



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월12일
(11) 등록번호 10-1182434
(24) 등록일자 2012년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H05B 33/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0090491

(22) 출원일자 2004년11월08일

심사청구일자 2009년07월03일

(65) 공개번호 10-2006-0041410

(43) 공개일자 2006년05월12일

(56) 선행기술조사문헌

JP2003317934 A*

JP2004079208 A*

JP2004079208 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

조윤형

경기도 용인시 수지구 상현로 2, 상현마을 현대2차 206동 1303호 (상현동)

이종혁

경기도 용인시 수지구 풍덕천로 52, 808동 1606호 (풍덕천동, 신정마을)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

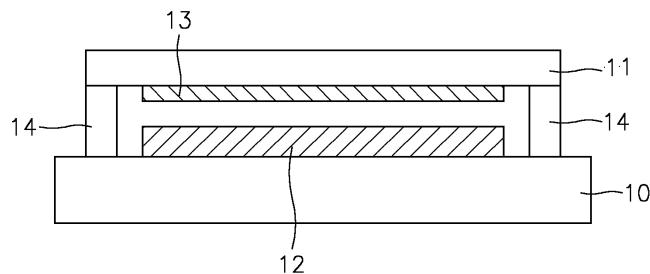
심사관 : 황은택

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 및 용매를 포함하는 투명 흡습막 형성용 조성물을 혼합한 다음, 이를 밀링하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법 및 그 제조방법에 의하여 제조된 투명 흡습막을 구비한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따라 제조된 투명 흡습막 조성물은 산화칼슘과 같은 금속 산화물이 나노 사이즈로 균일하게 분산되어 있고 고농도로 존재하므로 이 조성물을 이용하면 흡습막의 두께가 두꺼워진다고 하더라도 빛의 산란이 없는 투명한 흡습막을 얻을 수 있다. 이러한 투명 흡습막은 전면 발광형 유기 전계 발광 소자에 사용할 수 있다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

이해승

서울특별시 서초구 잠원로 136, 신반포한신아파트
345동 701호 (잠원동)

김원중

서울특별시 서초구 효령로4길 56-29, 2동 601호 (방배동, 방배대우아파트)

최진백

경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

특허청구의 범위

청구항 1

금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 및 용매를 포함하는 투명 흡습막 형성용 조성물을 혼합한 다음, 이를 밀링하고,

상기 투명 흡습막 형성용 조성물을 밀링하기 이전에, 상기 조성물에 무기계 비드를 부가하고, 밀링후에 상기 무기계 비드를 제거하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 투명 흡습막 형성용 조성물에 분산제를 더 부가되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 분산제가

아크릴계 수지, 메타크릴계 수지, 폴리이소프렌, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 아미드계 수지, 술폰계 수지, 프탈레이트계 수지, 페녹사이드계 수지, 셀룰로오즈계 수지중에서 선택된 하나 이상의 유기계 화합물; 실리콘 알콕사이드, 티타늄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드 폴리머, 유기/무기 복합 티타늄 폴리머, 유기/무기 복합 알루미늄 알콕사이드 폴리머중에서 선택된 하나 이상의 금속 알콕사이드계 화합물; 및/ 또는 아세틸아세톤인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 투명 흡습막 형성용 조성물을 밀링한 후, 바인더를 더 부가되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 바인더가, 유기 바인더, 무기 바인더, 유기/무기 복합바인더중에서 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 5000 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기 바인더가, 아크릴계 수지, 메타크릴계 수지, 폴리이소프렌, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 셀룰로오즈계 수지중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 무기 바인더가 티타니아, 실리콘 산화물, 지르코니아, 알루미늄 및 이들의 프리커서로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 유기/무기 복합 바인더가 에폭시 실란 또는 그 유도체, 비닐 실란 또는 그 유도체, 아민 실란 또는 그 유도체, 메타크릴레이트 실란 또는 그 유도체, 또는 이들의 부분 경화 반응 결과물로 이루어진 군 으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상이,
알칼리 금속 산화물, 알칼리토류 금속 산화물, 금속 할로젠화물, 금속 황산염 및 금속 과염소산염,
오산화인(P_2O_5)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명
흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 알칼리 금속 산화물이 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O) 또는 산화칼륨(K_2O)이고,
상기 알칼리토류 금속 산화물이 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO), 또는 산화마그네슘(MgO)이고,
상기 금속 황산염이 황산리튬(Li_2SO_4), 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산칼슘($CaSO_4$), 황산마그네슘($MgSO_4$), 황산코발트($CoSO_4$), 황산갈륨($Ga_2(SO_4)_3$), 황산티탄($Ti(SO_4)_2$), 또는 황산니켈($NiSO_4$)이고,
상기 금속 할로젠화물이 염화칼슘($CaCl_2$), 염화마그네슘($MgCl_2$), 염화스트론튬($SrCl_2$), 염화이트륨(YCl_2), 염화
구리($CuCl_2$), 불화세슘(CsF), 불화탄탈륨(TaF_5), 불화니오븀(NbF_5), 브롬화리튬($LiBr$), 브롬화칼슘($CaBr_2$), 브
롬화세륨($CeBr_3$), 브롬화셀레늄($SeBr_2$), 브롬화바나듐(VBr_3), 브롬화마그네슘($MgBr_2$), 요오드화 바륨(BaI_2) 또는
요오드화 마그네슘(MgI_2)이고,
상기 금속 과염소산염이 과염소산바륨($Ba(ClO_4)_2$) 또는 과염소산 마그네슘($Mg(ClO_4)_2$)인 것을 특징으로 하는 유
기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 밀링시 페인트 셰이커(paint shaker), 다이노밀(Dyno mill), 또는 아펙스밀(Apex mill)
을 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 용매가 에탄올, 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 메
틸에틸케톤, 순수, 프로필렌글리콜 (모노)메틸에테르(PGM), 이소프로필셀룰로오스(IPC), 메틸렌 클로라이드
(MC), 에틸렌 카보네이트(EC), 메틸셀로솔브 및 에틸셀로솔브로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을
특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 조성물내에서 고형분 함량이 조성물 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 30 중량
부이고,
조성물내 입자의 평균 입자 직경이 20 내지 300nm인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형
성용 조성물의 제조방법.

청구항 15

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 전면 발광형에 적용가능한

[0008]

투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법 및 그 방법에 따라 형성된 투명 흡습막을 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

- [0009] 유기 전계 발광 소자는 수분의 침투에 의하여 열화되는 특성을 갖고 있다. 따라서 그들의 안정적인 구동과 수명의 확보를 위하여 봉지구조가 요구된다.
- [0010] 종래에는 금속 캔이나 글래스를 홈을 가지도록 캡 형태로 가공하여 그 홈에 수분 흡수를 위한 건습제를 파우더 형태로 탑재하거나 필름 형태로 제조하여 양면 테이프를 이용하여 접착하는 방법을 이용하였다.
- [0011] 일본 특허공개 공보 평 9-148066호는 유기 화합물로 된 유기 발광 재료층이 서로 대향하는 한 쌍의 전극간에 놓인 구조를 갖는 적층체와 이러한 적층체를 외기와 차단하는 기밀성 용기와 기밀성 용기내에 배치된 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 산화물과 같은 건조수단을 갖는 유기 전계 발광 표시 소자를 개시하고 있다. 그런데 이러한 유기 전계 발광 소자는 그 기밀성 용기의 형상으로 인하여 표시 장치 전체의 두께가 두꺼워진다. 또한 건조수단이 수분을 흡착한 후 고체 상태를 유지한다고 하더라도 불투명하여 전면발광에 적용할 수는 없다.
- [0012] 미국 특허 제6,226,890호는 0.1 내지 200 μ m의 입자 크기를 갖는 고체를 포함하는 흡습제 및 바인더를 이용하여 형성된 흡습층을 채용한 유기 전계 발광 소자를 개시하고 있다.
- [0013] 그런데, 이 유기 전계 발광 소자는 반투명 또는 불투명한 투과 특성으로 인하여 전면 발광형에 적용할 수 밖에 없을 뿐만 아니라, 수분 흡착 능력이 충분치 않아 개선의 여지가 많다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0014] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하기 위하여 수분 흡착 능력이 개선될 뿐만 아니라 전면 발광형에 적용할 수 있는 투명 흡습막을 형성하기 위한 조성물의 제조방법 및 그 제조방법에 따라 제조된 투명 흡습막을 채용한 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0015] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 및 용매를 포함하는 투명 흡습막 형성용 조성물을 혼합한 다음, 이를 밀링하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 제조방법에 따라 얻은 투명 흡습막을 구비한 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.
- [0017] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0018] 본 발명에서는 유기 전계 발광 소자의 전면발광형에 적합한 투명 흡습막을 형성하기 위한 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 투명 흡습막은 침투되는 수분과 산소를 흡착하는 능력이 우수해야 하며, 투과율이 우수하여 투명한 특성을 갖고 있어야 하므로 이러한 특성을 갖는 투명 흡습막을 형성하기 위한 조성물은 발광된 빛이 막내부에 있는 입자에 의하여 산란이 일어나면 안되므로 나노 사이즈의 금속 산화물 예를 들어, CaO가 안정적으로 분산되어 있어야 한다. 그리고 유기 바인더, 무기 바인더 등과 같은 여러가지 첨가제와 혼합되어 분산 안정성을 갖고 있어야 하므로 조성물내에서 고형분이 고농도로 존재해야 한다.
- [0020] 이와 같이 조성물내에서 금속 산화물 또는 금속염이 나노사이즈로 균일하게 분산시키기 위하여 하기 공정에 따라 제조된다.
- [0021] 먼저, 금속 산화물 또는 금속염 및 용매를 부가하여 투명 흡습막 형성용 조성물을 준비한다.
- [0022] 상기 조성물에는 무기계 비드를 부가하는 것이 금속 산화물 사이즈를 효과적으로 감소시키고 오염에 대한 안정성이 높기 때문에 바람직하다. 상기 무기계 비드의 구체적인 예로서 지르코니아 비드를 사용하며, 상기 비드의 입경은 특별하게 제한되지는 않으나, 1mm 이하, 특히 0.1 내지 0.5mm인 것이 바람직하다. 이러한 비드는 후속의 밀링 공정이 끝난 후, 분리, 제거된다.
- [0023] 또한 상기 조성물에서 금속 산화물의 분산 효율을 높여 주기 위한 분산제가 더 부가될 수 있다.
- [0024] 이어서, 상기 조성물을 밀링처리한다. 여기에서 밀링하는 방법이 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 페인트 웨

이커, 다이노밀, 아펙스밀 등과 같은 장치를 이용하여 밀링을 실시한다. 그리고 밀링시간은 가변적이지만, 1 내지 60시간 특히, 4 내지 30시간동안 실시한다.

[0025] 상술한 밀링 과정을 끝낸 후, 바인더를 더 부가할 수 있다.

[0026] 상기 바인더로는 유기 바인더, 무기 바인더, 유기/무기 복합 바인더 또는 그 혼합물을 사용한다. 여기에서 상기 유기 바인더는 저분자 또는 고분자로서, 금속 산화물 또는 금속염 입자와 혼화성이 우수하고 성막성이 우수해야 한다. 이러한 특성을 만족하는 유기 바인더의 예로서, 아크릴계 수지, 메타크릴계 수지, 폴리이소프렌, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 셀룰로오스계 수지중에서 선택된 하나 이상을 사용한다. 상기 아크릴계 수지의 예로서, 부틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트 등이 있고, 상기 메타크릴계 수지의 예로서, 프로필렌 글리콜메타크릴레이트, 테트라하이드로피프리 메타크릴레이트 등이 있고, 상기 비닐계 수지의 예로서 비닐아세테이트, N-비닐피롤리돈 등이 있고, 에폭시계 수지의 예로서, 싸이클로알리파틱 에폭사이드 등이 있고, 우레탄계 수지의 예로서, 우레탄 아크릴레이트 등이 있고, 셀룰로오스계 수지의 예로서, 셀룰로오스나이트레이트 등이 있다.

[0027] 상기 무기 바인더로는 실리콘, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄 등의 금속 또는 비금속 재료로서 금속 산화물 또는 금속염 입자와 혼화성이 우수하고 성막성이 우수해야 한다. 이러한 예로서, 티타니아, 실리콘 산화물, 지르코니아, 알루미늄 및 이들의 프리서커로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다.

[0028] 상기 유기/무기 복합 바인더는 실리콘, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄 등과 같은 금속, 비금속 재료와 유기물질이 공유결합으로 연결되어 있는 물질로서 상술한 금속 산화물 또는 금속염 입자와 혼화성이 우수하고 성막성이 우수해야 한다. 이러한 조건을 만족하는 물질로서, 에폭시 실란 또는 그 유도체, 비닐 실란 또는 그 유도체, 아민 실란 또는 그 유도체, 메타크릴레이트 실란 또는 이들의 부분 경화 반응 결과물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다. 여기에서 상술한 부분 경화 반응 결과물을 사용하는 경우에는 조성물의 점도 등과 같은 물성 조절시 사용될 수 있다.

[0029] 상기 에폭시 실란 또는 그 유도체의 구체적인 예로서, 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란(3-Glycidoxypopyltrimethoxysilane) 또는 그 중합체를 들 수 있다.

[0030] 상기 비닐 실란 또는 그 유도체의 구체적인 예로서, 비닐트리에톡시실란(Vinyltriethoxysilane) 또는 그 중합체를 들 수 있다.

[0031] 또한, 상기 아민실란 또는 그 유도체의 구체적인 예로서, 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-Aminopopyltriethoxysilane) 및 그 중합체를 들 수 있다.

[0032] 상기 메타크릴레이트 실란 또는 그 유도체의 구체적인 예로서, 3-트리(메톡시실릴)프로필 아크릴레이트{3-(Trimethoxysilyl)propyl acrylate} 및 그 중합체 등이 있다.

[0033] 본 발명에서 사용되는 바인더로는 특히 프린팅이 가능한 요변성과 레벨성이 우수한 것을 선택하는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 바인더의 함량은 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 5000 중량부인 것이 바람직하다. 만약 바인더의 함량이 10 중량부 미만인 경우에는 투명 흡습막을 얻기 어렵고, 5000 중량부를 초과하는 경우에는 충분한 흡습 능력을 발휘하지 못하게 되어 바람직하지 못하다.

[0035] 상술한 바인더를 이용하여 투명 흡습막을 제조하여 투명 흡습막을 후막으로 얻는 것이 실질적으로 가능해지며, 막중에 함침되어 있는 나노사이즈의 흡습제의 양을 증가시켜 흡습량을 개선할 수 있다. 그리고 바인더의 종류를 적절하게 선택하여 100 μm 이상의 두께에서도 매우 투명한 특성을 갖는 막을 얻을 수 있다. 그리고 바인더의 사용으로 투명 흡습막 형성용 조성물의 점도를 적절하게 조절하여 인쇄 공정으로 투명 흡습막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0036] 본 발명에서 사용된 금속 산화물은 수분과 반응하여 금속-산소-금속 결합이 파괴되어 수산화금속을 형성하며, 이러한 과정을 통하여 수분을 제거하게 된다.

[0037] 상기 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상은 알칼리 금속 산화물, 알칼리토류 금속 산화물, 금속 할로젠화물, 금속 황산염 및 금속 과염소산염, 오산화인(P_2O_5)을 사용한다.

[0038] 상기 알칼리 금속 산화물의 예로는 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O) 또는 산화칼륨(K_2O)이 있고, 상기 알칼리

토류 금속 산화물의 예로는, 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO), 또는 산화마그네슘(MgO)이 있고, 상기 금속 황산염의 예로는 황산리튬(Li_2SO_4), 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산칼슘(CaSO_4), 황산마그네슘(MgSO_4), 황산코발트(CoSO_4), 황산갈륨($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$), 황산티탄($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$), 또는 황산니켈(NiSO_4)이 있다. 그리고 상기 금속 할로겐화물의 예로는 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화스트론튬(SrCl_2), 염화이트륨(YCl_3), 염화구리(CuCl_2), 불화세슘(CsF), 불화탄탈륨(TaF_5), 불화니오븀(NbF_5), 브롬화리튬(LiBr), 브롬화칼슘(CaBr_2), 브롬화세륨(CeBr_3), 브롬화셀레늄(SeBr_2), 브롬화바나듐(VBr_3), 브롬화마그네슘(MgBr_2), 요오드화 바륨(BaI_2) 또는 요오드화 마그네슘(MgI_2)이 있고, 상기 금속 과염소산염의 예로는 과염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) 또는 과염소산 마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)이 있다.

- [0039] 상기 분산제로는 아크릴계 수지, 메타크릴계 수지, 우레탄계 수지, 폴리이소프렌, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 아미드계 수지, 술폰계 수지, 프탈레이트계 수지, 페녹사이드계 수지, 셀룰로오스계 수지중에서 선택된 하나 이상의 유기계 화합물, 실리콘 알콕사이드, 티타늄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드 폴리머, 유기/무기 복합 티타늄 폴리머, 유기/무기 복합 알루미늄 알콕사이드 폴리머중에서 선택된 하나 이상의 금속 알콕사이드계 화합물; 및/또는 아세틸아세톤, 아세트산의 유기산 등을 사용한다.
- [0040] 상기 아크릴계 수지의 구체적인 예로서 폴리아크릴레이트가 있고, 메타크릴계 수지의 예로서 폴리메타크릴레이트가 있고, 상기 셀룰로오스계 수지의 예로서 셀룰로오스 아세테이트가 있다. 그리고 상기 유기계 화합물의 중량 평균 분자량은 8000 내지 15000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 실리콘 알콕사이드의 예로서 에틸 실리케이트가 있고, 티타늄 알콕사이드의 예로서 티타늄 이소프로폭사이드가 있고, 알루미늄 알콕사이드의 예로서 알루미늄 부톡사이드가 있고, 유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드 폴리머의 예로서 에폭시 프로필 실리케이트가 있고, 유기/무기 복합 티타늄 폴리머의 예로서 티탄 폴리머(예: 티타늄 2-에틸헥소옥사이드(Titanium 2-ethylhexoxide))가 있고, 유기/무기 복합 알루미늄 알콕사이드 폴리머의 예로서 알루미늄 아세틸아세토네이트 등이 있다.
- [0042] 상기 용매로는 극성 용매와 비극성 용매를 모두 사용가능하다.
- [0043] 상기 극성용매의 예로서, 알코올류, 케톤류 등을 들 수 있고, 상기 비극성 용매로서 방향족 탄화수소, 지환족 탄화수소, 지방족 탄화수소계 유기용매를 들 수 있다. 상기 용매는 바람직하게는 에탄올, 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜 (모노)메틸에테르(PGM), 이소프로필셀룰로오스(IPC), 메틸셀로솔브(MC), 에틸렌 카보네이트(EC), 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다.
- [0044] 상기 투명 흡습막 형성용 조성물에서 분산제의 함량은 금속 산화물 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 100 중량부이다. 만약 분산제의 함량이 1 중량부 미만이면 부가 효과가 미미하고 100 중량부를 초과하면 조성물내에서 금속 산화물의 상대적인 함량이 감소하게 되어 바람직하지 못하다.
- [0045] 상기 투명 흡습막 형성용 조성물에서 용매의 함량은 금속 산화물 100 중량부를 기준으로 하여 400 내지 1900 중량부이다. 만약 용매의 함량이 400 중량부 미만이면 부가 효과가 미미하고 1900 중량부를 초과하면 조성물내에서 금속 산화물의 상대적인 함량이 감소하게 되어 바람직하지 못하다.
- [0046] 상기 과정에 따라 얻은 조성물내에서 금속 산화물 입자의 평균 입경은 20 내지 300nm이고 바람직하게는 60 내지 80nm이다. 조성물에서 고형분의 함량은 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하다. 만약 평균 입경이 300nm를 초과하면 이러한 큰 평균 입경을 갖는 입자를 이용하여 만든 흡습층은 가시광선 영역에서 산란이 발생하여 막이 뿌옇게 보이는 현상(haze)이 야기되고 투과율이 저하되어 바람직하지 못하다. 그리고 고형분의 함량이 5 중량부 미만인 경우에는 최종 투명 흡습제 용액에서 흡습제의 양이 감소하고, 30 중량부를 초과하는 경우에는 최종 투명 흡습제의 분산안정성이 낮아져 바람직하지 못하다.
- [0047] 상술한 과정에 따라 얻은 투명 흡습막 형성용 조성물을 이용한 투명 흡습막을 채용한 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0048] 먼저, 제1전극, 유기막 및 제2전극을 순차적으로 적층하여 된 유기 전계 발광부가 형성된 기판을 준비한다. 이어서, 금속 산화물 또는 금속염 입자를 용매 및 분산제와 혼합하여 투명 흡습막 형성용 조성물을 얻는다.
- [0049] 상기 조성물을 봉지기관의 내면에 도포 및 건조하고 이를 경화처리하여 투명 흡습막을 얻는다.

- [0050] 상기 도포단계에 있어서, 딥코팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 디스펜싱, 또는 스크린 인쇄 방식에 따라 실시하며, 특히 스크린 인쇄 방식에 따라 실시하는 것이 작업성면에서 바람직하다.
- [0051] 상기 경화 단계는 열경화 또는 UV 경화에 의하여 이루어지며, 열경화시 열처리 온도는 100 내지 250℃인 것이 바람직하다. 만약 열처리온도가 250℃를 초과하면, 바인더가 분해됨에 따라 아웃게싱이 발생할 수 있으며, 또한 열처리후 냉각시간이 길어져 공정 시간에 문제가 생길수 있고, 100℃ 미만인 경우에는 흡습막에 용매가 잔존하거나 바인더가 미경화되어 바람직하지 못하다.
- [0052] 상기한 바와 같은 본 발명의 제조방법에 의하여 형성된 투명 흡습막은 두께가 0.1 내지 12 μ m인 막으로서, 충분한 흡습 및 산소 흡착 특성을 갖고 있어서 유기 전계 발광 소자의 밀봉시키는 기능이 우수하다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 투명 흡습막을 형성한 봉지기관을 준비한 후에는 이 봉지기관과, 상기 기관의 적어도 일측의 유기 전계 발광부의 외곽에 해당하는 부분에 스크린 인쇄기 또는 디스펜서를 이용하여 실런트를 도포한다. 이어서, 상기 기관과 봉지기관을 합착함으로써 본 발명의 유기 전계 발광 소자가 완성된다.
- [0054] 상기와 같은 제조과정에 따라 형성된 유기 전계 발광 소자의 내부 공간을 진공으로 하거나 불활성 기체를 채우는 단계와 합착후에 상기 실런트를 자외선, 가시광선 또는 열을 이용하여 경화하는 단계를 더 거치기도 한다.
- [0055] 상기 방법에 의하여 형성된 투명 흡습막은 수분을 흡수하기 전이나 또는 수분을 흡수한 후에도 투명하게 유지되는 특성을 갖고 있다.
- [0056] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 투명 흡습막은 상기 기관과 봉지기관에 의하여 마련된 내부공간에 위치할 수 있다. 특히 투명 산화물막은 도 1a와 같이 봉지기관의 내면, 도 1b와 같이 실런트 측면, 또는 기관과 봉지기관의 적어도 일측(예를 들어 도 1c에 같이 기관의 요홈부)에 형성될 수 있다.
- [0057] 도 1a은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 개략적인 구조가 도시되어 있다.
- [0058] 이를 참조하면, 유기 전계 발광 소자는 유리 또는 투명한 절연체로 이루어지는 기관(10)과, 상기 기관(10)의 일면에 형성되고, 제1전극, 유기막 및 제2전극이 순차적으로 적층된 유기 전계 발광부(12)와 상기 유기 전계 발광부(12)와, 상기 유기 전계 발광부(12)를 외부와 차단하기 위하여 상기 기관(10)과 결합하여 상기 유기 전계 발광부(12)가 수용된 내부공간을 밀봉하는 것으로서, 내면에 나노사이즈의 기공을 포함하는 투명 흡습막(13)이 도포된 봉지기관(11)을 구비한다. 상기 봉지기관(11)과 상기 기관(10)은 유기 전계 발광부(12)의 외곽에 도포된 실런트층(14)에 의하여 결합된다. 여기에서 봉지기관(11)은 유기 전계 발광부를 사이에 두고 상기 봉지기관과 함께 밀봉하는 기능을 갖고 있다.
- [0059] 도 1b를 참조하면, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 실런트층(24)의 측면에 투명 흡습막(23)이 형성되어 있다.
- [0060] 도 1c를 참조하면, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 기관(30)과 함께 밀봉되어 내부공간을 형성하는 봉지기관(31) 일면에는 요홈부(35)가 형성되고 그 요홈부(35)에는 투명 흡습막(33)이 형성되어 있다.
- [0061] 상기 투명 흡습막(13), (23), (33)으로는, 특히 투명 나노다공성 CaO 박막을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 유기 전계 발광부(12), (22), (32)는 증착에 의해 형성될 수 있으며, 제1전극, 유기막, 제2전극의 순으로 이루어져, 제1전극이 캐소드가 되고, 제2전극이 애노드가 될 수 있다. 또한 상기 유기막은 홀 주입층, 홀수송층, 발광층, 전자주입층 및/또는 전자 수송층을 포함한다.
- [0063] 전면 기관(11), (21), (31)으로는 절연체인 유리 기관 또는 투명한 플라스틱 기관을 사용하며, 플라스틱 기관으로 형성할 경우, 상기 플라스틱 기관의 내면은 수분으로부터 보호하기 위한 보호막이 형성할 수 있으며, 보호막은 내열성, 내화학성 내 투습성을 가지도록 한다. 이와 같이 봉지기관이 투명성 재질로 이루어진 경우에는 전면발광형에 이용될 수 있다.
- [0064] 배면 발광에 적용하기 위하여, 상기 유기 전계 발광부(12), (22), (32)의 제1전극은 투명하고 제2전극은 반사형 전극으로 형성할 수 있으며, 전면 발광에 적용할 경우에는 상기 유기 전계 발광부(12), (22), (32)의 제1전극은 반사형 전극이고 제2전극은 투명 전극이 되도록 형성할 수 있다. 제1전극은 배면 기관(10), (20), (30)과 가깝게 배치되는 전극이고, 제2전극은 봉지기관(11), (21), (31)과 가깝게 배치되는 전극이다.
- [0065] 또한, 상기 제2전극의 상면에는 내열성, 내화학성, 내투습성을 제공하기 위하여, 유기 전계 발광부(12), (22), (32)의 상면을 평탄하게 할 수 있는 무기물로 이루어진 보호막이 더 형성할 수 있다. 이러한 상기 보호막은 금속 산화물 또는 금속 질화물로 형성할 수 있다.

- [0066] 본 발명의 봉지기판(11), (21), (31)과 기관(10), (20), (30)에 의하여 구획되는 내부공간은 진공상태로 유지되거나 또는 불활성 기체로 충전된다.
- [0067] 상기 투명 흡습막(13), (23), (33)의 두께는 투명도가 확보되는 조건하에서 두꺼울수록 유리한데 통상 0.1~12 μ m 인 것이 바람직하다. 만약 투명 흡습막(13)의 두께가 0.1 μ m 미만이면, 충분한 흡습특성을 갖지 못하고, 12 μ m를 초과하면 실런트에 포함되는 비드의 사이즈보다 커져 산화물막이 캐소드층과 접촉할 뿐 아니라 수분이 침투할 수 있는 면적이 커지게 되어 바람직하지 못하다.
- [0068] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 전면발광형, 배면발광형 또는 양면발광형에 모두 다 적용가능하다.
- [0069] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 그 구동방식이 특별하게 제한되지는 않으며, 패시브 매트릭스(PM) 구동 방식과 액티브 매트릭스(AM) 구동 방식 모두 다 가능하다.
- [0070] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 실시예 1
- [0072] 글러브 박스안에서 250ml 밀폐 용기에 에탄올 57g과 무수 산화칼슘(CaO) 분말 3g을 혼합하여 투명 흡습막 형성용 조성물을 준비한 후, 여기에, 250℃에서 미리 건조된 직경 0.3mm의 지르코니아 비드를 넣고 밀폐시켰다. 이 밀폐 용기를 외부 대기와 노출되지 않게 실링한 후, 페인트 셰이커(paint shaker)에 장착하여 약 18시간동안 밀링을 실시하였다.
- [0073] 그 후, 상기 글러브 박스안에서 비드와 산화칼슘 분산액을 분리한 후, 분산액에서의 입자 크기를 측정하였다. 그리고 이렇게 얻은 산화칼슘 분산액에서 고형분의 함량은 약 15중량%가 되도록 하였다. 이 분산액 100 중량부 바인더인 우레탄 아크릴레이트 600중량부를 혼합하여 투명 흡습막 형성용 조성물을 준비하였다.
- [0074] 상기 투명 흡습막 형성용 조성물을 예칭된 글래스상에 인쇄하고 이를 100℃에서 열처리한 후 UV 경화 하여 투명 흡습막을 형성하였다.
- [0075] 실시예 2
- [0076] 투명 흡습막형성용 조성물 제조시 에탄올 57g과 무수 산화칼슘(CaO) 분말 3g 대신 에탄올 51g과 무수 산화칼슘(CaO) 분말 3g과 디메틸포름아미드 6g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.
- [0077] 실시예 3
- [0078] 디메틸포름아미드 대신 메틸셀로솔브를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.
- [0079] 실시예 4
- [0080] 디메틸포름아미드 대신 PGM을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.
- [0081] 실시예 5
- [0082] 투명 흡습막형성용 조성물 제조시 에탄올 대신 부탄올을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.
- [0083] 실시예 6
- [0084] 투명 흡습막형성용 조성물 제조시 에탄올 57g 대신 에탄올 48g을 사용하고, 유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드인 에폭시사이클로헥실실란(Epoxy cyclohexylsilane) 9g을 더 부가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.
- [0085] 실시예 7-8
- [0086] 유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드 폴리머 대신 유기/무기 티타늄 알콕사이드인 티타늄 이소프로폭사이드 및 유기/무기 알루미늄 알콕사이드인 알루미늄 이소프로폭사이드를 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법에 따라 실시하였다.
- [0087] 실시예 9
- [0088] 글러브 박스안에서 250ml 밀폐 용기에 에탄올과 메틸셀로솔브의 혼합 유기용매(1:1 중량비) 36g과 무수 산화칼슘(CaO) 분말 15g을 혼합한 후, 여기에 유기/무기 복합 실리콘인 에폭시사이클로헥실실란

(Epoxycyclohexylsilane) 9g을 부가하여 투명 흡습막형성용 조성물을 준비한 후, 여기에, 250℃에서 미리 건조된 직경 0.3mm의 지르코니아 비드를 넣고 밀폐시켰다. 이 밀폐 용기를 외부 대기와 노출되지 않게 실링한 후, 페인트 셰이커(paint shaker)에 장착하여 약 18시간동안 밀링을 실시하였다.

그 후, 상기 클러브 박스안에서 비드와 산화칼슘 분산액을 분리한 후, 분산액에서의 입자 크기를 측정하였다. 그리고 이렇게 얻은 산화칼슘 분산액에서 고형분의 함량은 약 15중량%가 되도록 하였다.

실시예 10

유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드 폴리머 대신 아세틸아세톤을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 실시하였다.

실시예 11

유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드 폴리머 대신 아크릴계 수지(Mw=8000-150000)(폴리아크릴레이트)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 실시하였다.

실시예 12

유기/무기 복합 실리콘 알콕사이드 폴리머 대신 에폭시 수지(Mw=8000-150000)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 실시하였다.

상기 실시예 1-12에 따라 얻어진 투명 흡습막형성용 조성물내에서의 평균 입자 직경을 조사하였고, 그 결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

[표 1]

구분	평균 입자 직경(nm)
실시예 1	98.5
실시예 2	87.2
실시예 3	74.2
실시예 4	74.2
실시예 5	92.4
실시예 6	64.1
실시예 7	66.3
실시예 8	66.3
실시예 9	53.5
실시예 10	69.5
실시예 11	72.8
실시예 12	79.7

상기 실시예 4 및 9에 따라 얻은 투명 흡습막형성용 조성물에서 CaO 입자 크기 분포를 각각 도 2 및 3에 나타내었다.

도 2 및 3을 참조하여, 분산제를 사용하였을 때 입자 사이즈가 매우 작아짐을 알 수 있었다.

실시예 13

상기 실시예 1에 따라 얻은 투명 흡습막 형성용 조성물을 글래스 기관상에 인쇄하고 이를 150℃에서 열처리하여 투명 흡습막을 형성하였다.

상기 투명 흡습막이 형성된 소다 유리 기관의 적어도 일측과, 제1전극, 유기막 및 제2전극이 형성된 유리기관 의 적어도 일측에 실런트인 에폭시 수지를 도포하였다. 이어서, 상기 두 기관을 합착하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

비교예 1

소다 유리 기관 상부에 투명 흡습막을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

비교예 2

- [0107] 통상적인 게터(일본다이너사의 HD-204)를 소다 유리기관 상부에 설치하고, 상기 소다 유리기관의 적어도 일측과 제1전극, 유기막 및 제2전극이 형성된 유리가판의 적어도 일측에 실런트인 에폭시 수지를 도포하였다. 이어서, 상기 두 기판을 합착하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.
- [0108] 상기 실시예 1에 따라 얻어진 투명 흡습막의 투과율을 조사하였다.
- [0109] 조사 결과, 투과율도 95% 이상으로 투명한 상태의 막으로서 전면발광형에 적용가능하였다.
- [0110] 상기 실시예 13 및 비교예 2에 따라 얻어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 투명 흡습막의 흡습률을 평가하였고, 그 결과 통상적인 흡습제 게터(비교예 2)와 비교하여 흡습능력 및 속도면에서 개선되었다.
- [0111] 상기 실시예 13 및 비교예 1-2에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자를 70℃, 상대습도 90%에서 보관하면서 시간이 경과함에 따른 화면 상태를 현미경을 이용하여 관찰하였다.
- [0112] 그 결과, 실시예 13에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자는 비교예 1-2의 경우와 비교하여 수명이 개선된다는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

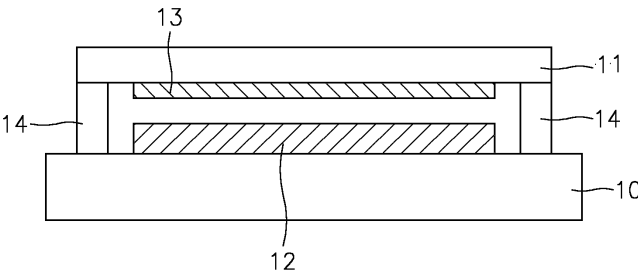
- [0113] 본 발명에 따라 제조된 투명 흡습막 조성물은 산화칼슘과 같은 금속 산화물이 나노 사이즈로 균일하게 분산되어 있고 고농도로 존재하므로 이 조성물을 이용하면 흡습막의 두께가 두꺼워진다고 하더라도 빛의 산란이 없는 투명한 흡습막을 얻을 수 있다. 이러한 투명 흡습막은 전면 발광형 유기 전계 발광 소자에 사용할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 투명 흡습막을 이용하여 종래의 게터를 사용한 경우와 비교하여 흡습 특성을 가지면서 투명한 특성을 가져 요구 수명 특성이 확보된 전면 발광형 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다. 이와 같이 본 발명의 투명 흡습막은 수분 및 산소 흡착 특성이 우수하여 수명 특성이 향상된다. 그리고 봉지기관으로서, 가공이 필요한 에칭된 글래스 대신 에칭되지 않은 평면 글래스를 사용할 수 있다. 따라서 에칭된 글래스를 사용한 경우에 야기되는 구조적 취약점 (파괴 특성)을 극복할 수 있다.
- [0115] 상기에서 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

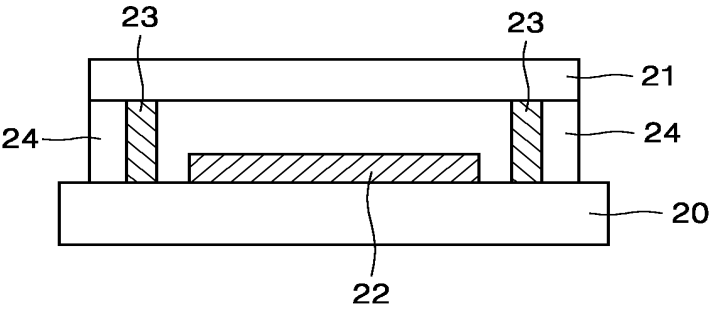
- [0001] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,
 - [0002] 도 2는 본 발명의 실시예 4에 따라 얻은 투명 흡습막 형성용 조성물에서 CaO 입자 크기 분포를 보여주는 도면이고,
 - [0003] 도 3은 본 발명의 실시예 9에 따라 얻은 투명 흡습막 형성용 조성물에서 CaO 입자 크기 분포를 보여주는 도면이다.
 - [0004] <도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>
 - [0005] 10... 기관 11... 봉지기판
 - [0006] 12... 유기 전계 발광부 13... 투명 흡습막
 - [0007] 14... 실런트

도면

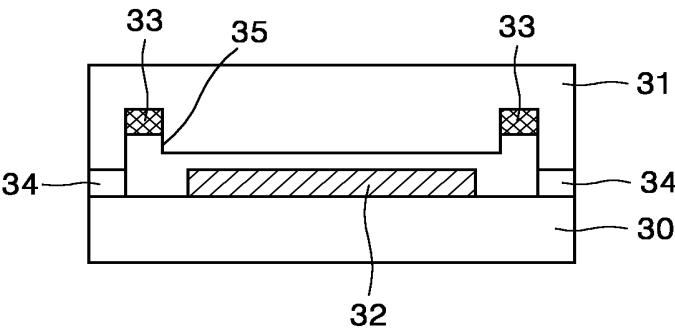
도면1a



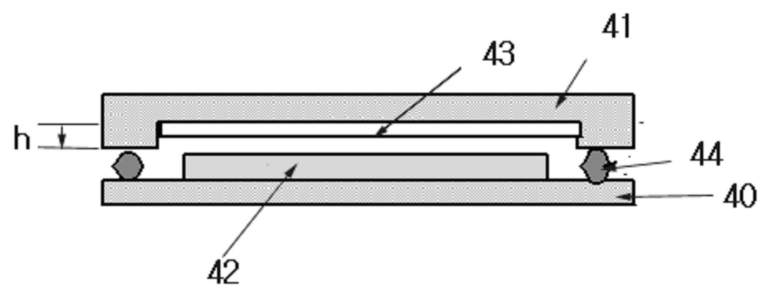
도면1b



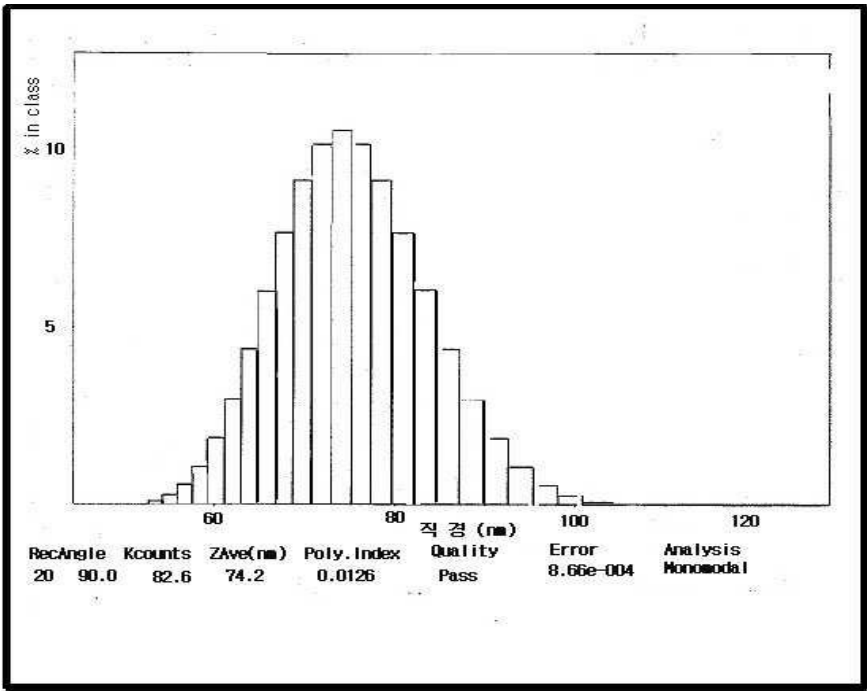
도면1c



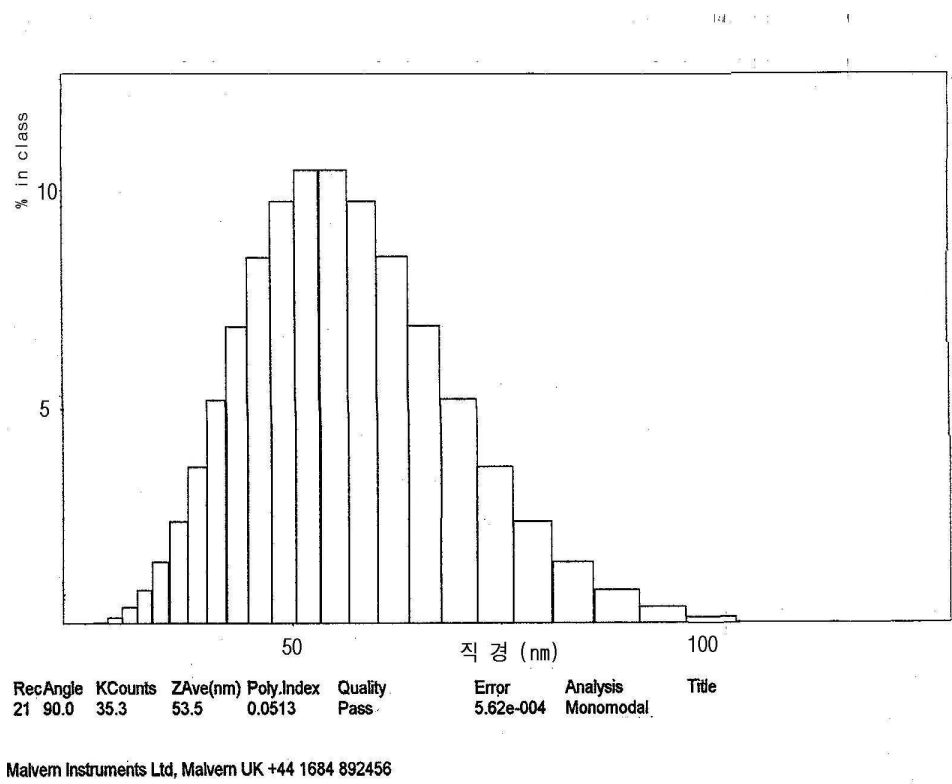
도면1d



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：制备用于形成不稳定的吸水膜的组合物的方法		
公开(公告)号	KR101182434B1	公开(公告)日	2012-09-12
申请号	KR1020040090491	申请日	2004-11-08
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	CHO YOONHYEUNG 조운형 LEE JONGHYUK 이종혁 LEE HAESEUNG 이해승 KIM WONJONG 김원종 CHOI JINBAEK 최진백		
发明人	조운형 이종혁 이해승 김원종 최진백		
IPC分类号	H05B33/04 H05B		
其他公开文献	KR1020060041410A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是mitgeu制备的，其包括选自由以下组成的金属氧化物和金属盐接着的组，此制造铈的特征在于有机场致发光元件用组合物是如何形成一个透明吸湿层的一种或多种，和溶剂的透明吸湿层膜的组合物混合物提供了一种有机电致发光器件，其包括透明吸湿防止膜是由方式制成。该根据本发明制备的透明吸湿层组合物是金属氧化物，如氧化钙被均匀地分散在纳米尺寸，和通过使用本hameuroyi组合物以高浓度即使吸湿膜厚jindago增稠以获得自由的光散射的透明吸湿膜有。这种透明的吸湿膜可用于顶部发光型有机电致发光器件有。

