(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0051489
(43) 공개일자 2008년06월11일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0122707
(22) 출원일자 2006년12월06일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
안성일
경기 성남시 수정구 복정동 경원대학교 새롬관 111호
(72) 발명자
안성일
경기 성남시 수정구 복정동 경원대학교 새롬관 111호

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 금속 유기 화합물을 이용한 광원소자 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 전계 발광 원리를 이용하여 표시소자를 제작하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 유기물 바인더 혹은 금속 유기 화합물을 함유한 바인더를 이용하여 열을 가했을 경우 점성의 증가를 이용하여 전극을 접착시켜 전계를 가했을 때 발광하는 소자의 제작 방법을 개시한다. 상기 전계 발광 소자는 완전한 고체상태가 아니며, 열을 가하지 않았을 경우 매우 높은 점도와 접착성을 지니며, 소자의 균일한 발광은 60도 이상의 열을 가함으로써 얻을 수 있다. 또한, 점성의 증가로 인해서 전극과의 접착시 접촉면적이 넓어짐으로 높은 휘도를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 구성은 유기물 바인더 혹은 금속 유기화합물의 제조방법을 포함한다. 제조되는 화합물은 페이스트 제조시 들어가는 바인더 중합체 혹은 바인더 유기물로 구성되며, 제조 원리가 매우 간단하고, 전계에 강한 내압 특성을 지니고, 소수성 유기물에 이용함으로써 일반 전계 발광 표시 소자가 가지는 수명이 짧아지는 단점을 보완하고 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

아비에트산, 네오아비에트산, 레포피마르산, 히드로아비에트산, 피마르산, 덱스톤산, 및 이들의 복합물인 로진 수지 등의 수지 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지 산과 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물, 티탄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 지르코늄 알콕사이드 등에서 한 개 이상 선택하여 실시 예 1에서부터 실시 예 7까지의 방법으로 만든 반응 생성물.

청구항 2

접착력을 지니는 수지 산 혹은 복합 수지 산과 알칼리 금속 화합물, 알카리 토금속 화합물, 티탄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 지르코늄 알콕사이드 등에서 한 개 이상으로 선택하여 실시 예 1에서부터 실시 예 7까지의 방법으로 만든 반응 생성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2의 반응 생성물과 형광체 분말의 혼합 페이스트

청구항 4

전계 발광형 소자의 형광 층 형성시 사용되는 형광체 페이스트에서 형광체를 제외한 구성물이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 티탄, 알루미늄, 지르코늄, 실리콘의 금속들 중 한 개 이상 함유된 형광체 페이스트

청구항 5

청구항 4에서 형광체 이외의 구성물에서 알카리 금속, 알카리 토금속, 티탄, 알루미늄, 지르코늄, 실리콘에서 선택된 하나 이상의 금속들이 유기물 무게대비 금속의 무게 비율로 0.0001% 이상 함유된 전계 발광형 형광체 페이스트.

청구항 6

청구항 3를 이용하여 만든 전계 발광형 소자

청구항 7

실시 예 8과 같이 청구항 3의 페이스트를 이용하여 전계 발광형 소자를 만드는 방법

청구항 8

전계 발광형 소자의 형광 층과 유기물 바인더 혹은 금속유기물 혼합물이 완전한 고체 상태가 아니고, 매우 높은 점도와 접착성을 지니는 전계 발광형 소자

청구항 9

열을 가할 경우 내부 층의 점성의 증가를 이용하여 전극과의 접촉을 증대시키는 방법을 이용하는 전계 발광형 소자

청구항 10

실시 예 9의 방법에 따라 만든 전자 전달 층과 형광체 층이 복합적으로 구성된 유기 전계 발광형 소자

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 무기전계발광(Inorganic EL) 혹은 유기전계발광(Organic EL) 표시 장치는 전극과 전극사이에 걸리는 전압을 이용하여 화상 혹은 빛을 표시하는 장치로서, 플라스틱 기판 혹은 고분자수지 필름 위에 형성이 가능하여, 플렉시블(flexcible) 표시소자로서 우수한 특성을 지니며, 차세대 표시소자로서 주목받고 있다. 이러한 전계 발광 표시 장치는 전극에 인가되는 전압에 의하여 전극에서 주입된 전자에 의해서 형광체를 여기 시켜 발광하게 된다.

<2> 전계 발광 표시 장치는 만들어지는 방법 및 재료에 따라서 무기 전계 발광형과 유기 전계 발광형으로 크게 양분되고, 그 중에서 무기 전계 발광 표시 소자는 다시 박막형 소자와 분산형 소자로 분류된다. 이를 제조하기 위한 방법으로서 우선 기본이 되는 기판 위에 전극을 진공증착이나 인쇄공정을 통하여 제조하고, 유전체나 전자 혹은 정공 주입 물질을 도포한 다음 형광 층을 형성시킨다. 그런 다음 다시 유전체나 전자 혹은 정공 주입 물질을 도포하고 전극을 형성하는 방법으로 제조한다. 본 발명은 전계 발광소자를 만들기 위한 재료로서 형광체 혼합물의 구성 방법과 전자 주입 층으로 사용될 수 있는 바인더 성분 혹은 전자 주입과 형광 층을 동시에 제조하는 방법에 관한 것으로 가장 큰 특징은 바인더와 혼합된 형광체 페이스트의 점도가 매우 큰 것과 바인딩 역할을 하는 바인더의 구성 성분이 금속 유기화합물을 내포하여 전자의 주입을 쉽게 하거나, 내압을 높여 주는 것을 특징으로 한다. 종래의 전계 발광 소자를 제조하기 위한 방법으로서 우선 기본이 되는 기판 위에 전극을 진공증착이나 인쇄공정을 통하여 제조하고, 유전체나 전자 혹은 정공 주입 물질을 도포한 다음 형광체를 형성시킨다. 그런 다음 다시 유전체나 전자 혹은 정공 주입 물질을 도포하고 전극을 형성하는 방법으로 제조한다. 인쇄 공정을 이용하는 경우에는 각 인쇄 후에 페이스트 혼합물 중에 존재하는 용매를 없애기 위해서 열처리하는 과정이 들어가고, 경우에 따라서는 형광체 층에 존재하는 유기물을 없애기 위해 고온에서 열처리하는 과정이 들어간다. 따라서 제조 공정의 수가 매우 많고, 제조 단가가 높다는 단점을 지니며, 진공증착을 이용하는 경우는 고가의 증착 장비를 필요로 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<3> 본 발명은 유기물 바인더 혹은 금속 유기화합물 바인더의 점성과 열적 특성을 이용한 전계 발광 표시소자의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 고체상태가 아닌 점성이 매우 높은 상태에서 형광체와 혼합된 후 전극 위에 이 혼합물을 도포하여 간단히 제작할 수 있는 전계 발광 소자의 제작법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기의 전계 발광 표시 소자의 제작을 위한 유기물 바인더 혹은 금속 유기물 바인더의 제조방법을 포함하고 있다. 본 발명은 종래의 유전 층 혹은 형광 층을 형성하는 과정에서 고가의 증착 장비를 이용하는 진공증착의 과정이 없고, 또한 인쇄공정을 통하여 만들어지는 경우에도 용매를 없애는 과정과 인쇄 막에 존재하는 잔류 유기물을 없애기 위한 열처리 과정도 생략된다. 본 발명은 또한 바인더와 반응하여 생성된 금속화합물이 높은 내압성을 지니므로 각 층의 절연 역할도 동시에 함으로서 제조과정이 매우 단순함을 특징으로 한다. 또한, 기판에 구별 없이 제조가 가능하여, 플렉시블(flexcible) 표시소자로도 제작이 가능하다.

발명의 구성 및 작용

<4> 본 발명에서의 전계 발광 소자의 구성은 무기 전계 발광 소자의 경우 기판 위에 형성된 전극, 유전체 역할과 형광 층 역할을 동시에 하는 층과 투명전극으로 형성된다. 기판으로는 유리, 알루미나, 플라스틱, 고분자 필름, 금속전극과 기판 역할을 동시에 할 수 있는 금속판 혹은 금속 포일 등이 사용 가능하다. 상판 전극과의 합선을 방지하기 위한 층으로 고분자 층이 전극 위에 형성될 수 있다.

<5> 무기물인 입자에 대한 코팅과 바인더로서의 역할을 동시에 하는 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 금속 이온의 염 혹은 금속 알콕사이드 및 이와 반응하면서 바인더 역할을 할 수 있는 유기물로 이루어진 것을 특징으로 하는 금속 유기화합물의 조성물을 제공한다.

<6> 상기 금속 이온으로는 리튬, 포타슘, 나트륨등과 같은 알칼리 금속이온이 들어간 염 혹은 이의 알콕사이드 화합물, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬과 같은 알카리 토금속 염과 혹은 이의 알콕사이드 화합물, 타이타늄, 알루미늄, 지르코늄, 실리콘 등의 염과 이의 알콕사이드 화합물 등이 한가지 이상 들어가고, 이와 결합할 수 있는 유기물로서 아비에트산, 네오아비에트산, 레포피마르산, 히드로아비에트산, 피마르산, 덱스톤산 등의 수지 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다. 또는 상기 조성물의 혼합물은 결합제를 더 포함하기도 한다. 결합제로는 폴리에틸셀룰로오즈(polyethylcellulose)폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate) 등을 혼합하여 접착력을 증대하거나, 점도 조절용으로 사용 가능하다. 또한, 상기 화합물 중 특히 아비에트산이 많이 함유된 로진 수지를 그대로 이용할 수도 있다.

<7> 상기의 혼합물은 다음과 같은 순서로 제작된다. 아비에트산, 네오아비에트산, 레포피마르산,

히드로아비에트산, 피마르산, 덱스톤산 등의 수지 산 중 한가지 이상을 선택하거나, 이들의 혼합물인 로진 수지를 유기 용매에 녹인다. 이때 용매로 사용될 수 있는 것은 알콜, 아세톤, 2-메톡시에탄올, 디에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르아세테이트(diethyleneglycol mono-n-butyletheracetate: BCA) 및, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트 (diethyleneglycol ethyletheracetate) 등과 같은 용매가 사용될 수 있다. 상기 혼합물에 금속 산화물 전구체로 사용될 수 있는 금속 이온의 화합물을 혼합하여 반응시킨다. 이때 반응하여 나오는 물질의 구성 성분은 금속과 수지 산이 결합한 카르복시산의 염의 형태를 지니나, 유기물 성분이 많이 함유되어 액상상태로 유지된다. 다음의 세부적인 실시 예를 명시한다.

<8> <실시예 1> 마그네슘 금속 화합물이 함유된 형광체 페이스트의 제작

<9> 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트 (diethyleneglycol ethyletheracetate) 용매 100ml을 반응기에 넣고 100도 이상에서 가열하여 수분을 제거한다. 가열된 용매에 아비에트산 150g ~ 400g을 반응기에 조금씩 녹인다. 이때 아비에트 산의 양이 너무 적으면 원하는 점도를 얻을 수 없고, 너무 많이 넣었을 경우 형광체 입자와의 혼합이 어려워진다. 상기 혼합물의 온도를 60도 이하로 낮추고, 마그네슘 메톡사이드 Mg(OMe) (6~10wt% in methanol, 알드리치사(Aldrich Co.))를 조금씩 넣어서 반응시킨다. 마그네슘 메톡사이드의 양은 원하는 내압특성과 전계 발광 개시전압에 따라서 아비에트산 무게에 대해 마그네슘 메톡사이드가 0.01%에서 24.6% 까지 넣을 수 있다. 너무 많은 마그네슘을 첨가하게 되면 마그네슘 산화물이 석출되어 불안정한 혼합물이 된다. 상기의 반응 혼합물을 80도 이상으로 가열하여, 반응 후 생성된 메탄올을 제거한다. 이때 메탄올이 많이 남아 있게 되면, 바인더 도포시 점도의 변화를 가져와서 균일한 막의 생성을 방해할 수 있다. 상기의 금속 유기화합물에 형광체 분말을 고온에서 분산 시켜 넣는다. 이때 형광체의 재료로서 황적색 발광을 얻기 위한 재료로서 ZnS:Mn, 녹색 발광을 얻기 위해서는 ZnS:Tb, 혹은 ZnS:TbOF, 청색 발광의 경우 SrS:Cr, (SrS:Ce/ZnS)n, Ca2Ga2S4:Ce, Sr2Ga2S4:Ce등을 사용할 수 있다. 또한, 백색 발광체로서는 SrS:Ce/ZnS:Mn을 사용할 수 있다. 분말의 양은 사용 용도에 따라서 조절되며, 넣어주는 바인더의 무게에 대한 비율로 10% ~ 95%의 형광체 분말을 넣는다. 너무 많이 넣게 되는 경우, 접착성이 떨어지며, 너무 적게 넣는 경우에는 밝기의 저하를 가져온다.

<10> 상기 실시 예에서 아비에트 수지산 이외에 네오아비에트산, 레포피마르산, 히드로아비에트산, 피마르산, 덱스톤산 등의 수지 산이 한개 이상으로 선택되어 제조될 수 있다. 또한, 상기 수지산의 혼합물인 로진 수지를 이용하여 만들 수 있다.

<11> <실시예 2> 리튬 금속 화합물이 함유된 형광체 페이스트의 제작

<12> 실시 예 1의 금속 반응물로서 리튬 부톡사이드(lithium butoxide)를 이용하여 동일하게 실시되며, 수지 산의 무게에 비해서 0.01%에서 21.2%까지의 범위에서 선택하여 넣어준다.

<13> <실시 예 3> 티탄 금속 화합물이 함유된 형광체 페이스트의 제작

<14> 실시 예 1의 금속 반응물로서 티탄 아이소프로폭사이드(titanium iso-propoxide)를 이용하여 동일하게 실시되며, 넣어준 아비에트산의 무게에 비해서 0.01%에서 43.4%까지의 범위에서 선택하여 넣어준다.

<15> <실시예 4> 알루미늄 금속 화합물이 함유된 형광체 페이스트의 제작

<16> 실시예 1의 금속 반응물로서 알루미늄 아이소프로폭사이드(titanium iso-propoxide)를 이용하여 동일하게 실시되며, 아비에트산의 무게에 비해서 0.01% 에서 32.1%까지의 범위에서 선택하여 넣어준다.

<17> 상기의 실시 예 이외에 나트륨, 포타슘, 세슘과 같은 알칼리 금속의 알콕사이드, 혹은 이의 수산화물 및, 칼슘, 바륨, 스트론튬과 같은 알칼리 토금속의 알콕사이드, 지르코늄 알콕사이드, 실리콘 알콕사이드 등과 같은 금속화합물도 동일한 방법에 의해서 만들어진다..

<18> <실시 예 5> 리튬 및 티탄 금속 화합물이 함유된 형광체 페이스트의 제작

<19> 실시예 1의 금속 반응물로서 한 개 이상의 금속이 포함된 복합 금속 유기화합물도 생성 가능하다. 리튬 부톡사이드(lithium butoxide) 와 티탄 이소프로폭사이드 (titanium iso-propoxide)를 이용하여 실시 예 1과 동일한 방법으로 형광체 페이스트를 제작하며, 리튬의 낮은 일함수와 티탄의 내압특성을 고려하여 혼합비율이 아비에트산의 무게에 비해서 0.01%에서 43.4%까지의 범위 내에서 조절된다.

<20>

<21> <실시 예 6> 마그네슘 및 티탄 금속 화합물이 함유된 형광체 페이스트의 제작

<22> 실시 예 1의 금속 반응물로서 마그네슘 메톡사이드(magnesium metoxide) 와 티탄 이소프로폭사이드 (titanium iso-propoxide)를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 형광체 페이스트를 만들며, 마그네슘의 낮은 일함수와 티탄의 내압특성을 고려하여 혼합비율이 아비에트산의 무게에 비해서 0.01%에서 43.4%까지의 범위 내에서 조절된다.

<23> 상기 실시 예와 같이 금속유기화합물의 형광체 페이스트 혼합물은 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물, 티탄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 지르코늄 알콕사이드 등에서 한 개 이상으로 선택하여 만들어진다.

<24> <실시 예 7> 유기 전계 발광형 소자의 형광 층 페이스트 제작

<25> 실시 예 1에서와 같은 방법으로 제작되며, 형광체로서 안트라센, 페닐기가 치환된 시클로펜타디엔, 폴리파라페닐, 폴리 티오펜 유도체 등의 유기 형광물질을 원하는 색에 따라서 분산 시켜서 제작한다.

<26> <실시 예 8> 금속 유기화합물이 함유된 무기 전계 발광형 소자의 제작

<27> 유리기판을 세정한 후 전극을 형성한다. 전극은 인튬 틴 산화물 (ITO) 투명전극을 증착 방법으로 형성한다. 기판으로는 유리 이외에 알루미나와 같은 세라믹 기판, 플라스틱 형태의 기판, 고분자 필름, 또는 금속 기판을 사용할 수 있다. 금속 기판을 사용하는 경우는 전극 형성을 따로 할 필요가 없다. 전극은 투명 전극 이외에도 알루미늄, 은, 니켈, 구리, 금 등을 이용하여 진공증착 혹은 인쇄 법을 이용하여 형성할 수 있다. 형성된 전극 위에 상판과 하판의 절연을 위하여 절연 층으로 산화 알루미늄 막을 진공증착으로 50nm ~ 200nm 이내로 형성한다. 200nm 이상 증착될 경우 유전율이 낮게 되어 전체적으로 휘도가 떨어지게 되며, 막 두께가 50nm 이하로 떨어지면 절연막의 기능을 하지 못한다. 이때, 절연막 재료로서 티탄산화물, 탄탈 산화물, 바륨티탄 산물, 실리콘 산화물 등 종래에 사용되었던 절연산화물 막이 사용될 수 있다. 또한, 절연 층으로 고분자 재료도 사용 가능하다. 고분자 재료는 절연효과와 접착 효과가 있는 폴리비닐아세테이트 (poly vinyl acetate), 에틸 셀루로즈 (ethyl cellulose), 폴리이미드 (poly imide)등의 막이 사용 가능하다. 또한, 절연막이 생성하지 않아도 형광체 페이스트에 내재한 바인더의 성분이 절연막으로 작용할 수 있으므로 절연막을 없앨 수 있다. 절연막까지 형성된 기판을 80도 이상으로 열을 가하고, 실시 예 1에서 만들어진 형광체 페이스트를 도포한다. 도포방법은 롤 코팅, 혹은 형광체 페이스트가 들어간 펜 타입의 도구를 이용하여 형성할 수 있다. 80도 이상으로 혼합물이 데워지면, 점성이 증가하여 도포시 생성된 표면의 굴곡이 사라지게 된다. 상기의 형광체 층에 투명 도전 막이 입혀진 상판을 접착한다. 상온으로 온도를 내려서 식히면 점도가 다시 줄어들면서 고정된다.

<28> <실시 예 9> 금속 유기 화합물이 함유된 유기 전계 발광형 소자의 제작

<29> 유리기판을 세정한 후 전극을 형성한다. 전극은 인튬 틴 산화물 (ITO) 투명전극을 증착 방법으로 형성한다. 기판으로는 유리 이외에 알루미나와 같은 세라믹 기판, 플라스틱 형태의 기판, 고분자 필름, 또는 금속 기판을 사용할 수 있다. 전극까지 형성된 기판을 80도 이상으로 열을 가하고, 위에 실시 예 7에서 제작된 형광체 페이스트를 도포한다. 도포방법은 롤 코팅, 혹은 형광체 페이스트가 들어간 펜 타입의 도구를 이용하여 형성할 수 있다. 가해진 열에 의해서 평탄화된다. 상판의 구조는 유리기판 위에 투명전극 혹은 금속 전극이 형성되고, 홀 전달 층으로 기존에 홀 전달체로서 알려진 테트라아릴벤지딘화합물(트리아릴디아민 내지 트리페닐디아민: TPD),방향족 3급 아민, 히드라존유도체, 카바졸유도체,트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 아미노기를 갖는 옥사디아졸 유도체 폴리티오펜 중 하나 혹은 이들의 혼합체를 전기적 특성을 고려하여 20nm에서 300nm의 두께로 증착한다. 만들어진 상판을 하판과 접착시킨다. 이때, 하판은 가열 상태로 있고, 점성이 높은 상태를 유지한다. 상하 판 접착 후 상온으로 온도를 내려서 식히면, 점성이 떨어지면서 상하 판이 고정된다.

발명의 효과

<30> 본 발명은 금속 유기화합물이 바인더, 절연막 및 유전 막으로 동시에 작용하게끔 하여 종래의 전계 발광형 소자가 가지는 복잡한 공정을 단순화하고, 이에 따르는 비용을 절감하는 효과가 있다. 또한, 금속유기화합물과 바인더와의 복합 화합물이 가지는 고 내압 특성을 이용하여 고전압에서도 절연 파괴가 없이 안정된 소자의 구동을 실현하였다. 또한 복합화합물에 첨가되는 금속의 종류에 따라 일함수를 조절하여 발광 개시 전압을 조절할 수 있게 하는 효과도 있다. 또한 복합 산화물이 가지는 수분에 대한 저항력은 소자의 내구성을 높이는 효과가 있다. 복합 화합물이 가지는 열에 따른 점도 변화의 특성을 이용하여 접착하는 방법을 이용함으로써 접착이 용이하게 이루어지도록 하는 효과가 있다. 또한 전계 발광형 소자를 만드는 과정에서 200도 이상의 열처리 과정이 없어서, 열에 의해서 발생할 수 있는 다층막간의 스트레스가 없어서 열에 의한 막의 깨짐 현상이 없다. 또한, 고온에서 처리 과정이 없기 때문에 고분자 필름을 이용하는 플렉시블(flexcible) 표시소자의 제작이 용이하다.

专利名称(译)	使用金属有机化合物制造光源装置的方法		
公开(公告)号	KR1020080051489A	公开(公告)日	2008-06-11
申请号	KR1020060122707	申请日	2006-12-06
[标]申请(专利权)人(译)	金日成AHN 안성일		
申请(专利权)人(译)	안성일		
当前申请(专利权)人(译)	안성일		
[标]发明人	SUNG IL AHN 안성일		
发明人	안성일		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及使用电致发光原理制造显示装置的方法。本发明公开了在使用含有有机粘合剂或金属有机化合物的粘合剂加热的情况下使用粘性增加粘附电极时的辐射制造方法，并加入该装置的电场。它不是完美的固态。并且在注意到施加热量的情况下非常具有高粘性和粘合性。并且由于60或更多的热量可以获得装置的均匀辐射。此外，可以获得由于与电极的粘附性的粘性增加而使接触面积变宽的高亮度。此外，本发明的构造配备有机粘合剂或金属有机化合物制备方法。制造原理的抗电压特性与制造原理相反，制造的化合物由粘合剂聚合物或进入糊料生产中的粘合剂有机化合物组成。通过仅在疏水性有机化合物中使用，补充了一般电致发光显示器的寿命缩短的缺点。发光显示器，金属有机化合物，粘合剂，糊剂，电致发光。