



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0119614
(43) 공개일자 2016년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 27/32 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0048539
 (22) 출원일자 2015년04월06일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 나노솔루션
 전라북도 전주시 덕진구 반룡로 110-11, 101호 (팔복동2가, 한국탄소융합기술원 복합기술지원동 1층)
 (72) 발명자
김형열
 경기도 성남시 분당구 동판교로 156, 913동 704호 (삼평동, 붓들마을)
문호준
 인천광역시 서구 가석로 130-6 (가좌동)
 (74) 대리인
두호특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **유기발광표시장치용 봉지재 및 이를 사용한 유기발광표시장치의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 유기발광표시장치용 봉지재 및 이를 사용한 유기발광표시장치의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된 구조로 형성됨으로써, 산소 또는 수분을 효과적으로 차단함으로써, 유기발광표시장치의 제조 공정이나, 제품 사용시에 외부 환경에 의한 영향을 최소화하여 발광 효율을 높이고, 불량률을 현저히 감소시킬 수 있는 유기발광표시장치용 봉지재에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/5237 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

H01L 2227/32 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10044412

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가 관리원

연구사업명 그래핀 소재 부품기술개발사업

연구과제명 그래핀 소재의 OLED 투명전극과 박막봉지 적용을 위한 기판 사이즈 5.5세대 이상의 그래핀 필름 및 OLED 소자/패널 기초 및 응용 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2013.05.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된, 유기발광표시장치용 봉지재.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 실란졸은 알콕시실란화합물, 산촉매, 알코올계 용매 및 물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 형성된 것인, 유기발광표시장치용 봉지재.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 알콕시실란화합물은 제1 코팅층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 20 내지 60중량%로 포함되는, 유기발광표시장치용 봉지재.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 그래핀은 두께가 0.3 내지 5nm인, 유기발광표시장치용 봉지재.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 봉지재의 투습도(WVTR)는 10^{-6} 내지 10^{-4} g/m²/day인, 유기발광표시장치용 봉지재.

청구항 6

기판의 상부에 유기발광소자를 형성하는 단계; 및

상기 유기발광소자 상부에 실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된, 유기발광표시장치용 봉지재를 적층하는 단계;를 포함하며,

상기 그래핀은 팽창성 흑연(expandable graphite)의 수열 팽창에 의해 제조된 것인, 유기발광표시장치의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 그래핀은, 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 및 소듐 도데실벤젠 설포네이트(SDBS)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 박리제, 팽창성 흑연(expandable graphite) 및 물;을 혼합하는 단계;

상기 팽창성 흑연이 포함된 혼합액을 400 내지 500℃로 가열하여 수열 팽창 흑연(hydrothermal expanded graphite)을 얻는 단계; 및

상기 수열 팽창 흑연에 분산매 및 분산제를 혼합한 수열 팽창 흑연 혼합액에 전단력을 가하는 단계;로 제조된 것인, 유기발광표시장치의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 봉지재를 상기 유기발광소자 상부에 적층하는 단계는, 알콕시실란화합물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 제1 코팅층을 형성하는 단계; 및 그래핀을 포함하는 제2 코팅층 형성용 조성물로 제2 코팅층을 형성하는 단계;가 적어도 1회 이상 반복되어 유기발광소자 상부에 적층되는 단계로 수행되는, 유기발광표시장치의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 유기발광소자 상면에는 제1 코팅층 또는 제2 코팅층이 도포되는, 유기발광표시장치의 제조방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서, 상기 봉지재를 상기 유기발광소자 상부에 적층하는 단계는, 기재 필름 상에 알콕시실란화합물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 제1 코팅층을 형성하는 단계 및 그래핀을 포함하는 제2 코팅층 형성용 조성물로 제2 코팅층을 형성하는 단계를 적어도 1회 이상 반복하여 봉지재를 형성하고, 상기 봉지재를 상기 유기발광소자와 접합하는 단계인, 유기발광표시장치의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 기재 필름 상면에는 제1 코팅층 또는 제2 코팅층이 도포되는, 유기발광표시장치의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서, 상기 봉지재와 유기발광소자는 접착제로 접합되는 것인, 유기발광표시장치의 제조방법.

청구항 13

청구항 6에 있어서, 상기 실란졸은 알콕시실란화합물, 산촉매, 알코올계 용매 및 물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 형성된 것인, 유기발광표시장치의 제조 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 알콕시실란화합물은 제1 코팅층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 20 내지 60중량%로 포함되는, 유기발광표시장치의 제조 방법.

청구항 15

청구항 6에 있어서, 상기 그래핀은 두께가 0.3 내지 5nm인, 유기발광표시장치의 제조 방법.

청구항 16

청구항 6에 있어서, 상기 유기발광소자는 캐소드 전극, 유기 발광층 및 애노드 전극을 포함하는 것인, 유기발광

표시장치의 제조방법.

청구항 17

청구항 5에 따른 봉지재를 구비하는 유기발광표시장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광표시장치용 봉지재 및 이를 사용한 유기발광표시장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 제조 기술의 발달과 영상 처리 기술의 발달에 따라 경량 및 박형화가 용이하고 고화질을 실현할 수 있는 평판 디스플레이 소자들의 상용화 및 보급 확대가 급격히 진행되고 있으며, 이러한 평판 디스플레이 소자로서 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 또는 유기발광 다이오드(organic light emitting diode display: OLED) 등이 있다.

[0003] OLED 표시 소자는 외부로부터의 전기장을 형광성 화합물에 인가하여 자체 발광시키는 소자로서, 휘도, 색대비, 시야각, 응답속도, 내환경성 등이 매우 우수한 것으로 알려져 있으며, 직류 저전압 구동, 고속 응답성, 다색화 등에서 무기 발광 다이오드 표시 소자보다 우수한 특성을 갖는 것으로, 보다 구체적으로 양전극(애노드 전극)과 음전극(캐소드 전극)을 이용하여 외부로부터 전자와 정공을 주입하고, 그것들의 재결합 에너지에 의한 발광을 통해 패널 상에 임의의 영상을 구현한다.

[0004] 이러한, OLED 표시 소자에 사용되는 유기물은 산소나 공기에 취약하다는 필연적인 단점이 존재한다. 유기물이 산소나 공기와 접촉하게 되는 경우 자발적인 산화 반응이 일어나고, 그 결과로 OLED 표시 소자의 수명이 현격히 감소하게 된다. 이에 따라 상기 OLED 표시 소자에 적용된 유기물의 산화를 방지하여 상용 가능한 수준의 디바이스 수명 특성을 확보하기 위한 방법으로서 외부로부터 유입되는 산소와 수분을 차단하는 지(Encapsulation) 기술이 연구되고 있다.

[0005] 종래 OLED 표시 소자에서의 봉지기술로서 유기발광 다이오드에 글래스캡을 적용하여 유기소자를 밀봉하는 방법이 사용되었다. 이것은 수분 투습에 대한 밀봉력은 우수하나 디바이스의 두께를 증가시키고, 공정이 복잡하고 제조 단가가 높으며, 외부 충격에 취약하며, 그 결과로 대면적 OLED 표시 소자에 적용하기 어려운 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2006-0113884호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 산소 및 수분 차단 특성이 우수한 유기발광표시장치용 봉지재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 봉지재를 구비하는 유기발광표시장치에 관한 것이다.

[0009] 또한, 본 발명은 유기발광표시장치에 불량률 및 발광효율을 개선시킨 유기발광표시장치의 제조방법을 제공하는

것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 1. 실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된, 유기발광표시장치용 봉지재.
- [0011] 2. 위 1에 있어서, 상기 실란졸은 알콕시실란화합물, 산촉매, 알코올계 용매 및 물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 형성된 것인, 유기발광표시장치용 봉지재.
- [0012] 3. 위 2에 있어서, 상기 알콕시실란화합물은 제1 코팅층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 20 내지 60중량%로 포함되는, 유기발광표시장치용 봉지재.
- [0013] 4. 위 1에 있어서, 상기 그래핀은 두께가 0.3 내지 5nm인, 유기발광표시장치용 봉지재.
- [0014] 5. 위 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 봉지재의 투습도(WVTR)는 10^{-6} 내지 10^{-4} g/m²/day인, 유기발광표시장치용 봉지재.
- [0015] 6. 기관의 상부에 유기발광소자를 형성하는 단계; 및
- [0016] 상기 유기발광소자 상부에 실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된, 유기발광표시장치용 봉지재를 적층하는 단계;를 포함하며,
- [0017] 상기 그래핀은 팽창성 흑연(expandable graphite)의 수열 팽창에 의해 제조된 것인, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0018] 7. 위 6에 있어서, 상기 그래핀은, 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 및 소듐 도데실벤젠 설포네이트(SDBS)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 박리제, 팽창성 흑연(expandable graphite) 및 물;을 혼합하는 단계;
- [0019] 상기 팽창성 흑연이 포함된 혼합액을 400 내지 500℃로 가열하여 수열 팽창 흑연(hydrothermal expanded graphite)을 얻는 단계; 및
- [0020] 상기 수열 팽창 흑연에 분산매 및 분산제를 혼합한 수열 팽창 흑연 혼합액에 전단력을 가하는 단계;로 제조된 것인, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0021] 8. 위 6에 있어서, 상기 봉지재를 상기 유기발광소자 상부에 적층하는 단계는, 알콕시실란화합물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 제1 코팅층을 형성하는 단계; 및 그래핀을 포함하는 제2 코팅층 형성용 조성물로 제2 코팅층을 형성하는 단계;가 적어도 1회 이상 반복되어 유기발광소자 상부에 적층되는 단계로 수행되는, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0022] 9. 위 8에 있어서, 상기 유기발광소자 상면에는 제1 코팅층 또는 제2 코팅층이 도포되는, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0023] 10. 위 6에 있어서, 상기 봉지재를 상기 유기발광소자 상부에 적층하는 단계는, 기재 필름 상에 알콕시실란화합물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 제1 코팅층을 형성하는 단계 및 그래핀을 포함하는 제2 코팅층 형성용 조성물로 제2 코팅층을 형성하는 단계를 적어도 1회 이상 반복하여 봉지재를 형성하고, 상기 봉지재를 상기 유기발광소자와 접합하는 단계인, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0024] 11. 위 10에 있어서, 상기 기재 필름 상면에는 제1 코팅층 또는 제2 코팅층이 도포되는, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0025] 12. 위 10에 있어서, 상기 봉지재와 유기발광소자는 접착제로 접합되는 것인, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0026] 13. 위 6에 있어서, 상기 실란졸은 알콕시실란화합물, 산촉매, 알코올계 용매 및 물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 형성된 것인, 유기발광표시장치의 제조 방법.
- [0027] 14. 위 13에 있어서, 상기 알콕시실란화합물은 제1 코팅층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 20 내지 60중량%로 포함되는, 유기발광표시장치의 제조 방법.

- [0028] 15. 위 6에 있어서, 상기 그래핀은 두께가 0.3 내지 5nm인, 유기발광표시장치의 제조 방법.
- [0029] 16. 위 6에 있어서, 상기 유기발광소자는 캐소드 전극, 유기 발광층 및 애노드 전극을 포함하는 것인, 유기발광표시장치의 제조방법.
- [0030] 17. 위 5에 따른 봉지재를 구비하는 유기발광표시장치.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 봉지재는 그래핀과 실란졸을 각각 포함하는 코팅층을 순차로 적층함으로써, 산소 또는 수분의 투습도를 현저히 감소시켜, 외부 환경으로부터 유기발광표시장치를 효과적으로 보호할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 봉지재는 박막의 그래핀을 포함함으로써, 코팅층 형성시 균일성을 확보할 수 있으며 이에 따라, 투습도 감소 효과도 균일하게 확보할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 유기발광표시장치의 제조방법은 산소 또는 수분의 유입을 효과적으로 차단하여, 불량률이 현저히 낮은 유기발광표시장치를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명은 유기발광표시장치용 봉지재 및 이를 사용한 유기발광표시장치의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된 구조로 형성됨으로써, 산소 또는 수분을 효과적으로 차단함으로써, 유기발광표시장치의 제조 공정이나, 제품 사용시에 외부 환경에 의한 영향을 최소화하여 발광 효율을 높이고, 불량률을 현저히 감소시킬 수 있는 유기발광표시장치용 봉지재에 관한 것이다.

- [0035] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0036] <유기발광표시장치용 봉지재>

- [0037] 유기발광표시장치는 전기장을 형광성 화합물에 인가하여 별도의 광원 없이 자체 발광시키는 장치로서, 외부에서 산소나 수분이 유입되는 경우, 형광성 화합물에 열화가 발생하여, 수명이 저하되는 등의 불량이 발생하기 쉬운 문제가 있었다. 이에 본 발명은 그래핀과 실란졸을 각각 포함하는 코팅층을 순차로 적층함으로써, 산소 또는 수분의 투습도를 현저히 감소시켜 전술한 문제점을 개선하였다.

- [0038] 본 발명에 따른 봉지재는 실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된 구조를 가진다.

[0039] 제1 코팅층

- [0040] 실란졸로 형성된 제1 코팅층은 후술하는 그래핀이 포함되는 제2 코팅층과 접합되어, 바인더 역할을 수행하는 것으로, 실란졸에 의해 적정 접착력을 가져, 그래핀이 코팅층 내에서 탈리되지 않도록 한다.

- [0041] 상기 실란졸은 알콕시실란 화합물, 산촉매, 알코올계 용매 및 물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 형성된 것일 수 있다.

- [0042] 본 발명에 따른 알콕시실란 화합물은 바인더 수지로서, 그 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란 등의 테트라알콕시실란 화합물; 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시데실트리메톡시실란 등의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기의 알킬알콕시실란; 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리프로폭시실란, 페닐트리부톡시실란; 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-

β - γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란; 디메틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, γ -글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, γ -글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-머캡토프로필트리메톡시실란; 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸프리에톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트라이소프로폭시실란 등의 플루오로알킬실란 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0043] 이 중에서, 알킬기의 탄소수가 1 내지 20인 알킬알콕시실란 화합물이 가장 바람직하며, 더욱 바람직하게는 테트라에톡시실란 화합물이 좋다.

[0044] 본 발명에 따른 알콕시실란 화합물의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 실란졸 총 중량에 대하여, 20 내지 60중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 50중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위로 포함되는 경우, 졸-겔 반응이 잘 일어나, 얻어진 실란졸의 물성이 좋고, 밀착성이 뛰어나 코팅층 형성에 용이하다.

[0045] 본 발명에 따른 산촉매는 물과 알콕사 실란의 가수분해를 촉진시키며 적정 가교도를 부여하기 위한 것으로서, 그 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 염산, 황산, 인산, 질산, 초산, 희석된 플루오르화 수소산 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 사용되는 산촉매는 혼합수 수용액 형태로 포함될 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 산촉매의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 실란졸 총 중량에 대하여, 0.01 내지 10중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위로 포함되는 경우, 적정 가교도로 코팅층을 형성할 수 있게 된다.

[0047] 본 발명에 따른 알코올계 용매의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 친수성 알코올계 용매를 사용하는 것이 좋으며, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알코올, 이소아밀알코올, sec-아밀알코올, tert-아밀알코올, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, n-헥산을 또는 시클로헥산올 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서, 탄소나노튜브 분산액과의 안정성 향상 측면에서, 에탄올, n-부탄올, n-프로판올, n-펜탄올 등이 바람직하게, 더욱 바람직하게는 n-프로판올이 좋다.

[0048] 본 발명에 따른 알코올계 용매의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 실란졸 총 중량에 대하여, 10 내지 70중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 50중량%인 것이 좋다. 상기 함량 범위로 포함되는 경우, 졸-겔 반응의 반응성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 물은 알콕시 실란과 가수분해 반응을 하는 성분으로, 그 함량은 특별히 한정되지 않으나, 실란졸 총 중량에 대하여, 5 내지 60중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 8 내지 35중량%인 것이 좋다. 상기 함량 범위로 포함되는 경우, 충분한 가수분해가 이뤄져 기재에 우수한 밀착력을 가질 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 실란졸은 전술한 성분들을 소정 조건에서 반응 시킴으로써 제조될 수 있으며, 반응 조건은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 30 내지 90℃로 가열 및 교반하는 과정을 포함할 수 있고, 반응 시간은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 4 내지 30시간 동안 수행할 수 있다. 또한 반응기는 환류냉각관을 포함할 수 있으며, 반응 후 생성물을 회전 증발 농축한 후 특정 용매에 희석하는 공정을 포함 할 수 있다.

[0051] 제2 코팅층

[0052] 그래핀(Graphene)은 탄소들이 벌집 모양의 육각형 그물처럼 배열된 층상의 화합물로서, 그래핀을 포함하는 제2 코팅층은 그래핀의 구조적 특성에 의해, 산소 또는 수분의 침투를 방지하는 거름막의 역할을 할 수 있게 된다.

[0053] 상기 그래핀은 다수의 층이 적층된 흑연(graphite)으로부터 제조될 수 있는데, 각 층을 박리(exfoliation)시키면, 한층 또는 다수층으로 이루어진 시트 형태의 그래핀(Graphene)을 얻을 수 있게 된다.

[0054] 본 발명에서 전술한 그래핀의 구조적 특성에 따른 투습성 감소 효과를 더욱 향상시키기 위해서는, 박막의 그래핀을 사용하는 것이 보다 바람직하며, 이러한 측면에서 그래핀의 두께는 0.3 내지 5nm일 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2nm일 수 있다. 상기 범위의 두께를 가지는 경우, 전술한 효과 외에도, 제2 코팅층 내에서 균일하게 분산되어, 균일한 투습도 저하의 효과를 구현할 수 있게하는 것으로 판단된다.

[0055] 제2 코팅층은 그래핀 및 분산매 포함하는 제2 코팅층 형성용 조성물로 형성로 형성된 것일 수 있다.

[0056] 상기 분산매의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 물, 알코올계 용매 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 물을 사용

할 수 있다.

- [0057] 또한, 상기 제2 코팅층 형성용 조성물에는 필요에 따라 분산제, 계면활성제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 봉지재는 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층은 교대로 적층되지만 한다면, 다수의 제1 코팅층 및 제2 코팅층이 반복적으로 적층된 구조일 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 봉지재는 전술한 구조로 형성됨으로써, 현저히 낮은 투습도를 나타낼 수 있으며, 예를 들면, 10^{-6} 내지 10^{-4} g/m²/day의 투습도(WVTR, Water Vapor Transmission Ratr)일 수 있고, 상기 범위내의 투습도를 가지는 경우, OLED에 사용되기 적합하다.
- [0060] <유기발광표시장치의 제조방법>
- [0061] 본 발명은 유기발광표시장치에 관한 것으로서, 전술한 구조로 봉지재를 제조하여 사용함으로써, 산소 또는 수분의 유입을 최소화하여, 유기발광층의 발광효율을 높이고, 제품의 불량률을 현저히 감소시킬 수 있다.
- [0062] 이하, 본 발명의 일 실시예를 들어 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0063] 먼저, 기관의 상부에 유기발광소자를 형성한다(S1).
- [0064] 기관 및 유기발광소자는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0065] 기관은 적용되는 제품의 요구에 따라 그 종류가 적절히 선택될 수 있으며, 예를 들면, 유리 기관을 사용할 수 있다.
- [0066] 유기발광소자는 캐소드 전극, 유기 발광층 및 애노드 전극을 포함하는 것일 수 있으며, 이외에 당 분야에서 적용되는 구성이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0067] 다음으로, 상기 유기발광소자에 봉지재를 적층하는 단계를 수행한다(S2).
- [0068] 상기 유기발광소자 상부에 실란졸로 형성된 제1 코팅층 및 그래핀(Graphene)을 포함하는 제2 코팅층이 교대로 적층된 유기발광표시장치용 봉지재를 적층한다.
- [0069] 여기에서, 제2 코팅층에 사용되는 그래핀은 팽창성 흑연(expandable graphite)의 수열 팽창에 의해 제조된 것으로서, 이 경우, 박막으로 그래핀을 형성할 수 있게 하여, 그래핀의 구조적 특성에 따른 투습성 감소 효과를 더욱 향상시킬 수 있으며, 동시에 제2 코팅층 내에서 그래핀이 균일하게 분산될 수 있게 하여, 코팅층에서 균일한 효과를 구현할 수 있게 한다.
- [0070] 상기 그래핀의 제조 방법의 일 예를 들면, 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 및 소듐 도데실벤젠 설포네이트(SDBS)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 박리제, 팽창성 흑연(expandable graphite) 및 물;을 혼합하는 단계; 상기 팽창성 흑연이 포함된 혼합액을 400 내지 500℃로 가열하여 수열 팽창 흑연(hydrothermal expanded graphite)을 얻는 단계; 및 상기 수열 팽창 흑연에 분산매 및 분산제를 혼합한 수열 팽창 흑연 혼합액에 전단력을 가하는 단계;로 제조될 수 있다.
- [0071] 보다 구체적으로는, 먼저, 팽창성 흑연(expandable graphite), 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 및 소듐 도데실벤젠 설포네이트(SDBS)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 박리제 및 물을 혼합한다.
- [0072] 물은 팽창성 흑연을 효과적으로 팽창시키기 위한 성분으로, 박리제인 CTAB, TBAOH, SDBS을 용해하여 이들이 팽창성 흑연의 층간에 인터칼레이션되는 것을 도울 뿐만 아니라, 후술하는 적정 온도 범위에서 수열 팽창(hydrothermal expansion)을 통해 팽창성 흑연의 각 층을 팽창시킨 후, 팽창된 구조를 안정화 시키는 역할을 한다.
- [0073] 물의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 팽창성 흑연 100 중량부에 대하여 2000 내지 6500 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 3200 내지 5000 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 포함되는 경우, 후

술하는 온도 범위 내에서 수열 팽창성이 더욱 향상되는 것으로 판단된다.

- [0074] 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 및 소듐 도데실벤젠 설포네이트(SDBS)는 층상 구조의 팽창성 흑연이 수열 팽창되는 경우, 팽창된 각 층의 인터칼레이션 효과가 계속 유지될 수 있도록 하여, 팽창물이 현저히 개선된 수열 팽창 흑연을 제조할 수 있게 하는 박리제 성분이다.
- [0075] 상기 박리제의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 팽창성 흑연 100중량부에 대하여 50 내지 120 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 100 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 포함되는 경우, 인터칼레이션 현상을 효과적으로 일으켜, 팽창물을 현저히 향상시킬 수 있으며, 팽창된 구조의 안정성을 개선시킬 수 있는 것으로 판단된다.
- [0076] 다음으로, 상기 팽창성 흑연이 포함된 혼합액을 400 내지 500℃로 가열함으로써, 수열 팽창을 통한 수열 팽창 흑연(hydrothermal expanded graphite)를 얻는다.
- [0077] 수열 팽창(hydrothermal expansion)은 고온의 물의 존재하에서 광물을 합성 또는 변질시키는 반응으로서, 본 발명에서는 전술한 온도 범위에서 팽창성 흑연 및 전술한 박리제가 포함된 용액을 가열하는 경우, 팽창성 흑연의 각 층에 박리제를 포함하는 용액이 침투하여 가스화되며, 층과 층 사이를 팽창시켜 수열 팽창 흑연(hydrothermal expanded graphite)를 생성하게 된다.
- [0078] 상기 가열 온도가 400℃ 미만인 경우, 각층의 팽창물이 후술하는 전단력을 가하는 공정에서 박리가 잘 일어나지 않아 박막의 그래핀의 제조가 어렵고, 500℃를 초과하는 경우, 팽창 흑연의 손실이 발생하는 문제가 있으며, 과도하게 고온의 공정으로 진행되어 비용이 많이 소모되고, 공정 효율이 저하될 수 있다.
- [0079] 수열 팽창 흑연을 얻기 위한 가열 팽창은 상기 팽창성 흑연을 포함하는 혼합액을 400 내지 500℃로 급가열하여 진행할 수도 있으며, 적정 속도로 승온하여 400 내지 500℃까지 가열하여 진행할 수도 있으며, 수열 팽창이 충분히 일어날 수 있는 범위 내라면, 특별한 제한 없이 다양한 방법이 적용될 수 있다.
- [0080] 구체적인 일 예를 들면, 상기 팽창성 흑연이 포함된 혼합액을 5 내지 20℃/min로 400 내지 500℃까지 승온하여 진행될 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 15℃/min로 승온하여 진행될 수 있다. 상기 승온 속도 범위로 가열되는 경우, 각 층에 상기 박리제 및 물이 효과적으로 침투하여, 팽창물을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.
- [0081] 상기 400 내지 500℃에서 도달한 후, 가열 시간은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 30 내지 90분간 수행될 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 70분간 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간 범위 내에서, 팽창물이 현저히 증가되는 것으로 판단된다.
- [0082] 상기 가열단계를 통해 제조된 수열 팽창 흑연의 특성은 특별히 한정되지 않으나, 겉보기 밀도가 0.01 내지 0.1g/mm³ 일 수 있으며, 바람직하게는 0.02 내지 0.05g/mm³ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 후술하는 전단력을 가하는 공정에서 효과적으로 각층이 박리되어, 박막의 그래핀을 제조할 수 있는 것으로 판단된다.
- [0083] 마지막으로, 상기 수열 팽창 흑연(hydrothermal expanded graphite)과 분산매 및 분산제를 혼합한 수열 팽창 흑연 혼합액에 전단력을 가하여 박막의 그래핀을 제조한다.
- [0084] 제조된 수열 팽창 흑연은 각 층이 팽창된 형태로, 층간 결합력이 약해진 상태이므로 물리적 전단력(shearing force)을 가하는 경우, 각 층 간의 미끄러짐 현상으로 각 층이 박리되어 그래핀이 제조된다.
- [0085] 상기 전단력을 가하는 공정은 당 분야에서 통상적으로 사용되 방법이라면 특별한 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들면, 고압 분산기 또는 비드밀(Bead Mill)로 분산시켜 수행될 수 있다. 이 경우 상기 분산에 의해 효과적으로 수열 팽창 흑연에 전단력을 가할 수 있게 된다.
- [0086] 상기 전단력을 가하는 단계에서, 박리 효율을 향상시키기 위해, 분산제 및 분산매가 포함되며, 추가로 사용되는 분산제는 전술한 성분인 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 및 소듐 도데실벤젠 설포네이트(SDBS)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 분산매의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 물, 알코올계 용매, 다이메틸 설폭사이드(DMSO) 및 다이메틸포름아미드(DMF)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0088] 상기 수열 팽창 흑연 혼합액에 전단력을 가하는 단계에서, 고압분산기를 사용하는 경우, 압력은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 700 내지 2000 bar, 바람직하게는 1000 내지 1500 bar로 수행될 수 있으며, 상기 범위로 수행하는 경우, 전단력이 충분하여 효과적으로 층간을 박리할 수 있게된다.

- [0089] 또한, 상기 고압 분산기를 사용하는 경우 노즐의 크기는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 50 내지 300 μm 바람직하게는 100 내지 200 μm 크기로 수행할 수 있으며, 상기 범위로 수행할 경우 사이즈가 균일한 그래핀을 제조할 수 있게 된다.
- [0090] 상기 수열 팽창 흑연 혼합액에 전단력을 가하는 단계에서, 비드밀을 사용하여 분산하는 경우, 상기 단계에서 사용되는 비드의 크기는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 0.05 내지 0.3 mm의 크기로 수행될 수 있으며, 이 경우, 박막의 그래핀 제조에 보다 효과적인 것으로 판단된다.
- [0091] 상기, 비드밀을 사용하는 경우, 그 분산 속도는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 1800 내지 2800 rpm, 바람직하게는 2200 내지 2500 rpm으로 수행될 수 있으며, 상기 범위로 회전되는 경우, 비드밀이 효과적으로 팽창 흑연에 마찰력을 인가하여, 각 층을 효과적으로 박리할 수 있게 된다.
- [0092] 본 발명에 따른 봉지재의 적층 단계의 각 성분들은 상기 방법에 의해 제조된 그래핀 외에는 제1 코팅층 및 제2 코팅층에 사용되는 제1 코팅층 형성용 조성물 및 제2 코팅층 형성용 조성물은 전술한 성분이 동일하게 사용될 수 있다.
- [0093] 본 발명에 따른 봉지재의 적층 단계(S2)의 일 예를 들면, 알킬실란화합물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 제1 코팅층을 형성하는 단계; 및 그래핀을 포함하는 제2 코팅층 형성용 조성물로 제2 코팅층을 형성하는 단계;가 적어도 1회 이상 반복되어 유기발광소자 상부에 적층되는 단계로 수행될 수 있다.
- [0094] 여기에서, 유기발광소자의 상면에는 제1 코팅층 또는 제2 코팅층이 도포될 수 있으며, 즉, 교차되지만 한다면, 적층되는 순서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0095] 이 경우에도, 사용되는 성분은 전술한 성분들이 동일하게 사용될 수 있다.
- [0096] 또한, 본 발명에 따른 봉지재의 적층 단계(S2)의 다른 일 예를 들면, 기재 필름 상에 알킬실란화합물을 포함하는 제1 코팅층 형성용 조성물로 제1 코팅층을 형성하는 단계 및 그래핀을 포함하는 제2 코팅층 형성용 조성물로 제2 코팅층을 형성하는 단계를 적어도 1회 이상 반복하여 봉지재를 형성하고, 상기 봉지재를 상기 유기발광소자와 접합하는 단계로 수행될 수 있다.
- [0097] 여기에서, 기재필름의 상면에는 제1 코팅층 또는 제2 코팅층이 도포될 수 있으며, 즉, 교차되지만 한다면, 적층되는 순서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0098] 상기 봉지재와 상기 유기발광소자의 접합 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 접착제로 접합되는 것일 수 있다.
- [0099] 또한, 이 경우에도, 사용되는 성분은 전술한 성분들이 동일하게 사용될 수 있다.
- [0100] <유기발광표시장치>
- [0101] 본 발명은 전술한 봉지재를 구비하는 유기발광표시장치에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있으며, 산소나 수분의 유입을 효과적으로 차단하여, 발광효율이 우수하면, 불량률이 현저히 낮아 바람직하다.
- [0102] 본 발명에 따른 유기발광표시장치는 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 당 분야에서 사용되는 구성을 더 포함할 수 있다.

专利名称(译)	标题：用于有机发光显示装置的密封材料和使用该密封材料的有机发光显示装置的制造方法		
公开(公告)号	KR1020160119614A	公开(公告)日	2016-10-14
申请号	KR1020150048539	申请日	2015-04-06
申请(专利权)人(译)	주식회사나노솔루션		
当前申请(专利权)人(译)	주식회사나노솔루션		
[标]发明人	KIM HYUNG YEOL 김형열 MOON HO JUN 문호준		
发明人	김형열 문호준		
IPC分类号	C09K11/06 H01L27/32 H01L51/52 H01L51/56		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5237 H01L27/32 H01L51/56 H01L2227/32		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机发光显示装置的封装材料和使用该封装材料的有机发光显示器制造方法，更具体地，涉及用于有机发光显示装置或有机发光显示装置的制造工艺的封装材料这样可以最大限度地减少外部环境对产品使用的影响，提高发光效率，显著降低故障率。氧气或水分被有效地阻挡，其形成有其中形成硅烷溶胶的第一涂层和包括石墨烯的第二涂层交替层叠的结构。