



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월19일
(11) 등록번호 10-1753879
(24) 등록일자 2017년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0119154
(22) 출원일자 2013년10월07일
심사청구일자 2016년01월14일
(65) 공개번호 10-2015-0040529
(43) 공개일자 2015년04월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080085786 A*
KR1020060053564 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김혜민
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김부경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

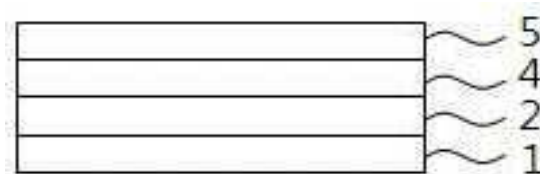
심사관 : 이우리

(54) 발명의 명칭 유기 발광 표시 소자

(57) 요약

본 발명은 시인성을 향상시키고 휘도를 높일 수 있는 유기 발광 소자에 관한 것이다. 구체적으로, 투명 기재 상에 광변색 하드층 및 반사방지층으로 고굴절층 및 저굴절층이 순차적으로 적층된 투명필름을 최외각층으로 사용하는, 유기발광소자가 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장영래

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

홍경기

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장석훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성되는 제1전극;

상기 제1전극 상에 형성되는 광을 발생하기 위한 유기발광층;

상기 유기발광층 상에 형성되는 광의 일부를 반사 및 투과시키기 위한 제2전극; 및

상기 제2전극 상에 형성되는 외부 보호 필름;을 구비하며,

상기 외부 보호 필름은 투명기재 상에 차례로 적층되어 형성된 광변색 하드층 및 반사방지층을 포함하며,

상기 광변색 하드층은 다관능성 아크릴레이트계 모노머 100 중량부에 대하여, 광변색 염료 0.5 내지 10 중량부 및 광개시제 1 내지 10 중량부를 포함하는 하드코팅액 조성물을 이용하여 1~8 μm 의 두께로 형성되고,

상기 반사방지층은 굴절율 1.60 내지 2.50의 고굴절층 및 굴절율 1.25 내지 1.42의 저굴절층이 순차적으로 적층된 구조를 포함하고,

상기 고굴절층은 10nm 내지 30nm의 두께로 형성되고, 상기 저굴절층은 110nm 내지 200nm의 두께로 형성되는,

유기 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 외부 보호 필름은 광변색 하드층 및 굴절율 1.60 내지 2.50의 고굴절층 사이에 굴절율 1.55 내지 1.75의 중굴절층을 더 포함하는,

유기 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 저굴절층은 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 중공입자 100 내지 300 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성되는 유기 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 중공 입자는 수 평균 입경이 5 내지 80nm이며, MgF_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 및 Ga_2O_3 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 유기 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고굴절층은 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 무기 미립자 70 내지 700 중량부가

포함된 조성물의 경화를 통해 형성되는 유기 발광 소자.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 중굴절층은 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 무기 미립자 70 내지 700 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성되는 유기 발광 소자.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 무기 미립자는 1nm 내지 40nm의 평균입경을 가지는 ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , ATO(Antimony doped SnO_2), AZO(Antimony doped ZnO), ITO, GZO(Gallium doped ZnO) 및 PTO 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 유기 발광 소자.

청구항 8

삭제

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 중굴절층은 100nm 내지 200nm 의 두께로 형성되는 유기 발광 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 광변색 하드층은 UV 경화에 의해 투과율이 적어도 20% 이상 낮아지는, 유기발광 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 반사방지층은 반사율이 2% 이하인, 유기발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 시인성 및 휘도가 우수한 유기 발광 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 평판 디스플레이 중에서도 최근에는 유기 발광 표시 소자(이하, OLED)에 대한 관심이 높아지고 있는데, 이는 선명한 색상 구현이 가능하며 초박형 디자인이 가능하고, 초저전력 (2~1-V)에서도 동작할 수 있어 초저전력 설계를 할 수 있는 등, 여러 가지 장점을 두루 갖추었기 때문이다.

[0003] 상기 OLED의 구조를 살펴보면 유리 기판과 금속 전극을 포함하고 있으며, 금속 전극은 마치 거울과 같은 반사의 효과를 나타내어 패널 내부로 유입된 외부광의 반사를 억제하고자 사분 파장 필름을 사용하고 있다.

[0004] 그러나, OLED는 금속 전극으로 인하여, 외부광의 반사가 심하고 특히 실외에서 사용할 경우 화면 시인성이 좋지

않다. 또한, 표면 요철을 이용하여 난반사를 일으켜 눈부심 방지를 할 경우, 이미지의 선명성이 저하되는 문제가 있다.

- [0005] 통상적으로 이를 해결하기 위해 사용하는 것은 편광 필름과 $\lambda/4$ 위상 지연 필름인데, 이를 사용할 경우 외부광의 반사도가 낮아진다. 하지만, 상기 편광필름으로 인해 투과율이 동시에 크게 저하되어 디스플레이의 효율이 낮아지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 기존의 편광필름과 위상차 필름을 포함하지 않고도 시인성을 향상시키고 휘도가 우수한 유기 발광 소자(OLED)를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 기판; 제1전극; 유기발광층; 제2전극; 및 투명기재 상에 형성된 광변색 하드층 및 반사방지층을 포함한 외부 보호 필름;을 구비하며,
- [0008] 상기 반사방지층은 굴절율 1.60 내지 2.50의 고굴절층 및 굴절율 1.25 내지 1.42의 저굴절층이 순차적으로 적층된 구조를 포함하는,
- [0009] 유기 발광 표시 소자를 제공한다.
- [0010] 상기 반사방지층은 광변색 하드층 및 굴절율 1.60 내지 2.50의 고굴절층 사이에 굴절율 1.55 내지 1.75의 중굴절층을 더 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 저굴절층은 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 중공입자 100 내지 300 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성될 수 있다.
- [0012] 상기 중공 입자는 수 평균 입경이 5 내지 80nm 인 것일 수 있다.
- [0013] 상기 고굴절층은 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 무기 미립자 70 내지 700 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성될 수 있다.
- [0014] 상기 중굴절층은 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 무기 미립자 70 내지 700 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성될 수 있다.
- [0015] 상기 무기 미립자는 1nm 내지 40nm의 평균입경을 가지는 ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , ATO(Antimony doped SnO_2), AZO(Antimony doped ZnO), ITO, GZO(Gallium doped ZnO) 및 PTO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0016] 상기 고굴절층 및 저굴절층은 각각 10nm 내지 200nm의 두께로 형성될 수 있다. 또한 상기 중굴절층도 10nm 내지 200nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0017] 상기 광변색 하드층은 UV 경화에 의해 투과율이 적어도 20% 이상 낮아질 수 있다. 또한 상기 반사방지층은 반사율이 2% 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 유기발광소자에서 광변색 성분을 갖는 하드층 및 저굴절층이 순차 적층된 투명 필름을 최외각 필름을 사용하여 시감을 조절하고, 반사율을 크게 낮출 수 있다. 특히, 본 발명은 기존의 편광필름과 위상차 필름을 포함하지 않고도 반사도를 낮추어 사용자의 피로도를 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자용 패널에서의 반사방지층의 단면도를 간략히 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기발광소자용 패널에서의 반사방지층의 단면도를 간략히 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 구체적인 구현예에 따른 유기발광소자에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0021] 발명의 일 구현예에 따라, 기판; 제1전극; 유기발광층; 제2전극; 및 투명기재 상에 형성된 광변색 하드층 및 반사방지층을 포함한 외부 보호 필름;을 구비하며, 상기 반사방지층은 굴절율 1.60 내지 2.50의 고굴절층 및 굴절율 1.25 내지 1.42의 저굴절층이 순차적으로 적층된 구조를 포함하는, 유기발광소자가 제공된다.
- [0022] 표면 처리 필름 중에서 반사 방지 코팅 필름(anti-reflective coating film)은 고투과율과 저반사 특성을 가지는 필름으로서, 광학용 디스플레이 분야에서 디스플레이 표면의 보호기능과 함께 눈부심 방지 기능을 가짐으로써, 시인성을 향상시키는 기능성 필름이다. 따라서 본 발명은 저굴절층을 포함하는 1종 이상의 반사방지층을 유기발광소자의 최외각 투명 보호 필름으로 포함시킴으로써, 시감을 조절할 뿐 아니라, 반사율을 더 낮추어 디스플레이 시인성을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 구체적으로, 본 발명에서는 화면의 시인성을 향상시키면서 휘도를 높이기 위하여 기존의 편광 필름, $\lambda/4$ 위상 지연 필름을 제거하고, 투명 필름으로서 광변색(photochromic) 하드 코팅층 및 반사방지(anti-reflection) 코팅층이 차례로 적층된 구조를 OLED의 최외각 보호 필름으로 도입한다. 따라서, 상기 외부 보호 필름은 최외각 투명 보호 필름을 포함한다.
- [0024] 이때, 본 발명은 광변색 하드층 위에 굴절율이 다른 반사 방지층을 1종 이상 사용하여 기존보다 반사도를 현저히 줄여 눈부심을 방지할 수 있다.
- [0025] 즉, 상기 반사 방지층은 굴절율이 다른 코팅층을 여러 층 코팅하여 외부광의 소멸 간섭을 유도하여 반사도를 줄이는 역할을 한다. 이러한 반사 방지층은 2종 이상으로 이루어진 다층 구조로써, 빛의 소멸 간섭이 일어나 반사율 2% 이하의 물성을 가진다. 또한, 상기 반사방지층은 중굴절, 고굴절, 저굴절 또는 고굴절, 저굴절 등의 다양한 적층 구조가 가능하다. 상기 반사 방지층이 3층인 경우와 2층인 경우를 각각 도 1과 2에 나타내었다. 다만, 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자용 패널에서의 반사방지층의 단면도를 간략히 나타낸 것이다. 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기발광소자용 패널에서의 반사방지층의 단면도를 간략히 나타낸 것이다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 본 발명의 반사방지층은 투명 기재(1) 위에 광변색 하드층(2)을 형성한 후, 고굴절층(4) 및 저굴절층(5)을 순차적으로 적층한 구조를 갖는다.
- [0028] 또한, 도 2에서 보는 바와 같이, 본 발명의 반사방지층은 투명 기재(1) 위에 광변색 하드층(2)을 형성한 후, 중굴절층(3) 고굴절층(4) 및 저굴절층(5)을 순차적으로 적층한 구조를 갖는다.
- [0029] 이러한 구조를 갖는 본 발명의 외부 보호 필름에서, 바람직한 일 구현예에 따른 반사방지층의 구성에 대해 보다 구체적으로 설명한다.
- [0030] 상기 고굴절층은 굴절율이 1.60 내지 2.50이며, 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 무기 미립자 70 내지 700 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성될 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 저굴절층은 굴절율이 1.25 내지 1.42이며, 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 중공입자 100 내지 300 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성될 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 반사방지층은 광변색 하드층 및 굴절율 1.60 내지 2.50의 고굴절층 사이에 굴절율 1.55 내지 1.75의 중굴절층을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 중굴절층은 아크릴레이트 가교 중합체의 바인더 100 중량부를 기준으로 무기 미립자 70 내지 700 중량부가 포함된 조성물의 경화를 통해 형성될 수 있다. 상기 중굴절층의 경우, 고굴절층 대비 무기 입자의 함량을 작게 하거나, 바인더의 종류 및 함량 등을 조절하여 고굴절층보다 낮은 원하는 굴절율을 갖도록 제어될 수 있다.
- [0033] 본 발명에서, 상기 중굴절층, 고굴절층 및 저굴절층에 포함된 각각의 가교 중합체는 중량평균분자량 600 미만의 아크릴레이트계 화합물의 가교 공중합체일 수 있다.
- [0034] 상기 아크릴레이트 가교 중합체는 3 내지 6 관능의 다관능성 아크릴레이트계 모노머일 수 있으며, 예를 들면 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 트리메틸렌프로판 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헵타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 하이드록시 펜타아크릴

레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 다관능성 아크릴레이트 단량체 군에서 선택되는 2종 이상을 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 다관능성 아크릴레이트 모노머는 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트와 디펜타에리스리톨헵타아크릴레이트의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 중공 입자는 층의 형태로 포함될 수도 있으며, 가교 중합체와 혼합되어 광변색 하드층 위에 분산되어 형성될 수 있다. 상기 중공입자가 층의 형태로 포함되면, 기재와 평행한 방향으로 연속적으로 연결된 다수 개의 중공 입자들이 층의 형태로 뺑뺑하게 분포된 상태일 수 있다. 따라서 본 발명의 저굴절층은 기존 보다 우수한 반사 방지 효과를 나타낼 수 있다.

[0036] 상기 중공 입자는 수 평균 입경이 5 내지 80nm 인 것일 수 있다. 상기 중공 입자의 입경은 필름의 투명성을 유지할 수 있으면서도 반사 방지 효과를 나타낼 수 있는 범위에서 결정될 수 있다. 또 다른 일례에 따르면, 중공 입자는 수평균 입경이 10 내지 75 nm, 혹은 약 20 내지 70 nm로 될 수 있다.

[0037] 이때, 상기 '중공 입자' (hollow particles)라 함은 유기 또는 무기 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미하는 것일 수 있다. 일례로, '중공 실리카 입자'라 함은 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 실리카 입자로서, 실리카 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미할 수 있다. 따라서, 본 발명의 반사방지층은 중공입자 사용으로 반사도를 낮추어 눈부심을 방지할 수 있다.

[0038] 이러한 중공입자로는 MgF_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Ga_2O_3 등 각종 금속 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 예로 제시된 화합물들은 상술한 바대로 가운데 부분이 비어 있는 형태를 가지며, 이로 인해 굴절을 조절이 가능하다.

[0039] 상기 중공 입자는 상술한 아크릴레이트 가교 중합체 100 중량부에 대하여, 100 내지 300 중량부로 사용될 수 있다. 중공 입자에 의한 최소한도의 효과를 나타낼 수 있으면서도, 상분리에 따른 바람직한 분포가 형성될 수 있도록 하기 위하여, 중공 입자의 함량은 전술한 범위에서 조절될 수 있다.

[0040] 또한, 상기 중굴절층 및 고굴절층에 포함되는 무기 미립자는 각각 1nm 내지 40nm의 평균입경을 가지는 ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , ATO (Antimony doped SnO_2), AZO (Antimony doped ZnO), ITO , GZO (Gallium doped ZnO) 및 PTO 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0041] 바람직하게, 습식 코팅의 경우, 저굴절층의 재료는 MgF_2 , SiO_2 등이 사용될 수 있고, 중굴절 및 고굴절층의 재료는 ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , ATO (Antimony doped SnO_2), AZO (Antimony doped ZnO), ITO , GZO (Gallium doped ZnO), PTO , Cr_2O_3 등이 사용될 수 있다.

[0042] 또한, 중공 입자 또는 무기입자는 분산매(물 또는 유기용매)에 분산된 형태로서 고형분 함량이 5 내지 40 중량%인 콜로이드상으로 포함될 수 있다. 따라서, 본 발명의 반사방지층 형성을 위한 각 조성물에는 분산매인 용매를 더 포함할 수 있다. 여기서, 분산매로 사용 가능한 유기용매로는 메탄올(methanol), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 부탄올(butanol) 등의 알콜류; 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 메틸이소부틸케톤(methyl iso butyl ketone, MIBK) 등의 케톤류; 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 등의 방향족 탄소수소류; 디메틸 포름 아마이드(dimethyl formamide), 디메틸 아세트아미드(dimethyl acetamide), N-메틸 피롤리돈(methyl pyrrolidone) 등의 아마이드류; 초산에틸, 초산부틸, γ -부티로락톤 등의 에스터(ester)류; 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran), 1,4-디옥산, 프로필렌글리콜메틸에테르 등의 에테르(ether)류; 또는 이들의 혼합물을 예로 들 수 있다.

[0043] 또한 상기 중굴절층, 고굴절층 및 저굴절층을 형성하기 위한 조성물에는 광개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 광개시제의 종류는 특별히 한정되지 않고 이 분야에 잘 알려진 물질을 사용 가능하다. 예를 들면, 상기 광개시제는 1-히드록시 시클로헥실페닐 케톤, 벤질 디메틸 케탈, 히드록시디메틸아세트 페논, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 부틸 에테르 등이 있다. 상기 광개시제는 아크릴레이트 가교 중합체 100 중량부에 대하여 5 내지 60 중량부로 사용한다.

[0044] 상기 고굴절층 및 저굴절층은 경화를 통해 각각 10nm 내지 200nm의 두께로 형성될 수 있다. 또한, 상기 중굴절층은 10nm 내지 200nm 의 두께로 형성될 수 있다.

- [0045] 이러한 방법으로 제공되는 본 발명의 반사방지층은 평균 반사율이 2% 이하일 수 있다.
- [0046] 한편, 상기 반사 방지층의 제조방법은 특별히 한정되지 않으며, 건식법 또는 습식법 등이 사용 가능하다. 바람직하게, 반사 방지층은 습식법으로 제조될 수 있다. 상기 건식법은 증착이나 스퍼터링 등을 이용하여 복수의 박막층을 적층하는 방법이다. 상기 습식법은 바인더, 용매 등을 포함하는 조성물을 기재 상에 도포하고, 이를 건조 및 경화시키는 방법으로서, 건식법에 비하여 제조 비용이 낮아 상업적으로 널리 이용되고 있다.
- [0047] 한편, 상기 광변색 하드층은 상기 광변색 염료가 포함된 광변색 코팅층을 의미하며, UV에 의하여 변색하는 특성이 있으므로, 실외에서 사용할 때에는 색을 띠게 되어 강한 외부광의 반사를 줄여줄 수 있고, 실내에서 사용할 때에는 투명한 색을 띠게 되어 상황에 따라 적절한 화면 콘트라스트를 유지할 수 있다.
- [0048] 상기 광변색 하드층은 광변색 염료, 아크릴레이트 바인더 및 광개시제를 포함하는 조성물을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0049] 바람직하게, 상기 광변색 하드 코팅층은 다관능성 아크릴레이트계 모노머 100 중량부에 대하여, 광변색 염료 0.5 내지 10 중량부 및 광개시제 1 내지 10 중량부를 포함하는 하드코팅액 조성물을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0050] 상기 아크릴레이트 바인더는 2 관능 이상의 다관능성 아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 예를 들면 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 트리메틸렌 프로판 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이트디 글리세롤 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트 등의 아크릴레이트 모노머 뿐만 아니라 아크릴레이트 올리고머 중 단독 또는 2종 이상을 선택하여 혼합 사용할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 광변색 하드 코팅 조성물에 사용되는 광변색 염료는 통상의 광변색 특성을 나타내는 화합물이면 어느 것이든 사용할 수 있다. 대표적으로, 나프토피란, 벤조피란, 페난트로피란, 인데노나프토피란, 스피로(벤즈인돌린)나프토피란, 스피로(인돌린)벤조피란, 스피로(인돌린)나프토피란, 스피로(인돌린)퀴논피란, 스피로(인돌린)피란, 스피로(인돌린)나프톡사진, 스피로(인돌린)피리도벤즈옥사진, 스피로(벤즈인돌린)피리도벤즈옥사진, 스피로(벤즈인돌린)나프톡사진, 스피로(인돌린)벤즈옥사진, 크로멘, 유기-금속 디티오네이트(디티오제니트는 아닌 것) 확인할 것), 펄자이드(fulgide), 펄지미드(fulgimide) 등을 직접 제조하여 사용하거나, 시판된 것을 구입하여 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 광변색 염료의 사용량은 아크릴레이트 바인더 100 중량부에 대해 0.5 내지 10 중량부, 바람직하기로 1.5 내지 6 중량부로 사용한다. 만약 상기 광변색 염료의 함량이 상기 범위 미만이면 제조된 코팅막이 적절한 광변색 특성을 가지기 어렵고, 상기 범위를 벗어나는 경우 염료가 코팅액에 충분히 용해되지 못하여 석출되는 문제가 발생할 우려가 있고 경제적으로 바람직하지 못하다.
- [0053] 상기 광변색 하드 코팅 조성물에 사용되는 광개시제는 특별히 한정되지 않으며, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 모두 사용 가능하다. 예를 들면, 광 개시제는 1-히드록시 시클로헥실페닐 케톤, 벤질 디메틸 케탈, 히드록시디메틸 아세토페논, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 부틸 에테르 등이 있다. 상기 광개시제는 아크릴레이트 바인더 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부로 사용한다.
- [0054] 또한 본 발명에서, 하드층에 사용되는 광개시제는 1-히드록시 시클로헥실페닐 케톤, 벤질 디메틸 케탈, 히드록시디메틸 아세토페논, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 및 벤조인 부틸 에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 중합 개시제는 자외선 등의 에너지선에 의해 활성화되어 바인더 형성용 화합물의 중합 반응을 유도할 수 있는 화합물로서, 본 기술분야에서 통상적인 화합물이 사용될 수 있다.
- [0055] 한편, 상술한 구현예에 따른 하드 코팅층은 용매를 더 포함할 수 있다. 용매는 조성물의 점도를 적정 범위로 조절함과 동시에, 중공 입자의 원활한 상분리와 분포 경향을 조절하는 역할을 한다.
- [0056] 상기와 같은 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위하여, 용매는 알코올류, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 아미드류, 에스테르류 및 에테르류로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 이외에도 본 발명은 위 물성을 충족하는 임의의 용매를 사용할 수 있다. 이러한 용매의 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 이소부틸알코올, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 또는 아세톤이 바람직하게 이용될 수

있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

- [0057] 조성물의 코팅시 흐름성이 좋지 않을 경우 코팅층에 줄무늬가 생기는 등 불량 발생 수 있는데, 이와 같이 조성물에 요구되는 최소한의 흐름성을 부여하기 위해, 용매는 일정 함량 이상으로 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 용매는 다관능 아크릴레이트계 모노머 100 중량부에 대하여, 300 내지 2000 중량부로 포함될 수 있다. 이때 용매를 과량으로 첨가할 경우 고형분 함량이 지나치게 낮아져 건조 및 경화시 불량이 발생할 수 있고, 중공 입자의 분포 경향이 바람직한 범위를 벗어날 수 있는 바, 상기 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 광변색 하드층 형성용 조성물은 바코팅, 어플리케이터(applicator) 코팅 등의 습식 코팅(wet coating) 방법으로 형성될 수 있다. 또한, 상기 광변색 하드 코팅층의 두께는 1~8 μm 일 수 있다. 상기 광변색 하드층은 UV 경화에 의해 투과율이 적어도 20% 이상 낮아지는 효과가 있다.
- [0059] 따라서, 본 발명의 외부 보호 필름의 제조방법은 투명 기재 위에 광변색 하드층 및 반사방지층을 각각 코팅방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0060] 상기 투명 기재는 광학적으로 많이 사용되는 투명한 기재라면 제한이 없다. 예를 들면, 상기 투명 기재는 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC) 및 노보넨계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 필름을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 이 분야에 잘 알려진 기재가 모두 사용 가능하다.
- [0061] 또한, 상술한 외부 보호 필름을 제조하는 방법에서, 상기 기재의 적어도 일면에 광변색 하드층 및 반사방지층 형성용 조성물을 도포하는 방법은 당업계에 잘 알려진 통상적인 코팅 장치 및 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 본 발명은 롤 코팅법, 바 코팅법, 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 또는 스핀 코팅법과 같은 습식 코팅법을 사용하여 진행할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 건조 단계는 조성물의 상분리 및 기재 내로의 침식을 촉진하기 위하여, 5 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 0.1 내지 60 분 동안, 보다 바람직하게 20 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 0.1 내지 20 분 동안, 가장 바람직하게 30 내지 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1 내지 10 분 동안 수행될 수 있다.
- [0063] 그리고, 상기 광변색 하드층 및 반사방지층을 형성하기 위한 경화 방법은 그 조건이 한정되지 않고 이 분야에 알려진 방법으로 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 경화방법은 건조된 조성물에 광을 조사하는 방법 등으로 에너지를 부가하여 중합 반응을 개시하고, 이를 통해 침식 및 건조된 조성물을 경화할 수 있다. 이러한 경화 단계는 충분한 경화 반응을 유도하기 위하여 자외선 조사량 0.1 내지 2 J/cm^2 로 1 내지 600 초 동안, 보다 바람직하게 자외선 조사량 0.1 내지 1.5 J/cm^2 로 2 내지 200 초 동안, 가장 바람직하게 자외선 조사량 0.2 내지 1 J/cm^2 로 3 내지 100 초 동안 수행될 수 있다.
- [0064] 한편, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 유기발광소자의 구성에 대해 도면에 도시하지 않았지만, 상술한 최외각층에 형성되는 광변색 하드층 및 반사방지층을 포함한 외부 보호 필름의 구성을 제외하고는, 이 분야에 잘 알려진 방법으로 제공될 수 있다.
- [0065] 따라서, 상기 유기발광 소자의 제조방법은 기관 상에 제1전극을 형성하는 단계와, 상기 제1전극 상에 광을 발생하는 유기발광층을 형성하는 단계와, 상기 유기발광층 상에 광의 일부를 반사 및 투과시키기 위한 제2전극을 형성하는 단계와, 상기 제2전극 상에 광변색 하드층 및 반사방지층을 포함한 외부 보호 필름을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 기관은 실리콘 기관, 유기기관, 플라스틱과 같은 일반적인 투명기관이 사용될 수 있다. 또한 상기 기관은 플렉서블 기관을 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 제1전극은 ITO, IZO, ITZO 등의 전도성 물질을 진공증착이나 스퍼터링하여 형성된 투명 전극일 수 있다. 상기 제2전극은 유기발광소자에 적용되는 금속전극일 수 있으며, 그 구성이 제한되지 않는다.
- [0068] 또한, 본 발명의 유기발광소자는 정공관련층, 유기발광층 및 전자관련층을 포함하는 발광층을 포함할 수 있다. 상기 정공관련층은 투명 전극 상에 순차적으로 정공주입층(Hole Injection Layer), 정공운송층(Hole Transport Layer)이 형성된다.
- [0069] 상기 유기발광층(Emitting Layer)은 빛을 내는 기능을 하지만 주로 전자 혹은 정공을 운반하는 기능도 함께 하는 것이 대부분이다.
- [0070] 상기 전자관련층에는 전자운송층(Electron Transport Layer), 전자주입층(Electron Injection Layer)이 유기발

광층 상에 순차적으로 적층될 수 있다. 정공관련층과 유기발광층 및 전자관련층을 포함하는 발광층은 저분자 화합물인 경우에는 진공증착에 의해 형성되며, 고분자 화합물의 경우에는 스핀 코팅(Spin Coating) 또는 잉크젯 프린팅 방식에 의해 형성될 수 있다. 이때, 상기 유기발광층의 재료는 이 분야에 잘 알려진 물질을 사용하여 형성 가능하므로, 구체적인 설명은 생략한다.

이러한 구성을 갖는, 본 발명의 유기발광소자는 기존보다 시인성을 향상시키며 휘도를 크게 높일 수 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

(1) 광변색 하드층의 형성

6관능기의 우레탄 아크릴레이트(Kyroeisha의 3061) 60g, 광개시제(Ciba의 Irgacure 184) 2g, 광변색 염료(Vivimed의 Reversacol Graphite) 4g, 용매로 메틸에틸케톤(MEK) 34g을 혼합하여 코팅액을 제조하였다. 이후, TAC 필름에 코팅한 후, UV 경화하여 광변색 하드 코팅층을 형성하였다 (두께: 7 μ m).

(2) 반사 방지층의 형성

아래 표와 같이, 무기입자, 바인더, 개시제 및 용매(PGME)를 이용하여, 각각 중굴절(MR), 고굴절(HR), 저굴절(LR)용 코팅액을 제조한 후, 상기에서 제조한 광변색 하드 코팅층 위에 각각 이들을 차례로 코팅하고, UV 경화하여 반사 방지층을 형성하였다. 이러한 과정을 통해, 중굴절층, 고굴절층 및 저굴절층은 각각 100nm, 30nm, 110nm의 두께로 형성되었다.

중굴절(MR)층 및 고굴절(HR) 층에 사용된 입자는 각각 ZrO₂이고, 저굴절(LR)층은 중공 SiO₂이며, 모두 MIBK에 20% 농도로 분산되어 있는 제품을 사용하였다.

또한, 상기 반사방지층을 최외각 투명필름으로 사용하고, 통상적인 방법으로 투명 기판, 제1전극, 유기발광층, 제2전극 및 반사방지층을 형성하여, 유기 발광 소자를 제조하였다. 하기 표 1에서 함량단위는 g이다.

표 1

		MR	HR	LR
입자 in MIBK(20%)	ZrO ₂	4 (고형분 함량 0.8)	7 (고형분 함량 1.4)	
	SiO ₂			6 (고형분 함량 1.2)
PETA		1.1	0.5	1
Irgacure 184		0.1	0.1	0.2
MIBK		20	60	50
PGME		14.8	32.4	22.8
총 합계(g)		40	100	80
s.c.(%)		5	2	3

주) 상기 표 1에서,

PETA: 펜타에리스리톨트리아크릴레이트

MIBK: 메틸이소부틸케톤

Irgacure 184: 개시제

PGME: 프로필렌글리콜메틸에테르

[0086] **비교예 1**

[0087] 광변색 하드층 대신 하기 방법으로 제조된 일반 하드층을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 반사방지층과 유기발광소자를 제조하였다.

[0088] 하드층의 형성

[0089] 6관능기의 우레탄 아크릴레이트(Kyroeisha의 3061) 60g, 광개시제(Ciba의 Irgacure 184) 2g, 용매로 메틸에틸 케톤(MEK) 38g을 혼합하여 코팅액을 제조하였다. 이후, TAC 필름에 코팅한 후, UV 경화하여 광변색 하드 코팅층을 형성하였다 (두께: 7 μ m).

[0090] [실험예]

[0091] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 반사 방지 필름에 대해 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0092] 1) 반사율 측정: 반사 방지 필름의 뒷면을 흑색 처리한 후, 최소 반사율 값으로 저반사 특성을 평가하였다. 이때, 측정 장비로는 Shimadzu사의 Solid Spec. 3700 spectrophotometer를 이용하였다.

[0093] 2) 투과율 및 헤이즈(Haze) 측정: 일본 무라카미사의 HR-100을 이용하여 투과율과 Haze를 평가하였다.

표 2

		반사율 (%)	투과율(%)	헤이즈(%)
실시예 1	UV조사전	0.4	97	0.3
	UV조사후	0.4	45	0.3
비교예 1	UV조사전	0.3	97	0.3
	UV조사후	0.3	97	0.3

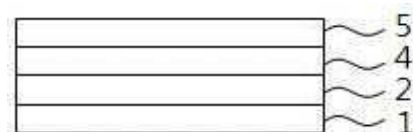
[0095] 상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1은 비교예 1 대비 반사율 및 헤이즈 특성이 우수하였다. 또한, 실시예 1의 광변색 하드층의 경우 UV에 의해 투과율이 20% 이상 낮아짐을 확인하였다. 따라서, 이러한 투명 필름을 포함한 유기발광소자는 시인성이 향상되고 휘도를 증가시키며 사용자의 피로도를 감소시킬 수 있다.

부호의 설명

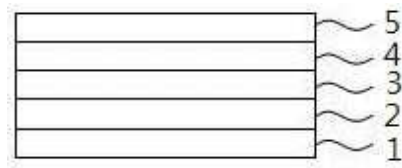
- [0096]
- 1: 투명 기재
 - 2: 광변색 하드층
 - 3: 중굴절층
 - 4: 고굴절층
 - 5: 저굴절층

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항1의 7번째 단락

【변경전】

상기 광변색 하드 코팅층은

【변경후】

상기 광변색 하드층은

专利名称(译)	有机发光显示装置		
公开(公告)号	KR101753879B1	公开(公告)日	2017-07-19
申请号	KR1020130119154	申请日	2013-10-07
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	KIM HYE MIN 김혜민 KIM BOO KYUNG 김부경 CHANG YEONG RAE 장영래 HONG KYUNG KI 홍경기 JANG SEOK HOON 장석훈		
发明人	김혜민 김부경 장영래 홍경기 장석훈		
IPC分类号	H01L51/52 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5275 H01L51/5281 H05B33/22 H01L2251/558		
代理人(译)	专利法的优美		
其他公开文献	KR1020150040529A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种能够改善可视性和亮度的有机发光器件。具体地，提供了一种有机发光装置，其使用透明膜作为最外层，其中光致变色硬质层和抗反射层依次层叠在透明基板上。

