



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월23일  
(11) 등록번호 10-2125250  
(24) 등록일자 2020년06월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) G01N 21/59 (2006.01)  
G01N 27/04 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01L 51/0031 (2013.01)  
G01N 21/59 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0134136
- (22) 출원일자 2018년11월05일  
심사청구일자 2018년11월05일
- (65) 공개번호 10-2020-0054359
- (43) 공개일자 2020년05월20일
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020080062683 A\*  
KR1020120109894 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
한밭대학교 산학협력단  
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
- (72) 발명자  
이재현
- (74) 대리인  
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 정미나

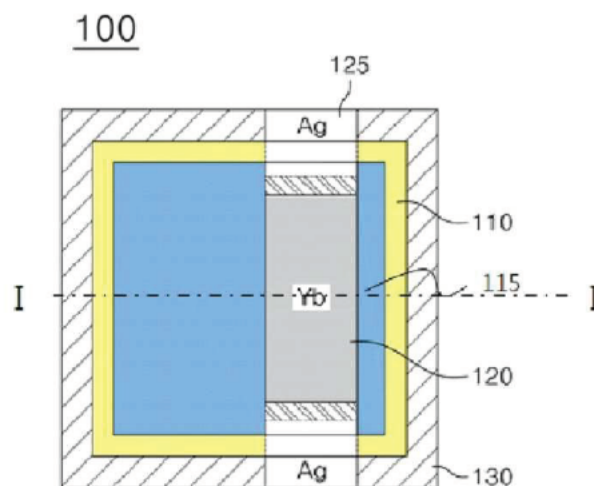
(54) 발명의 명칭 수분 투과율 측정 장치 및 방법

(57) 요약

본 발명은 유기 전자소자 용 수분투과율 측정용 이터븀 측정 장치 및 그 방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자용 수분투과율 측정용 이터븀 측정 장치는, 유리 기판;과, 상기 유리 기판 상에 적층된 한 쌍의 전극층;과, 상기 유리 기판 상에 적층된 이터븀층;과, 상기 이터븀 층 상에 적층되는 측정대상 봉지재; 및 상기 측정대상 봉지재의 외곽을 따라서 형성된 실링재를 포함하며, 상기 전극층의 일 말단은 상기 이터븀층에 매립되고, 다른 말단은 외부 저항측정장치에 전기적으로 연결되는 것일 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*G01N 27/04* (2013.01)

*H01L 51/5237* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345271807

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 유기물 반도체의 전기적 도핑 메커니즘 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

유리 기판;

상기 유리 기판 상에 적층된 한 쌍의 전극층;

상기 유리 기판 상에 적층되며, 두께가 20 내지 100 nm인 이터븀층;

상기 이터븀 층 상에 적층되는 측정대상 봉지재; 및

상기 측정대상 봉지재의 외곽을 따라서 형성된 실링재를 포함하며,

상기 전극층의 일 말단은 상기 이터븀층에 매립되고, 다른 말단은 외부 저항측정장치에 전기적으로 연결되고,

상기 이터븀층은 웨도우마스크에 의해 패터닝 형성되는 것을 특징으로 하는 수분투과율 측정장치.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 전극층은 Ag 물질층 또는 Au 물질층인 것을 특징으로 하는 수분투과율 측정장치.

**청구항 4**

제1 항 또는 제3항에 따른 장치의 상기 이터븀 층 상에 측정대상 봉지재를 적층하는 단계(s10);

상기 이터븀 층의 경시적 변화를 광투과도 또는 전기저항 변화율을 측정 측정하는 단계(s20);를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 투과율 측정방법.

**청구항 5**

제4항에서 있어서,

상기 전기저항 변화율은 외부 저항측정장치를 통하여 전압을 인가하면서 경시적 저항값 변화를 측정하는 단계 (s20); 및

상기 측정된 저항값 변화율을 하기 수학식 1에 대입하여 상기 봉지재의 수분 투과율을 측정하는 단계(s30);를 포함하는 것을 특징으로 하는

[수학식 1]

$$WVTR(gm^{-1}day^{-1}) = n\delta_{Yb}\rho\left(\frac{I_{eff}}{W}\right)\left(\frac{A_{Yb}}{A_{sub}}\right)\left(\frac{M_w}{M_{Yb}}\right)\left[\frac{d(R^{-1})}{dt}\right]$$

(상기 수학식 1에서 n: 반응계수로 3이고,  $\delta_{Yb}$ : Yb의 비저항으로  $2.2 \times 10^{-4} \Omega cm$ 이고,  $\rho$ 는 Yb의 밀도( $6.9g/cm^3$ )로  $I_{eff}$ 는 Yb 패턴의 길이이고, w: Yb 패턴의 폭이고,  $A_{Yb}$ 는 Yb박막 면적이고,  $A_{sub}$ 는 수분투과율 측정 샘플의 면적,

$M_w$ 는 물분자량( $18g/mol$ ),  $M_{Yb}$ 는 Yb분자량( $173g/mol$ ),  $\frac{d(R^{-1})}{dt}$ 는 실시간 저항변화율)

수분 투과율 측정방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,  
 경시적 저항값 변화를 측정하는 단계(s20)는  
 항온항습 조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는  
 수분 투과율 측정방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서,  
 상기 측정되는 이터븀 층의 경시적 변화는  
 하기 (반응식 1)에 의하여  
 [반응식 1]  
 $2Yb + 6H_2O \rightarrow 2Yb(OH)_3 + 3H_2$   
 변하는 것을 특징으로 하는  
 수분 투과율 측정방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기 전자소자 용 봉지재 수분투과율 측정 장치 및 그 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 발광소자(Light Emitting Diode; LED)는 형광성 유기 화합물을 전기적으로 여기시켜 발광시키는 자발광형 디스플레이로 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 박형화가 용이하며, 광시야각, 빠른 응답속도 등 액정 표시장치에 있어서, 문제점으로 지적된 결점을 해소할 수 있는 차세대 디스플레이로 주목 받고 있다.

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

[0004] 이러한 유기 전자 소자의 수분 및 외기 침투를 방지하기 위한 기술로서, 종래에는 금속 캔이나 글래스를 홀을 가지도록 캡 형태로 가공하여 그 홀에 수분의 흡수를 위한 건습제를 파우더 형태로 탑재하거나, 필름 형태로 제조하여 양면 테이프를 이용하여 접착하는 방식을 이용하였으며, 예를 들면, 미국 특허 제5,771,662호(Apparatus and methods for producing shrink wrap packaging), 일본특허 제H03(1991)-261091호(ELECTROLUMINESCENT ELEMENT), 또한 유기 전계 발광부 상부에 유기물 및 무기물을 교대로 증착하여 봉지재를 형성하는 방법도 이용되고 있다(미국특허 제6,266,695호(Methods for ligand-receptor assays in clinical chemistry), 미국특허 제 6,570,325호(Environmental barrier material for organic light emitting device and method of making)).

[0005] 따라서 유기전자소자 봉지재에 채용 가능한 각종 유기물 및 무기물 재료의 수분투과율 및 산소투과율을 효과적 이면서도 정확하고 편리하게 측정할 수 있는 장치 및 방법의 개발은 유기전자소자의 봉지 구조 또는 밀봉 구조의 개발에 있어서 반드시 해결해야 하는 선결 과제이며, 현재 유기 발광 소자에 채용되는 봉지재에 있어서, 수분투과율 및 산소투과율은 적절한 온도와 압력 하에서 수증기  $10^{-6} \text{g/m}^2/\text{day}$  및 산소  $10^{-3} \text{g/m}^2/\text{day}$  정도의 수치까지 매우 정밀하게 측정되어야 한다.

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

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

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

[0008] 도 1 A), B, C) 및 D)은 종래 사용되어오던 방법으로 시간의 경과에 따라 수분에 의한 칼슘층의 변화를 보여주는 사진이다. 칼슘은 산화가 진행되면 산화 속도가 빠르기 때문에 칼슘 박막의 특정 영역에서부터 반응이 시작되어, 시간에 따라 전체적으로 불균일한 산화 영역이 형성되기 때문에, 칼슘을 수분투과율 측정을 위한 층으로 사용하기에는 문제가 있었다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 국내 등록 특허 제0889834호(유기전자소자 보호층의 수분투과율 및 산소투과율 측정장치 및 상기 장치를 이용한 측정방법)

(특허문헌 0002) 미국 특허 제5,771,662호(Apparatus and methods for producing shrink wrap packaging),

(특허문헌 0003) 일본특허 제H03(1991)-261091호(ELECTROLUMINESCENT ELEMENT)

(특허문헌 0004) 미국특허 제6,266,695호(Methods for ligand-receptor assays in clinical chemistry),

(특허문헌 0005) 미국특허 제6,570,325호(Environmental barrier material for organic light emitting device and method of making)

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로, 봉지재의 반사도 또는 투과도에 영향을 받지 않고 각종 유기전자 소자 봉지재 공정에서 유용성이 탁월하고, 장치 내부의 칼슘층에 대한 결함 평균화작업을 수행할 필요가 없고, 신뢰성이 매우 높은 유기전자 소자 봉지재의 수분투과율 측정장치를 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 장치를 이용한 유기전자 소자 봉지재의 수분투과율 측정방법을 제공하는 것이다.

[0012] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론 할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0013] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자의 수분투과율 측정 장치는, 유리 기판;과, 상기 유리 기판 상에 적층된 한 쌍의 전극층;과, 상기 유리 기판 상에 적층된 이터븀층;과, 상기 이터븀 층 상에 적층되는 측정대상 봉지재; 및 상기 측정대상 봉지재의 외곽을 따라서 형성된 실링재를 포함하며, 상기 전극층의 일 말단은 상기 이터븀층에 매립되고, 다른 말단은 외부 저항측정장치에 전기적으로 연결되는 것일 수 있다.

[0014] 상기 이터븀층의 웨도우 마스크에 의해 일정부분을 패터닝 할 수 있다.

[0015] 상기 전극층은 Ag 물질층 또는 Au 물질층인 것일 수 있다.

[0016] 상기 실링재는 열경화성 수지 또는 UV 경화형 수지를 사용하거나, 오링을 장착한 형태로 수분 투과율 측정장치를 밀봉시키는 구조인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 수분 투과율 측정방법에 있어서, 상기 이터븀 층 상에 측정대상 봉지재를 적층하는

단계(s10);와, 상기 장치의 상기 전극 층의 일 말단은 상기 이터블 층에 매립되고, 상기 이터블 층의 경시적 변화를 광투과도로 측정하거나, 다른 말단을 외부 저항측정장치에 전기적으로 연결되고, 상기 외부 저항측정장치를 통하여 전압을 인가하면서 경시적 저항값 변화를 측정하는 단계(s20); 및 상기 측정된 저항값 변화율을 하기 수학적 식 1에 대입하여 상기 봉지재의 수분투과율을 측정하는 단계(s30);를 포함하는 것일 수 있다.

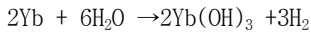
[수학적 식 1]

$$WVTR(gm^{-1}day^{-1}) = n\delta_{Yb}\rho\left(\frac{I_{eff}}{W}\right)\left(\frac{A_{Yb}}{A_{sub}}\right)\left(\frac{M_w}{M_{Yb}}\right)\left[\frac{d(R^{-1})}{dt}\right]$$

(상기 수학적 식 1에서 n: 반응계수로 3이고,  $\delta_{Yb}$ : Yb의 비저항으로  $2.2 \times 10^{-4} \Omega cm$ 이고,  $\rho$ 는 Yb의 밀도( $6.9g/cm^3$ )로  $I_{eff}$ 는 Yb 패턴의 길이이고, w: Yb 패턴의 폭이고,  $A_{Yb}$ 는 Yb박막 면적이고,  $A_{sub}$ 는 수분투과율 측정 샘플의 면적,  $M_w$ 는 물분자량( $18g/mol$ ),  $M_{Yb}$ 는 Yb분자량( $173g/mol$ ),  $\frac{d(R^{-1})}{dt}$ 는 실시간 저항변화율) 경시적 저항값 변화를 측정하는 단계(s20)는 항온 항습 조건에서 진행되는 것일 수 있다.

상기 측정되는 이터블 층의 경시적 저항변화값은 하기 (반응식 1)에 의하여

[반응식 1]



변하는 것일 수 있다.

또한 550nm 파장에서의 광투과도에 의해 수분투과율을 측정할 수 있다.

**발명의 효과**

본 발명에 따르면, 봉지재가 수분 투과됨에 따라 측정장치의 광학적, 전기적 특성이 변화하는 원리를 이용함으로써 봉지재의 반사도 또는 투과도에 영향을 받지 않고, 각종 유기전자 소자 봉지재 공정에의 응용성을 높였으며, 종래기술과는 상이하게 장치 내부의 칼슘층에 대한 결함 평균화작업을 수행할 필요가 없고 신뢰성이 매우 높은 유기전자소자 봉지재의 수분 투과율 측정장치 및 이를 이용한 측정방법을 제공할 수 있다.

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

**도면의 간단한 설명**

도 1 A), B), C) 및 D)은 종래 사용되어오던 방법으로 시간의 경과에 따라 수분에 의한 칼슘층의 변화를 보여주는 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자용 수분투과율 측정 장치의 평면도이다.

도 3은 도 2의 I-I 선을 따라서 관찰한 도 1의 장치에 대한 개략적인 단면도를 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자 봉지재 수분투과율 측정 장치에서 전기전도도(conductance)가 시간에 따라 변화되는 양상을 보여주는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자용 수분투과율 측정장치에서 파장 550nm의 조건에서 광투과도를 두께별로 정리한 그래프이다.

도 6은 항온 항습 조건(온도 30℃, 상대습도 90%)에서 보관된 다양한 두께의 이터블층의 광투과도가 보관시간에 따라 어떻게 변화하는 지를 보여주는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예로서 항온 항습 조건(온도 30℃, 상대습도 90%)에서 에 62h 이후 이터블 박막 두께에 따른 표면 이미지를 보여주는 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충

분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

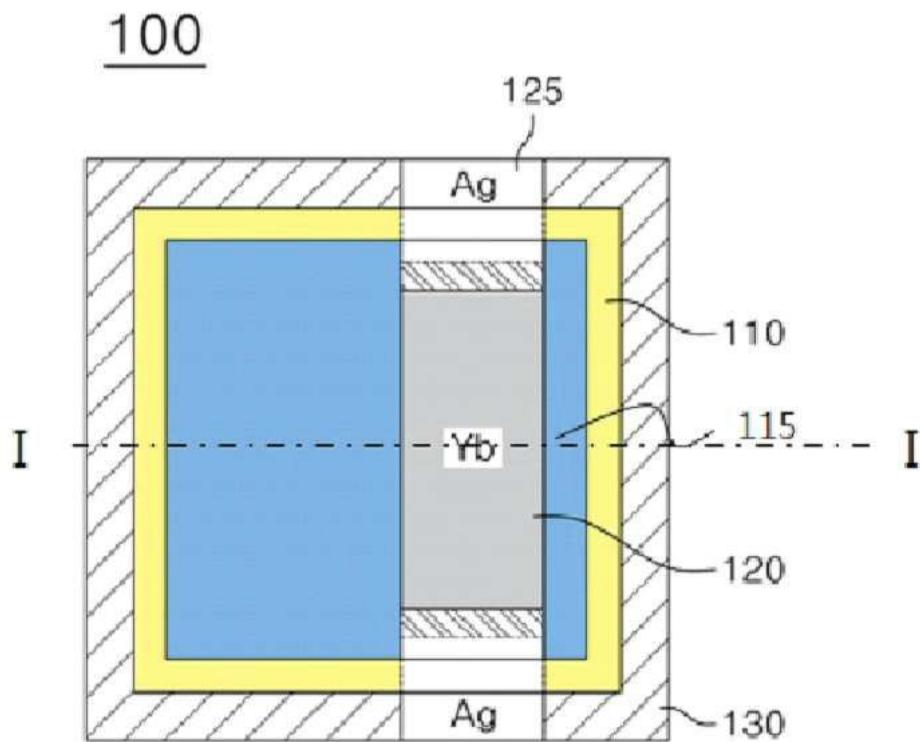
- [0030] 본 발명은 대기 중의 수분에 매우 취약한 이터븀과 같은 반응성 금속이 시간에 따라서 수분과의 화학적 반응에 따라 광투과도 및 전기저항값이 변화한다는 점에 착안하여 안출된 것이다. 특히 이터븀은 전도성 금속이지만, 대기중의 수분과 반응하면, 전기적으로 절연체 성질을 갖고 있는 수산화이터븀( $\text{Yb}(\text{OH})_3$ )으로 변화되며, 시간 변화에 따른 이터븀의 저항변화를 측정하게 되면, 생성된 수산화이터븀의 양과 잔류 이터븀의 양으로부터 수분의 양을 정량적으로 구할 수 있게 된다.
- [0031] 이때, 이터븀의 수분과의 화학적 반응은 하기 반응식 1에 도시된 바와 같다.
- [0032] [반응식 1]
- [0033]  $2\text{Yb} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Yb}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$
- [0034] 상기 반응식 1에서 1개의 Yb원자는  $\text{H}_2\text{O}$ 분자 3개와 반응하여  $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 를 생성한다.
- [0035] 이때 수분은 고유의 투과메커니즘을 가지고 있으며 수분 투과율을 측정하기 위해서는 밀폐된 공간에서 수분을 주입시키는 방식을 사용하여 수분 투과율을 측정하는 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 이터븀을 이용한 수분투과율 측정을 위해서, 본 발명에서는 유리기판, 상기 유리 기판 상에 대향 적층된 한쌍의 전극층, 상기 유리기판 상에 적층된 이터븀층; 상기 이터븀 층 상에 적층되는 측정대상 유기전자소자의 봉지재, 및 상기 측정대상 유기전자소자 봉지재(110)의 외곽을 따라서 형성된 실링재(115)를 포함하며, 상기 전극층(125)의 일 말단은 상기 이터븀 층(120) 상에 매립되고, 다른 말단은 외부 저항 측정장치에 전기적으로 연결되는 것을 특징으로 하는 유기전자소자 봉지재의 수분투과율 측정장치를 제공함에 있다.
- [0037] 도 2 및 도 3에 본 발명에 따른 측정장치에 대한 개략적인 평면도 및 단면도를 도시하였으며, 도 2 및 도 3을 참조하면, 먼저 수분투과율  $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$  이하로서, 극히 투습성이 미약한 유리기판(130) 위에 한 쌍의 전극층(125)을 열 증착공정 등을 통해서 형성한다.
- [0038] 상기 전극층(125)은 전기화학적 부식에 매우 강하고, 다른 금속에 비해 산화작용이 쉽게 일어나지 않는 금속층으로서, 저저항성 및 저산화성을 갖는 금속층인 것이 바람직하며, 이에 제한되는 것은 아니지만 Au물질층 또는 Ag물질층인 것이 바람직하다. 이는 본 발명이 전기적 특성을 통하여 수분투과율을 계산하는 방식을 채택하는 관계로, 전극층의 전기화학적 부식은 외부 저항측정장치의 프로브와 전기적 접촉 특성을 변화시키므로 정확한 측정을 불가능하게 하기 때문이다.
- [0039] 이어서, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 이터븀층(120)을 상기 전극층(125) 위에 형성하게 되는 데, 여기에서 이터븀은 대기에서 쉽게 산화되기 때문에 이터븀층(120) 형성시 열증착 용 챔버 내의 진공 상태는  $<10^{-6}$  torr 이하의 고진공 상태이어야 한다.
- [0040] 상기 이터븀층(120)의 적층 두께는 20nm 내지 100nm인 것이 바람직하는데, 20nm이하로는 공정상으로 적층시키는 데 어려움이 있고, 100nm를 초과하는 경우에는 전기적 특성 변화를 감지하는 데 장시간이 소요되며, 측정 시 감도가 저하되는 문제점이 있어서 바람직하지 않기 때문이다.
- [0041] 상기 이터븀층은 웨도우 마스크에 의해 일정부분을 패터닝하는 것이 바람직하다. 상기 패터닝을 통하여 광학 측정을 위하여 분광기의 측정용 빔이 투과할 수 있는 충분한 면적을 확보할 수 있고, 또한 이터븀층의 폭을 정확하게 제어함으로써 전도도 측정을 위해 전류가 흐르는 면의 단면적을 정확하게 정의할 수 있기 때문이다.
- [0042] 이어서, 본 발명에 따른 장치에서는, 상기 이터븀층(120) 상에 수분투과율 측정의 대상이 되는 봉지재(110)가 적용된 기판의 가장 자리에 실링재(115)가 형성된 후, 상기 실링재의 경화작업을 통해 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같은 형태로 접착한다.
- [0043] 상기 실링재는 열경화성 수지 또는 광경화성 수지로서 아크릴계, 다관능(메타)아크릴레이트계, 에폭시계 고분자 중에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있고, 열 개시제 또는 광 개시제에 따라 고분자 경화 조건을 선택할 수 있다. 보다 바람직하게는 에폭시 수지인 것일 수 있다.

- [0044] 상기 에폭시계 수지로는 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 S형, 브롬화 비스페놀 A형, 수소 첨가 비스페놀 A형, 비스페놀 AF형, 비페닐형, 나프탈렌형, 플루올렌형, 페놀노볼락형, 오르토크레졸노볼락형, 트리스히드록시페닐메탄형, 테트라페닐올에탄형 등의 2관능 에폭시 수지, 다관능 에폭시 수지, 트리스글리시딜이소시아누레이드형 또는 글리시딜아민형 중 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0045] 상기 열개시제로는 디큐밀 퍼옥사이드, t-부틸큐밀 퍼옥사이드, 비스-(t-부틸-퍼옥시-이소프로필)벤젠, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-3,2,5-디하이드로퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스-(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트 등의 유기 퍼옥사이드, 아조-비스-이소부티로니트릴 및 아조-비스-시클로헥산니트릴 등의 아조 화합물, 디머캡토에탄, 1,6-디머캡토헥산, 1,3,5-트리머캡토타리아진 등의 디머캡토 및 폴리머캡토 화합물 중에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0046] 상기 광개시제로는 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴린프로판온-1, 디페닐케톤, 벤질디메틸케탈, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-온, 4-하이드록시 사이클로 페닐케톤 1종이 사용될 수 있다.
- [0047] 다른 실시 형태로 실링재로 오링(O-ring)을 사용해서 수분 투과를 막는 방법으로 수분 투과율을 측정하는 것도 가능할 수 있다.
- [0048] 상기 실링재(115)는 가장 자리 부분에서의 수분 침투가 수분투과율을 결정하게 되지 않도록 수분 및 외기의 침투를 차단할 수 있어야 하며, 이를 위해서 가장 자리에 다중으로 실링재를 형성하거나, 건조제(getter)를 제공함으로써 가장 자리에서의 수분 및 외기 침투를 더욱 완전하게 차단할 수도 있다.
- [0049] 상술한 본 발명에 따른 장치에 대한 제조 공정의 전 과정은 글로브 박스 시스템(glove box system), 즉 질소와 같은 비활성기체 환경 하에서 이루어지며, 열충착 챔버 역시 이러한 글로브 박스 시스템 내에 위치한다. 이는 장치의 제조 과정에서 이터븀층(120)이 산화되는 것을 방지하기 위함이다.
- [0050] 상기 실링재(115)의 경화 이후에는, 측정 샘플을 포함하는 본 발명에 따른 장치가 수분 환경이 설정된 챔버로 이동되며, 이때 상기 이터븀 층(120)에 의해서 매립되는 전극층(125) 말단과 연결되는 다른 측 전극층 말단이 외부 저항측정장치에 전기적으로 연결될 수 있다. 상기 저항측정장치는 경시적인 전압 또는 전류를 측정할 수 있는 장치로서 Keithley 237 등과 같은 멀티미터 시스템일 수 있으며, 측정은 시간에 따른 I-V 곡선을 통해서 이루어진다.
- [0051] 본 발명은 또한 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서 상기 장치의 이터븀 층(120) 상에 측정 대상 유기전자소자 봉지재를 적층하는 단계; 상기 장치의 상기 전극층의 일 말단에 상기 외부 저항측정장치를 통해서 전압을 인가하면서 경시적 저항값 변화량을 측정하는 단계; 상기 측정된 저항변화값을 하기 수학적 1에 대입하여 상기 유기전자소자 봉지재(110)의 수분투과율을 측정하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0052] [수학적 1]
- [0053] 
$$WVTR(gm^{-1}day^{-1}) = n\delta_{Yb}\rho \left(\frac{I_{eff}}{W}\right) \left(\frac{A_{Yb}}{A_{sub}}\right) \left(\frac{M_w}{M_{Yb}}\right) \left[\frac{d(R^{-1})}{dt}\right]$$
- [0054] (상기 수학적 1에서 n: 반응계수로 3이고,  $\delta_{Yb}$ : Yb의 비저항으로  $2.2 \times 10^{-4} \Omega cm$ 이고,  $\rho$ 는 Yb의 밀도( $6.9g/cm^3$ )로  $I_{eff}$ 는 Yb 패턴의 길이(12mm)이고, w: Yb 패턴의 폭(7mm)이고,  $A_{Yb}$ 는 Yb박막 면적(84mm<sup>2</sup>)이고,  $A_{sub}$ 는 수분투과율 측정 샘플의 면적(289mm<sup>2</sup>),  $M_w$ 는 물분자량(18g/mol),  $M_{Yb}$ 는 Yb분자량(173g/mol)  $\left[\frac{d(R^{-1})}{dt}\right]$ 는 실시간 저항변화율)
- [0055] 또한 외부 저항측정장치는 미세전류 측정의 측정시 누전 혹은 전류값의 미세한 떨림 현상을 방지하기 위해서 4-점점 프로브(4-point probe) 시스템을 적용할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 수분투과율 측정장치 및 방법에 있어서, 수분투과는 장치 상단에 적층된 봉지재를 통해서만 이루어진다. 다시 말해서, 전극층(125), 실링재 및 하부의 유리기관을 통한 수분투과는 거의 이루어지지 않으며,  $10^{-6} g/m^2/day$  이하의 범위에서 이루어질 경우 유기발광소자 봉지재에 대한 수분투과율 제한 범위를 만족한다.
- [0057] 본 발명에 있어서, 측정장치의 저항값이 변화하는 원리는 다음과 같다. 즉, 수분의 침투로 인해 이터븀 층(120)의 상부 표면에서부터 산화가 시작되며, 이터븀 층(120)의 상부표면에 반응식 1에 따라서 Yb(OH)<sub>3</sub>이 생성되고 이러한 과정이 진행됨에 따라 광투과도 및 저항값이 증가한다.

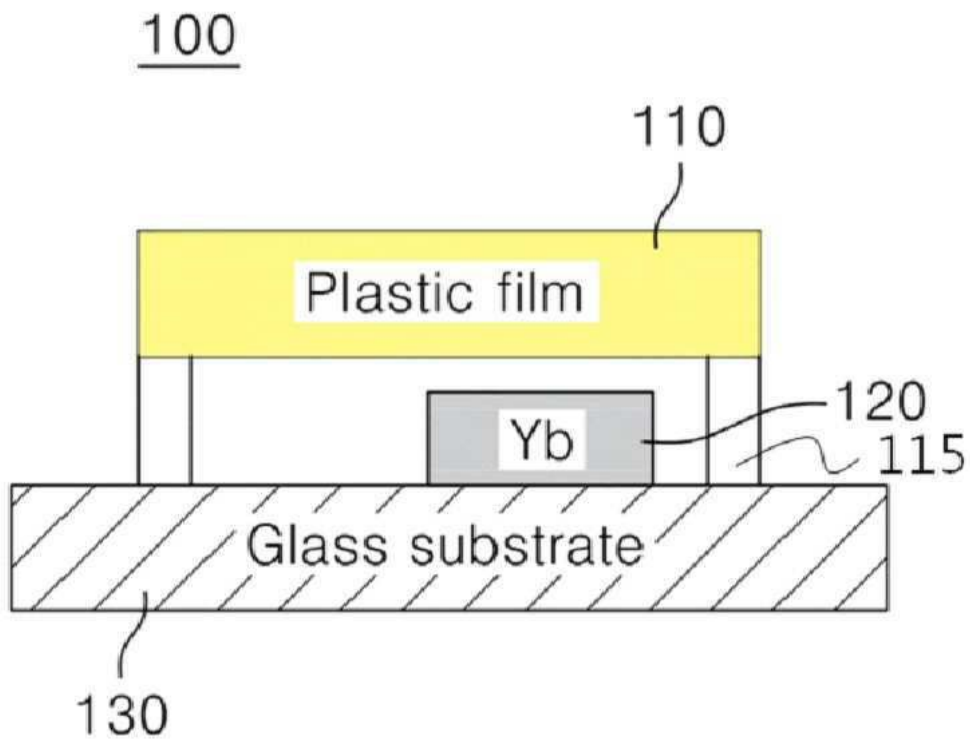
- [0058] 통상적으로 수분투과는  $g/m^2/day$ 로 표현되며 초기 이터븀의 높이는 측정 시작 직 후 초기 전류값  $V/A$ 으로 표준화될 수 있다. 예컨대 이터븀이 모두 수산화이터븀이 되어 절연체가 될 경우, 저항값은 무한대가 되어 전류값 역시 0으로 나타난다. 이러한 측면에서 저항값의 측정은 그 두께에 대한 표시이며, 수분 투과율을 결정하는 데, 유용하게 사용될 수 있다. 결국 이러한 이터븀층(120)의 산화에 의한 전기적 특성의 변화를 통해 경과된 시간 대비 증가된 이터븀 층의 저항을 상기 수학적 1에 대입함으로써 수분투과율을 계산하는 데 사용할 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 장치 또는 방법의 실제 적용 시, 이터븀 높이의 감소는 수평적으로 이루어지지 않으며, 예를 들어 이터븀 분자 하나가 반응하는 경우라도 변화된 저항값은 그만큼의 감소가 수평적으로 분산되어 감소한 정도와 같다. 이는 이터븀층(120)이 하나하나의 저항체의 집합이라는 전제이기에 가능하며, 이러한 측면에서 본 발명은 종래의 통상적인 방법들과 비교했을 때 빠른 시간 내에 정확한 수분투과율의 측정이 가능케 함을 알 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 장치 또는 방법은 다양한 유기전자소자의 수분투과율 측정에 사용가능하며, 예를 들어 유기발광소자, 유기박막트랜지스터, 및 유기캐패시터로 이루어진 군으로부터 선택된 유기전자소자에 적용될 수 있다. 또한 디스플레이에 대한 응용 이외에도 기관 및 봉지화 공정, 마이크로 시스템 패키징 공정 등 수분 투과도 측정을 요구하는 공정에 다양하게 적용 가능하다.
- [0061] 본 발명에 따른 장치의 제조
- [0062] 광투과도 및 저항 측정을 위한 소자는 acetone과 isopropyl alcohol 로 세척된  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  크기의 유리 기판에 제작되었다. Ag와 Yb 박막은 텅스텐 보트를 사용하여 열증착기로  $4\sim 5 \text{ \AA/s}$ 의 속도로 증착되었다. Ag 보조전극 및 Yb 박막은 웨도우 마스크를 사용하여  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ ,  $7 \times 12 \text{ mm}^2$ 의 면적으로도 3과 같이 패턴 되어  $7 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 의 면적에서 접촉되었다. 수분투과율을 분석을 위한 봉지재는  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 크기로 제작되어 UV 경화성 레진(Nagase, XNR5570)과 내부에  $17 \times 17 \text{ mm}^2$  면적의 구멍을 가지는  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  크기의 관통형 유리기판을 통해 Yb 박막 위에 고정되었다.
- [0063] 상기 봉지재는 패럴린(arylene)과 질화알루미늄(AlN)으로 이루어진 유무기 박막을 사용하였다.
- [0064] 전기저항을 통한 수분투과율의 측정
- [0065] 항온 항습의 조건( $30^\circ\text{C}$ , 90%의 상대습도)에서 전기저항을 통한 수분투과율을 측정하였다. 측정장치 상의 이터븀층(120)(25nm)의 저항은 측정 초기  $149\Omega$ 에서 시작하여 53h 경과 후  $396\Omega$ 까지 천천히 증가하였다.
- [0066] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수분투과율 측정장치에서 전기전도도(conductance)가 시간 경과에 따라 보여주는 그래프이다.
- [0067] 도 4를 참조하면 시간 경과에 따라 전기전도도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0068] 앞서 설명한 수학적 1을 사용하여 수분투과율 측정 공식을 사용하여  $4.3 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/day$ 로 얻어낼 수 있었다.
- [0069] 광투과도의 측정을 통한 수분투과율의 측정
- [0070] 항온 항습의 조건( $30^\circ\text{C}$ , 90%의 상대습도)에서 이터븀 박막의 광투과도에 따른 수분투과율을 특성을 평가하였다.
- [0071] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자용 수분투과율 측정장치에서 파장 550nm의 조건에서 광투과도를 두께별로 정리한 그래프로서, 이터븀 층(120)의 두께에 따라 일정하게 감소하여 20nm 두께의 70% 광투과도는 100nm에서 10%이하로 감소하였다.
- [0072] 도 6은 항온 항습 조건(온도  $30^\circ\text{C}$ , 상대습도 90%)에서 보관된 다양한 두께의 이터븀층의 광투과도가 보관시간에 따라 어떻게 변화하는 지를 보여주는 그래프로서, Pekin Elmer사의 Lambda 950 UV vis NIR spectrometer 로 측정되었다.
- [0073] Yb는 수분과 반응하면, 시간의 경과에 따라 저항 및 광투과도가 증가하는 특성을 보이면서도 칼슘(Ca)과 다르게 도 6에 도시된 바와 같이 20nm 두께의 이터븀 층(120)의 경우 초기 투과도 70%에서 62h 경과 후 80%까지 증가하였다.
- [0074] 특히, 항온 항습 조건하에서 시간에 따라 Ca 박막의 경우, 앞서 언급한 도 1에 도시되어 있는 바와 같이 산화가 진행되면 그 속도가 매우 빠르기 때문에 박막의 특정 영역부터 반응이 완료되어 투명한 영역이 불규칙하게 먼저



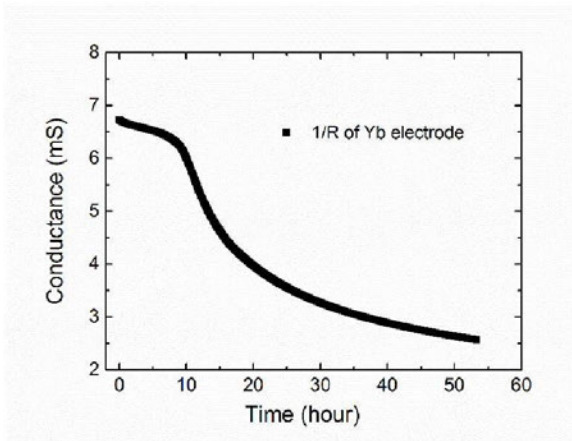
도면2



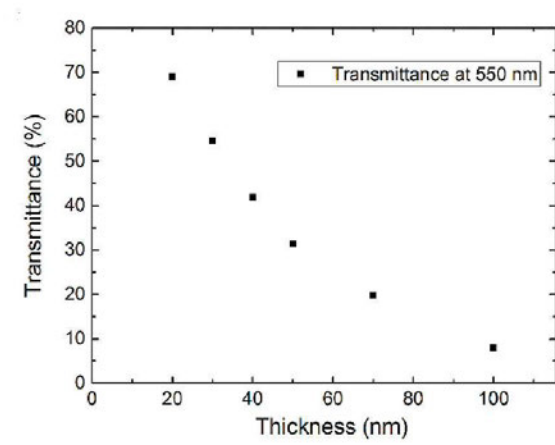
도면3



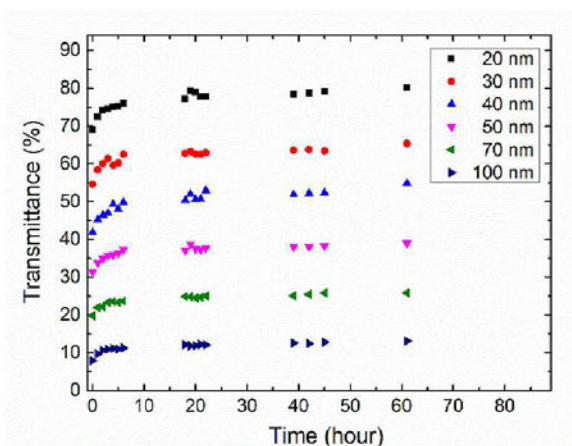
도면4



도면5



도면6



도면7

