



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년03월27일 10-0700620 2007년03월21일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2005-0002944	(65) 공개번호	10-2006-0082446
(22) 출원일자	2005년01월12일	(43) 공개일자	2006년07월18일
심사청구일자	2005년01월12일		

(73) 특허권자            회성정밀 주식회사  
                              경남 창원시 성주동 53

(주)매트릭스  
대전광역시 대덕구 대화동40-93

박이순  
대구광역시 수성구 범어동 614-100 범어청구푸른마을아파트 103-1501

(72) 발명자            박이순  
                              대구광역시 수성구 범어동 614-100 범어청구푸른마을아파트 103-1501

박진우  
대구광역시 달성군 화원읍 본리리 본리그린빌 109동 1501호

최해운  
대구 수성구 범어3동 12-3번지

김상우  
대구 수성구 매호동 1033 시지우방하이츠 101동 302

한윤수  
경북 칠곡군 북삼읍 인평리 송오대동타운 1414호

권영환  
경북 경산시 진량읍 봉회리 삼주봉황아파트 201동 803

이성호  
대구 수성구 만촌1동 448-3

(74) 대리인            윤병삼  
                              감동훈

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 9 항

**(54) 오가노클레이를 함유한 자외선 경화형 무기 전계발광소자보호재료 조성물 및 이를 이용하여 제조된 무기전계발광소자**

---

**(57) 요약**

본 발명은 무기 전계발광소자의 전면 투명기관 혹은 후면 전극층에 코팅되어 무기 전계발광소자의 수명을 연장할 수 있는 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물 및 이를 이용하여 제조된 무기 전계발광소자에 대한 것이다.

본 발명에 의한 무기 전계발광소자의 보호재료는, 자외선 경화형 수지에 유기화제가 처리된 나노 크기를 가지는 오가노클레이가 분산되어 존재하는 것을 특징으로 한다. 자외선 경화형 수지는 경화반응이 가능한 올리고머와 모노머 및 자외선 개시제로 구성되며, 보호재료의 적용성 및 안정성을 향상시키기 위한 첨가제, 투명성 향상을 위한 분산제를 포함한다. 또한, 본 발명에 의한 무기 전계발광소자는 전면 투명기관 위에 형광체층, 유전체층, 실버전극층이 순차적으로 적층되어 상기 보호재료가 소자의 전면 투명기관 혹은 후면 전극층에 코팅되어 있다.

따라서 본 발명에 의한 보호재료에 의하면, 무기 전계발광소자의 전면에 도포되어도 소자의 휘도와 같은 발광 특성에 영향을 주지 않으면서, 우수한 수분 및 기체 차단성을 가지게 되어, 수분 및 기체의 침투에 따른 형광체의 열화 및 누전 등에 의한 단락을 방지하여 무기 전계발광소자의 수명을 연장할 수 있다.

**대표도**

도 2

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

오가노클레이 0.5~10 중량부, 자외선 경화형 올리고머 40~80 중량부, 자외선 경화형 다관능성 모노머 10~30 중량부, 자외선 개시제 0.3~1.0 중량부, 분산제 5~10 중량부, 용매 40~44 중량부로 이루어진 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물.

**청구항 2.**

제 1항에 있어서, 상기 오가노클레이는 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 불포화지방산 성분의 유기물로 치환된 클레이인 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물.

**청구항 3.**

제 1항에 있어서, 상기 자외선 경화형 올리고머는 지방족 우레탄아크릴레이트계로 분자량이 1,000~3,000이며, 작용기가 2~3개인 것을 단독 혹은 병용한 것을 특징으로 하는 후막 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물.

**청구항 4.**

제 1항에 있어서, 상기 자외선 경화형 다관능성 모노머는 작용기의 숫자가 2~6인 아크릴레이트계 화합물인 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물.

## 청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 자외선 개시제는 365nm이상의 파장에서 효율적인 장파장 개시제 혹은 365nm이하의 파장에서 효율적인 단파장 개시제를 단독 혹은 병용하여 사용하는 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물.

## 청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 분산제는 중량 평균 분자량이 10,000~35,000이며 주쇄 혹은 가지사슬에 카복실기, 아민기 또는 수산화기와 같은 극성기를 가지고 있는 블록 공중합체 혹은 랜덤 공중합체인 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물.

## 청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 용매는 비점이 155℃ 이상인 케톤계 화합물인 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자의 보호재료 조성물.

## 청구항 8.

전면 투명기판 위에 형광체층, 유전체층, 실버전극층이 순차적으로 적층된 무기 전계발광소자에 있어서, 상기 제 1항 내지 제 7항의 어느 한 항에 의해 제조된 보호재료 조성물이 전면 투명기판에 코팅된 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자.

## 청구항 9.

제 8항에 있어서, 보호재료 조성물이 후면 전극층에 더 코팅된 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무기 전계발광소자(Inorganic Electroluminescence Device)의 보호재료 및 이를 이용하여 제조된 무기 전계발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 자외선 경화형 올리고머, 자외선 경화형 모노머, 자외선 개시제 및 첨가제로 이루어진 보호재료 및 이를 이용하여 제조된 보호재료가 무기 전계발광소자의 전면 투명기판 혹은 후면 전극층에 코팅되어 제조된 무기 전계발광소자에 관한 것이다.

일반적으로, 전계발광소자는 형광성 화합물에 전기장을 가해 발광시키는 소자로서, 발광재료에 따라 유기 전계발광소자 및 무기 전계발광소자로 구분된다. 유기 전계발광소자는 상하 양단의 전극에 전계를 인가하면 음극과 양극으로부터 각각 전자와 정공이 유기물에 주입되고 주입된 전자와 정공이 유기층에서 재결합하면서 발광하게 되고, 무기 전계발광소자는 높은 전기장에 의해 가속된 전자의 충돌에 의하여 발광하게 된다.

여기서, 상기 무기 전계발광소자는 도 1에 도시된 바와 같이, 최하부에 투명 전극으로서 ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅(2)된 전면기판 위에 형광체층(3), 유전체층(4), 실버전극층(5)이 순차적으로 적층된 구조를 가지며, 유연성이 요구되는 무기 전계발광소자의 경우에는 전면 투명기판으로서 PET (Polyethyleneterephthalate) 필름(1)위에 ITO(2)가 증착된 투명 플라스틱 재료가 일반적으로 사용되고 있다. 그리고, 무기 전계발광소자는 페이스트(Paste) 형태로 적층 코팅되어 제조되는 것이 일반적이며, 형광체 페이스트, 유전체 페이스트 및 실버 페이스트를 각각 순차적으로 스크린 프린팅(Screen Printing)방법으로 도포 및 건조하는 공정에 의해 제조되고 있다.

상기한 특징을 갖는 무기 전계발광소자는, 색상의 표시가 선명하고 화상의 미세화가 용이하므로, 고품질의 화상을 실현하고, 자연색의 구현이 가능할 뿐만 아니라 소자의 구동에 요구되는 전력이 낮아 에너지소비가 적다는 장점을 가지고 있다. 또한, 두께가 얇은, 유연성이 있는 디스플레이 소자의 제작이 가능하고 충격에 강하며 균일한 휘도를 얻을 수 있다는 장점 때문에 손목시계 및 휴대폰에서 발광기능을 담당하는 중요한 부품으로 이용되며, 야간 시각 인식 기능이나 광고 분야에서도 채택 범위가 넓어지는 등 그 응용 범위가 확대되고 있다.

그러나, 무기 전계발광소자를 옥내 또는 옥외 광고용 디스플레이 재료로 이용하는 경우 다른 전자제품에서와는 달리 대기 중에 노출되어 사용되므로, 자외선에 의한 노출, 대기 중의 수분 및 기체의 소자 내부로의 침투로 인한 형광체의 열화 및 전극층의 단락에 의해 소자의 성능 저하 및 수명 단축 등의 문제가 따르게 된다.

종래에는 이러한 문제를 해결하기 위해, 후면 전극층(5)의 경우 열경화성 수지를 포함한 보호재료(6)를 이용하여 코팅하거나 건조층을 삽입하여 외부 습기로 부터 소자를 보호하고 있으나, ITO 박막이 코팅된 PET 필름을 투명 전극층으로 사용한 소자의 전면 투명기판의 경우 소자의 휘도 및 색상 등의 발광특성에 영향을 주지 않는 적당한 보호재료가 없어, 전면 PET 필름층(1)을 통한 수분 및 기체의 침투가 가능하여 열화 혹은 단락 등에 의한 무기 전계발광소자의 수명이 단축되는 문제점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 무기 전계발광소자의 보호재료로서, 나노 크기를 가지는 오가노클레이와 적당한 분산제를 함유하고 있으며, 수분 및 기체의 침투에 대한 저항성이 우수할 뿐만 아니라 높은 투명성을 가지고 있어, 무기 전계발광소자의 후면 전극층 뿐만 아니라 전면 투명기판에 코팅되어도 소자의 휘도 및 색상 등의 발광특성에 영향을 주지 않는 보호재료를 제공하고, 이를 이용하여 사용 수명이 향상된 무기 전계발광소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

### 발명의 구성

상기와 같은 목적을 달성하기 위한, 본 발명은 유기물로 개질된 오가노클레이 0.5~10 중량부, 자외선 경화형 올리고머 40~80 중량부, 자외선 경화형 다관능성 모노머 10~30 중량부, 자외선 개시제 0.3~1.0 중량부, 분산제 5~10 중량부 및 용매 0~60 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 전계발광소자의 보호재료를 제공한다.

또한, ITO(2)가 코팅된 전면 투명기판(1) 위에 형광체층(3), 유전체층(4), 실버전극층(5)이 순차적으로 적층된 무기 전계발광소자의 전면 투명기판(1) 혹은 후면 전극층(5)에, 상기 보호재료(7)가 코팅되어 제조된 무기 전계발광소자를 제공한다.

이하 첨부된 도면 및 표를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 자세히 설명하기로 한다.

자외선 경화형 보호재료의 성분으로 자외선에 의해 경화된 후 플라스틱 투명전극 소재와 유사한 기계적 물성을 주고 가시광 영역에서 투과성이 우수한 우레탄아크릴레이트계 올리고머, 아크릴계 다관능성 모노머 및 자외선 개시제를 기본 성분으로 하며, 코팅액의 안정성과 도막 형성력을 향상시키기 위한 분산제 및 첨가제가 포함되고, 여기에 수분 및 기체에 대한 내투과성을 증가시키기 위하여 특히 미량의 수분을 흡수하는 성질이 우수한 오가노클레이를 첨가하여 이를 조성물내에서 나노 크기로 분산시킨 것을 특징으로 한다.

상기 우레탄아크릴레이트계 올리고머는 황변에 대한 저항성이 우수한 지방족계가 적당하며 분자량이 1,000~3,000이며, 작용기가 2~3개인 것을 단독 혹은 병용하였다. 다관능성 모노머로는 작용기의 숫자가 2~6인 아크릴레이트계 화합물의 사용이 요구된다. 자외선 개시제로는 요구되는 도막 두께에 따라 365nm 이상의 파장에서 효율적인 장파장 개시제 혹은 365nm 이하의 파장에 효율적인 단파장 개시제를 단독 혹은 병용하여 사용하는 것이 우수한 도막 특성을 얻는데 유리하다. 특히, 보호재료의 두께가 20~30 $\mu$ m 이상이 요구되는 경우에는 장파장 개시제를 주성분으로하여 사용하는 것이 바람직하다.

상기 오가노클레이는 보호재료의 중요한 물성인 수분의 흡수 및 기체에 대한 내투과성을 향상시키는 기능을 하며, 자외선 경화형 수지의 경화 반응시에 함께 반응할 수 있는 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 불포화지방산 성분의 유기물로 치환된 오가노클레이를 사용하였다. 또한, 상기 자외선 경화형 수지액에 대한 오가노클레이의 분산상태를 향상시키기 위해,

오가노클레이는 적당한 분산제와 함께 용매에 분산시켜 사용하는 것이 바람직하며, 이때 분산용매로는 케톤류 화합물이 적당하고, 분산제로는 카복실기(-COOH), 아민기(-NH<sub>2</sub>), 수산화기(-OH) 등의 친수성 작용기를 함유하고 있는 고분자형 습윤 분산제가 적합하다.

상기 고분자형 습윤 분산제는 유기화 처리된 나노클레이에 존재하는 극성기와의 상호 인력을 통해 분산된 나노클레이의 입자를 안정화 시켜 재응집을 방지하므로 보호재료의 저장 안정성을 증가시킬 뿐 아니라, 나노클레이 입자의 크기를 가시광 영역의 파장대 보다 작게 유지시켜 보호재료의 투명도를 증가시키게 된다. 특히, 상기 고분자형 습윤 분산제는 중량 평균 분자량이 10,000~35,000이며 주사슬 혹은 가지사슬에 카복실기, 아민기 또는 수산화기와 같이 극성기를 가지고 있는 블록 공중합체(Block copolymer) 혹은 랜덤 공중합체(Random copolymer)인 것을 특징으로 한다.

이를 보다 상세하게 설명하면, 본 발명의 오가노클레이를 함유한 자외선 경화형 무기 전계발광소자의 보호재료는 유기물로 개질된 오가노클레이 0.5~10 중량부, 우레탄아크릴레이트계 올리고머 40~80 중량부, 아크릴계 다관능성 모노머 10~30 중량부, 장파장 혹은 단파장 광개시제 0.3~1.0 중량부, 고분자계 습윤분산제 5~10 중량부, 케톤계 용매 0~60 중량부를 포함하여 구성된다.

상기한 조성물을 갖는 보호재료는 롤밀작업을 통해 제조되었으며 용해 및 분산작업의 효율성을 위하여 지르코니아 비드(Zirconia bead)를 사용하였다.

도 2는 본 발명에 의해 제조된 조성물을 스크린프린팅(Screen printing) 혹은 바코터(Bar coater) 등을 이용한 코팅 방법으로 무기 전계발광소자의 전면 및 후면에 도포한 다음 자외선 경화기를 통과하여 보호재료가 코팅된 무기 전계발광소자를 나타낸 것이다.

표 1은 본 발명에 따라 실시된 후막 무기 전계발광소자용 보호재료의 대표적인 조성 예(실시예1 내지 실시예5)를 나타낸 것이다.

**[표 1]**

구성 성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
자외선경화형 올리고머	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
다관능성 모노머	5	5	5	5	5
자외선 개시제	1	1	1	1	1
오가노클레이	1.5	2.5	3.5	2.5	2.5
습윤분산제	2.5	2.5	2.5	-	1.5
용매	42.5	41.5	40.5	44	42.5
합	100	100	100	100	100

표 1에 따라 제조된 자외선 경화형 보호재료(7)를 무기 전계발광소자의 전면 투명기관으로 사용되는 PET-ITO 필름의 PET 쪽면(1)에 코팅하였다. 최종적으로 제조된 보호재료의 두께는 약 20~30 $\mu$ m 정도로 조절하였으며 이렇게 제조된 보호재료가 코팅된 필름의 경도, 투과도, 및 투습도 등 특성을 보호재료가 코팅되지 않은 PET-ITO 필름(비교예1)과 비교한 결과를 표 2에 나타내었다.

**[표 2]**

구분	비교예 1	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
필름	PET-ITO	PET-ITO	PET-ITO	PET-ITO	PET-ITO	PET-ITO

보호재료 코팅액	-	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
경도	-	H	2H	2H	2H	2H
투과도(%)	100	99	98	96	88	91
투습도 (mg/cm <sup>2</sup> h)	14	6	2	2	9	5

표 2에 나타난 경도는 연필경도법으로 측정된 결과이고, 투과도는 400~800nm의 파장에 대한 투과도를 평균하여 얻었다. 투습도는 KS규격 K0564에 따라 제조된 장치에 CaCl<sub>2</sub>(7g)을 정확히 정량하여 넣은 후 시료를 넣어 완전히 밀봉한 다음 40±2℃, 상대습도는 85±10%의 항온항습조에 방치 시킨후 다음 12시간이 경과후 CaCl<sub>2</sub>의 무게 변화를 측정하여 나타내었다. 투습도(P)는 다음의 식을 이용하여 구하였으며 단위는 (mg/cm<sup>2</sup>·h) 이다.

$$P = \frac{\text{CaCl}_2 \text{의 무게 증가량}}{\text{투습면적} \times \text{시간}}$$

표 2의 비교예 1과 실시예 6 내지 실시예 8을 비교하여 보면 자외선 경화 후 얻어진 보호재료 필름 내의 오가노클레이의 함량이 증가할수록 투습도가 현저히 낮아지지만 필름의 광투과율에는 큰 저하가 없는 것을 알 수 있다. 또한, 일정량 이상의 오가노클레이가 사용되는 경우, 투습도의 저하 정도가 크게 차이가 나지 않았다.

따라서, 오가노클레이가 첨가된 조성물을 도포, 건조 및 자외선 경화하여 얻어진 보호재료가 박막(20~30μm)의 필름상으로 코팅된 PET-ITO 필름은 습기에 대한 투습도가 현저히 저하되고 가시광 영역에서 투과도가 저하되지 않는 특성을 나타내어 무기 전계발광소자의 발광면인 전면, 즉 PET-ITO의 투명기판의 보호재료로 적합함을 알 수 있다.

또한, 표 2에서 본 발명에 의한 보호재료 조성물에서, 분산제의 함량이 서로 다른 실시예 7 내지 실시예 10을 비교하면 분산제의 함량이 증가함에 따라 PET-ITO 필름의 투과도와 내투습도가 향상되는 것을 알 수 있다. 이는 분산제에 의한 오가노클레이의 분산상태 및 입자의 크기가 달라짐을 의미하며 일정량의 습윤 분산제가 포함될 경우 분산된 오가노클레이의 평균 입경을 가시광 파장 이하(400nm이하)가 되도록 함으로써, 자외선 경화 후 보호 필름의 가시광 영역에서의 투과도 저하를 최소화 시킬 수 있다.

도 3은 전면 투명기판으로 PET-ITO 필름을 사용하고, 후면 전극층에 열경화성 수지를 사용하여 보호 처리된 무기 전계발광소자(도1, 비교예2)와, 상기 실시예 가운데 가장 우수한 투과도와 내투습도를 보인 실시예 2의 조성을 가진 보호재료를 PET-ITO 필름 전면 투명기판과 후면 전극층에 도포, 건조 및 자외선 경화하여 제조된 무기 전계발광소자(도2, 실시예11)를 사용하여 소자 작동시간에 따른 휘도(Luminance) 변화를 나타내었다.

상기 무기 전계발광소자는 30℃, 85%의 상대습도로 유지되는 항온항습조에 방치되었으며 일정한 간격으로 소자에 전압을 인가하여 휘도를 측정하였다. 도 3에서 보듯이, 본 발명에 따라 제조된 보호재료가 코팅된 경우(실시예11)가 일반적인 열 경화성 수지로 보호 처리된 경우(비교예2)에 비해 시간 경과에 따른 휘도 변화가 작다는 것을 알 수 있다.

### 발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따르면, 유기물로 개질된 나노클레이가 함유된 무기 전계발광소자의 보호재료는, 자외선 경화장치를 이용하여 공정시간을 단축 할 수 있을 뿐만 아니라, 손 쉽게 무기 전계발광소자에 적용이 가능하고, 나노 크기의 오가노클레이가 안정적으로 분산되어 투명도를 유지 시킬 수 있어, 종래의 열 경화성 보호재료에 비해 휘도를 저하시키지 않으면서 동시에 수분 및 기체 차단성이 우수하다. 또한, 본 발명에 의한 보호재료는 무기 전계발광소자의 후면 전극층 뿐만 아니라, 전면 투명층에 적용될 수 있어 무기 전계발광소자의 수명을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 열 경화형 보호재료가 소자의 후면 전극판에 도포되어 제조된 일반적인 후막 무기 전계발광소자의 전체 구조,

도 2는 본 발명에 따른 자외선 경화형 보호재료가 소자의 전면 투명기판과 후면 전극판에 도포되어 제조된 후막 무기 전계 발광소자의 전체 구조,

도 3은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 의해 제조된 무기 전계발광소자의 작동 시간에 따른 휘도 변화를 나타낸 그래프.

\*\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 \*\*

1: PET 필름 2: ITO 층

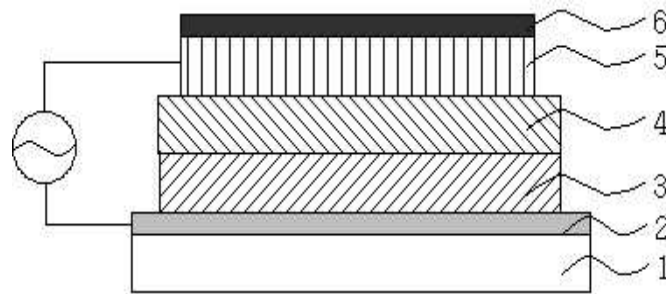
3: 형광체층 4: 유전체층

5: 실버전극층 6: 열 경화형 보호층

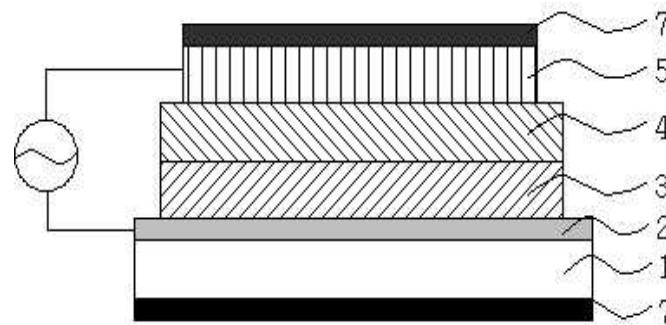
7: 오가노클레이를 함유한 보호재료층

도면

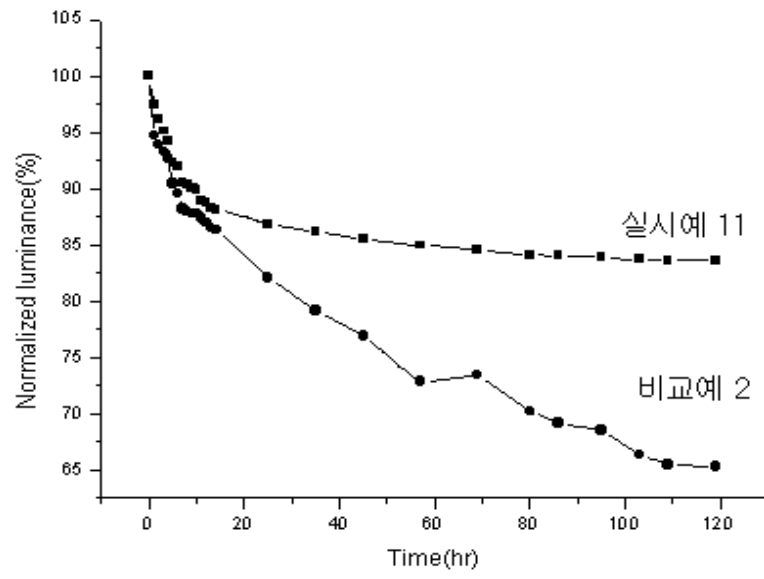
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	一种含有有机粘土和紫外线固化无机电致发光材料的无机电致发光器件用保护材料组合物，		
公开(公告)号	<a href="#">KR100700620B1</a>	公开(公告)日	2007-03-27
申请号	KR1020050002944	申请日	2005-01-12
[标]申请(专利权)人(译)	喜星精密株式会社 公园我 Bakyisun		
申请(专利权)人(译)	宋熙精密有限公司 Bakyisun (株)矩阵		
当前申请(专利权)人(译)	宋熙精密有限公司 Bakyisun (株)矩阵		
[标]发明人	PARK I SOON 박이순 PARK JINWOO 박진우 CHOI HAEYUN 최해운 KIM SANGWOO 김상우 HAN YOONSOO 한윤수 KWON YOUNGHWAN 권영환 LEE SUNGHO 이성호		
发明人	박이순 박진우 최해운 김상우 한윤수 권영환 이성호		
IPC分类号	C09K11/06 B82B3/00		
其他公开文献	KR1020060082446A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及无机电致发光器件的保护材料组合物，其涂覆在无机电致发光器件的正面透明基板或背面电极层上，并且可以延长无机电致发光器件和使用该器件制造的无机电致发光器件的寿命。。在无机电致发光器件的紫外线硬化型树脂中处理有机改性剂的保护材料的纳米尺寸的有机粘土被分散存在。紫外线硬化型树脂包含能够进行固化反应的低聚物和单体以及紫外线引发剂。并且包括用于改善保护材料的适应性和稳定性的添加剂，以及用于提高透明度的分散剂。而且，荧光灯关于无机电致发光器件的材料层，介电层和银电极层依次层叠在前侧透明基板上，并且保护材料涂覆在器件的前侧透明基板或背面电极层上。因此，根据保护材料，即使在无机电致发光器件的正面涂覆，正面也不会像器件的亮度那样影响光发射率。它具有优异的防潮和阻气性能。可以防止包括根据水分和气体的渗透和泄漏等导致的荧光物质劣化的短路，并且可以延长无机电致发光器件的寿命。无机电致发光器件，紫外线硬化型树脂和有机粘土。

