



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월02일
(11) 등록번호 10-1626840
(24) 등록일자 2016년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H05B 33/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7019459
(22) 출원일자(국제) 2010년03월05일
심사청구일자 2012년12월07일
(85) 번역문제출일자 2012년07월23일
(65) 공개번호 10-2013-0025362
(43) 공개일자 2013년03월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/053670
(87) 국제공개번호 WO 2011/108115
국제공개일자 2011년09월09일
(56) 선행기술조사문헌
JP2007182347 A*
JP2009234816 A*
JP2003192378 A
JP2008527656 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
야마토 덴시 가부시카이가이사
일본 가고시마켄 이즈미군 다카오노쵸 오쿠보
3816반지 23
주식회사 엠브로
서울특별시 성북구 월곡로18가길 34, 3층 (하월곡
동)
(72) 발명자
코하라 요시히로
일본 가고시마켄 이즈미군 다카오노쵸 오쿠보
3816반지 23 야마토 덴시 가부시카이가이사 내
오타 아키히로
일본 가고시마켄 이즈미군 다카오노쵸 오쿠보
3816반지 23 야마토 덴시 가부시카이가이사 내
이 승우
서울특별시 노원구 공릉동 172 서울산업대학교
제1창업보육센터 304호 주식회사 엠브로 내
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이옥우

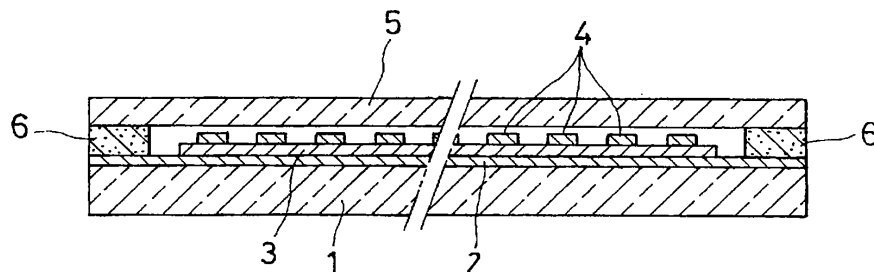
(54) 발명의 명칭 유기 EL 봉착용 무연 유리재와 이것을 사용한 유기 EL 디스플레이

(57) 요약

[과제] 유기 EL 봉착용 무연 유리재로서 금속 분말을 첨가하지 않고 레이저 밀봉에 의해 양호한 밀봉 품질이 얻어지고, 저온연화성 및 용융시의 안정성이 우수하고 열팽창계수도 작고, 유기 EL 소자의 열적 악영향을 충분히 억제하면서, 밀봉조건의 엄밀한 관리 제어를 요하지 않고 고수율로, 높은 밀봉성 및 큰 봉착 강도를 달성할 수 있는 것을 제공한다.

[해결 수단] 몰% 표시로 30~60%의 V_2O_5 , 5~20%의 ZnO , 5~20%의 BaO , 15~40%의 TeO_2 , 0~7%의 Nb_2O_5 , 0~7%의 Al_2O_3 , 0~5%의 SiO_2 , 0~5%의 MgO , 0~5%의 Sb_2O_3 , 0~4%의 CuO , 0~4%의 SnO 를 포함하고, 또한 $Nb_2O_5+Al_2O_3$ 가 0.5~10%, $SiO_2+MgO+Sb_2O_3$ 가 0~5%, $CuO+SnO$ 가 0~4%인 유리 조성을 가지고 이루어지는 유기 EL 봉착용 무연 유리재.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

몰% 표시로 35~50%의 V_2O_5 , 10~18%의 ZnO , 5~18%의 BaO , 15~30%의 TeO_2 , 0~7%의 Nb_2O_5 , 0~5%의 Al_2O_3 , 0~5%의 SiO_2 , 0~5%의 MgO , 0~5%의 Sb_2O_3 , 0~4%의 CuO , 0~4%의 SnO 를 포함하고, 또한 $Nb_2O_5+Al_2O_3$ 가 2~8%, $SiO_2+MgO+Sb_2O_3$ 가 0~5%, $CuO+SnO$ 가 0~4%인 유리 조성을 가지고 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 EL 봉착용 무연 유리재.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 유리 조성에 있어서의 $SiO_2+MgO+Sb_2O_3$ 가 0.5~5몰%인 것을 특징으로 하는 유기 EL 봉착용 무연 유리재.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 유리 조성에 있어서의 $CuO+SnO$ 가 0.5~4몰%인 것을 특징으로 하는 유기 EL 봉착용 무연 유리재.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 유리 조성을 갖는 유리 분말에 대하여 필러가 유리 분말/필러의 중량비로 50/50~99/1의 범위에서 배합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 EL 봉착용 무연 유리재.

청구항 6

제 2 항에 기재된 유기 EL 봉착용 무연 유리재에 의해, 대향하는 유리 기관의 주변부 사이가 봉착되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 유리 기관의 열팽창계수가 $35 \times 10^{-7}/^{\circ}C \sim 50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 인 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

청구항 8

유기 EL 디스플레이의 대향하는 유리 기관의 주변부 사이에 상기 제 2 항에 기재된 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 개재시키고, 상기 유리재를 레이저광의 조사에 의해 가열 용융시켜 양쪽 유리 기관의 주변부 사이를 봉착하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

청구항 9

상기 제 2 항에 기재된 유기 EL 봉착용 무연 유리재의 분말에 유기 바인더 용액을 첨가하여 프리트 페이스트를 조제하고, 상기 프리트 페이스트를 유기 EL 디스플레이의 대향 배치시키는 한 쌍의 유리 기관의 적어도 일방의 주변부에 도포하고 연화점 $+50^{\circ}C \sim +120^{\circ}C$ 에서 가소성함으로써, 도포층의 유기 성분을 휘산 제거한 후, 상기 도포층을 사이에 두고 양쪽 유리 기관을 포개고 상기 도포층에 레이저광을 조사함으로써, 상기 도포층의 유리 성분을 용융시켜 양쪽 유리 기관의 주변부 사이를 봉착하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 EL(일렉트로루미네스스) 소자를 사용하는 디스플레이의 봉착에 사용하는 유기 EL 봉착용 무연 유리재와, 이 무연 유리재에 의해 패널 주변부 사이를 봉착한 유기 EL 디스플레이에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 액정 디스플레이(LCD)나 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)을 대신하는 차세대 플랫 디스플레이로서 디아민류 등의 유기물 발광체를 사용하는 자발광형의 유기 EL 디스플레이가 각광을 받고 있다. 이 유기 EL 디스플레이는, 예를 들면, 도 1에 도시하는 바와 같이, 유리체의 EL 소자 기관(1)의 편면(내면)측에, 하층측으로부터 차례로, 평행 스트라이프 형상의 하부 전극(2), 유기발광층(3), 하부 전극(2)에 대하여 직교방향을 따르는 평행 스트라이프 형상의 상부 전극(4)이 형성되고, 이 EL 소자 기관(1)과 대향 배치하는 밀봉 유리판(5)과의 주변부 사이를 실링층(6)에 의해 봉착한 구조를 가지고 있다.

[0003] 이러한 유기 EL 디스플레이는 밝고 높은 콘스트럭트로 표시 인식성이 우수한데다, 극히 박형으로 구성할 수 있어, 예를 들면, 휴대폰(휴대전화)이나 디지털 카메라 등의 소형 디바이스용으로 총 두께 1mm 이하라고 하는 초경량형 디스플레이에도 적용 가능하며, 또한 전체를 고체 재료로 구성할 수 있음과 아울러, 직류 구동으로 구동 회로도 간단하게 된다는 많은 이점이 있다. 그 반면, 수분과의 접촉으로 유기 EL 소자의 발광 특성이 현저하게 열화된다고 하는 난점이 있으므로, 이 유기 EL 소자를 외기로부터 차단하기 위한 밀봉기술의 확충이 큰 과제가 되고 있다.

[0004] 현재, 유기 EL 디스플레이의 밀봉 수단으로서 유리 프리트와 레이저를 사용한 밀봉 방법이 유력시 되고 있다. 즉, 유리 프리트는 금속 산화물을 주로 하는 구성 성분의 분말 혼합물을 가열 용융하여 유리화하고, 이것을 미분쇄한 분말을 통상은 유기 바인더를 유기 용매에 용해한 용액으로 페이스트화하여 봉착 부위에 도포하고, 가열에 의해 재용융시켜 봉착 유리층을 형성하는 것이다. 그리고, 최근에서는 유독한 납을 포함하지 않는 여러 유리 조성의 유리 프리트가 실용화되어, LCD, PDP, 형광 표시관(VFD) 등의 내부를 고진공으로 유지하기 위한 밀봉부에 많이 사용되고 있으므로, 습기에 약한 유기 EL 소자를 외기로부터 차단하는데에도 적합하다고 생각된다. 그런데, 일반적인 유리 프리트의 밀봉 온도는 400℃ 이상이기 때문에, 유기 EL 디스플레이의 경우, 노내 가열에 의한 밀봉에서는 유기 EL 소자가 고온의 영향으로 손상되거나 열 열화된다고 하는 문제가 있다. 그래서, 유기 EL 디스플레이의 밀봉에서는, 유리 프리트를 개재시킨 패널 주변부에 레이저빔을 조사함으로써, 유리 프리트만을 국부적으로 가열하여 용융시키고, 이로써 유기 EL 소자에의 열적 악영향을 억제하는 방법(특허문헌 1~4)이 유망하게 되고 있다. 또한, 이러한 레이저 밀봉에서는, 노내 가열에 의한 밀봉에 비해 봉지 시간을 대폭 단축할 수 있다고 하는 이점도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특개 평10-74583호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특개 2001-319775호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특표 2006-524419호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특개 2007-200843호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] (발명의 개요)
[0007] (발명이 해결하고자 하는 과제)
[0008] 상기의 유리 프리트와 레이저에 의한 밀봉에서는, 양호한 밀봉 품질을 얻는 점에서, 유리 프리트로서 레이저광

의 흡수성이 높은 것을 사용할 필요가 있다. 그렇지만, 종래부터 플랫 디스플레이의 봉착에 많이 사용되고 있는 유리 프리트는 대체로 밝은 색조로 레이저광의 흡수성이 뒤떨어지기 때문에, 철이나 망간 등의 금속 분말을 첨가하여 이 흡수성을 높일 필요가 있고, 그것에 의해 재료 비용이 높아짐과 아울러, 프리트의 조제에 손이 많이 가는데다, 절연성이 저하된다고 하는 난점이 있었다. 한편, 레이저 밀봉을 행하는 경우에도, 유기 EL 소자에 대한 열적 악영향을 보다 적게하는 점에서, 유리 프리트가 보다 저온에서 연화되는 것이 바람직하고, 또 밀봉을 확실하게 하고 또한 봉착강도를 높이기 위해서, 유리 프리트의 열팽창계수를 유리 기판의 열팽창계수에 가깝게 할 필요가 있다. 또한 유기 EL 디스플레이의 양산에 있어서 밀봉을 연속적으로 행할 때, 밀봉조건을 완화하고 또한 이 조건의 벗어남에 의한 에러 발생을 억제하기 위하여, 유리 프리트로서 안정성이 높고 용융시에 결정 석출을 발생하기 어려운 것이 바람직하다. 그런데, 종래의 유리 프리트에서는, 이들 저온연화성, 열팽창계수, 안정성 등의 면에서 만족한 성능을 발휘할 수 없었다.

[0009] 본 발명은, 상기의 사정을 감안하여, 유기 EL 봉착용 무연 유리제로서 금속 분말을 첨가하지 않고, 레이저광에 대한 높은 흡수성을 발휘할 수 있고, 그래서 레이저 밀봉에 의해 양호한 밀봉 품질이 얻어지는 점에서, 저온연화성 및 용융시의 안정성이 우수하고 열팽창계수도 작고, 밀봉시의 입열량을 적게 하여 유기 EL 소자의 열적 악영향을 충분히 억제하면서, 밀봉 조건의 엄밀한 관리 제어를 요하지 않고 고수율이고, 높은 밀봉성 및 큰 봉착강도를 달성할 수 있는 것을 제공하는 것을 주된 목적으로 하고 있다. 또한 본 발명의 다른 목적은, 상기의 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 사용함으로써, 우수한 품질의 유기 EL 디스플레이를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 청구항 1의 발명에 따른 유기 EL 봉착용 무연 유리재는 몰% 표시로 30~60%의 V_2O_5 , 5~20%의 ZnO, 5~20%의 BaO, 15~40%의 TeO_2 , 0~7%의 Nb_2O_5 , 0~7%의 Al_2O_3 , 0~5%의 SiO_2 , 0~5%의 MgO, 0~5%의 Sb_2O_3 , 0~4%의 CuO, 0~4%의 SnO를 포함하고, 또한 $Nb_2O_5+Al_2O_3$ 가 0.5~10%, $SiO_2+MgO+Sb_2O_3$ 가 0~5%, CuO+SnO가 0~4%인 유리 조성을 가지고 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

[0011] 또한 청구항 2의 발명에 따른 유기 EL 봉착용 무연 유리재는, 몰% 표시로, 35~55%의 V_2O_5 , 10~18%의 ZnO, 5~18%의 BaO, 15~30%의 TeO_2 , 0~7%의 Nb_2O_5 , 0~5%의 Al_2O_3 , 0~5%의 SiO_2 , 0~5%의 MgO, 0~5%의 Sb_2O_3 , 0~4%의 CuO, 0~4%의 SnO를 포함하고, 또한 $Nb_2O_5+Al_2O_3$ 가 2~8%, $SiO_2+MgO+Sb_2O_3$ 가 0~5%, CuO+SnO가 0~4%인 유리 조성을 가지고 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

[0012] 청구항 3의 발명은, 상기 청구항 1 또는 2의 유기 EL 봉착용 무연 유리재에 있어서, 상기 유리 조성에 있어서의 $SiO_2+MgO+Sb_2O_3$ 가 0.5~5몰%인 구성으로 하고 있다.

[0013] 청구항 4의 발명은, 상기 청구항 1 또는 2의 유기 EL 봉착용 무연 유리재에 있어서, 상기 유리 조성에 있어서의 CuO+SnO가 0.5~4몰%인 구성으로 하고 있다.

[0014] 청구항 5의 발명은, 상기 청구항 1 또는 2의 유기 EL 봉착용 무연 유리재에 있어서, 상기 유리 조성을 갖는 유리 분말에 대하여 필러가 유리 분말/필러의 중량비로 50/50~99/1의 범위로 배합되어 이루어지는 것으로 하고 있다.

[0015] 청구항 6의 발명에 따른 유기 EL 디스플레이는, 상기 청구항 1 또는 2에 기재된 유기 EL 봉착용 무연 유리재에 의해, 대향하는 유리 기판의 주변부 사이가 봉착되어 이루어지는 것으로 하고 있다.

[0016] 청구항 7의 발명은, 상기 청구항 6의 유기 EL 디스플레이에 있어서, 유리 기판의 열팽창계수가 $35 \times 10^{-7}/^{\circ}C \sim 50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 인 구성으로 하고 있다.

[0017] 청구항 8의 발명에 따른 유기 EL 디스플레이는, 유기 EL 디스플레이의 대향하는 유리 기판의 주변부 사이에 상기 청구항 1 또는 2에 기재된 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 개재시키고, 이 유리재를 레이저광의 조사에 의해 가열용융시켜 양쪽 유리 기판의 주변부 사이를 봉착하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0018] 청구항 9의 발명에 따른 유기 EL 디스플레이는, 청구항 1 또는 2에 기재된 유기 EL 봉착용 무연 유리재의 분말에 유기 바인더 용액을 첨가하여 프리트 페이스트를 조제하고, 이 프리트 페이스트를 유기 EL 디스플레이의 대향 배치시키는 한 쌍의 유리 기판의 적어도 일방의 주변부에 도포하여 연화점+50℃~+120℃로 가소성함으로써, 도포층의 유기 성분을 휘산 제거한 뒤, 이 도포층을 사이에 두고 양쪽 유리 기판을 포개고 이 도포층에 레이저

광을 조사함으로써, 이 도포층의 유리 성분을 용융시켜 양쪽 유리 기판의 주변부 사이를 봉착하는 것을 특징으로 하고 있다.

발명의 효과

- [0019] 청구항 1의 발명에 의하면, 유기 EL 봉착용 무연 유리재로서 V_2O_5 , ZnO, BaO, TeO_2 의 4성분과, Nb_2O_5 및 Al_2O_3 의 적어도 일방을 필수성분으로 하여 각각 특정 비율로 포함하는 유리 조성을 가지므로, 유리전이점 및 연화점이 낮고 저온가공성이 우수함과 아울러 열팽창계수도 작고, 용융시의 유동성 및 안정성이 양호하고 레이저광의 흡수성도 좋으며, 적은 입열량으로의 레이저 밀봉에 의해, 유기 EL 소자에 대한 열충격을 억제하여 양호한 표시 성능을 확보하면서, 밀봉 조건의 엄밀한 관리 제어를 요하지 않고 고수율로 높은 밀봉성 및 큰 봉착 강도를 달성할 수 있는 것이 제공된다.
- [0020] 청구항 2의 발명에 의하면, 상기의 V_2O_5 , ZnO, BaO, TeO_2 의 4성분과, Nb_2O_5 및 Al_2O_3 의 적어도 일방을 필수성분으로 포함하는 유기 EL 봉착용 무연 유리재로서 각 성분이 보다 적합한 비율의 유리 조성을 가지므로, 저온가공성이 보다 우수하고, 레이저 밀봉에 의해 유기 EL 소자에 대한 열충격을 확실하게 회피하여 높은 밀봉 품질이 얻어지는 것이 제공된다.
- [0021] 청구항 3의 발명에 의하면, 상기의 V_2O_5 , ZnO, BaO, TeO_2 의 4성분과, Nb_2O_5 및 Al_2O_3 의 적어도 일방에 더하여, SiO_2 와 MgO와 Sb_2O_3 로부터 선택되는 적어도 일종을 필수성분으로 하여 특정범위에서 포함하므로, 열팽창계수가 보다 저감되어, 유기 EL 디스플레이의 유리 기판의 열팽창성에 보다 적합시키기 쉬워진다고 하는 이점이 있다.
- [0022] 청구항 4의 발명에 의하면, 상기의 V_2O_5 , ZnO, BaO, TeO_2 의 4성분과, Nb_2O_5 및 Al_2O_3 의 적어도 일방에 더하여, CuO와 SnO의 적어도 일방을 필수성분으로 하여 특정 범위에서 포함하므로, 열팽창계수가 더욱 저감되어, 유기 EL 디스플레이의 유리 기판의 열팽창성에 보다 적합시키기 쉬워진다고 하는 이점이 있다.
- [0023] 청구항 5의 발명에 의하면, 상기의 유기 EL 봉착용 무연 유리재에 있어서, 상기 유리 조성의 유리 분말에 대하여 필러가 특정량 배합되어 있으므로, 밀봉 유리층의 열팽창계수를 유기 EL 디스플레이의 유리 기판의 열팽창성에 확실히 근접시켜 밀봉성을 높일 수 있음과 아울러, 이 밀봉 유리층의 강도가 향상된다.
- [0024] 청구항 6의 발명에 의하면, 유기 EL 디스플레이로서, 대향하는 유리 기판의 주변부 사이가 상기의 유기 EL 봉착용 무연 유리재에 의해 봉착되어 있으므로, 내부의 유기 EL 소자가 외기로부터 완전히 차단되고 또한 밀봉부의 밀봉강도가 우수하고, 그래서 양호한 표시성능을 장기에 걸쳐 안정적으로 발휘할 수 있는 것이 제공된다.
- [0025] 청구항 7의 발명에 의하면, 유리 기판의 열팽창계수가 특정 범위에 있는 상기의 유기 EL 디스플레이로서, 이 유리 기판과 밀봉 유리층과의 열팽창성이 적합하기 쉽고, 그래서 높은 밀봉 품질을 가져 내구성이 보다 우수한 것이 제공된다.
- [0026] 청구항 8의 발명에 따른 유기 EL 디스플레이에 의하면, 유기 EL 디스플레이의 대향하는 유리 기판의 주변부 사이에 상기의 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 개재시키고, 이 유리재를 레이저광의 조사에 의해 가열 용융시켜 양쪽 유리 기판의 주변부 사이를 봉착하므로, 밀봉에 수반되는 입열량을 적게 하여 유기 EL 소자에 대한 열충격을 억제하면서, 또한 밀봉조건의 엄밀한 관리 제어를 요하지 않아, 양호한 밀봉 품질을 갖고 내구성이 우수한 유기 EL 디스플레이를 고능률이고 또한 고수율로 양산할 수 있다.
- [0027] 청구항 9의 발명에 따른 유기 EL 디스플레이에 의하면, 상기의 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 페이스트화하여 유리 기판의 주변부에 도포하고, 특정 온도로 가소성 하여 도포층의 유기 성분을 휘산 제거한 후, 이 도포층을 사이에 두고 양쪽 유리 기판을 포개고 레이저 밀봉하므로, 레이저 밀봉 시의 입열량을 보다 적게 하여 유기 EL 소자에 대한 열적 악영향을 보다 경감할 수 있음과 아울러, 밀봉의 준비단계에 있어서의 부재의 조립 조작도 간단하고 또한 확실하게 행할 수 있다고 하는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명을 적용하는 유기 EL 디스플레이 패널의 개략 구성예를 도시하는 종단 측면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] (발명을 실시하기 위한 형태)

- [0030] 본 발명에 따른 유기 EL 봉착용 무연 유리재는 기본적으로는 V_2O_5 -ZnO-BaO- TeO_2 의 4성분계의 유리 조성에 더하여, Nb_2O_5 및 Al_2O_3 의 적어도 일방을 필수성분으로서 더 포함하는 것으로, V_2O_5 -ZnO-BaO- TeO_2 의 4성분으로 이루어지는 유리 조성의 무연 유리재에 비교하여 저온 가공성이 우수하고, 낮은 용융온도에서 양호한 유동성 및 유리 광택을 나타냄과 아울러, 열팽창계수가 현저하게 작고, 또 비교적 어두운 색조로 레이저광의 흡수성이 높고, 내수성 및 내약품성도 우수하다. 따라서, 이 무연 유리재를 유기 EL 디스플레이의 유리 기판 사이의 밀봉에 사용하면, 레이저 밀봉을 적은 입열량으로 행할 수 있어 유기 EL 소자로의 열적 악영향을 확실하게 억제할 수 있으며, 아울러, 유리 기판과 밀봉 유리층과의 열팽창성을 적합시키기 쉽고, 이로써 대단히 우수한 밀봉성 및 큰 봉착 강도를 부여할 수 있어, 밀봉 유리층의 내수성 및 내약품도 양호해지기 때문에, 얻어진 유기 EL 디스플레이는 내구성이 우수하여 높은 표시 성능을 장기에 걸쳐 발휘할 수 있게 된다.
- [0031] 이러한 유기 EL 봉착용 무연 유리재의 각 성분의 비율은, 몰% 표시로, V_2O_5 가 30~60%, ZnO가 5~20%, BaO가 5~20%, TeO_2 가 15~40%, Nb_2O_5 가 0~7%, Al_2O_3 가 0~7%이며, 또한 Nb_2O_5 와 Al_2O_3 가 합량으로 0.5~10%로 한다. 이러한 유리 조성에서는, 후술하는 실시예의 열적 특성에서 나타내는 바와 같이, 연화점[Tf]은 320℃ 미만, 유리전이점[Tg]은 300℃ 미만이 되어, 낮은 온도에서의 봉착 가공이 가능함과 아울러, 열팽창계수도 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ~ $130 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 로 작고, 또한 대체로 레이저광의 흡수성이 좋은 농갈색을 보이고 있다.
- [0032] 상기 유리 조성에 있어서, V_2O_5 의 비율은 지나치게 많으면 레이저 밀봉시에 실패할 염려가 있고, 반대로 지나치게 적으면 유리전이점[Tg] 및 연화점[Tf]의 상승에 의해 저온가공성이 악화됨과 아울러 열팽창성이 커진다. 또 ZnO 및 BaO와 TeO_2 의 비율은 모두 지나치게 많으면 유리화가 저해되어 용융 불능이나 용융 잔류물을 발생하기 쉽고, 반대로 지나치게 적으면 레이저 밀봉시에 실패할 염려가 있다.
- [0033] Nb_2O_5 와 Al_2O_3 에 대해서는, 상기 규정 범위 내에서의 일방의 단독 사용 또는 양쪽의 병용에 의해, 저온가공성이 크게 향상됨과 아울러 열팽창계수도 대폭 저감되고, 또한 유리의 안정성이 증가하여, 내수성이나 내약품성도 상승한다. 그런데, 각각이 7몰%를 초과하거나, 양자의 합량으로 10몰%를 초과하면, 열팽창계수가 더욱 내려가도 저온가공성은 오히려 악화된다. 또한, 양자의 합량으로 0.5몰% 미만에서는 충분한 배합효과가 얻어지지 않는다. 또한, 유리의 안정성에 대해서는 TeO_2 의 배합량을 상기 규정범위보다 많게 함으로써 개선할 수 있지만, 이 경우에는 열팽창계수가 대폭 증가한다고 하는 문제가 있다.
- [0034] 그래서, 보다 바람직한 유리 조성은, 몰% 표시로, V_2O_5 가 35~55%, ZnO가 10~18%, BaO가 5~18%, TeO_2 가 15~30%, Nb_2O_5 가 0~7%, Al_2O_3 가 0~5%이고, 또한 Nb_2O_5 와 Al_2O_3 가 합량으로 2~8%의 각 범위이다.
- [0035] 또한 본 발명의 유기 EL 봉착용 무연 유리재로서는 상기의 V_2O_5 , ZnO, BaO, TeO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 의 6종의 성분 이외에, 필요에 따라 다른 여러 산화물 성분을 배합해도 된다. 이러한 임의의 배합성분에서 특히 바람직한 것으로서 SiO_2 , MgO, Sb_2O_3 , CuO, SnO의 5종을 들 수 있다. 단, 봉착용 무연 유리재의 성분으로서 일반적으로 다용되는 B_2O_3 는, 상기 유리 조성에 추가 배합하면, 유리전이점(Tg) 및 연화점(Tf)이 상승하는데다 용융상태에서의 유동성도 악화되기 때문에, 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0036] 상기의 적합한 임의 성분 중, SiO_2 , MgO, Sb_2O_3 의 3종의 성분은 모두, 상기 유리 조성에 추가 배합함으로써 열팽창계수를 저감하는 효과가 있지만, 배합량이 지나치게 많으면 저온가공성을 저해한다. 이 때문에, 이들 3종의 배합량은, 각각의 단독사용에서 0~5몰%, 합량(SiO_2 +MgO+ Sb_2O_3)에서도 0~5몰%로 하지만, 합량에서 0.1몰% 미만에서는 배합효과가 확인되지 않고, 실질적으로 충분한 배합효과를 얻기 위해서는 합량에서 0.5~5몰%의 범위로 하는 것이 좋다.
- [0037] 또한 상기의 적합한 임의 성분 중, CuO 및 SnO의 2종의 성분은, 역시 추가 배합에 의해 열팽창계수를 저감하는 효과가 있지만, 배합량이 지나치게 많으면 결정화하기 쉬워짐과 아울러 용융 상태에서의 유동성이 현저하게 악화된다. 따라서, 이들 2종의 배합량은 각각의 단독 사용에서 0~4몰%, 합량(CuO+SnO)에서도 0~4몰%로 하지만, 합량에서 0.1몰% 미만에서는 실질적으로 배합효과가 확인되지 않아, 충분한 배합효과를 얻기 위해서는 합량에서 0.5~4몰%의 범위로 하는 것이 좋다.
- [0038] 본 발명의 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 제조하기 위해서는, 원료의 분말혼합물을 백금 도가니 등의 용기에 넣고, 이것을 전기로 등의 가열로 내에서 소정 시간 소성하여 용융시켜 유리화하고, 이 용융물을 알루미늄이나 보트

등의 적당한 형틀에 부어 넣어 냉각하고, 얻어진 유리 블록을 분쇄기에 의해 적당한 입도까지 분쇄하여 유리 프리트로 하면 된다. 그 유리 프리트의 입도는 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ 의 범위가 적합하고, 상기 분쇄에 의한 조립분은 분급하여 제거하면 된다. 단, 소형 디바이스용의 초경량형 디스플레이의 실링재에 사용하는 유리 프리트에서는, 상기 입도를 $10 \mu\text{m}$ 이하, 보다 적합하게는 $6 \mu\text{m}$ 이하로 하는 것이 권장된다.

[0039] 상기의 분쇄에는, 종래부터 유리 프리트 제조에 범용되고 있는 제트밀 등의 각종 분쇄기를 사용할 수 있지만, 특히 $3 \mu\text{m}$ 이하와 같은 미세한 입도로 하기 위해서는 습식 분쇄를 이용하는 것이 좋다. 이 습식 분쇄는, 물이나 알코올 수용액과 같은 수성 용매 속에서, 5mm 직경 이하의 알루미늄이나 지르코니아로 이루어지는 미디어(볼) 혹은 비드밀을 사용하여 분쇄하는 것으로, 제트밀 분쇄보다도 더욱 미세하게 분쇄하는 것이 가능하지만, 수성 용매를 사용한 미분쇄이기 때문에, 피분쇄물인 유리 조성물이 높은 내수성을 구비하고 있을 필요가 있고, 이 점에서 본 발명의 유리재가 적합하다.

[0040] 또한, 본 발명의 유기 EL 봉착용 무연 유리재는, 상기 유리 조성을 갖는 유리 분말(유리 프리트)을 단독으로 사용하는 이외에, 그 유리 분말에 충전제나 골재와 같은 필러를 혼합한 혼합물 형태로 해도 된다. 이러한 필러는, 그 배합에 의해 봉착 유리층의 열팽창계수를 저하시키므로, 그 배합량의 조절에 의해 이 봉착 유리층의 열팽창성을 유기 EL 디스플레이의 유리 기관의 열팽창성에 용이하게 적합시킬 수 있다. 또한 이 혼합물 형태에서는, 가열 용융시에 유리 성분이 필러의 입자끼리를 결합하는 바인더로서 기능하므로, 얻어지는 밀봉 유리층이 고강도이고 치밀한 세라믹 형태의 소결체가 된다.

[0041] 상기의 필러로서는 유리 성분보다도 고용점이고, 가공시의 소성 온도에서는 용융되지 않는 것이면 되고, 특히 종류는 제약되지 않지만, 예를 들면, 규산지르코늄, 코디에라이트, 인산지르코늄, β -유클립타이트, β -스포듀멘, 지르콘, 알루미늄, 플라이트, 실리카, β -석영 고용체, 규산아연, 티탄산알루미늄 등의 분말이 적합하다. 그리고, 이들 필러의 배합량은 유리 분말/필러의 중량비로 $50/50 \sim 99/1$ 의 범위로 하는 것이 좋다. 이 배합량이 지나치게 많으면, 용융시의 유동성이 악화됨과 아울러, 유리 조성물에 의한 결합력이 부족하여 강고한 소결체를 형성할 수 없다.

[0042] 또한, 유기 EL 디스플레이에 사용하는 유리 기관의 열팽창계수는 일반적으로 $35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도이다. 이에 반해, 본 발명의 유기 EL 봉착용 무연 유리재에서는, 유리 분말 자체의 열팽창계수가 낮으므로, 필러의 배합에 의한 조정에서, 용융상태에서의 유동성을 충분히 확보하면서, 봉착 유리층의 열팽창계수를 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도까지 저하시킬 수 있다. 이에 반해 전술의 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-BaO-TeO}_2$ 의 4성분으로 이루어지는 유리 조성의 무연 유리재에서는, 필러의 배합에 의한 조정을 행해도, 용융상태에서의 유동성을 확보하는 점에서, 봉착 유리층의 열팽창계수는 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도까지밖에 저하할 수 없다.

[0043] 본 발명의 유기 EL 봉착용 무연 유리재의 유리 분말(유리 프리트), 및 이 유리 분말에 상기 필러를 혼합한 혼합 분말은 일반적으로는 유기 바인더 용액에 고농도 분산시킨 페이스트로 하고, 이것을 유기 EL 디스플레이 패널의 대향 배치시키는 적어도 일방의 유리 기관의 주변부에 스크린 인쇄 등으로 도공하여 소성에 제공하므로, 미리 페이스트 형태로서 제품화해도 된다.

[0044] 상기 페이스트에 사용하는 유기 바인더 용액으로서 특별히 제약은 없지만, 예를 들면, 니트로셀룰로오스나 에틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스류의 바인더를, 부틸카르비톨아세테이트, 부틸디글리콜아세테이트, 테르피네올, 파인오일, 방향족 탄화수소계 용제, 시너와 같은 혼합용제 등의 용제에 용해시킨 것, 아크릴계 수지 바인더를 케톤류, 에스테르류, 저비점 방향족 등의 용제에 용해시킨 것이 있다. 그리고, 페이스트의 점도는 도공작업성 면에서 $30 \sim 3000 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 의 범위로 하는 것이 좋다.

[0045] 본 발명의 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 사용한 봉착 가공에서는 유기 EL 디스플레이 패널의 대향하는 유리 기관의 주변부 사이에 이 유리재를 개재시키고, 이 유리재를 가열 용융시켜 양쪽 유리 기관의 주변부 사이를 봉착한다. 이 때, 이 유리재는 분말형태나 박판 형상 형태로 양쪽 유리 기관 사이에 개재시키는 것도 불가능하지는 않지만, 극히 얇은 봉착 유리층으로 하는 점에서 상기 페이스트로서 적어도 일방의 유리 기관(통상, 유기 EL 소자를 피착하지 않은 밀봉 유리관측)에 도포하는 방법이 권장된다. 또한 이 유리재의 가열 용융은 가열로 내의 고온 분위기 중에서 유지함으로써 가능하지만, 유기 EL 소자의 열 열화를 회피하는 점에서, 전술과 같이 레이저광의 조사에 의한 국부적 가열에 의해 행하는 것이 좋다. 그리고, 유리 분말은 전술과 같이 레이저광의 흡수성이 좋은 농갈색을 보이기 때문에, 종래와 같은 금속 분말을 함유시키지 않아도 지장 없이 레이저 봉착을 적용할 수 있다.

- [0046] 그래서, 이 봉착 가공의 열처리는 1회로 행하는 것도 가능하지만, 봉착 품질을 높이는 점에서 2단계로 행하는 것이 좋다. 즉, 우선 가소성으로서 유리재의 연화점[Tf] 부근까지 가열함으로써, 페이스트의 비히클 성분(바인더와 용매)을 휘산·열분해시켜 프리트 성분만이 남는 상태로 하고, 이어서 본 소성으로서 레이저광의 조사에 의한 국부적 가열로 유리 성분이 완전히 용융 일체화한 봉착 유리층을 형성한다.
- [0047] 이러한 2단계의 열처리에 의하면, 1단계의 가소성으로 비히클 성분이 휘산 제거되고, 2단계재의 본 소성에서는 유리 성분끼리 용착하게 되므로, 봉착 유리층 중에 기포나 탈기에 의한 핀홀이 발생하는 것을 방지할 수 있고, 이로써 밀봉의 신뢰성 및 밀봉부의 강도를 높일 수 있다. 또한 특히 유기 EL 디스플레이 패널에서는, 내부에 열 열화하기 쉬운 유기 EL 소자를 배치시킴과 아울러, 봉착 부분에 전극이나 리드선, 배기관 등을 끼워 봉착 고정하므로, 조립 전의 페이스트를 도포한 유리 기판만으로 1단계재의 열처리를 행한 뒤, 이 유리 기판과 다른 소요 부재를 사용하여 제품형태로 조립하고, 이 조립상태에서 2단계재의 열처리를 행함으로써 유기 EL 소자로의 열적 악영향을 보다 경감할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 유기 EL 디스플레이 패널은, 상기한 도 1에 도시하는 개략 구성에 있어서, 실링층(6)이 상기한 본 발명의 유기 EL 봉착용 무연 유리재를 사용한 봉착 유리층으로 이루어지는 것이다. 그리고, 이 실링층(6)은 유리 프리트의 용융 고화물로서 높은 기밀 유지력을 가짐과 아울러, 대향 배치하는 양쪽 유리 기판 즉 EL 소자 기판(1) 및 밀봉 유리판(5)의 표면에 대한 밀착성 및 피착 강도가 우수하고, 그래서 높은 밀봉성과 큰 봉착 강도를 부여하는데다, 양호한 내수성 및 내약품성을 나타낸다. 따라서, 이 유기 EL 디스플레이 패널에서는, 밀봉부의 내구성이 우수하고, 양호한 표시성능을 장기에 걸쳐 안정적으로 발휘할 수 있는데다, 패키지 내부에 포수제나 건조제를 배열 설치할 필요가 없어, 그만큼 패널 구성이 간소하게 되어 조립 제작을 용이하고 저비용으로 행할 수 있고, 또 내수성이 우수한 이 유리재에는 수분이 흡착되기 어렵기 때문에, 봉착 가공시에 유리 프리트로부터 아웃 가스로서 수증기가 발생하지 않아, 이 수증기가 패키지 내에 들어가 유기 EL 소자를 열화시킬 염려도 없다.
- [0049] (실시예)
- [0050] 이하에, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 또한, 이하에서 사용한 원료 산화물은 모두 와코순야쿠사제의 특급 시약이며, 그 밖의 분석 시약 등에 대해서도 동일하게 특급 시약을 사용했다.
- [0051] 제조예 1
- [0052] 원료 산화물로서 V_2O_5 , ZnO, BaO, TeO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, Sb_2O_3 , CuO, SnO, B_2O_3 의 각 분말을 후기 표 1~3에 기재된 비율(몰%)로 혼합한 것(전량 10g)을 백금 도가니에 수용하고, 전기로 내에서 약 1000℃에서 60분간 가열하여 용융시킨 뒤, 그 용융물을 알루미늄 포트에 부어 넣고 유리 바를 작성하고, 대기 중에서 냉각 후에 이 유리 바를 자동 유발에서 분쇄하고, 이 분쇄물을 분급하여 입경 100 μ m 이하의 것을 채취하고, 분말 형상의 무연 유리재 No.1~29를 제조했다.
- [0053] 상기 방법에서 제조한 무연 유리재 No.1~29에 대하여, 유리전이점[Tg], 연화점[Tf], 결정화 개시 온도[Tx], 열팽창계수, 용융상태에서의 유동성 및 유리 광택, 색조를 조사했다. 그 결과를 후기 표 1~3에 나타낸다. 각 항목의 측정방법은 다음과 같다.
- [0054] [유리전이점, 연화점, 결정화 개시 온도]
- [0055] 시차 열분석 장치(리카쿠사제 TG-8120)에 의해, 레퍼런스(표준 샘플)로서 α -알루미나를 사용하고, 가열속도 10℃/분, 온도범위 25℃(실온)~600℃의 측정조건으로 샘플의 유리전이점[Tg], 연화점[Tf], 결정화 개시 온도[Tx]를 측정했다.
- [0056] [열팽창계수]
- [0057] 열기계 분석 장치(리카쿠사제 TMA8310)에 의해, 열팽창계수를 측정했다. 이 측정은, 무연 유리재 분말을 다시 용융하고, 이것을 5×5×20mm(세로×가로×높이)의 사각기둥으로 성형하고, 상저면이 평행하게 성형된 것을 측정 시료로서 사용하고, 상온~250℃까지 10℃/분으로 승온시켜, 평균 열팽창계수(α)를 구했다. 또한 표준 샘플에는 석영유리를 사용했다.
- [0058] [유동성/유리 광택]
- [0059] 각 무연 유리재를 형 내에서 용융·경화시켜 직경 8.8mm, 두께 2.0mm의 버튼 형상의 성형 시료를 제작하고, 이 성형 시료를 유리 기판 위에 제치한 상태에서, 전기로 내에서 가열속도 10℃/분으로 가열하여 승온시켜 가고,

420℃, 450℃, 500℃의 각 온도에서 10분간 유지 후에 실온까지 냉각하고, 성형 시료의 상태변화를 관찰하고, 다음 4단계로 평가했다.

- [0060] ◎ . . . 420℃ 미만에서 양호한 유동성 및 유리 광택을 나타낸다.
- [0061] ○ . . . 420℃ 이상~450℃ 미만에서 양호한 유동성 및 유리 광택을 나타낸다.
- [0062] △ . . . 450℃ 이상~500℃ 미만에서 양호한 유동성 및 유리 광택을 나타낸다.
- [0063] × . . . 500℃ 미만에서는 양호한 유동성 및 유리 광택을 나타내지 않는다.

표 1

무연 유리재 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	V ₂ O ₅	36.0	41.4	38.3	47.2	43.6	40.4	40.4	36.1	46.0
유리 조성 (몰 %)	ZnO	13.4	13.2	12.2	15.1	14.0	12.8	12.8	11.5	14.7
	BaO	21.3	14.0	13.0	16.0	14.8	13.7	13.7	12.2	15.6
	TeO ₂	29.3	28.9	26.6	19.2	17.7	28.1	28.1	25.2	18.7
	Nb ₂ O ₅	—	2.5	10.0	2.5	10.0	—	2.5	10.0	2.5
유리 전이점	Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	2.5	2.5	5.0	2.5
	Tg (℃)	297	275	305	280	310	295	290	312	285
연화점	Tf (℃)	311	285	325	292	330	316	302	339	298
결정화 개시온도	Tx (℃)	432	380	480	400	510	443	450	550	450
열팽창계수 (×10 ⁻⁷ /℃)		146	130	110	128	105	115	120	100	110
유동성/유리광택		○	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎
색조		농갈색	농갈색	농갈색	농갈색	농갈색	농갈색	농갈색	농갈색	농갈색

표 2

무연 유리재 No.		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
유리 조성 (몰 %)	V ₂ O ₅	41.1	42.2	41.4	41.4	41.4	42.2	41.1	44.0	44.0	42.7
	ZnO	13.2	13.4	13.4	13.1	13.1	13.4	13.0	14.0	14.0	13.6
	BaO	13.9	14.3	14.0	9.3	5.5	14.3	13.9	12.4	9.9	14.5
	TeO ₂	16.7	26.0	25.5	25.4	25.4	26.0	25.2	27.1	27.1	26.3
	Nb ₂ O ₅	10.0	2.0	2.0	3.9	3.9	0.5	1.0	—	—	—
	Al ₂ O ₃	5.0	1.0	2.5	2.0	2.0	1.0	4.5	—	—	—
	SiO ₂	—	1.0	1.5	0.5	0.5	1.0	1.0	—	—	—
	MgO	—	—	—	4.4	8.2	—	—	2.5	5.0	—
유리 전이점 연화점 결정화 개시온도 열팽창계수 (×10 ⁻⁷ /℃)	Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1.5	0.5	—	—	3.0
	Tg (℃)	305	285	288	293	298	295	286	285	288	302
	Tf (℃)	335	297	301	308	311	312	304	295	298	331
	Tx (℃)	520	470	478	455	476	432	455	380	410	461
열팽창계수 (×10 ⁻⁷ /℃)		105	124	122	112	108	114	118	110	108	105
유동성/유리광택		○	◎	◎	○	○	○	○	×	×	△
색조		노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑	노랑색 노랑

[0065]

표 3

무연 유리재 No.	21	22	23	24	25	26	27	28	29
V ₂ O ₅	41.8	42.2	42.2	42.2	42.2	41.8	40.7	40.9	39.8
ZnO	13.3	13.4	13.4	13.4	13.4	13.3	13.0	13.0	12.7
BaO	14.2	11.9	9.4	11.9	9.4	14.2	13.8	13.9	13.5
TeO ₂	25.7	26.0	26.0	26.0	26.0	25.7	25.1	25.2	24.5
Nb ₂ O ₅	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	2.0	2.0
Al ₂ O ₃	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—
SiO ₂	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₃	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—
CuO	—	2.5	5.0	—	—	—	—	—	—
SnO	—	—	—	2.5	5.0	—	—	—	—
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	5.0	7.5	5.0	7.5
유리 전이점 Tg (°C)	299	285	282	280	274	289	300	307	308
연화점 Tf (°C)	321	303	301	296	291	310	327	326	329
결정화 개시온도 Tx (°C)	432	436	383	437	336	405	423	427	433
열팽창계수 (×10 ⁻⁷ /°C)	108	111	102	116	105	115	110	106	103
유동성/유리광택	△	◎	×	◎	×	○/실패	◎	△	△
색조	관색 농	관색 농	관색 농	관색 농	관색 농	관색 농	관색 농	관색 농	관색 농

[0066]

[0067]

표 1~표 3의 결과로부터, 각각 적정 비율의 V₂O₅, ZnO, BaO, TeO₂의 4성분으로 이루어지는 기본 배합에, 또한 Nb₂O₅ 및 Al₂O₃의 한쪽 또는 양쪽을 적정 범위에서 추가 배합한 유리 조성을 갖는 본 발명의 무연 유리재(No.2, 4, 6~8, 10)는 유리전이점[Tg]이 275~295°C, 연화점[Tf]이 285~316°C로 낮고, 420°C 미만이라고 하는 저온에서 양호한 유동성 및 유리 광택을 나타내는데다, 유리의 열팽창계수도 작고, 원래보다 저융점인 상기 기본배합의 4성분으로 이루어지는 무연 유리재(No.1)보다도 더욱 저온가공성 및 밀봉성이 우수하고, 유기 EL 봉착용으로 높은 적성을 구비하는 것이 명확하다. 특히, Nb₂O₅ 및 Al₂O₃가 보다 적합한 배합범위에 있는 무연 유리재(No.2, 4, 6, 8, 10)에서는, 유리전이점[Tg]이 285°C 이하, 연화점[Tf]도 298°C 이하로 대단히 낮아, 극히 우수한 저온가공성을 구비하는 것을 알 수 있다. 그런데, Nb₂O₅ 및 Al₂O₃의 단독 및 합량의 배합비율이 지나치게 높은 무연 유리재(No.3, 5, 9, 11)에서는, 유리의 열팽창계수가 보다 저감하는 반면, 유리전이점[Tg] 및 연화점[Tf]이 반대로 상승하고 있어, 오히려 저온가공성이 손상되는 것을 알 수 있다.

[0068]

또한 V₂O₅, ZnO, BaO, TeO₂의 4성분과, Nb₂O₅ 및 Al₂O₃의 적어도 일방의 성분에 더하여, SiO₂, MgO, Sb₂O₃, CuO, SnO로부터 선택되는 적어도 일종의 성분을 적정 범위에서 추가한 유리 조성의 무연 유리재(No.12~14, 16, 17, 22, 24)에서는, 우수한 저온가공성을 확보한데다, 열팽창계수가 더욱 저감되어 있어, 보다 높은 밀봉성이 얻어지는 것을 알 수 있다. 그런데, SiO₂, MgO, Sb₂O₃의 3성분에 대하여, 단독 및 합량의 배합비율이 지나치게 높은 무연 유리재(No.15)에서는 열팽창계수가 보다 저감해도 저온가공성은 악화되고, 또한 이 배합비율이 적정에서도 Nb₂O₅ 및 Al₂O₃의 어느 것도 포함하지 않는 무연 유리재(No.18~21)에서는 용융상태에서의 유동성 및 유리 광택이 현저하게 악화되어 있다. 한편, CuO 및 SnO의 2성분에 대하여, 배합비율이 지나치게 높은 무연 유리재

(No.23, 25)에서는, 결정화에 의해 용융상태에서의 유동성을 나타내지 않게 된다.

[0069] 또한, V_2O_5 , ZnO, BaO, TeO_2 의 4성분, 및 이 4성분에 Nb_2O_5 를 가한 5성분에, 또한 B_2O_3 를 추가 배합한 무연 유리재(No.26~29)에서는, 이 4성분으로 이루어지는 무연 유리재(No.1)에 비해 열팽창계수가 저감해 있지만, 저온가공성은 향상되지 않고, 게다가 유리의 실투를 일으키거나, 양호한 유동성 및 유리 광택을 얻기 위한 가열온도가 높아진다고 하는 결점이 나타나 있다.

[0070] 제조예 2

[0071] 상기 제조예 1에 있어서의 무연 유리재 No.1(비교예) 및 No.12(실시예)의 분말에 대하여, 각각 지르코니아계 필러(인산지르코늄, 최대 입자직경 $5.5\mu m$, 평균 입자직경 약 $1.0\mu m$)를 후기 표 2에 기재된 비율로 혼합하고, 내화물 필러 함유 무연 유리재 No.30 및 No.31을 제조했다. 그리고, 이들 무연 유리재 No.30, 31에 대하여, 열팽창계수와 용융상태에서의 유동성 및 유리 광택을 상기와 동일하게 하여 조사하고, 이것들의 결과를 다음 봉착 시험에 의한 봉착 강도의 측정값과 함께 표 4에 나타낸다. 또한, 유동성 및 유리 광택은 제조예 1과 동일한 4단계 평가로 했다.

[0072] [봉착 강도 시험]

[0073] 상기 제조예 2에서 얻어진 내화물 필러 함유 무연 유리재 No.30, 31의 각 100g에 대하여, 에틸셀룰로오스/부틸 카르비톨아세테이트/테르피네올로 이루어지는 비히클 20g을 첨가 혼합하여 프리트 페이스트를 조제하고, 직사각형의 무알칼리 유리 기판(길이 40mm, 폭 30mm, 두께 0.7mm, 열팽창계수 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}C$)의 편면에, 이 프리트 페이스트를 선폭 0.6mm, 두께 약 $10\mu m$ 이고 $30 \times 20mm$ 의 직사각형을 그리도록 도포했다. 그리고, 이 유리 기판을 전기로 중에서 $300^{\circ}C$ 에서 60분간 가소성한 뒤, 이 유리 기판의 프리트 도포면측에 동 치수의 무알칼리 유리 기판을 길이 방향으로 위치 어긋나게 한 상태로 포개고 클립으로 고정하고, 그 가소성측의 유리 기판을 상면으로 하고 상기 프리트 페이스트의 도포 라인을 따라, 반도체 레이저(파장 808nm)의 레이저광을 조사 속도 2mm/초로 조사함으로써, 프리트의 유리 성분을 용융시켜 봉착을 행했다. 이 봉착한 한 쌍의 유리 기판을 수직하게 고정하고, 상기 위치 어긋남으로 상위로 된 유리 기판의 상단에 1000N/분 이하로 하향으로 압력을 가해 가, 봉착면이 박리했을 때의 피크압으로부터 단위 면적당의 봉착력(압축 전단 강도)을 산출하고, 봉착강도로서 표 4에 나타낸다.

표 4

필러함유 무연 유리재 No.		30	31
배합비율 (중량%)	무연 유리재 No. 1	60	—
	무연 유리재 No.12	—	60
	지르코니아계 필러	40	40
열팽창계수 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		62.5	50.8
유동성/유리광택		○	◎
색조		다색	다갈색
봉착강도 (kg/mm^2)		0.472	0.833

[0074]

[0075] 표 4에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 실시예인 내화물 필러 함유 무연 유리재 No.31에서는, 비교예인 내화물 필러 함유 무연 유리재 No.30에 비해, 열팽창계수가 유기 EL 디스플레이의 유리 기판의 열팽창계수에 상당히 가깝게 되어 있고, 그래서 높은 봉착성이 얻어짐과 아울러, 봉착강도도 2배 가까이 되어 있는데다, 보다 낮은 온도에서 양호한 유동성 및 유리 광택을 나타내기 때문에 저온가공성도 우수한 것을 알 수 있다.

[0076] [내수성·내약품성 시험]

[0077] 상기 제조예 2에서 얻어진 내화물 필러 함유 무연 유리재 No.30, 31에 대하여, 형 내에서 용융·경화시켜 약 1g의 각기둥 형상 시료(길이 약 6.3mm)를 제작하고, 이 각주 형상 시료를 각각 500mL의 물, 1몰 농도의 HCl수, 1몰 농도의 NaOH수가 들어간 용기의 액 중에 침지하고, 이 각 용기를 $70^{\circ}C$ 의 항온조에 수용하고, 소정 시간마다 시료를 꺼내어 $100^{\circ}C$, 1시간의 건조를 행하고, 자연냉각 후의 시료의 중량을 측정하고, 초기 중량으로부터의 중량 감소율을 다음 식으로 산출했다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

[0078] 중량감소율(%)=[1-측정 중량(g)/초기 중량(g)]×100

표 5

		중량감소율 (%)					
침지액		물		1 M-HC l 수		1 M-N a OH 수	
무연 유리재		No. 3 0	No. 3 1	No. 3 0	No. 3 1	No. 3 0	No. 3 1
70℃ 침지시간	0	0	0	0	0	0	0
	2 4	-0.114	-0.299	- 6.560	- 5.495	- 2.572	- 1.416
	4 8	-0.239	-0.422	-11.945	- 9.943	- 4.672	- 2.687
	1 4 4	-0.843	-0.860	-23.596	-19.945	-10.710	-10.591
	1 6 8	-0.977	-0.963	-25.584	-21.763	-11.718	-11.865
	1 9 2	-1.085	-1.017	-27.366	-23.325	-12.570	-12.829
	2 1 6	-1.213	-1.098	-28.866	-24.734	-13.466	-13.692

[0079]

[0080] 표 5에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 실시예인 내화물 필러 함유 무연 유리재 No.31은, 비교예의 내화물 필러 함유 무연 유리재 No.30에 비해, 내수성 및 내산성이 우수함과 아울러, 내알칼리성도 손색이 없고, 이것을 봉착재로서 사용함으로써 유기 EL 디스플레이에 우수한 내구성을 부여할 수 있는 것이 명확하다.

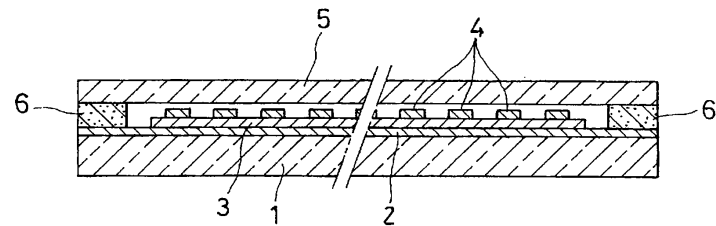
부호의 설명

[0081]

- 1 EL 소자 기관(유리 기관)
- 2 하부 전극
- 3 유기발광층
- 4 상부 전극
- 5 밀봉 유리관(유리 기관)
- 6 실링층(봉착 유리층)

도면

도면1



专利名称(译)	有机EL密封件无铅玻璃材料和使用其的有机EL显示器		
公开(公告)号	KR101626840B1	公开(公告)日	2016-06-02
申请号	KR1020127019459	申请日	2010-03-05
[标]申请(专利权)人(译)	大和电子株式会社 AMBRO		
申请(专利权)人(译)	大和电子株式会社 BRO-上午有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	大和电子株式会社 BRO-上午有限公司		
[标]发明人	KOHARA YOSHIHIRO 코하라요시히로 OTA AKIHIRO 오타아키히로 LEE SEUNG WOO 이승우		
发明人	코하라요시히로 오타아키히로 이승우		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/04 H01L51/30		
CPC分类号	C03C8/24 C03C8/04 C03C12/00 H05B33/04 H05B33/10 H01L51/5246		
代理人(译)	宋峰式 Jeongsamyoung		
其他公开文献	KR1020130025362A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种用于密封有机EL的无铅玻璃材料和使用该材料的有机EL显示器，通过使用包含耐火填料的无铅玻璃材料No.31来提高有机EL显示器的耐久性。密封胶。

