

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H05B 33/04 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0104377

(43) 공개일자

2006년10월09일

(21) 출원번호 10-2005-0026502

(22) 출원일자 2005년03월30일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 김원중
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5
이중혁
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5
조윤희
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5
오민호
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5
최진백
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5
이병덕
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

(74) 대리인 리앤목특허법인
이해영

심사청구 : 있음

(54) 유기 발광 표시 소자 및 그 제조방법

요약

본 발명은 평균 입경이 100nm 이하의 금속 산화물 및/또는 금속염, 바인더 및 특정 영역의 광을 흡수하는 선택적 흡광 물질을 함유하는 투명 흡습막을 구비한 유기 발광 표시 소자 및 그 제조방법을 제공한다. 상기 투명 흡습막은 분산제를 더 함유할 수 있다. 본 발명의 유기 발광 표시 소자는 상술한 투명 흡습막을 이용하여 종래의 게터를 사용한 경우와 비교하여 우수한 흡습 특성을 가지면서 투명한 특성을 가져 요구 수명 특성이 확보되면서 색순도 및 콘트라스트 특성이 개선된다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 내지 도 4는 본 발명에 따른 유기 발광 표시 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 기관 11... 봉지기판

12... 유기 발광부 13... 투명 흡습막

14... 실런트층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 표시 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 전면발광형에 적용가능하며 색순도 및 콘트라스트 특성이 향상된 투명 흡습막을 채용한 유기 발광 표시 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

유기 발광 표시 소자는 수분의 침투에 의하여 열화되는 특성을 갖고 있다. 따라서 그들의 안정적인 구동과 수명의 확보를 위하여 봉지구조가 요구된다.

종래에는 금속 캔이나 글래스를 홈을 가지도록 캡 형태로 가공하여 그 홈에 수분 흡수를 위한 건조제를 파우더 형태로 탑재하거나 필름 형태로 제조하여 양면 테이프를 이용하여 접착하는 방법을 이용하였다.

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 발광 표시 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.

미국 특허 제6,226,890호는 0.1 내지 200 μ m의 입자 크기를 갖는 고체 입자를 포함하는 흡습제 및 바인더를 이용하여 형성된 흡습층을 채용한 유기 발광 표시 소자를 개시하고 있다.

그런데, 이 유기 발광 표시 소자는 반투명 또는 불투명한 투과 특성으로 인하여 전면 발광형에 적용할 수 밖에 없고 수분 흡착 능력이 충분치 않아 개선의 여지가 많을 뿐만 아니라, 색순도 및 콘트라스트 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하여 수분 흡착 능력이 개선되고 투명하여 전면 발광형에 적용할 수 있고 색순도 및 콘트라스트 특성이 향상된 흡습막을 갖는 유기 발광 표시 소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는 기관;

제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 발광부;

상기 유기 발광부를 사이에 두고 상기 기관과 밀봉되는 봉지기판;

상기 기관 및 봉지기판 사이의 공간에서 투명 흡습막을 구비하며,

상기 투명 흡습막이 평균 입경 100nm 이하의 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상, 바인더 및 선택적 흡광 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자를 제공한다.

상기 투명 흡습막은 분산제를 더 함유할 수 있다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 제1전극, 유기막 및 제2전극이 순차적으로 적층되어 이루어진 유기 전계 발광부가 형성된 기판을 준비하는 제1단계;

상기 기판과 봉지기판에 마련된 내부공간에 평균 입경 100nm 이하의 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상, 바인더, 선택적 흡광 물질 및 용매를 포함하는 투명 흡습막 형성용 조성물을 도포 및 경화 처리하여 흡습막을 얻는 제2단계;

상기 기판과 봉지기판의 적어도 일 측의 유기 전계 발광부의 외곽에 해당하는 부분에 실런트를 도포하는 제3단계; 및

상기 기판과 봉지기판을 합착하는 제4단계를 포함하는 유기 발광 표시 소자의 제조방법에 의하여 이루어진다.

상기 투명 흡습막 형성용 조성물은 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 100 중량부의 분산제를 더 함유한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명의 유기 발광 표시 소자는 전면 발광형에 적합한 투명 흡습막을 구비하고 있다.

상기 투명 흡습막은 평균 입경이 100nm 이하의 금속 산화물 및/또는 금속염, 바인더 및 특정 영역의 광을 흡수하는 선택적 흡광 물질을 함유하고 있다. 필요에 따라 상기 투명 흡습막은 분산제를 더 함유할 수 있다.

상기 선택적 흡광 물질은 안료, 염료 등과 같은 착색제로서 청색(약 450nm), 녹색(약 550nm), 적색(약 630nm)의 주 피크(main peak)를 기준으로 색순도 및 콘트라스트 개선을 위한 목적으로 투명 흡습막에 부가되어 410nm, 490nm, 570-590nm의 광을 선택적으로 흡수할 수 있는 물질이다.

본 발명에서 사용되는 선택적 흡광 물질의 예로서, 포피린(porphyrin)계 화합물, 피로메텐(pyromethene)계 화합물, 시아닌(cyanine)계 화합물, 포화 흡수제 페노티아진계(Satural absorber phenothiazine) 화합물, 아자포피린계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다.

상기 포피린계 화합물의 예로서, 에마틴포사인(ematinporcin), 헤모글로빈-호스(hemoglobin-horse) 등이 있고, 이러한 물질은 약 410nm 파장 영역의 광을 흡수하는 물질이다.

상기 피로메텐계 화합물의 예로는 1,3,5,7,8-펜타메틸 피로메텐 디플루오로보레이트 착물 [pyromethene (546)], 1,2,3,5,6,7-헥사메틸-8-시아노피로메텐-디플루오로보레이트 [pyromethene (650)] 등이 있다. 여기에서 1,3,5,7,8-펜타메틸 피로메텐 디플루오로보레이트 착물은 약 490nm 파장 영역의 광을 흡수하는 물질이고, 1,2,3,5,6,7-헥사메틸-8-시아노피로메텐-디플루오로보레이트는 570-590nm 영역의 광을 흡수하는 물질이다.

상기 시아닌계 화합물의 예로는 3-에틸-2-[5-(3-에틸-2-(3H)-벤조옥사졸리덴)-1,3-펜타디에닐]-벤조옥사졸리움 아이오다이드(DODCI), DQOCI, DQTCI 등이 있다. 여기에서 시아닌계 화합물, 포화흡수제 페노티아진계 화합물 및 아자포피린계 화합물은 570-590nm 영역의 광을 흡수하는 물질이다.

본 발명에서 선택적 흡광 물질의 함량은 상기 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 200 중량부인 것이 바람직하다. 만약 선택적 흡광 물질의 함량이 0.1 중량부 미만이면 효과가 감소되며, 200 중량부를 초과하면 색재현성 또는 투과율이 감소하여 바람직하지 못하다.

또한 상기 선택적 흡광 물질은 유기 또는 유기 바인더에 완전히 용해되므로 투명 한 특성을 만족할 수 있다.

본 발명의 투명 흡습막 내에 함유된 금속 산화물 또는 금속염 입자의 평균 입경은 100nm 이하 특히 50 내지 90nm인 것이 바람직하다. 만약 평균 입경이 100nm를 초과하면 이러한 큰 평균 입경을 갖는 입자를 이용하여 만든 흡습막은 가시광선 영역에서 산란이 발생하여 막이 뿌옇게 보이는 현상(haze)이 야기되고 투과율이 저하되어 바람직하지 못하다.

상기 금속 산화물 또는 금속염 입자로는, 알칼리 금속 산화물, 알칼리토류 금속 산화물, 금속 할로젠화물, 금속 황산염 및 금속 과염소산염 중에서 선택된 하나 이상을 사용한다.

상기 알칼리 금속 산화물의 예로는 산화리튬(Li₂O), 산화나트륨(Na₂O) 또는 산화칼륨(K₂O)이 있고, 상기 알칼리토류 금속 산화물의 예로는, 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO), 또는 산화마그네슘(MgO)이 있고, 상기 금속 황산염의 예로는 황산리튬(Li₂SO₄), 황산나트륨(Na₂SO₄), 황산칼슘(CaSO₄), 황산마그네슘(MgSO₄), 황산코발트(CoSO₄), 황산갈륨(Ga₂(SO₄)₃), 황산티탄(Ti(SO₄)₂), 또는 황산니켈(NiSO₄)이 있다. 그리고 상기 금속 할로젠화물의 예로는 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂), 염화스트론튬(SrCl₂), 염화이트륨(YCl₃), 염화구리(CuCl₂), 불화세슘(CsF), 불화탄탈륨(TaF₅), 불화니오븀(NbF₅), 브롬화리튬(LiBr), 브롬화칼슘(CaBr₂), 브롬화세륨(CeBr₃), 브롬화셀레늄(SeBr₂), 브롬화바나듐(VBr₂), 브롬화마그네슘(MgBr₂), 요오드화 바륨(BaI₂) 또는 요오드화 마그네슘(MgI₂)이 있고, 상기 금속 과염소산염의 예로는 과염소산바륨(Ba(ClO₄)₂) 또는 과염소산 마그네슘(Mg(ClO₄)₂)이 있다.

본 발명에서 사용되는 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, 폴리아크릴레이트, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 셀룰로오스계 수지중에서 선택된 하나 이상을 사용한다. 상기 아크릴계 수지의 예로서, 부틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트 등이 있고, 상기 메타크릴계 수지의 예로서, 프로필렌글리콜메타크릴레이트, 테트라하이드로피리드 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.

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.

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, 아민실란 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 조절 시 사용될 수 있다.

상기 에폭시 실란 또는 그 유도체의 구체적인 예로서, 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란(3-Glycidoxypyltrimethoxysilane) 또는 그 중합체를 들 수 있다.

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

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

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

본 발명에서 사용되는 바인더로는 특히 프린팅이 가능한 유변성과 레벨성이 우수한 것을 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 분산제는 투명 흡습막 내에서 흡습제 분산액과 바인더와 혼합 시 분산성을 우수하게 해주는 역할을 하며, 이러한 기능을 하는 물질의 예로서, 고분자 유기 분산제, 고분자 유무기 복합 분산제, 유기/무기산 등이 있다. 이와

같이 분산제를 사용하면, 투명 흡습막 내에서 존재하는 CaO와 같은 금속 산화물 입자가 나노 크기로 존재할 수 있게 된다. 만약 분산제를 사용하지 않는 경우에는 초기에 나노 사이즈를 갖는 금속 산화물 입자를 사용한다고 하더라도 제조과정 중 응집 등으로 인하여 최종적으로 얻은 투명 흡습막 내에서 나노 크기로 존재하기가 어렵게 된다. 미세 입자를 용액 중에 분산하여 균일하게 응집 및 침전이 안되게 하기 위해서는 크게 두 가지의 방법으로 분산을 할 수 있다.

첫번째 분산방법은 입자의 표면에 양전하 또는 음전하를 주어 입자들 사이의 정전기적 반발력에 의해 서로 응집이 안되게 하여 분산하는 방법이 있다. 이것의 장점은 비교적 쉽게 분산을 할 수 있으며 전기적 특성이 요구되는 입자의 경우 특성의 변화 없이 분산을 시켜 사용할 수 있으나 단점으로는 전기적으로 반발력이 약하기 때문에 용액의 PH에 영향을 많이 받고 따라서 분산성이 쉽게 깨어질 수 있는 단점이 있다.

두번째 분산방법은 입자의 표면에 고분자 분산제를 감싸주어 이것들 간의 입체 장애에 의해 응집이 안되게 하는 것이다. 이 방법의 장점은 분산용매의 극성에 상관없이 폭 넓은 용매를 선택할 수 있으며 분산 안정성이 우수하나 단점으로는 전기적 특성이 요구되는 입자에는 사용하기 힘들며 고가의 분산제를 사용한다는 것이다. 본 발명에서 사용된 흡습제 분산액의 분산제는 고분자 계통의 분산제를 사용하여 분산을 하였기 때문에 이것이 바인더와 혼합될 때 분산성이 유지되면서 혼합이 잘 될 수 있게 한다.

상술한 바인더 및 분산제를 이용하여 투명 흡습막을 제조하여 투명 흡습막을 후막으로 얻는 것이 실질적으로 가능해지며, 막중에 함침되어 있는 나노 사이즈의 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.

본 발명의 유기 발광 표시 소자에 있어서, 투명 흡습막은 상기 기관과 봉지기관에 의하여 마련된 내부공간에 위치할 수 있다. 특히 투명 흡습막은 도 1 및 도 4와 같이 봉지기관의 내면, 도 2와 같이 실린트 층 측면, 또는 기관과 봉지기관의 적어도 일측(예를 들어 도 3과 같이 기관의 요홈부)에 형성될 수 있다.

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 표시 소자의 개략적인 구조가 도시 되어 있다.

이를 참조하면, 유기 발광 표시 소자는 유리 또는 투명한 절연체로 이루어지는 기관(10)과, 상기 기관(10)의 일면에 형성되고, 제1전극, 유기막 및 제2전극이 순차적으로 적층 된 유기 발광부(12)와 상기 유기 발광부(12)와, 상기 유기 발광부(12)를 외부와 차단하기 위하여 상기 기관(10)과 결합하여 상기 유기 발광부(12)가 수용된 내부공간을 밀봉하는 것으로서, 내면에 투명 흡습막(13)이 도포 된 봉지기관(11)을 구비한다.

도 1의 유기 발광 표시 소자에 있어서, 상기 봉지기관(11)으로서 에칭 글래스를 사용하고, 그 에칭 글래스 내면에 투명 흡습막(13)이 형성되어 있다. 상기 에칭 글래스의 에칭 깊이(h)는 특별하게 한정되지는 않으나, 에칭 깊이는 100 내지 300 μm 이며, 투명 흡습막(13)의 두께는 0.1-300 μm 인 것이 바람직하다.

상기 기관(10)과 상기 봉지기관(11)은 유기 발광부(12)의 외곽에 도포 된 실린트 층(14)에 의하여 결합된다. 여기에서 봉지기관(11)은 유기 발광부를 사이에 두고 상기 기관(10)과 함께 밀봉하는 기능을 갖는다.

도 2를 참조하면, 본 발명의 유기 발광 표시 소자는 실린트 층(24)의 측면에 투명 흡습막(23)이 형성되어 있다. 도 2에서 도면 부호 (20)은 기관을, (21)은 봉지기관을, (22)는 유기 발광부를 각각 나타낸다.

도 3을 참조하면, 본 발명의 유기 발광 표시 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. 도 3에서 도면 부호 (32)는 유기 발광부를, (34)는 실린트 층을 각각 나타낸다.

도 4를 참조하면, 본 발명의 유기 발광 표시 소자는 봉지기관(41)으로서 에칭 되지 않은 평평한 글래스를 사용하고, 그 봉지 기관(41) 내면에는 투명 흡습막(43)이 형성되어 있다. 도 4에서 도면 부호 (40)은 기관을, (42)는 유기 발광부를, (44)는 실린트 층을 각각 나타낸다.

상기 투명 흡습막(13), (23), (33), (43)으로는, 특히 투명 나노 CaO 후막을 형성하는 것이 바람직하다.

상기 유기 발광부(12), (22), (32), (42)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.

봉지기관(11), (21), (31), (41)으로는 절연체인 유리 기관 또는 투명한 플라스틱 기관을 사용하며, 플라스틱 기관으로 형성할 경우, 상기 플라스틱 기관의 내면은 수분으로부터 보호하기 위한 보호막이 형성될 수 있으며, 보호막은 내열성, 내화학적 내 투습성을 가지도록 한다. 이와 같이 봉지기관이 투명성 재질로 이루어진 경우에는 전면 발광형에 이용될 수 있다.

배면 발광에 적용하기 위하여, 상기 유기 전계 발광부(12), (22), (32), (42)의 제1전극은 투명하고 제2전극은 반사형 전극으로 형성할 수 있으며, 전면 발광에 적용할 경우에는 상기 유기 발광부(12), (22), (32), (42)의 제1전극은 반사형 전극이고 제2전극은 투명 전극이 되도록 형성할 수 있다.

또한, 상기 제2전극의 상면에는 내열성, 내화학적, 내투습성을 제공하기 위하여, 유기 발광부(12), (22), (32), (42)의 상면을 평탄하게 할 수 있는 무기물로 이루어진 보호막이 더 형성할 수 있다. 이러한 상기 보호막은 금속 산화물 또는 금속 질화물로 형성할 수 있다.

본 발명의 봉지기관(11), (21), (31), (41)과 기관(10), (20), (30), (40)에 의하여 구획되는 내부공간은 진공상태로 유지되거나 또는 불활성 기체로 충전된다.

상기 투명 흡습막(13), (23), (33), (43)의 두께는 투명도가 확보되는 조건 하에서 두꺼울수록 유리한데 통상 0.1~300 μm 인 것이 바람직하다. 만약 투명 흡습막의 두께가 0.1 μm 미만이면, 충분한 흡습 특성을 갖지 못하고, 300 μm 를 초과하면 실린트에 포함되는 비드의 사이즈보다 커져 산화물 막이 캐소드 층과 접촉할 뿐 아니라 수분이 침투할 수 있는 면적이 커지게 되어 바람직하지 못하다.

보다 바람직하게는, 상기 봉지기관으로서 도 1d와 같이 에칭 된 글래스를 사용하는 경우에는 투명 흡습막(13), (23), (33), (43)의 두께는 0.1~300 μm 가 적당하며, 만약 에칭 글래스를 사용할 경우 투명 흡습막의 두께가 0.1 μm 미만이면, 충분한 흡습 특성을 갖지 못하고 300 μm 이상이면 에칭 된 글래스 에칭면의 깊이보다 두껍기 때문에 산화물 막이 캐소드 층과 접촉하게 되어 바람직하지 못하다.

상기 봉지기관으로서 평면 글래스를 사용할 경우는 투명 흡습막(13), (23), (33), (43)의 두께는 0.1~70 μm 가 적당하다.

상술한 투명 흡습막을 갖는 유기 발광 표시 소자의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 제1전극, 유기막 및 제2전극을 순차적으로 적층하여 된 유기 전계 발광부가 형성된 기관을 준비한다.

이어서, 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상의 입자를 용매 및 바인더 및 선택적 흡광 물질과 혼합하여 투명 흡습막 형성용 조성물을 얻는다.

상기 투명 흡습막 형성용 조성물 제조 시 필요에 따라 분산제를 더 부가할 수 있다.

상술한 투명 흡습막 형성용 조성물의 제조과정은, 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상의 입자를 용매와 혼합하여 제1혼합액을 준비하고, 이와 별도로 선택적 흡광 물질을 용매에 용해하여 제2혼합액을 준비하고, 상기 제1혼합액과 제2혼합액의 혼합물에 바인더 및 분산제를 혼합하는 과정을 거쳐 실시되는 것이 조성물의 분산도, 균일도 등의 측면에서 바람직하다.

상기 조성물을 봉지기관의 내면에 도포 및 건조하고 이를 경화 처리하여 투명 흡습막을 얻는다.

상기 도포단계에 있어서, 딥 코팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 디스펜싱, 또는 스크린 인쇄, 잉크젯 프린팅 방식에 따라 실시한다.

인쇄 방식에 따라 투명 흡습막을 형성하는 경우, 상술한 투명 흡습막 형성용 조성물에서 바인더와 용매는 인쇄용 조성물의 흐름성을 유지해주도록 하는 비이클 역할을 하게 된다. 인쇄용 투명 흡습막 형성용 조성물의 점도는 500 내지 50,000 cps 인 것이 바람직하다. 만약 점도가 상기 범위를 벗어나면 인쇄 작업성이 불량하여 바람직하지 못하다.

상기 경화단계는 열경화 또는 UV 경화에 의하여 이루어지며, 열경화 시 열처리 온도는 100 내지 250℃인 것이 바람직하다. 만약 열처리온도가 250℃를 초과하면, 입자간의 예비 소결(pre-sintering)에 의한 비표면적 감소로 인한 흡습 특성이 저하되며 바인더 성분의 열분해를 초래할 수가 있어 바람직하지 못하고, 100℃ 미만인 경우에는 용매가 충분히 건조되지 않거나 경화되지 않아 봉지 후 소자에 영향을 줄 가능성이 많아 바람직하지 못하다.

상기 바인더의 함량은 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 5000 중량부이다. 만약 바인더의 함량이 10 중량부 미만인 경우에는 투명 흡습막을 얻기 어렵고, 5000 중량부를 초과하는 경우에는 충분한 흡습 능력을 발휘하지 못하게 되어 바람직하지 못하다.

상기 분산제의 함량은 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 100 중량부이다. 만약 분산제의 함량이 1 중량부 미만인 경우에는 투명 흡습막을 얻기 어렵고, 100 중량부를 초과하는 경우에는 충분한 흡습 능력을 발휘하지 못하게 되어 바람직하지 못하다.

상기 용매로는 금속 산화물 또는 금속염 입자를 분산할 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜, 1-메톡시 2-프로판올(PGM), 이소프로필셀룰로오스(IPC), 메틸 셀로솔브(MC), 에틸 셀로솔브(EC)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하며, 그 함량은 금속 산화물 또는 금속염 입자 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 1900 중량부이다.

상기한 바와 같은 본 발명의 제조방법에 의하여 형성된 투명 흡습막은 그 안에 특정 파장 영역의 광을 흡수하는 선택적 흡광 물질을 함유하고 있어 전면 발광형 유기 발광 표시 소자에 적용되어 소자의 색순도 및 콘트라스트 특성을 향상시킨다.

상기 투명 흡습막의 두께는 0.1 내지 300 μ m인 박막 또는 후막으로서, 충분한 흡습 및 산소 흡착 특성을 갖고 있어서 유기 발광 표시 소자의 밀봉시키는 기능이 우수하다.

본 발명의 투명 흡습막은 투명도가 95 내지 98%이고 흡습율이 30 내지 50%이다.

또한 본 발명의 투명 흡습막의 두께가 100 내지 300 μ m으로 후막인 경우, 투명도가 95% 이상 특히 96 내지 98%, 흡습율이 30 내지 40%이고, 헤이즈가 1.0 이하, 특히 0.2 내지 0.8이다.

상술한 바와 같이, 투명 흡습막을 형성한 기판을 준비한 후에는 이 기판과, 상기 봉지기판의 적어도 일측의 유기 발광부의 외곽에 해당하는 부분에 스크린 인쇄기 또는 디스펜서를 이용하여 밀봉재를 도포한다. 이어서, 상기 봉지기판과 기판을 합착함으로써 본 발명의 유기 발광 표시 소자가 완성된다.

상기와 같은 제조과정에 따라 형성된 유기 발광 표시 소자의 내부 공간을 진공으로 하거나 불활성 기체를 채우는 단계와 합착 후에 상기 실린트를 자외선, 가시광선 또는 열을 이용하여 경화하는 단계를 더 거치기도 한다.

상기 방법에 의하여 형성된 투명 흡습막은 수분을 흡수하기 전이나 또는 수분을 흡수한 후에도 투명하게 유지되는 특성을 갖고 있다.

본 발명의 유기 발광 표시 소자는 전면 발광형, 배면 발광형 또는 양면 발광형에 모두 다 적용 가능하다.

본 발명의 유기 발광 표시 소자는 그 구동방식이 특별하게 제한되지는 않으며, 패시브 매트릭스(PM) 구동 방식과 액티브 매트릭스(AM) 구동 방식 모두 다 가능하다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

무수 산화칼슘(CaO)(평균입경 30nm) 100중량부와 분산제인 유무기 복합 실록산인 에폭시사이클로헥실트리메톡시실란(epoxycyclohexyltrimethoxysilane) 10중량부를 무수 에탄올 400중량부에 혼합한 후 24시간동안 밀링을 하여 평균 입경 70nm의 분산액을 제조한 후 여기에 유기 바인더인 우레탄 아크릴레이트 3000중량부 및 선택적 흡광 물질인 (피로메텐 546) (평균 입경은 약 40nm임) 10 중량부를 혼합하여 투명 흡습막 형성용 조성물을 준비하였다.

상기 투명 흡습막 형성용 조성물을 에칭 된 글래스상에 인쇄하고 이를 100℃에서 열처리한 후 UV 경화 하여 투명 흡습막을 형성하였다.

상기 투명 흡습막이 형성된 소다 유리 기판의 적어도 일측과, 제1전극, 유기막 및 제2전극이 형성된 유리기판의 적어도 일측에 실런트인 에폭시 수지를 도포하였다. 이어서, 상기 두 기판을 합착하여 유기 발광 표시 소자를 완성하였다.

실시예 2

피로메텐 546 대신 DODCI를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 발광 표시 소자를 완성하였다.

비교예 1

통상적인 게터(일본 다이닉 사의 HD-204)를 소다 유리기판 상부에 설치하고, 상기 소다 유리기판의 적어도 일측과 제1전극, 유기막 및 제2전극이 형성된 유리기판의 적어도 일측에 실런트인 에폭시 수지를 도포하였다. 이어서, 상기 두 기판을 합착하여 유기 발광 표시 소자를 완성하였다.

비교예 2

1차 입자의 크기가 100nm 이하인 CaO 입자(70nm)를 유기바인더 PEMA(폴리에틸메타크릴레이트)에 혼합 교반하여 용액을 제조 후 이를 에칭 된 글래스상에 인쇄하고, 이를 경화하여 흡습막을 형성하였다.

상기 흡습막이 형성된 소다 유리 기판의 적어도 일측과, 제1전극, 유기막 및 제2전극이 형성된 유리기판의 적어도 일측에 실런트인 에폭시 수지를 도포하였다. 이어서, 상기 두 기판을 합착하여 유기 발광 표시 소자를 완성하였다.

상기 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따라 제조된 유기 발광 표시 소자에 있어서, 색순도 및 콘트라스트 특성을 조사하였다.

평가 결과, 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따라 제조된 유기 발광 표시 소자에 있어서, 실시예 1-2의 유기 발광 표시 소자의 색순도 및 콘트라스트가 비교예 1-2의 경우와 비교하여 개선된다는 것을 알 수 있었다.

또한, 상기 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따라 제조된 유기 발광 표시 소자에 있어서, 흡습률 및 투과율을 측정하였다.

측정 결과, 실시예 1-2의 투명 흡습막은 비교예 1의 흡습제 게터와 비교하여 흡습능력 및 속도면에서 개선된다는 것을 알 수 있었고, 투과율도 95% 이상으로 투명막으로서 전면발광형에 적용가능하였다.

그러나 상기 비교예 2의 유기 발광 표시 소자는 투과율이 약 85%로 낮고, 헤이즈 특성도 불량하여 불투명 또는 반투명 하였다. 이는 1차입자의 크기는 70nm이더라도 이들 입자는 정전기적 인력에 의해 서로 응집이 되어 있는 상태이기 때문에 단순히 이 흡습 파우더와 바인더를 혼합한다고 하여 바인더 안에 균일하게 분산이 되지 않기 때문이다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 투명 흡습막을 이용하여 종래의 게터를 사용한 경우와 비교하여 우수한 흡습 특성을 가지면서 투명한 특성을 가져 요구 수명 특성이 확보되면서 색순도 및 콘트라스트 특성이 개선된 전면 발광형 유기 발광 표시 소자를 제작할 수 있다.

상기에서 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기관; 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 발광부;

상기 유기 발광부를 사이에 두고 상기 기관과 밀봉되는 봉지기판;

상기 기관 및 봉지기판 사이의 공간에서 투명 흡습막을 구비하며,

상기 투명 흡습막이 평균 입경 100nm 이하의 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상, 바인더 및 선택적 흡광 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 선택적 흡광 물질이 410nm, 490nm 또는 570 내지 590nm 파장 영역의 광을 흡수하는 물질인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 선택적 흡광 물질의 평균 입경이 30 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 투명 흡습막이 금속 산화물과 금속염 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 100 중량부의 분산제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 선택적 흡광 물질의 함량이 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 200 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 선택적 흡광 물질이 포피린(porphyrin)계 화합물, 피로메텐(pyromethene)계 화합물, 시아닌(cyanine)계 화합물, 포화 흡수제 페노티아진계 화합물 및 아자포피린계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 투명 흡습막이 봉지기판의 내면, 상기 기관 및 봉지기판을 결합시키는 실런트 층의 측면 또는 기관과 봉지기판의 적어도 일측에 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상이 알칼리 금속 산화물, 알칼리토류 금속 산화물, 금속 할로겐화물, 금속 황산염 및 금속 과염소산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 9.

제8항에 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($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$), 황산티탄($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$), 또는 황산니켈(NiSO_4)이고,

상기 금속 할로겐화물이 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화스트론튬(SrCl_2), 염화이트륨(YCl_2), 염화구리(CuCl_2), 불화세슘(CsF), 불화탄탈륨(TaF_5), 불화니오븀(NbF_5), 브롬화리튬(LiBr), 브롬화칼슘(CaBr_2), 브롬화세륨(CeBr_3), 브롬화셀레늄(SeBr_2), 브롬화바나듐(VBr_2), 브롬화마그네슘(MgBr_2), 요오드화 바륨(BaI_2) 또는 요오드화 마그네슘(MgI_2)이고,

상기 금속 과염소산염이 과염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) 또는 과염소산 마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물이 무수 산화칼슘(CaO)인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 11.

제4항에 있어서, 상기 분산제가 저분자 유기 분산제, 고분자 유기 분산제, 고분자 유무기 복합 분산제, 저분자 유무기 복합 분산제, 및 유기산중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 바인더가, 유기 바인더, 무기 바인더, 유기/무기 복합바인더중에서 선택된 하나 이상이고, 그 함량이 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 5000 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 유기 바인더가, 아크릴계 수지, 메타크릴계 수지, 폴리이소프렌, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 셀룰로오스계 수지중에서 선택된 하나 이상이고,

상기 무기 바인더가 티타니아, 실리콘 산화물, 지르코니아, 알루미나 및 이들의 프리커서로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 유기/무기 복합 바인더가 에폭시 실란 또는 그 유도체, 비닐 실란 또는 그 유도체, 아민실란 또는 그 유도체, 메타크릴레이트 실란 또는 그 유도체, 또는 이들의 부분 경화 반응 결과물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 투명 흡습막의 두께가 0.1 내지 300 μ m인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 투명 흡습막의 투명도가 95 내지 98%이고, 흡습률이 30 내지 50%인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 16.

제1전극, 유기막 및 제2전극이 순차적으로 적층 되어 이루어진 유기 전계 발광부가 형성된 기판을 준비하는 제1단계;

상기 기판과 봉지기판에 마련된 내부공간에 평균 입경 100nm 이하의 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상, 바인더, 선택적 흡광 물질 및 용매를 포함하는 투명 흡습막 형성용 조성물을 도포 및 경화 처리하여 흡습막을 얻는 제2단계;

상기 기판과 봉지기판의 적어도 일 측의 유기 전계 발광부의 외곽에 해당하는 부분에 실런트를 도포하는 제3단계; 및

상기 기판과 봉지기판을 합착하는 제4단계를 포함하는 유기 발광 표시 소자의 제조방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 투명 흡습막 형성용 조성물이 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 100 중량부의 분산제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자의 제조방법.

청구항 18.

제16항에 있어서, 상기 투명 흡습막 형성용 조성물에서 선택적 흡광 물질의 함량은 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 200 중량부이고,

바인더의 함량은 금속 산화물과 금속염 중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 5,000 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자의 제조방법.

청구항 19.

제16항에 있어서, 상기 투명 흡습막 형성용 조성물에서 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 순수, 프로필렌글리콜 (모노)메틸에테르(PGM), 이소프로필셀룰로오스(IPC), 메틸 셀룰로오브(MC), 에틸 셀룰로오브(EC)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

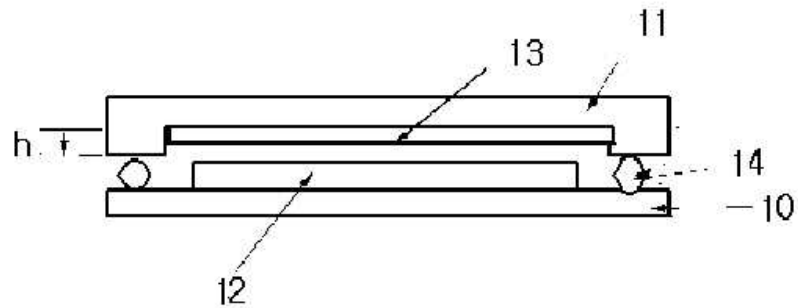
상기 용매의 함량은 금속 산화물과 금속염중에서 선택된 하나 이상 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 1900 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자의 제조방법.

청구항 20.

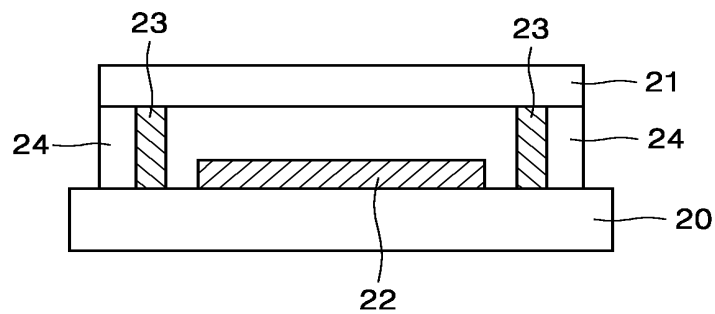
제16항에 있어서, 상기 투명 흡습막 형성용 조성물의 도포가 딥코팅, 스프레이 코팅, 디스펜싱, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식에 의하여 실시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자의 제조방법.

도면

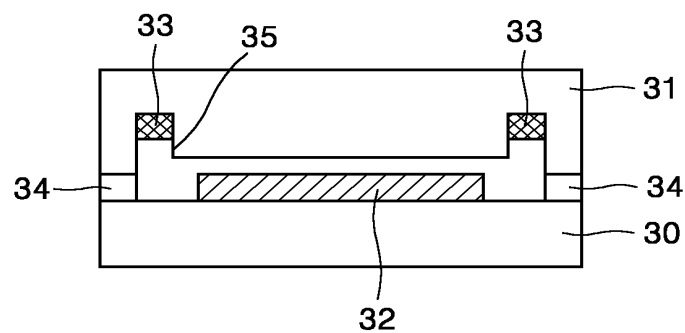
도면1



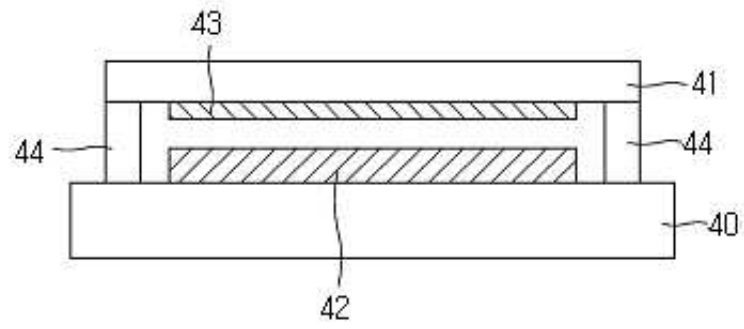
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	OLED显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020060104377A	公开(公告)日	2006-10-09
申请号	KR1020050026502	申请日	2005-03-30
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	KIM WON JONG 김원종 LEE JONG HYUK 이종혁 CHO YOON HYEUNG 조윤희 OH MIN HO 오민호 CHOI JIN BAEK 최진백 LEE BYOUNG DUK 이병덕		
发明人	김원종 이종혁 조윤희 오민호 최진백 이병덕		
IPC分类号	H05B33/04 H05B33/10		
CPC分类号	H01L27/322 H01L51/5284 H01L51/5237 B82Y20/00 B82Y30/00 H01L2251/5369 H01L51/5259 H01L2251/5315 Y10T428/31504		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR100670328B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机发光二极管显示器及其制造方法, 包括含有选择性光吸收材料的透明干燥剂层, 其中平均粒径吸收小于100nm的金属氧化物和/或金属盐, 并且给出的光区域和活页夹。透明干燥剂层可以含有分散剂。本发明的有机发光二极管显示器具有优异的吸湿性, 同时具有良好的性能, 并且在需求寿命性能的同时确保了色纯度和对比度, 同时提高了色纯度和对比度, 它使用了使用透明干燥剂层的常规吸气剂。

