수 있다. 또한, 상기 산화물 전구체는 졸-겔 가수분해 공정을 통하여 상기 기타 원소와 산소의 이원자 산화물을 형성할 수 있다.
- [0128] 상기 유기-무기 혼합 용액으로부터 유기-무기 복합 도포액을 제조하기 위한 졸-겔 합성공정은 본 기술 분야의 평균적 기술자에게 친숙한 기술이므로 여기서 상술하지는 않는다. 유기실란, 규산에스테르, 가수분해 가능한 산화물 전구체는 모두 졸-겔 가수분해 반응과 축합 반응에 널리 이용되는 출발 물질이다. 간략하게, 유기실란, 탄소가 아닌 기타 원소의 산화물을 공급할 산화물 전구체, 물 및 선택적으로 규산에스테르를 혼합하여, 유기-무기 혼합 용액을 제조할 수 있다. 이때, 상기 유기-무기 혼합 용액은 용매 및 촉매를 포함할 수 있다. 전술한 바와 같이, 탄소가 아닌 기타 원소의 산화물을 공급할 산화물 전구체는 선택적으로 유기-무기 혼합 용액에 포함되지 않을 수도 있다.
- [0129] 상기 유기-무기 혼합 용액의 졸-겔 가수분해가 진행되면서, 실란 성분들에서 알콕시기, 아릴옥시기 등의 가수분해성 작용기가 가수분해되어 Si-OH를 형성한 후 상기 Si-OH가 물을 제거하며 축합되어 -O-Si-O- 연결부들이 이어진 망상 구조가 형성될 수 있다. 이때, 상기 기타 원소의 산화물 전구체도 가수분해성 작용기를 지니고 있는 경우에는 함께 가수분해될 수 있으며 축합 반응을 더 진행하여 상기 -O-Si-O- 연결부에 연결되거나, 망상 구조의 틈새 자리에 산화물로서 자리잡을 수 있다. 상기 산화물 전구체는 이후의 플라즈마 처리 단계 c)에서도 산화물로 일부 변환될 수 있다. 이러한 가수분해 및 축합의 결과, 유기-무기 복합 도포액이 생성될 수 있다.
- [0130] 상기 유기-무기 혼합 용액은 1종 이상의 유기실란과 1종 이상의 산화물 전구체, 물, 및 필요한 경우, 1종 이상의 규산에스테르가 혼합되어 제조되므로, 매우 다양한 종류의 유기-무기 혼합 용액이 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는, 규산에스테르와 극성 용매를 혼합하여 교반하면서 유기실란을 이 용액에 첨가하면서 가수분해 반응과 축합 반응을 진행할 수 있다. 상기 유기-무기 혼합 용액으로부터 수분이나 알코올 성분, 촉매를 추출이나 투석 등을 이용하여 제거함으로써, 최종적으로 유기-무기 복합 도포액이 수득될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 a) 단계에서 유기-무기 혼합 용액을 제조하는데 사용되는 유기실란과 규산에스테르는 각각 화학식 3 및 화학식 4로 표현될 수 있다.
- [0132] [화학식 3]
- [0133]  $R^1_xSi(OR^2)_{(4-x)}$
- [0134] [화학식 4]
- [0135]  $Si(OR^3)_4$
- [0136] 화학식 3에서,  $R^1$ 은 탄소 수 1~20의 알킬기, 탄소 수 6~20의 아릴기, 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 및 에폭시기를 포함하는 탄소 수 1~20의 알킬기이다.  $R^2$ 는 탄소 수 1~10의 알킬기, 또는 탄소 수 1~10의 알킬옥시알킬기이다.  $x$ 는 1 내지 3의 정수이다. 바람직하게는  $x$ 가 1 또는 2이다.
- [0137] 화학식 4에서,  $R^3$ 은 탄소 수 1~10의 알킬기, 또는 탄소 수 1~10의 알킬옥시 알킬기이다.
- [0138] 화학식 3과 4와 같이 유기실란과 규산에스테르로 각각 유기트리알콕시실란과 규산테트라알킬(tetra-alkyl silicate)을 사용할 경우, 원료의 비용과 입수 용이성, 반응성 면에서 편리하다.
- [0139] 본 발명의 일 실시예에서는, 화학식 1의 유기실란으로  $x$ 가 1인 트리알콕시실란( $R^2Si(OR^3)_3$ ) 또는  $x$ 가 2인 디알콕시실란( $(R^2)_2Si(OR^3)_2$ )이 사용될 수 있다.
- [0140] 트리알콕시실란( $R^2Si(OR^3)_3$ )의 예시 화합물로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필에틸트리메톡시실란, 메틸트리프로톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane), 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(3-acryloxypropyltrimethoxysilane), 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리프로톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실

란, 헵타데카플루오로테실트리메톡시실란 등이 포함될 수 있다.

- [0141] 디알콕시실란( $(R^2)_2Si(OR^3)_2$ )의 예시 화합물로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란 등이 포함될 수 있다.
- [0142] 화학식 2의 규산에스테르의 예로는 오르토규산테트라에틸(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 오르토규산테트라메틸(tetramethyl orthosilicate), 규산테트라이소프로필(tetraisopropoxysilicate), 규산테트라부틸(tetrabutoxysilicate), 규산테트라에톡시에틸 등을 들 수 있는데, 이외의 다른 규산에스테르도 사용될 수 있으며, 상기 예시한 물질에 한정되지 않는다.
- [0143] 본 발명의 일 실시예에 따라서 상기 유기-무기 혼합 용액의 제조시 규산에스테르가 포함되는 경우에는, 유기실란에 대한 규산에스테르의 몰 비율은 규산에스테르: 유기실란 = 1:10 ~ 10:1 일 수 있다. 이 경우, 단계 b)의 상기 유기-무기 복합층 및 단계 c)의 하이브리드 보호막(310)이 외부의 응력(stress)에도 균열되지 않고 적절한 유연성을 가질 수 있다. 유기실란과 규산에스테르의 비율을 조절함으로써, 최종적인 하이브리드 보호막(310) 내의 탄소 함량이 결정될 수 있다.
- [0144] 상기 유기-무기 혼합 용액에 포함될 수 있는 산화물 전구체의 중심 원자인 기타 원소는 가수분해되어 기타 원소-산소-기타 원소 및 기타 원소-산소-규소 결합을 형성할 수 있는, 탄소가 아닌 금속 원소, 준금속 원소이면 어떤 것이라도 가능하며, 일부 비금속 원소도 가능하다. 여기서 '금속'이라 함은 알칼리 금속, 알칼리토금속, 전이금속, 전이후금속, 준금속 및 비금속의 군을 의미한다.
- [0145] 상기 유기-무기 혼합 용액에서 포함될 수 있는 산화물 전구체의 예를 아래에 제시한다. 물론 산화물 전구체가 여기에 나열된 예들로 한정되는 것은 아니다.
- [0146] 비금속 기타 원소의 전구체의 예를 일부만 들자면, 상기 기타 원소가 붕소(III)의 경우, 상기 산화물 전구체는 붕산(boric acid), 트리메틸붕산화물 등일 수 있다. 또한, 상기 기타 원소가 인(P)의 경우, 상기 산화물 전구체는 인산(phosphoric acid), 옥시염화인(phosphorus oxychloride), 오산화인(phosphorus pentoxide) 및 탄소 수 1 내지 6의 알킬인산화물류(alkylphosphates)(예를 들어, 인산메틸, 인산에틸, 인산디메틸, 인산트리메틸, 인산트리에틸) 등이 있다.
- [0147] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 산화물 전구체는 금속 산화물 전구체일 수 있다. 상기 금속 산화물의 전구체는 아래의 화학식 5로 표현될 수 있다.
- [0148] [화학식 5]
- [0149]  $M-L_n$
- [0150] 화학식 5에서 M은 해당 금속을 의미하며, Li(I), Na(I), K(I), Rb(I), Cs(I), Be(II), Mg(II), Ca(II), Ti(IV), Ta(V), Zr(IV), Hf(IV), Mo(V), W(V), Zn(II), Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III), Ge(IV), Sn(IV), Sb(III) 등을 포함할 수 있다. L은 (가수)분해성 작용기로서, 예컨대, 할로겐( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  및  $I^-$ , 특히  $Cl^-$  및  $Br^-$ ), 질산( $NO_3^-$ ), 탄소 수 1 내지 6의 알콕시(특히, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시 및 n-부톡시, i-부톡시, sec-부톡시 또는 tert-부톡시, n-펜틸옥시, n-헥실옥시), 탄소 수 6 내지 10의 아릴옥시(특히, 페녹시), 탄소 수 1 내지 4의 아실옥시(특히 아세톡시 및 프로피오닐옥시), 알킬카르보닐(예를 들어, 아세틸), 아세틸아세톤 등을 포함할 수 있다. 화학식 5에서 n은 금속의 산화수에 따라 결정되는데, 예를 들어 Li(I), Na(I), K(I), Rb(I), Cs(I)의 경우 n=1, Be(II), Mg(II), Ca(II), Zn(II)의 경우 n=2, Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III), B(III), Sb(III)의 경우 n=3, Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ge(IV), Sn(IV)의 경우 n=4, Ta(V), Mo(V), W(V)의 경우 n=5이다.
- [0151] 알칼리 금속(alkali metals)의 전구체의 예를 일부만 들자면, 다음과 같다.
- [0152] Li(I)의 경우, 아세트산리튬(lithium acetate), 브롬화리튬(lithium bromide), 탄산리튬(lithium carbonate), 염화리튬(lithium chloride), 질산리튬(lithium nitrate), 요오드화리튬(lithium iodide)
- [0153] Na(I)의 경우, 아세트산나트륨, 브롬화나트륨, 탄산나트륨, 염화나트륨, 질산나트륨, 요오드화나트륨, 에톡시화나트륨, 메톡시화나트륨
- [0154] K(I)의 경우, 아세트산칼륨, 브롬화칼륨, 탄산칼륨, 염화칼륨, 질산칼륨, 요오드화칼륨

- [0155] Rb(I)의 경우, 아세트산루비듐, 브롬화루비듐, 탄산루비듐, 염화루비듐, 질산루비듐, 요오드화루비듐
- [0156] Cs(I)의 경우, 아세트산세슘, 브롬화세슘, 탄산세슘, 염화세슘, 질산세슘, 요오드화세슘
- [0157] 알칼리 토금속(alkaline earth metals)의 전구체의 예를 일부만 들자면, 다음과 같다.
- [0158] Be(II)의 경우, 아세틸아세톤산베릴륨(beryllium acetylacetonate), 염화베릴륨, 질산베릴륨
- [0159] Mg(II)의 경우, 아세트산마그네슘, 브롬화마그네슘, 탄산마그네슘, 염화마그네슘, 에톡시화마그네슘, 플루오르화마그네슘, 포름산마그네슘, 요오드화마그네슘)
- [0160] Ca(II)의 경우, 아세트산칼슘, 브롬화칼슘, 탄산칼슘, 염화칼슘, 플루오르화칼슘, 포름산칼슘, 요오드화칼슘
- [0161] \*전이금속(transition metals)의 전구체의 예를 일부만 들자면, 다음과 같다.
- [0162] Ti(IV)의 경우, 염화티타늄 2수화물(titanium chloride dihydrate), 3급-부톡시화티타늄(titanium tert-butoxide), 노르말-부톡시화티타늄(titanium *n*-butoxide), 2-에틸헥실산화티타늄(titanium 2-ethylhexyloxide), 에톡시화티타늄, 메톡시화티타늄, 이소프로폭시화티타늄, 요오드화티타늄
- [0163] Ta(V)의 경우, 부톡시화탄탈, 염화탄탈, 에톡시화탄탈, 메톡시화탄탈
- [0164] Zr(IV)의 경우, 부톡시화지르코늄, 에톡시화지르코늄, 이소프로폭시화지르코늄, 프로폭시화지르코늄, 3급부톡시화지르코늄, 아세틸아세톤산지르코늄
- [0165] Hf(IV)의 경우, 노르말부톡시화하프늄, 3급부톡시화하프늄
- [0166] Mo(V)의 경우, 이소프로폭시화몰리브덴, 삼염화이소프로폭시화몰리브덴(molybdenum trichloride isopropoxide)
- [0167] W(V)의 경우, 에톡시화텅스텐
- [0168] Zn(II)의 경우, 구연산아연(zinc citrate), 아세트산아연, 아세틸아세톤산아연 수화물(zinc acetylacetonate hydrate), 염화아연, 질산아연
- [0169] Sn(IV)의 경우, 아세트산주석(IV), 염화주석(IV) 2수화물 및 3급부톡시화주석(IV)
- [0170] 전이후 금속(Post-transition metals)의 전구체를 일부만 들자면, 다음과 같다.
- [0171] Al(III)의 경우, 에톡시화알루미늄, 이소프로폭시화알루미늄, 페녹시화알루미늄(aluminum phenoxide), 3급부톡시화알루미늄, 트리부톡시화알루미늄, 트리2급부톡시화알루미늄(aluminum tri-sec-butoxide), 염화알루미늄, 질산알루미늄
- [0172] Ga(III)의 경우, 아세틸아세톤산갈륨, 염화갈륨, 플루오르화갈륨, 질산갈륨 수화물
- [0173] In(III)의 경우, 염화인듐, 염화인듐 4수화물, 플루오르화인듐, 플루오르화인듐 3수화물, 수산화인듐, 질산인듐 수화물, 아세트산인듐 수화물, 아세틸아세톤산인듐, 아세트산인듐
- [0174] Tl(III)의 경우, 아세트산탈륨, 아세틸아세톤산탈륨, 염화탈륨, 염화탈륨 4수화, 질산탈륨, 질산탈륨 3수화물
- [0175] 준금속(Metalloids)의 전구체를 일부만 들자면, 다음과 같다.
- [0176] Ge(IV)의 경우, 에톡시화게르마늄, 이소프로폭시화게르마늄, 메톡시화게르마늄, 염화게르마늄(IV), 브롬화게르마늄(IV)
- [0177] Sb(III)의 경우, 부톡시화안티몬, 에톡시화안티몬, 메톡시화안티몬, 프로폭시화안티몬
- [0178] 상기 유기실란과 규산에스테르 및 전술한 산화물 전구체로부터 졸-겔 반응을 이용하여 다양한 유기-무기 복합 재료, 예컨대, CaO-SiO<sub>2</sub>, ZrO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>로 이루어진 유기-무기 복합 도포층이 제조될 수 있다. 이러한 졸-겔 제조 방법의 원리 및 수단은 이미 널리 공지되어 있다(예를 들어 *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 666-672 (1988), *J. Am. Chem. Soc.* 133, 1917-1934 (2011), *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 219-227 (1994), *J. Mater. Chem.*, 15, 2134-2140 (2005), *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13, 103-107 (1998), *J Sol-Gel Sci Techn*

(2006) 39:79-83, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 409-412, Journal of Sol-Gel Science and Technology 37, 63-68, 2006, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 6465-6470, Catal Lett (2008) 126:286-292가 있다).

- [0179] 상기 유기-무기 혼합 용액에서 유기실란의 첨가량은 유기-무기 복합 도포층의 균열 발생을 억제하고 유연성을 부여하기 위해서 실란 유기 작용기 부분의 탄소 수나 작용기 종류에 따라 결정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는, 유기실란의 몰 수를  $M_{\text{유기실란}}$ , 규산에스테르의 몰 수를  $M_{\text{규산에스테르}}$ , 산화물 전구체의 기타 원소 몰 수를  $M_{\text{기타 원소}}$ 라고 할 때, 유기실란의 함량이  $0.001 \leq M_{\text{유기실란}} / (M_{\text{규산에스테르}} + M_{\text{기타 원소}}) \leq 10$  을 만족하도록 성분들을 혼합하여, 상기 유기-무기 혼합 용액이 제조될 수 있다. 유기실란의 함량은  $0.1 \leq M_{\text{유기실란}} / (M_{\text{규산에스테르}} + M_{\text{기타 원소}}) \leq 5$ 를 만족할 수도 있다.
- [0180] 하이브리드 보호막(310)은 무기 규소를 포함하지 않아도 보호 기능을 할 수 있으므로, 위 식에서  $M_{\text{규산에스테르}}$ 는 0 일 수 있다. 이 경우에는, 유기실란과 기타 원소 및 물만으로 유기-무기 혼합 용액이 제조될 수 있다.
- [0181] 기타 원소 몰 수( $M_{\text{기타 원소}}$ )는 많은 경우 산화물 전구체의 몰 수와 동일하다. 하지만, 예컨대,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 같이, 산화물 전구체 1 몰 속의 기타 원소 원자 수가 1의 정수배(산화물 전구체가 비화학량론적 화합물이라면 실수배)인 경우에는 상기 산화물 전구체 몰 수의 해당 정수배(그 실수값)가 된다. 예를 들어, 투입한 산화물 전구체가 2.5 몰의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 이면  $M_{\text{기타 원소}}=5$ 이다. 마찬가지로 여러 종류의 유기실란, 규산에스테르 및 산화물 전구체가 함께 쓰인 경우  $M_{\text{유기실란}}$ ,  $M_{\text{규산에스테르}}$ ,  $M_{\text{기타 원소}}$ 의 값은 해당 화학종들을 모두 합한 값이다.
- [0182] 유기실란의 첨가량이 상기 범위 내에 있으면, 유기-무기 복합 도포층에 유연성을 부여할 수 있고, 이후 단계 c)에서 플라즈마 처리 시간을 적절한 범위 내로 조절할 수 있다.
- [0183] 유기-무기 혼합 용액에서 기타 원소의 산화물 전구체 첨가량은 원하는 수준의 수분 및 산소 차단 특성과 기계적 특성에 따라 결정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기-무기 혼합 용액의 제조시 상기 유기실란의 몰 수를  $M_{\text{유기실란}}$ , 규산에스테르의 몰 수를  $M_{\text{규산에스테르}}$ , 산화물 전구체의 기타 원소 몰 수를  $M_{\text{기타 원소}}$ 라고 할 때, 상기 산화물 전구체의 함량이  $0.05 \leq M_{\text{기타 원소}} / (M_{\text{유기실란}} + M_{\text{규산에스테르}}) \leq 20$ 을 만족하도록 성분들을 혼합하여, 상기 유기-무기 혼합 용액이 제조될 수 있다. 산화물 전구체의 함량은  $0.1 \leq M_{\text{기타 원소}} / (M_{\text{유기실란}} + M_{\text{규산에스테르}}) \leq 10$ 을 만족할 수도 있다.
- [0184]  $M_{\text{유기실란}}$ ,  $M_{\text{규산에스테르}}$ ,  $M_{\text{기타 원소}}$ 의 값은 앞에서 설명한 식에서와 동일하게 정해진다. 이 비율로 실란 성분들에 대하여 기타 원소의 산화물 전구체를 첨가하면 하이브리드 보호막(310)의 균열을 방지하면서 우수한 수분 차단 특성 및 기체 차단 특성과 기계적 강도를 얻을 수 있다.
- [0185] 상기 유기-무기 혼합 용액에서 물은 가수분해를 위한 반응물이다. 물은 충분한 순도의 물이면 적합하며, 예를 들어 증류수, 초순수 등을 사용할 수 있다.
- [0186] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 유기-무기 혼합 용액은 유기실란과 산화물 전구체의 합계 중량 100 중량부(유기-무기 혼합 용액에 규산에스테르를 포함시키는 경우는, 유기실란, 산화물 전구체 및 규산에스테르의 합계 중량 100 중량부)에 대하여, 5~350 중량부의 물, 또는 10~250 중량부의 물을 함유할 수 있다.
- [0187] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 유기-무기 혼합 용액에 투입하는 물의 몰 수는 상기 유기-무기 혼합 용액 내 가수분해될 수 있는 알콕시기와 아릴옥시기 등 가수분해성 작용기들의 총 몰 수에 대한 당량 이상의 값일 수 있다.
- [0188] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 유기-무기 혼합 용액의 제조시 물의 양이 상기 유기실란과 규산에스테르의 알콕시기 및 아릴옥시기 등의 가수분해성 작용기들을 합한 총 가수분해성 작용기 몰 수에 대하여 물의 몰 수는 물의 몰 수 대 총 가수분해성 작용기 몰 수는 1:5 내지 5:1의 범위 내에서, 또는 1:3 내지 3:1의 범위 내에서 선택될 수 있다. 이때, 상기 산화물 전구체도 알콕시기 및 아릴옥시기 등의 가수분해성 작용기를 함유하는 경우에는, 상기 가수분해성 작용기 몰 수는 상기 유기실란과 규산에스테르의 가수분해성 작용기의 몰 수에 상기 산화물 전구체의 가수분해성 작용기의 몰 수를 더한 값이다.
- [0189] 상기 a) 단계의 졸-겔 가수분해 반응을 진행하기 위하여, 상기 유기-무기 혼합 용액은 반응물인 물 외에 용매를 더 포함할 수 있다. 유기-무기 혼합 용액에 포함될 수 있는 용매로 극성 용매가 사용될 수 있다. 적절한 극성

용매의 예를 일부만 들자면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 2-메톡시-에탄올, 2-에톡시-에탄올, 2-부톡시 에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등과 같은 알코올계; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤계; 아세트산에틸, 아세트산부틸 및 아세트산2-메톡시-에틸, 아세트산2-에톡시-에틸, 아세트산2-부톡시-에틸 등과 같은 에스테르계; 툴루엔, 자일렌과 같은 방향족 탄화수소 및 극성 용매인 N,N-디메틸메탄아미드 등을 들 수 있다. 본 발명의 유기-무기 혼합 용액에 각각의 용매를 단독으로뿐만 아니라 혼합물의 형태로 사용할 수도 있음은 물론이다.

[0190] 상기 졸-겔 가수분해 반응 및 축합 반응을 촉진하기 위하여, 산 또는 염기 촉매를 사용할 수도 있으며, 가수분해를 촉진하는 촉매로서 염산, 질산, 황산, 아세트산, 불화수소산(HF) 등의 산이나 암모니아를 극성 용매에 추가할 수도 있다. 반응 시간 및 온도는 실란 성분들과 산화물 전구체의 종류 및 용매에 대한 농도에 따라 다르지만, 이러한 실란 성분들과 산화물 전구체의 일반적인 졸-겔 가수분해 및 축합 조건에 따르면 무방하다.

[0191] 최종적으로 제조되는 유기-무기 복합 용액의 졸 고형분 함량은 용매 및 증류수 대비 환산하여 1~50 중량%일 수 있다. 바람직하게는, 5~30 중량% 함량일 수 있다. 상기 실리카 졸은 5 중량% 이하로 사용할 경우, 두께가 너무 얇아져서 후속 처리 단계를 거치더라도 원하는 차단 특성을 얻지 못할 수도 있다. 상기 실리카 졸이 50 중량% 이상으로 사용되면, 표면이 거칠고 외부의 충격에 쉽게 균열이 생길 수 있다.

[0192] 이와 같이 수득된 유기-무기 복합 재료 졸(sol)인 유기-무기 복합 도포액은 다양한 피복 방법으로 기판(100) 상의 표시부(200) 상에 도포될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 분무코팅(spray coating), 스프인캐스팅(spin casting), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 또는 잉크젯팅(ink-jetting) 등의 방법이 이용될 수 있다.

[0193] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기판(100) 상의 표시부(200) 상에 유기-무기 복합 도포액을 피복한 후, 열 경화나 광 경화에 의해 유기- 무기 복합 도포액을 경화시켜, 경화된 유기-무기 복합층이 형성될 수 있다. 예컨대, 유기-무기 복합 도포액은 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$  두께, 또는 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$  두께로 코팅될 수 있다.

[0194] 열 경화는 표시부(200)의 유기 발광 소자(OLED) 및 기판(100)이 열화되지 않는 온도 범위 내에서 실시될 수 있으며, 열 처리 조건은 유기 발광 소자(OLED) 및 기판(100)에 따라 달라질 수 있다. 열 경화는 예컨대, 50 내지 200°C의 온도 범위 내에서 수행될 수 있다.

[0195] 광 경화는 상기 화학식 1의 유기실란에서  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ 이 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 등과 같이 불포화 작용기인 화합물을 졸-겔 가수분해 반응의 원료로 사용할 경우에 가능하다. 이러한 작용기를 가지는 유기실란은 빛에 의해 라디칼이 발생되고 불포화 작용기가 가교를 형성하므로 빛의 조사로 유기 작용기들이 가교를 이루는 유기-무기 복합층을 형성할 수 있다. 이러한 광 경화에는 광개시제가 사용될 수 있으며, 적합한 광개시제의 예로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 1-히드록시사이클로헥실페닐케톤(상표명 Irgacure 184), 벤조페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 3,3',4,4'-테트라키스-(삼급부틸퍼옥시카보닐)벤조페논[3,3,4,4-tetra-(*t*-butylperoxycarbonyl)benzophenone] 등이 포함될 수 있다. 이때, 광개시제는 유기-무기 복합층 용액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

[0196] 상기 단계 c)에서, 고진공 하에서의 화학 증착이나 스퍼터링을 수행하지 않고, 표시부(200) 상에 도포된 유기-무기 복합층의 상부 표면을 플라즈마 처리하는 것만으로 상기 유기-무기 복합층이 하이브리드 보호막(310)으로 전환될 수 있다. 상기 단계 c)의 플라즈마 처리에 의하여 유기-무기 복합층의 상부 표면에 무기 부분층(313)이 형성되고, 무기 부분층(313)의 아래에 구배 부분층(312)이 형성될 수 있다. 즉, 실란 유래 유기 작용기를 함유하고 있던 유기-무기 복합층의 상부 표면을 반응성 기체를 이용한 플라즈마로 처리하여 유기-무기 복합층의 상부 표면에서부터 상기 유기 작용기들을 제거함으로써, 상기 유기-무기 복합층의 상부 표면 부분을 순수한 무기 재료의 층으로 변화시키고, 더 나아가 구배 부분층(312)에 해당하는 영역에 깊이 방향에 따른 유기 작용기의 경사조성을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 유기-무기 복합층은 무기 부분층(313), 구배 부분층(312) 및 유기 부분층(311)을 포함하는 하이브리드 보호막(310)으로 전환될 수 있다.

[0197] 상기 단계 c)의 플라즈마 처리에 의해서 유기-무기 복합층의 상부 표면이 무기 재료의 부분층으로 변환되는 과정은 플라즈마에 의해서 형성되는 입자의 동시발적인 물리적 및 화학적 효과에 의해서 이루어지게 된다. 본 발명의 제조 방법의 작용 원리에 관하여 어떠한 구체적인 이론에 얽매이고자 하는 의도는 결코 아니지만 이해를 돕기 위하여 간단한 설명을 제시하자면, 반응성 기체(예를 들어, 산소)를 사용하면 플라즈마의 화학적 효과에 의해서 유기-무기 복합층의 상부 표면 부근의 규소 사슬에 존재하는 유기 작용기가 분해 과정을 거쳐 기체 형태

(CO, CO<sub>2</sub>)로 제거되는 것으로 생각된다. 이와 동시에, 플라즈마에 의해서 유발된 기체 분자의 들뜸-이완 과정에서 발생하는 다양한 과정(연질 X선, 자외선, 가시광선, 적외선)의 빛 에너지는 유기-무기 복합층의 표면에서 광화학적 반응을 유도하는 것으로 생각된다. 특히, 연질 X선 및 진공 자외선(100~190 nm)과 같은 높은 에너지의 빛이 플라즈마 처리 과정에서 방출될 경우 Si-C, Si-O, M-O 결합들을 해리시키고 라디칼을 생성하여 분자의 재배열을 통한 가교 반응을 활발하게 일으킬 수 있을 것으로 판단된다. 동시에, 플라즈마에 의해서 생성된 높은 에너지를 가지는 이온들이 표면에 충돌(ion bombardment)하는 과정에서 압력과 열을 발생함으로 처리되는 전구층 표면 영역의 분자 구조가 조밀한 구조를 가지도록 유도하게 될 것이다.

[0198] 결과적으로, 반응성 기체를 이용한 플라즈마 처리에 의하여 유기-무기 복합층의 표면에서 유기 작용기들이 효율적으로 제거되면서 치밀한 구조의 무기 부분층(313)이 형성된다. 이렇게 하여 생성된 무기 부분층(313)은 그 구조가 치밀하여 산소와 수분을 차단하는 효과가 뛰어나게 된다. 이러한 치밀한 구조는 기타 원소의 산화물에 의하여 한층 강화될 수 있다. 그리고 이러한 치밀한 구조의 무기 부분층(313)은 표면 경도가 증가되는 특징을 갖게 된다.

[0199] 한편 무기 부분층(313)의 아래 영역에서는, 유기 작용기가 완벽히 제거되지 못하고 무기 부분층(313)에서 유기 부분층(311)으로 향하는 두께 방향을 따라서 점진적으로 탄소 농도가 증가하는 구배 부분층(312)이 형성되게 된다.

[0200] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 단계 c)의 플라즈마 처리가 처리 도중 플라즈마 처리 조건이 바뀌지 않는 연속적인, 단일 횟수의 처리로 이루어질 수 있다. 즉, 구배 부분층(312)의 형성을 위하여 플라즈마 처리 조건을 조절할 필요가 없고, 하나의 고정된 처리 조건으로 유기-무기 복합층을 한 차례, 도중에 끊김 없이 처리하는 것만으로 전술한 바와 같은 경사조성형 계면 구조를 갖는 하이브리드 보호막(310)이 형성될 있다. 물론 이 분야의 평균적 기술자라면 얻고자하는 하이브리드 보호막(310)의 성능에 따라 플라즈마 처리 조건을 고정 조건이 아니라, 시간에 따라 변하는 가변 조건으로 바꾸거나, 단속적인 플라즈마 처리를 여러 차례 하는 식으로 처리 조건을 바꿀 수도 있다.

[0201] 상기 단계 c)에서의 플라즈마 표면 처리는 상기 단계 b)에서 표시부(200) 상에 유기-무기 복합층이 형성된 기판(100)을 플라즈마 반응 챔버에 투입하고 압력을 낮춘 후에, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등과 같은 반응성 기체(즉 플라즈마 원료 기체)를 공급하고 전극에 전원을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 상기 유기-무기 복합층의 표면을 처리함으로써 이루어진다. 이 때, 반응 챔버 내로 공급하는 플라즈마 원료 기체는 단일 기체뿐만 아니라 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, Ar/O<sub>2</sub>, He/O<sub>2</sub>, Ar/N<sub>2</sub>O, He/N<sub>2</sub>O, Ar/NH<sub>3</sub>, He/NH<sub>3</sub> 등과 같이 상기 기체들의 혼합 기체나 헬륨(He), 아르곤(Ar)과 같은 불활성 기체를 포함하는 혼합 기체의 형태로도 사용 가능하다. 그리고, 플라즈마 발생을 위한 전원으로는 라디오 주파수(radiofrequency, RF) 전원, 중주파(medium frequency, MF) 전원, 직류(direct current, DC) 전원, 마이크로파(microwave, MW) 전원 등의 플라즈마 전원 종류에 관계없이 모두 사용 가능하다.

[0202] 상기 단계 c)의 플라즈마 표면 처리에서 플라즈마 출력, 처리 압력, 처리 시간 및 전극과 기판간의 거리 및 사용하는 반응성 기체의 종류 등에 따라 무기 부분층(313) 및 구배 부분층(312)의 두께가 달라질 수 있으며, 그 결과 수분과 산소 차단 특성이 조절될 수 있다. 일반적으로 플라즈마 출력이 높을수록, 처리압력이 낮을수록, 처리 시간이 길어질수록, 탄화수소 성분이 많이 제거되어 무기 부분층(313) 및 구배 부분층(312)의 두께가 증가하고, 수분과 산소를 차단하는 성능이 향상된다. 하지만, 플라즈마 출력이 높으면 단시간의 처리만으로도 차단 성능이 증가될 수 있으나, 플라즈마 처리에 따른 온도 상승으로 인해 유기 발광 소자(OLED)가 열화되거나 기판(100)이 변형될 수 있으므로 플라즈마 출력과 처리 시간은 적절히 조절될 필요가 있다. 또한, 반응성 기체의 종류 등에 따라 M-O, M-N (M은 규소 및 금속) 등의 결합이 가능하며, 차단 특성은 조절될 수 있다.

[0203] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 우수한 차단 특성을 구현하기 위하여 무기 부분층(313)은 10 내지 100 nm 두께로, 또는 10 내지 50 nm 두께로 형성될 수 있다. 또한, 플라즈마 처리에 의해 형성되는 무기 부분층(313)과 구배 부분층(312)의 두께의 합은 50 내지 250 nm, 또는 100 내지 200 nm일 수 있다.

[0204] 이와 같이 형성되는 하이브리드 보호막(310)은 유기 작용기의 비율에 따라 유기물과 무기물의 중간 특성을 갖기 때문에, 유기 부분층(311)은 하부의 표시부(200)와 플라즈마 처리로 생성되는 무기 부분층(313) 사이에서 완충 역할을 수행할 수 있다. 이러한 완충 역할을 통하여, 하이브리드 보호막(310)에 외력이 작용하거나 온도에 의해 수축 또는 팽창할 때 계면에서 발생하는 응력을 감소시켜 균열이 발생하거나 표시부(200)로부터 하이브리드 보호막(310)이 박리되는 것이 억제될 수 있다.

- [0205] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 플라즈마 전원으로 라디오파(RF) 전원을 사용하는 경우에, 출력은  $0.3W/cm^2$  내지  $4W/cm^2$ , 처리 시간은 5초 내지 10분, 처리 압력은 10 내지 500 mtorr를 유지하면서 플라즈마 처리가 수행될 수 있다. 플라즈마 출력이  $0.3W/cm^2$  미만인 경우는 10분 이내의 처리 시간으로는 원하는 차단 성능을 얻기 힘들고,  $4W/cm^2$  를 초과하는 경우는 유기 발광 소자(OLED) 또는 기관(100)에 손상이 생길 수 있다. 또한, 플라즈마 처리 압력이 500 mtorr를 초과하거나 처리 시간이 5초 미만일 경우는 목적하는 수준의 차단 성능을 획득하기가 어렵다.
- [0206] 상술한 방법에 의해 하이브리드 보호막(310)이 대향 전극(225) 상에 형성될 수 있다. 종래의 박막 봉지 방법과 비교할 때, 유기-무기 복합층을 형성한 후, 플라즈마 표면 처리를 수행함으로써 유기 부분층(311), 구배 부분층(312) 및 무기 부분층(313)을 포함하는 하이브리드 보호막(310)이 형성될 수 있으므로, 복수 회의 증착 공정을 수행해야 하는 박막 봉지 방법에 비해 공정이 간단하다. 뿐만 아니라, 박막 봉지 방법에서는 막들 간의 박리 현상이 발생할 수 있고, 막들 간의 특성 차이로 인하여 급격한 온도 변화나 외부 충격에 의해 크랙이 발생할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 하이브리드 보호막(310)은 부분층들 간의 경계가 확실히 구분되지 않으므로, 부분층들 간에 박리가 발생하지 않으며, 하이브리드 보호막(310)의 특성이 두께에 따라 점진적으로 변하기 때문에, 외부의 충격이나 온도 변화에도 크랙이 발생하지 않는다. 또한, 필요에 따라 플라즈마 처리 조건을 변경함으로써, 용이하게 하이브리드 보호막(310)의 특성을 조절할 수 있다.
- [0207] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- [0208] 도 3을 참조하면, 표시부(200) 상에 하이브리드 보호막(310)과 무기 장벽층(320)이 배치되는 유기 발광 표시 장치(1000a)가 도시된다.
- [0209] 유기 발광 표시 장치(1000a)는 하이브리드 보호막(310) 상에 무기 장벽층(320)이 더 배치된다는 점을 제외하고는, 도 2에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000)와 실질적으로 유사하다. 유기 발광 표시 장치(1000a)의 기관(100), 표시부(200) 및 하이브리드 보호막(310)에 대한 설명은 도 2를 참조로 앞에서 설명되어 있으므로, 반복하지 않는다.
- [0210] 무기 장벽층(320)이 하이브리드 보호막(310)의 무기 부분층(313) 상에 배치될 수 있다. 무기 장벽층(320)은 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 질산화물, 알루미늄 산화물, 알루미늄 질화물, 티타늄 산화물, 티타늄 질화물 및 지르코늄 산화물로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나의 무기물을 포함할 수 있다. 예컨대, 무기 장벽층(320)은 실리콘 질화물( $SiN_x$ ), 알루미늄 산화물( $Al_2O_3$ ), 실리콘 산화물( $SiO_2$ ), 티타늄 산화물( $TiO_2$ ), 지르코늄 산화물( $ZrO_2$ ) 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 무기 장벽층(320)의 재료는 하부의 무기 부분층(313)과의 접착력을 고려하여 선택될 수 있다.
- [0211] 도 3에서 무기 장벽층(320)은 단층인 것으로 도시되어 있지만, 이는 예시적이며 복수의 층들이 적층된 적층 구조를 가질 수 있다. 예컨대, 무기 장벽층(320)은 실리콘 산화물( $SiO_2$ )/알루미늄 산화물( $Al_2O_3$ )/실리콘 산화물( $SiO_2$ )의 적층 구조를 가질 수 있다.
- [0212] 무기 장벽층(320)은 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD), 플라즈마 강화 CVD(plasma enhanced CVD, PECVD), 고밀도 플라즈마 CVD(high density plasma CVD, HDP-CVD), 스퍼터링, 원자층 증착법(ALD) 등과 같은 다양한 방법에 의하여 형성될 수 있다.
- [0213] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- [0214] 도 4를 참조하면, 표시부(200) 상에 하이브리드 보호막(310), 유기-무기 복합층(330), 및 무기 장벽층(320)이 배치되는 유기 발광 표시 장치(1000b)가 도시된다.
- [0215] 유기 발광 표시 장치(1000b)는 하이브리드 보호막(310)과 무기 장벽층(320) 사이에 유기-무기 복합층(330)이 더 배치된다는 점을 제외하고는, 도 3에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000a)와 실질적으로 유사하다. 유기 발광 표시 장치(1000b)의 기관(100), 표시부(200), 하이브리드 보호막(310) 및 무기 장벽층(320)에 대한 설명은 도 2 및 도 3을 참조로 앞에서 설명되어 있으므로, 반복하지 않는다.
- [0216] 유기-무기 복합층(330)은 하이브리드 보호막(310)과 무기 장벽층(320) 사이에 배치될 수 있다. 앞에서 설명된 바와 같이, 하이브리드 보호막(310)은 유기-무기 복합층의 표면에 플라즈마 처리를 수행함으로써 형성되는데, 유기-무기 복합층(330)은 플라즈마 표면 처리를 가하여 하이브리드 보호막(310)을 형성하기 전의 상기 유기-무기-

기 복합층과 동일하다. 즉, 유기-무기 복합층(330)은 상기 유기-무기 혼합 용액에 대하여 졸-겔 가수분해 및 축합반응을 진행하여 제조된 유기-무기 복합 도포액을 하이브리드 보호막(310) 상에 도포한 후, 이를 경화시킴으로써 형성될 수 있다. 하이브리드 보호막(310)의 유기 부분층(311)는 플라즈마 표면 처리의 영향을 받지 않기 때문에, 유기-무기 복합층(330)과 실질적으로 유사한 특성 및 조성을 갖는다.

[0217] 유기-무기 복합층(330)은 하이브리드 보호막(310)의 무기 부분층(313) 상에 배치시킴으로써, 무기 부분층(313)의 내부 스트레스를 완화하고, 무기 부분층(313)에 발생할 수 있는 미세 크랙과 같은 결함을 보완할 수 있다.

[0218] 도 4에는 밀봉부(300b)가 하이브리드 보호막(310), 유기-무기 복합층(330), 및 무기 장벽층(320)을 포함하는 것으로 도시되어 있지만, 무기 장벽층(320)을 제외하고 하이브리드 보호막(310)과 유기-무기 복합층(330)만을 포함할 수도 있다.

[0219] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.

[0220] 도 5를 참조하면, 표시부(200) 상에 무기 장벽층(320c)과 하이브리드 보호막(310)이 배치되는 유기 발광 표시 장치(1000c)가 도시된다.

[0221] 유기 발광 표시 장치(1000c)는 하이브리드 보호막(310)과 표시부(200) 사이에 무기 장벽층(320c)이 더 배치된다는 점을 제외하고는, 도 2에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000)와 실질적으로 유사하다. 유기 발광 표시 장치(1000c)의 기관(100), 표시부(200), 및 하이브리드 보호막(310)에 대한 설명은 도 2를 참조로 앞에서 설명되어 있으므로, 반복하지 않는다. 또한, 무기 장벽층(320c)은 배치되는 위치를 제외하고는, 도 3에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000a)의 무기 장벽층(320)과 실질적으로 유사하다.

[0222] 무기 장벽층(320c)은 표시부(200)의 대향 전극(225) 상에 배치될 수 있다. 무기 장벽층(320c)은 예컨대, 실리콘 질화물(SiNx), 알루미늄 산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 실리콘 산화물(SiO<sub>2</sub>), 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 지르코늄 산화물(ZrO<sub>2</sub>) 중 적어도 하나를 포함하여 단층 또는 복층으로 형성될 수 있으며, 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD), 플라즈마 강화 CVD(plasma enhanced CVD, PECVD), 고밀도 플라즈마 CVD(high density plasma CVD, HDP-CVD), 스퍼터링, 원자층 증착법(ALD) 등과 같은 다양한 방법에 의하여 형성될 수 있다.

[0223] 도 5에 도시되지 않았지만, 무기 장벽층(320c)과 대향 전극(225) 사이에는 LiF를 포함하는 할로젠화 금속층이 추가로 개재될 수 있다. 상기 할로젠화 금속층은 무기 장벽층(320c)을 형성할 때 표시부(200)가 손상되는 것을 방지할 수 있다.

[0224] 도 6은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.

[0225] 도 6을 참조하면, 표시부(200) 상에 유기-무기 복합층(330d), 무기 장벽층(320c), 및 하이브리드 보호막(310)이 배치되는 유기 발광 표시 장치(1000d)가 도시된다.

[0226] 유기 발광 표시 장치(1000d)는 무기 장벽층(320c)과 표시부(200) 사이에 유기-무기 복합층(330d)이 더 배치된다는 점을 제외하고는, 도 5에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000c)와 실질적으로 유사하다. 유기 발광 표시 장치(1000d)의 기관(100), 표시부(200), 및 하이브리드 보호막(310)에 대한 설명은 도 2를 참조로 앞에서 설명되어 있으므로, 반복하지 않는다. 또한, 무기 장벽층(320c)은 배치되는 위치를 제외하고는, 도 3에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000a)의 무기 장벽층(320)과 실질적으로 유사하다. 또한, 유기-무기 복합층(330d)은 배치되는 위치를 제외하고는, 도 4에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000b)의 유기-무기 복합층(330d)과 실질적으로 유사하다.

[0227] 유기-무기 복합층(330d)은 표시부(200)의 대향 전극(225) 상에 배치될 수 있다. 유기-무기 복합층(330d)은 상기 유기-무기 혼합 용액에 대하여 졸-겔 가수분해를 진행하여 제조된 유기-무기 복합 도포액을 표시부(200)의 대향 전극(225) 상에 도포한 후, 이를 경화시킴으로써 형성될 수 있다.

[0228] 무기 장벽층(320c)은 유기-무기 복합층(330d) 상에 배치될 수 있다. 무기 장벽층(320c)은 예컨대, 실리콘 질화물(SiNx), 알루미늄 산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 실리콘 산화물(SiO<sub>2</sub>), 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 지르코늄 산화물(ZrO<sub>2</sub>) 중 적어도 하나를 포함하여 단층 또는 복층으로 형성될 수 있으며, 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD), 플라즈마 강화 CVD(plasma enhanced CVD, PECVD), 고밀도 플라즈마 CVD(high density plasma CVD, HDP-CVD), 스퍼터링, 원자층 증착법(ALD) 등과 같은 다양한 방법에 의하여 형성될 수 있다.

- [0229] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- [0230] 도 7을 참조하면, 표시부(200) 상에 하부 하이브리드 보호막(310), 유기-무기 복합층(330), 무기 장벽층(320), 및 상부 하이브리드 보호막(310e)이 배치되는 유기 발광 표시 장치(1000b)가 도시된다.
- [0231] 유기 발광 표시 장치(1000e)는 상부 하이브리드 보호막(310e)이 더 배치된다는 점을 제외하고는, 도 4에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000b)와 실질적으로 유사하다. 유기 발광 표시 장치(1000e)의 기관(100), 표시부(200), 하부 하이브리드 보호막(310), 유기-무기 복합층(330) 및 무기 장벽층(320)에 대한 설명은 도 2 내지 도 4을 참조로 앞에서 설명되어 있으므로, 반복하지 않는다. 도 7의 하부 하이브리드 보호막(310)은 명칭만 상이할 뿐, 도 4의 하이브리드 보호막(310)과 실질적으로 동일하다.
- [0232] 상부 하이브리드 보호막(310e)은 무기 장벽층(320) 상에 배치될 수 있다. 상부 하이브리드 보호막(310e)은 하부 하이브리드 보호막(310)과 배치되는 위치만 상이할 뿐, 실질적으로 동일한 특성 및 조성을 갖는다.
- [0233] 상부 하이브리드 보호막(310e)은 상기 유기-무기 혼합 용액에 대하여 졸-겔 가수분해를 진행하여 제조된 유기-무기 복합 도포액을 무기 장벽층(320) 상에 도포한 후, 이를 경화시키고, 플라즈마 표면 처리를 수행함으로써 형성될 수 있다. 플라즈마 표면 처리에 의해 상부 하이브리드 보호막(310e)도 동일하게 유기 부분층(311e), 구배 부분층(312e), 및 무기 부분층(313e)을 포함할 수 있다.
- [0234] 유기 부분층(311e)은 플라즈마 표면 처리에 의해 영향을 받지 않아, 탄소의 함량이 일정하며, 무기 부분층(313e)은 플라즈마 표면 처리에 의해 탄소가 제거되어 실질적으로 탄소가 검출되지 않는다. 구배 부분층(312e)은 부분적으로 플라즈마 표면 처리를 받기 때문에, 무기 부분층(313e)에 인접할수록 탄소의 함량이 감소된다. 도시된 바와 같이, 유기 부분층(311e), 구배 부분층(312e), 및 무기 부분층(313e)은 실질적으로 동일한 두께를 가질 수 있다.
- [0235] 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치의 일 화소 영역을 도시한 단면도이다.
- [0236] 도 8을 참조하면, 표시부(200) 상에 하부 유기-무기 복합층(330d), 하부 무기 장벽층(320c), 하이브리드 보호막(310), 상부 유기-무기 복합층(330f), 및 상부 무기 장벽층(320f)이 배치되는 유기 발광 표시 장치(1000f)가 도시된다.
- [0237] 유기 발광 표시 장치(1000d)는 하이브리드 보호막(310) 상에 상부 유기-무기 복합층(330f)과 상부 무기 장벽층(320f)이 더 배치된다는 점을 제외하고는, 도 6에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000d)와 실질적으로 유사하다. 유기 발광 표시 장치(1000f)의 기관(100), 표시부(200), 하부 유기-무기 복합층(330d), 하부 무기 장벽층(320c), 및 하이브리드 보호막(310)에 대한 설명은 도 2 내지 도 6를 참조로 앞에서 설명되어 있으므로, 반복하지 않는다. 도 8의 하부 유기-무기 복합층(330d)과 하부 무기 장벽층(320c)은 각각 명칭만 상이할 뿐, 도 6의 유기-무기 복합층(330d)과 무기 장벽층(320c)과 실질적으로 동일할 수 있다.
- [0238] 상부 유기-무기 복합층(330f)과 상부 무기 장벽층(320f)은 각각 배치되는 위치를 제외하고는, 하부 유기-무기 복합층(330d)과 하부 무기 장벽층(320c)과 실질적으로 유사하다.
- [0239] 상부 유기-무기 복합층(330f)은 하이브리드 보호막(310) 상에 배치될 수 있다. 상부 유기-무기 복합층(330f)은 상기 유기-무기 혼합 용액에 대하여 졸-겔 가수분해를 진행하여 제조된 유기-무기 복합 도포액을 하이브리드 보호막(310) 상에 도포한 후, 이를 경화시킴으로써 형성될 수 있다. 상부 유기-무기 복합층(330f)의 재료와 하부 유기-무기 복합층(330d)의 재료는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [0240] 상부 무기 장벽층(320f)은 유기-무기 복합층(330f) 상에 배치될 수 있다. 무기 장벽층(320f)은 예컨대, 실리콘 질화물(SiNx), 알루미늄 산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 실리콘 산화물(SiO<sub>2</sub>), 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 지르코늄 산화물(ZrO<sub>2</sub>) 중 적어도 하나를 포함하여 단층 또는 복층으로 형성될 수 있으며, 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD), 플라즈마 강화 CVD(plasma enhanced CVD, PECVD), 고밀도 플라즈마 CVD(high density plasma CVD, HDP-CVD), 스퍼터링, 원자층 증착법(ALD) 등과 같은 다양한 방법에 의하여 형성될 수 있다. 상부 무기 장벽층(320f)의 재료는 하부 무기 장벽층(320c)의 재료와 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [0241] 본 발명의 발명자들은 도 2에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000)를 다음과 같이 제조하였다.

- [0242]            ㄱ) 기판(100) 상에 표시부(200)를 형성하였다.
- [0243]            기판(100)으로는 투명 플라스틱인 125  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름을 사용하였다.
- [0244]            표시부(200)는 기판(100) 상의 박막 트랜지스터(TFT), 상기 박막 트랜지스터(TFT)에 연결된 화소 전극(221), 상기 화소 전극(221)의 일부를 노출하는 화소 정의막(230), 노출된 상기 화소 전극(221)의 일부 상에 배치되는 유기 발광층을 포함하는 중간층(223), 상기 중간층(223) 상에 배치되는 대향 전극(225)을 포함한다.
- [0245]            ㄴ) 유기-무기 혼합 용액을 준비하고, 표시부(200) 상에 유기-무기 복합 층을 형성하였다.
- [0246]            1.25 g(6 mmol)의 오르토규산테트라에틸(TEOS)과 1.07 g(6 mmol)의 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane, MTES)을 12 mL의 이소프로판올 용매에 가하여 유기-무기 혼합 용액을 준비하였다. 유기-무기 혼합 용액을 졸-겔 가수분해와 축합하여, 졸 형태의 유기-무기 복합 도포액을 제조하였다.
- [0247]            기판(100) 상의 표시부(200)를 덮도록 상기 유기-무기 복합 도포액을 약 2-3 $\mu\text{m}$ 의 두께로 스핀 코팅한 후, 이를 경화하여 유기-무기 복합층을 형성하였다.
- [0248]            ㄷ) 유기-무기 복합층의 표면을 플라즈마 처리하여, 하이브리드 보호막(310)을 형성하였다.
- [0249]            표시부(200) 상에 유기-무기 복합층이 형성된 기판(100)을 플라즈마 반응 챔버에 넣고 진공 펌프를 사용하여, 용기 내부의 압력을  $10^{-3}$  torr 이하로 떨어뜨린 후, 진공 펌프를 계속 가동한 상태로 산소 기체를 투입하여 50 mtorr의 압력에서 RF 출력을 2W/cm<sup>2</sup>로 플라즈마를 발생시켜 1분간 상기 유기-무기 복합층의 표면을 처리하여 상기 유기-무기 복합층의 표면 및 이의 부근의 탄화 수소를 제거하였다.
- [0250]            상기 유기-무기 복합층은 탄소가 제거된 무기 부분층(313), 탄소의 함량이 일정한 유기 부분층(311), 및 무기 부분층(313)과 유기 부분층(311) 사이에 개재되고 유기 부분층(311)에 인접할수록 탄소의 함량이 증가하는 구배 부분층(312)을 포함하는 하이브리드 보호막(310)으로 변형되었다.
- [0251]            37.8 $^{\circ}\text{C}$ , 상대 습도 100%에서 Mocon Permatran-W; Model 3/33으로 측정된, 하이브리드 보호막(310)을 포함하는 유기 발광 표시 장치(1000)의 밀봉부(300)의 수분투과도는  $15 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였고, UV-Vis Spectrometer HP 8453으로 550nm의 광에 대하여 측정된 광투과도는 88.5%였다.
- [0252]            본 발명의 발명자들은 도 3에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000a)를 다음과 같이 제조하였다.
- [0253]            위의 ㄱ) 내지 ㄷ) 단계를 수행하였다.
- [0254]            ㄹ) 하이브리드 보호막(310) 상에 무기 장벽층(320)을 형성하였다.
- [0255]            표시부(200) 상에 하이브리드 보호막(310)이 형성된 기판(100)을 플라즈마 챔버에 넣고 진공 펌프를 사용하여 용기 내부의 압력을  $10^{-6}$  torr 이하로 떨어뜨린 후, 진공 펌프를 계속 가동한 상태로 아르곤 기체를 투입하여 1 mtorr의 압력에서 RF 출력을 5W/cm<sup>2</sup>로 하여 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마 발생에 의해 이온화된 아르곤 기체는 전극을 향하여 가속되어 실리콘 산화물 타겟에 충돌되고, 실리콘 산화물(SiO<sub>x</sub>)이 분출되었다. 상기 분출된 실리콘 산화물(SiO<sub>x</sub>)로 이루어진 무기 장벽층(320)이 하이브리드 보호막(310) 상에 성막되었다. 무기 장벽층(320)의 두께는 약 30~120nm였다.
- [0256]            37.8 $^{\circ}\text{C}$ , 상대 습도 100%에서 Mocon Permatran-W; Model 3/33으로 측정된, 하이브리드 보호막(310)과 무기 장벽층(320)을 포함하는 유기 발광 표시 장치(1000a)의 밀봉부(300a)의 수분투과도는  $9 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였고, UV-Vis Spectrometer HP 8453으로 550nm의 광에 대하여 측정된 광투과도는 88.7%였다.
- [0257]            본 발명의 발명자들은 도 4에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000b)를 다음과 같이 제조하였다.
- [0258]            위의 ㄱ) 내지 ㄷ) 단계를 수행하였다.
- [0259]            ㅁ) 위의 ㄹ) 단계 전에, 하이브리드 보호막(310) 상에 유기-무기 복합층(330)을 형성하였다.
- [0260]            유기-무기 복합층(330)은 위의 ㄴ) 단계에서 제조한 졸 형태의 유기-무기 복합 도포액을 경화한 것이다. 상기

유기-무기 복합 도포액을 하이브리드 보호막(310) 상에 스핀 코팅한 후, 이를 경화하여, 유기-무기 복합층(330)을 형성하였다.

[0261] 위의 ㄹ) 단계와 동일하게 유기-무기 복합층(330) 상에 무기 장벽층(320)을 형성하였다.

[0262] 37.8℃, 상대 습도 100%에서 Mocon Permatran-W; Model 3/33으로 측정한, 하이브리드 보호막(310), 유기-무기 복합층(330), 및 무기 장벽층(320)을 포함하는 유기 발광 표시 장치(1000b)의 밀봉부(300b)의 수분투과도는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$  미만이었으며, UV-Vis Spectrometer HP 8453으로 550nm의 광에 대하여 측정된 광투과도는 88.5%였다. Mocon Permatran-W; Model 3/33의 측정 한계는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이며, 밀봉부(330b)의 수분투과도는 측정 한계 미만이었다.

[0263] 무기 장벽층(320)에 발생했을지도 모르는 미세 크랙을 유기-무기 복합층(330)이 메워줌으로써 배리어 성능을 향상된 것으로 판단하였다.

[0264] 본 발명의 발명자들은 도 5에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000c)를 다음과 같이 제조하였다.

[0265] 위의 ㄱ) 단계를 수행하였다.

[0266] 위의 ㄴ) 단계를 수행하기 전에, 위의 ㄹ) 단계를 수행하였다.

[0267] 위의 ㄴ) 단계 및 ㄷ) 단계를 수행하여, 표시부(200) 상에 무기 장벽층(320c)과 하이브리드 보호막(310)을 포함하는 밀봉부(300c)를 형성하였다.

[0268] 37.8℃, 상대 습도 100%에서 Mocon Permatran-W; Model 3/33으로 측정된, 유기 발광 표시 장치(1000c)의 밀봉부(300c)의 수분투과도는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$  미만이었으며, UV-Vis Spectrometer HP 8453으로 550nm의 광에 대하여 측정된 광투과도는 86.3%였다. Mocon Permatran-W; Model 3/33의 측정 한계는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이며, 밀봉부(330c)의 수분투과도는 측정 한계 미만이었다.

[0269] 본 발명의 발명자들은 도 6에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000d)를 다음과 같이 제조하였다.

[0270] 위의 ㄱ) 단계, ㄴ) 단계, ㄹ) 단계를 차례로 수행하였다.

[0271] 위의 ㄴ) 단계 및 ㄷ) 단계를 수행하여, 표시부(200) 상에 유기-무기 복합층(330d), 무기 장벽층(320c), 및 하이브리드 보호막(310)을 포함하는 밀봉부(300d)를 형성하였다.

[0272] 37.8℃, 상대 습도 100%에서 Mocon Permatran-W; Model 3/33으로 측정된, 유기 발광 표시 장치(1000d)의 밀봉부(300d)의 수분투과도는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$  미만이었으며, UV-Vis Spectrometer HP 8453으로 550nm의 광에 대하여 측정된 광투과도는 87.5%였다. Mocon Permatran-W; Model 3/33의 측정 한계는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이며, 밀봉부(330d)의 수분투과도는 측정 한계 미만이었다.

[0273] 본 발명의 발명자들은 도 7에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000e)를 다음과 같이 제조하였다.

[0274] 위의 ㄱ) 내지 ㄷ) 단계를, ㄴ) 단계를 차례로 수행하였다.

[0275] 위의 ㄴ) 단계 및 ㄷ) 단계를 다시 수행하여, 표시부(200) 상에 하부 하이브리드 보호막(310), 유기-무기 복합층(330d), 무기 장벽층(320c), 및 상부 하이브리드 보호막(310e)을 포함하는 밀봉부(300e)를 형성하였다.

[0276] 37.8℃, 상대 습도 100%에서 Mocon Permatran-W; Model 3/33으로 측정된, 유기 발광 표시 장치(1000e)의 밀봉부(300e)의 수분투과도는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$  미만이었으며, UV-Vis Spectrometer HP 8453으로 550nm의 광에 대하여 측정된 광투과도는 85.2%였다. Mocon Permatran-W; Model 3/33의 측정 한계는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이며, 밀봉부(330d)의 수분투과도는 측정 한계 미만이었다.

[0277] 본 발명의 발명자들은 도 8에 도시된 유기 발광 표시 장치(1000f)를 다음과 같이 제조하였다.

- [0278] 위의 ㄱ) 단계, ㄴ) 단계, ㄷ) 단계를 차례로 수행하였다.
- [0279] 위의 ㄴ) 단계 및 ㄷ) 단계를 수행하고, 다시 ㄴ) 단계, ㄷ) 단계를 수행하여, 표시부(200) 상에 하부 유기-무기 복합층(330d), 하부 무기 장벽층(320c), 하이브리드 보호막(310), 상부 유기-무기 복합층(330f), 및 상부 무기 장벽층(320f)을 포함하는 밀봉부(300f)를 형성하였다.
- [0280] 37.8℃, 상대 습도 100%에서 Mocon Permatran-W; Model 3/33으로 측정된, 유기 발광 표시 장치(1000f)의 밀봉부(300f)의 수분투과도는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$  미만이었으며, UV-Vis Spectrometer HP 8453으로 550nm의 광에 대하여 측정된 광투과도는 85.5%였다. Mocon Permatran-W; Model 3/33의 측정 한계는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이며, 밀봉부(330d)의 수분투과도는 측정 한계 미만이었다.
- [0281] 유기 발광 표시 장치들(1000-1000f)의 수분투과도 및 광투과도의 결과는 다음과 같다.

**표 1**

밀봉부 구조	수분 투과도 ( $\text{g/m}^2/\text{day}$ )	광투과도 (%, 550nm)	MOCON limit ( $\text{g/m}^2/\text{day}$ )
300 (HP)	$15 \times 10^{-3}$	88.5	$5 \times 10^{-3}$
300a (IB/HP)	$9 \times 10^{-3}$	88.7	$5 \times 10^{-3}$
300b (IB/OIC/HP)	측정 한계 미만	88.5	$5 \times 10^{-3}$
300c (HP/IB)	측정 한계 미만	86.3	$5 \times 10^{-3}$
300d (HP/IB/OIC)	측정 한계 미만	87.5	$5 \times 10^{-3}$
300e (HP/IB/OIC/HP)	측정 한계 미만	85.2	$5 \times 10^{-3}$
300f (IB/OIC/HP/IB/OIC)	측정 한계 미만	85.5	$5 \times 10^{-3}$
300b' (OIC/HP)	측정 한계 미만	89.3	$5 \times 10^{-3}$

- [0283] 여기서, HP는 하이브리드 보호막(310), IB는 무기 장벽층, OIC는 유기-무기 복합층을 의미한다. 밀봉부(300b')는 밀봉부(300b)가 변형된 예로서, 밀봉부(300b)에서 무기 장벽층이 생략된 구조를 갖는다. 수분 투과도는 37.8℃, 상대 습도 100%에서 측정된 것이다. 측정 기기로 Mocon Permatran-W; Model 3/33을 사용하였으며, 이 측정 기기의 측정 한계는  $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다.
- [0284] 비교예로서, 밀봉부가 하이브리드 보호막을 포함하지 않은 구조에 대하여도 수분 투과도를 측정하였다.
- [0285] 밀봉부가 유기-무기 복합층으로 구성된 경우나 무기 장벽층과 유기-무기 복합층으로 구성된 경우에, 수분 투과도는  $10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 를 초과하였다.
- [0286] 밀봉부가 25nm 두께의 무기 장벽층으로 구성된 경우, 수분 투과도는  $0.59 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다.
- [0287] 밀봉부가 60nm 두께의 무기 장벽층으로 구성된 경우, 수분 투과도는  $0.27 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다.
- [0288] 밀봉부가 115nm 두께의 무기 장벽층으로 구성된 경우, 수분 투과도는  $0.35 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다.
- [0289] 밀봉부가 60nm 두께의 무기 장벽층과 유기-무기 복합층으로 구성된 경우, 수분 투과도는  $0.37 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다.
- [0290] 본 명세서에서는 본 발명을 한정된 실시예를 중심으로 설명하였으나, 본 발명의 범위 내에서 다양한 실시예가 가능하다. 또한 설명되지 않는 것은, 균등한 수단도 또한 본 발명에 그대로 결합되는 것이라 할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 정해져야 할 것이다.

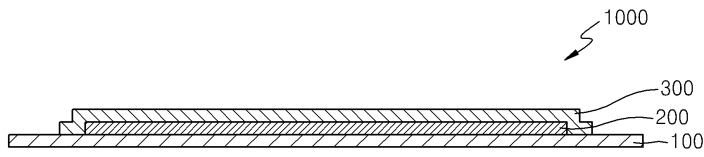
**부호의 설명**

- [0291] 100: 기판 200: 표시부

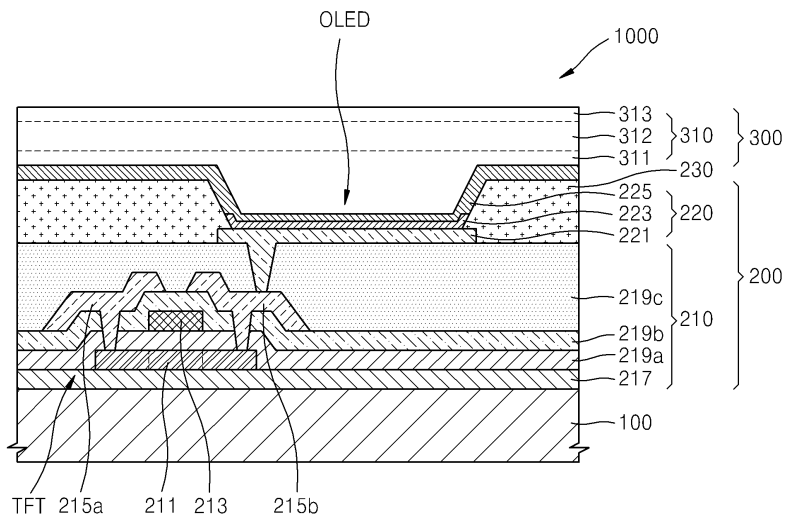
- |                |                |
|----------------|----------------|
| 210: 소자/배선층    | 220: 유기 발광 소자층 |
| 300: 봉지부       | 310: 하이브리드 보호막 |
| 311: 유기 부분층    | 312: 구배 부분층    |
| 313: 무기 부분층    | 320: 무기 장벽층    |
| 330: 유기-무기 복합층 |                |

도면

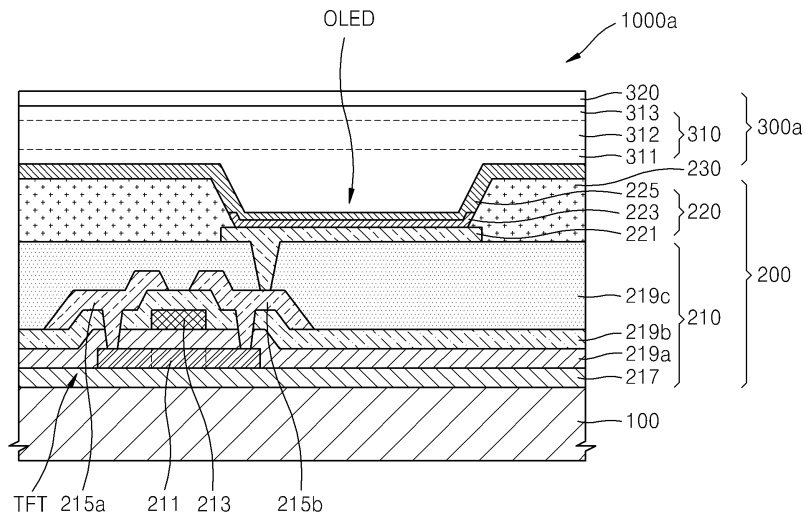
도면1



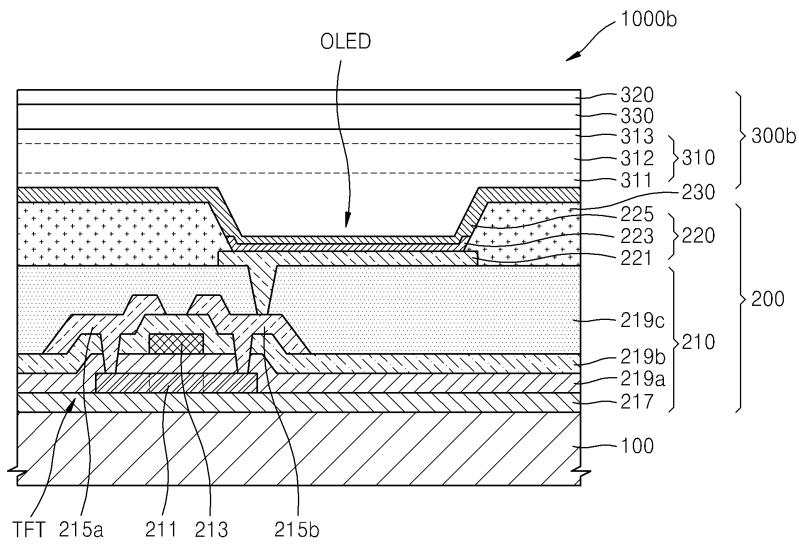
도면2



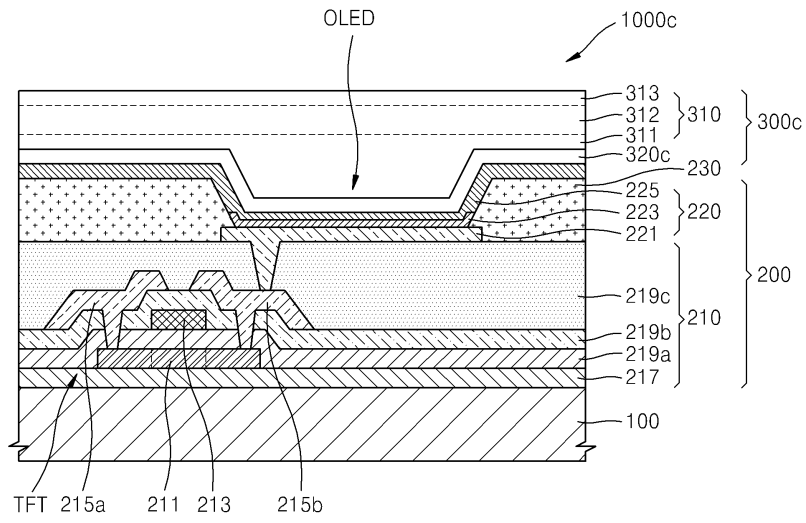
도면3



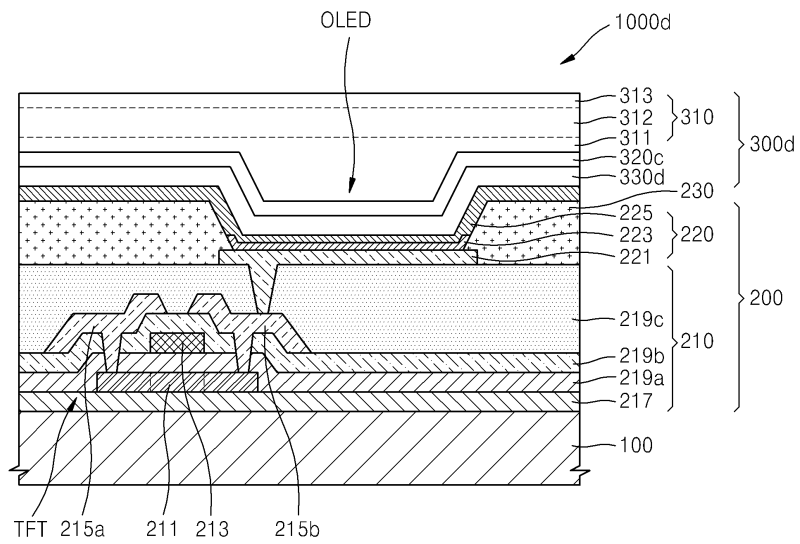
도면4



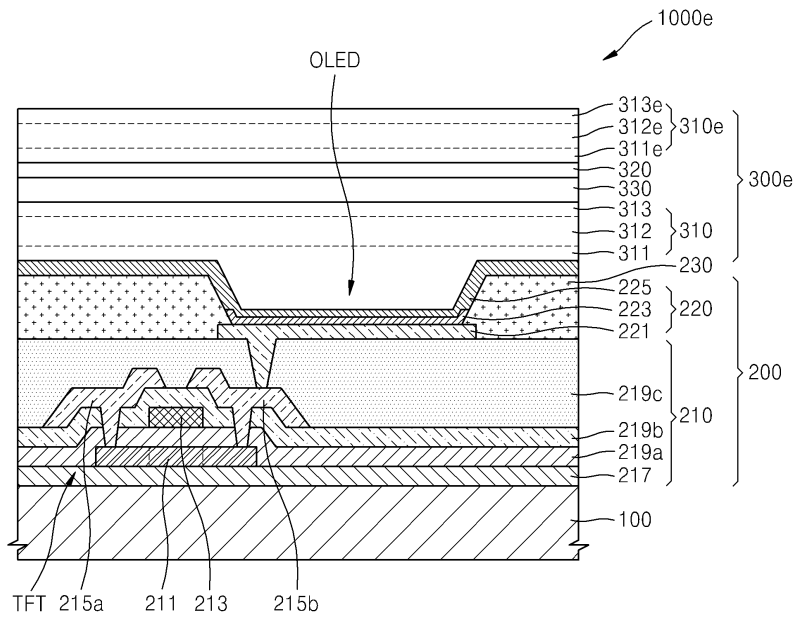
도면5



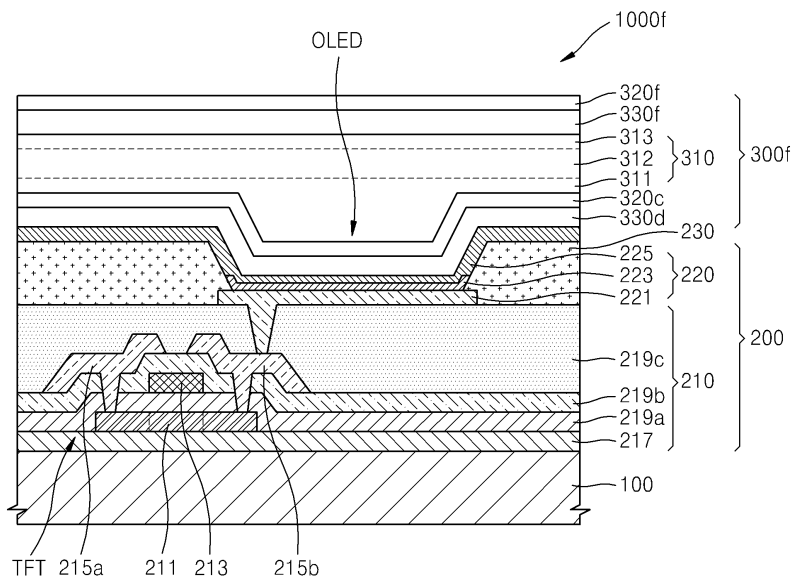
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	标题 : OLED显示器及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020150007991A</a>	公开(公告)日	2015-01-21
申请号	KR1020140087002	申请日	2014-07-10
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
当前申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
[标]发明人	KWAK SOON JONG 곽순중 JUN JAE HO 전재호 LEE MYUNG SUK 이명숙		
发明人	곽순중 전재호 이명숙		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5253 H01L51/56 H01L2251/558		
优先权	1020130081788 2013-07-11 KR		
其他公开文献	KR101588298B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供一种包括混合保护膜的有机发光显示装置。有机发光显示装置包括基板，设置在基板上并包括有机发光装置 ( OLED ) 的显示单元，以及封装显示单元并包括混合保护膜的封装单元。混合保护膜包括去除碳的无机部分层，其中碳量恒定的有机部分层，以及设置在无机部分层和有机部分层之间并且具有增加的碳量的梯度部分层随着接近有机部分层。

