



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년03월12일
<i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0694019
<i>C09K 11/01</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년03월06일

(21) 출원번호	10-2006-0015103	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년02월16일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년02월16일	

(73) 특허권자 주식회사 두산
서울 중구 을지로6가 18-12

(72) 발명자

류동완
경기도 용인시 수지구 신봉동 LG빌리지 502동 1203호

전민호
경기도 용인시 풍덕천2동 1064-12

박호철
경기도 수원시 장안구 정자동 동신아파트 109동 601호

최철규
광주광역시 북구 양산동 한양아파트 906호

박종욱
서울특별시 양천구 신정6동 목동신시가지아파트 1332동 1001호

양지범
경기도 용인시 수지구 상현동 풍산아파트 103동 302호

(74) 대리인 유미특허법인

(56) 선행기술조사문헌
ep 776147 A1
jp 2003-144830 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 손창호

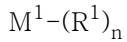
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 유기 전계 발광소자용 패키징 재료

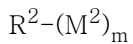
(57) 요약

본 발명은 흡습성 유기금속 화합물을 포함하는 포함하는 패키징용 재료에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 흡습성 유기 금속 화합물을 포함하는 유기 전계 발광소자용 게터에 관한 것이다.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

상기 M^1 은 1A족의 알칼리 금속, 2A족의 알칼리 토금속, 및 3A족의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 M^2 은 1A 족의 알칼리 금속이고,

R^1 은 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 알킬닐기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 선형 또는 가지형 실릴 알킬기, 선형 또는 가지형 아릴 알킬기, 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬기, 방향족기, 및 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기 기이고,

상기 R^1 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 아미노기, 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있고,

R^2 는 각각 독립적으로 선형 알킬렌, 가지형 알킬렌, 고리형 알킬렌, 선형 알콕시 알킬렌, 가지형 알콕시 알킬렌, 알켄기, 선형 알킬티오 알킬렌, 가지형 알킬티오 알킬렌, 아미노 알킬렌, 선형 또는 가지형 실릴 알킬렌, 선형 또는 가지형 아릴 알킬렌, 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬렌, 방향족기, 및 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기 기이고,

상기 R^2 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 아미노기, 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있고,

상기 n 은 M^1 의 종류에 따라 결정되는 1 ~ 3의 정수이고,

상기 m 은 R^2 의 종류에 따라 결정되는 2 ~ 4의 정수이다.

본 발명의 게터는 흡습 활성도가 높은 유기금속 화합물을 포함하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 외부로부터 침투되는 수분에 의한 다크 스팟(dark spot)의 발생 및 성장 억제 효과가 우수하고, 소자의 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 게터는 빛에 대한 투과도가 좋아서, 배면발광(Bottom emission) 및 전면발광(Top emission)용 게터로 사용하기에 적합하다.

대표도

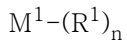
도 1

특허청구의 범위

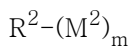
청구항 1.

하기 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 흡습성 유기 금속 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자용 게터.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

상기 M^1 은 1A족의 알칼리 금속, 2A족의 알칼리 토금속, 및 3A족의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 M^2 은 1A족의 알칼리 금속이고,

R^1 은 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 알킬닐기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 선형 또는 가지형 실릴 알킬기, 아실기, 에스테르기, 아마이드기, 선형 또는 가지형 아릴 알킬기, 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬기, 방향족기, 및 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기기이고,

상기 R^1 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 알데히드기, 아실기, 에스테르기, 아마이드기, 아미노기, 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있고,

R^2 는 각각 독립적으로 선형 알킬렌, 가지형 알킬렌, 고리형 알킬렌, 선형 알콕시 알킬렌, 가지형 알콕시 알킬렌, 알켄기, 선형 알킬티오 알킬렌, 가지형 알킬티오 알킬렌, 아미노 알킬렌, 선형 또는 가지형 실릴 알킬렌, 선형 또는 가지형 아릴 알킬렌, 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬렌, 방향족기, 및 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기기이고,

상기 R^2 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 아미노기, 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있고,

상기 n 은 M^1 의 종류에 따라 결정되는 1 ~ 3의 정수이고,

상기 m 은 R^2 의 종류에 따라 결정되는 2 ~ 4의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 유기 금속 화합물의 M^1-R^1 및 R^2-M^2 결합은 금속-탄소의 직접 결합인 유기 전계 발광소자용 게터.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 유기기 R^1 이 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20인 선형 알킬기, 탄소수 3 내지 20인 가지형 알킬기, 및 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 유기 전계 발광소자용 게터.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화학식 2의 유기기 R^2 가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20인 선형 알킬렌, 탄소수 3 내지 20인 가지형 알킬렌, 및 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 유기 전계 발광소자용 게터.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 게터는 폴리아세틸렌계 수지, 실리콘계 수지, 폴리아세틸렌-실리콘 공중합체, 불소계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 친수성기를 가지는 폴리올레핀계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 에폭시수지, 및 UV경화수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 바인더를 포함하는 것인 유기 전계 발광소자용 게터.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 게터는 상기 흡습성 유기금속 화합물을 1 내지 99 중량%로 포함하는 것인 유기 전계 발광소자용 게터.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 게터는 10 내지 1000 μm 의 두께를 가지는 박막 필름인 유기 전계 발광소자용 게터.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 수분을 흡수할 수 있는 유기 금속 화합물을 포함하는 패키징용 재료에 관한 것으로서, 외부로부터 침투되는 수분에 의한 다크 스팟(dark spot)의 발생과 성장 억제 효과가 우수하고, 빛에 대한 투과도가 좋은 유기전계발광소자(유기 EL 소자)용 게터에 관한 것이다.

[종래기술]

유기 전자 전계발광소자(Organic LED)는 넓은 시야각, 저소비전력, 높은 색재현성등과 같은 많은 장점들을 가지고 있지만, 외부로부터 침투하는 수분에 의해 소자특성이 저하되므로, 소자의 수명을 향상시키기 위해서는 봉지공정 시 수분을 흡수 할 수 있는 건조제를 소자 내부에 장착하는 것이 바람직하다.

이러한 건조제를 통상적으로 게터(getter)라 한다.

수분을 흡수하기 위한 건조제로는 산화칼슘(CaO), 산화바륨(BaO), 염화칼슘(CaCl₂), 오산화인(P₂O₅), 분자체(molecular shieve) 등과 같은 흡습성이 있는 분말상의 무기 충전제(inorganic filler)를 수분투과성 봉지에 담아 밀봉시켜 장착하거나, 분말을 압축한 펠리트(pellet)형태, 또는 분말을 고분자 바인더에 혼합하여 필름형태로 만들어 사용하는 방법 등이 있다.

충진제를 투습성 봉지 안에 담아 사용되는 방법은 그 두께가 필름형태에 비해 두껍고, 고온에서의 봉지 팽창(swelling)현상과 충전제 분말이 이탈되어 소자위로 떨어지는 단점이 있으며, 펠리트 형태의 제작방식은 박막 제조가 어렵고, 내구성이 떨어지는 단점이 있다.

무기 충전제와 고분자 바인더를 혼합하여 제조되는 필름형태의 첨가제는 그 구성이 단순하고, 수백 마이크로 이하의 박막으로 제조 될 수 있는 장점들이 있으나, 게터로부터 분말상이 이탈되는 현상이 발생되고, 거의 대부분의 무기 충전제들이 빛을 투과하지 못하는 불투명 소재들로서 배면발광용 불투명 게터로 사용되며, 빛의 높은 투과도를 필요로 하는 전면발광용 소자에는 적용하기가 어려운 단점이 있다.

종래의 수분흡습용 게터에 관해 특허로써 일본 특개평 9-148066 및 유럽특허 EP 776147호는 산화칼슘(CaO) 등과 같은 무기계 건조 수단을 이용하여 유기EL소자 내에 건조제를 구비하여 밀봉하는 것으로 수명 개선을 도모하였다.

미국 특허공개 2002-0183431는 비표면적이 큰 금속산화물들을 무기 충전제로 사용하여 고분자 바인더와 혼합 및 연신 공정 등을 거쳐 필름을 제작하는 필름형 게터 기술이 기재되어 있다.

일본 특개 2003-144830에는 투명성을 주기 위하여 알콕시드기 등과 같은 치환체가 금속과 결합된 고리형, 또는 선형 금속 유기화합물을 게터로 사용한 예가 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 흡습성 유기금속 화합물을 포함하여 투명하면서도 기존의 유기전계발광 소자용 게터 물질 보다 수분과의 반응 활성도가 훨씬 뛰어나 우수한 초기 흡습 속도를 나타내며, 박막의 필름형태 또는 봉지의 여분의 공간부 위에 충전하는 형태로 사용할 수 있는 유기 전계발광소자용 게터를 제공하는 것이다.

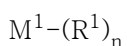
발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 흡습성 유기 금속 화합물을 포함하는 유기 전계 발광소자용 게터를 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명의 유기전계발광소자용 게터에 포함되는 유기금속 화합물은 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[화학식 1]



[화학식 2]

$$R^2-(M^2)_m$$

상기 식에서,

상기 M^1 은 1A족의 알칼리 금속, 2A족의 알칼리 토금속, 및 3A족의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 M^2 은 1A 족의 알칼리 금속이고,

R^1 은 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 알킬닐기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 선형 또는 가지형 실릴 알킬기, 선형 또는 가지형 아릴 알킬기, 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬기, 방향족기, 및 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기기이고,

상기 R^1 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 아미노기, 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있고,

R^2 는 각각 독립적으로 선형 알킬렌, 가지형 알킬렌, 고리형 알킬렌, 선형 알콕시 알킬렌, 가지형 알콕시 알킬렌, 알켄기, 선형 알킬티오 알킬렌, 가지형 알킬티오 알킬렌, 아미노 알킬렌, 선형 또는 가지형 실릴 알킬렌, 선형 또는 가지형 아릴 알킬렌, 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬렌, 방향족기, 및 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기기이고,

상기 R^2 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 선형 알킬기, 가지형 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기, 선형 알콕시 알킬기, 가지형 알콕시 알킬기, 선형 알킬티오 알킬기, 가지형 알킬티오 알킬기, 아미노 알킬기, 아미노기, 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있고,

상기 n 은 M^1 의 종류에 따라 결정되는 1 ~ 3의 정수이고,

상기 m 은 R^2 의 종류에 따라 결정되는 2 ~ 4의 정수이다.

보다 바람직하게는 상기 R^1 이 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20인 선형 알킬기, 탄소수 3 ~ 20인 가지형 알킬기, 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬기, 탄소수가 2 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 선형 알콕시 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 가지형 알콕시 알킬기, 탄소수가 2 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 선형 알킬티오 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 가지형 알킬티오 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 질소수가 1 ~ 20인 아미노 알킬기, 탄소수 3 ~ 20인 선형 또는 가지형 실릴 알킬기, 탄소수 6 ~ 14의 방향족을 1개 이상 포함하는 선형 또는 가지형 아릴 알킬기, 탄소수 4 ~ 16의 헤테로 방향족을 1개 이상 포함한 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬기, 탄소수 6 ~ 14의 방향족기, 및 탄소수 4 ~ 16의 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기기이고,

상기 R^1 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20의 선형 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 가지형 알킬기, 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 20의 알콕시기, 탄소수가 2 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 선형 알콕시 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 가지형 알콕시 알킬기, 탄소수가 2 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 선형 알킬티오 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 가지형 알킬티오 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 질소수가 1 ~ 20인 아미노 알킬기, 탄소수 2 ~ 20인 아미노기, 및 탄소수 3 ~ 20인 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

또한, 상기 화학식 1의 유기금속 화합물 중에서 상기 유기기 R^1 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20인 선형 알킬기, 탄소수 3 내지 20인 가지형 알킬기, 및 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 가장 바람직하다.

상기 화학식 2의 유기기 R²는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20인 선형 알킬렌, 탄소수 3 ~ 20인 가지형 알킬렌, 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬렌, 탄소수가 2 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 선형 알콕시 알킬렌, 탄소수가 3 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 가지형 알콕시 알킬렌, 탄소수가 2 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 선형 알킬티오 알킬렌, 탄소수가 3 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 가지형 알킬티오 알킬렌, 탄소수가 3 ~ 20이고 질소수가 1 ~ 20인 아미노 알킬렌, 탄소수 3 ~ 20인 선형 또는 가지형 실릴 알킬렌, 탄소수 6 ~ 14의 방향족을 1개 이상 포함하는 선형 또는 가지형 아릴 알킬렌, 탄소수 4 ~ 16의 헤테로 방향족을 1개 이상 포함한 선형 또는 가지형 헤테로 아릴 알킬렌, 탄소수 6 ~ 14의 방향족기, 및 탄소수 4 ~ 16의 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유기기이고,

상기 R² 중에서 방향족기, 및 헤테로 방향족기는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20의 선형 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 가지형 알킬기, 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 20의 알콕시기, 탄소수가 2 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 선형 알콕시 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 산소수가 1 ~ 20인 가지형 알콕시 알킬기, 탄소수가 2 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 선형 알킬티오 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 황원자수가 1 ~ 20인 가지형 알킬티오 알킬기, 탄소수가 3 ~ 20이고 질소수가 1 ~ 20인 아미노 알킬기, 탄소수 2 ~ 20인 아미노기, 및 탄소수 3 ~ 20인 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

또한, 상기 화학식 2의 유기금속 화합물 중에서 상기 유기기 R²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20인 선형 알킬렌, 탄소수 3 내지 20인 가지형 알킬렌, 및 탄소수 3 ~ 12의 고리형 알킬렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 가장 바람직하다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 화합물에서 M¹이 Li, Na, 및 K 등과 같은 1A족의 알칼리 금속류인 경우에는 치환기 R¹이 하나(n=1)이고, 상기 M¹이 Mg, 및 Ca 등과 같은 2A족의 알칼리 토금속류인 경우에는 치환기 R이 두 개(n=2)이고, 상기 중심금속 M¹이 Al 등과 같은 3A족 금속인 경우에는 치환기 R이 세 개(n=3)가 된다.

상기 화학식 1 및 2로 표시되는 유기 금속 화합물의 M¹-R¹, 또는 M²-R² 결합은 금속과 탄소의 직접 결합으로 이루어지는 것이 바람직하다.

본 발명의 게터는 상기 바인더 없이 유기금속 화합물만을 포함하여 봉지 캡의 오목부 등에 충전되는 형태로 적용될 수 있으며, 게터용 바인더와 함께 혼합되는 형태로 사용될 수도 있다.

본 발명의 게터에 사용 가능한 바인더는 폴리아세틸렌계 수지, 실리콘계 수지, 폴리아세틸렌-실리콘 공중합체, 불소계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 친수성기를 가지는 폴리올레핀계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 에폭시수지, 및 UV경화수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하며, 유기금속 화합물의 흡습 활성도를 저하시키지 않기 위해서는 우수한 기체투과성과 내구성을 가지는 폴리아세틸렌계 수지, 실리콘계 수지, 및 폴리아세틸렌-실리콘 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 더 바람직하다.

상기 유기금속 화합물과 바인더를 포함하는 유기 전계발광소자용 게터는 우수한 수분 제거 특성을 확보하기 위하여 전체 게터 중량에 대하여 1 중량% 이상의 유기금속 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 게터의 박막 특성 및 우수한 내구성을 위해서는 99 중량%이하의 유기금속 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 가장 바람직한 필름 특성과 수분 제거특성을 나타내기 위해서는 상기 유기금속 화합물을 20 내지 80 중량%로 포함하는 것이 더 바람직하다.

또한, 본 발명의 게터는 우수한 수분 제거 특성을 유지하기 위해서 두께가 10 μm 이상인 것이 바람직하고, 충분한 내구성을 확보하기 위해서는 40 μm 이상의 두께를 가지는 박막 필름인 것이 더 바람직하며, 소자의 부피를 줄이고, 불필요한 재료의 낭비를 막기 위해서는 1000 μm 이하의 두께를 가지는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예 일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1 (노르말-옥타데실 리튬 게터의 제조)

진공 상태에서 가열 건조한 50 ml 둥근바닥 플라스크에 리튬 리본 0.2 g(28.8 mmol)을 넣은 후 질소를 충전하였다. 여기에 무수 디에틸 에테르 8 ml를 가한 후 0 °C에서 교반하였다.

무수 디에틸 에테르 4ml에 노르말-1-브로모옥타데칸 4.0g(12.0 mmol)을 녹인 용액을 준비하고, 실린지를 이용하여 상기 용액을 0 °C에서 10분간 상기 플라스크에 천천히 가한 후, 0 °C에서 6시간 동안 교반하고, 반응 온도를 실온(약 25 °C)으로 하여 6시간 동안 더 반응 하였다.

상기 반응 완료 후에 무수 질소 분위기 하에서 상기 반응생성물을 여과하여 과잉으로 사용된 리튬과 생성된 리튬 브로마이드를 제거한 후, 여과액을 감압 농축하였다.

상기 과정에서 얻어진 노르말-옥타데실 리튬(n-octadecyl lithium)은 연갈색의 고체였으며, 수율은 2.5g (81%)이었다. 상기 얻어진 반응생성물은 무수 노르말 헥산 9.7 ml에 녹인 후, 무수, 질소 분위기 하에서 냉장 보관하였다. 상기 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$) : δ 0.96(t, 3H), δ 1.33(m, 2H), δ 1.28 ~ 1.30(m, 28H), δ 1.31 ~ 1.32(m, 4H)

실시예 2 (트리옥타데실 알루미늄 게터의 제조)

진공 상태에서 가열 건조한 25 ml 둥근바닥 플라스크에 Al/Mg합금(15% Al) 0.2 g을 넣은 후, 질소를 충전하고 환류 콘덴서를 설치하였다. 여기에 무수 디에틸에테르 8 ml를 가한 후, 상온에서 교반 하였다.

상기 반응액이 서서히 환류 되도록 한 후, 노르말-1-브로모옥타데칸 (4.6g, 13.8 mmol)을 무수 디에틸에테르 6 ml에 녹인 용액을 실린지를 이용하여 천천히 가하였다. 상기 노르말-1-브로모옥타데칸과 금속이 완전히 반응하고 나면 디에틸에테르를 증류하여 제거하고, 생성물을 고 진공 하에서 감압 증류하여 얻었다.

상기 얻어진 트리옥타데실 알루미늄(Trioctadecyl Aluminium)은 흰색의 고체였으며, 수율은 2.7g (75%)였다. 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$) : δ 0.97(t, 9H), δ 1.34(m, 6H), δ 1.26 ~ 1.31(m, 84H), δ 1.31 ~ 1.33 (m, 12H)

실시예 3 (디옥타데실 마그네슘 게터의 제조)

진공 상태에서 가열 건조한 25 ml 둥근바닥 플라스크를 둥근바닥 플라스크에 마그네슘하이드라이드(MgH_2) 0.30g을 넣은 후 질소를 충전하고 무수 테트라하이드로퓨란 13 ml를 가하였다. 여기에 1-옥타데센 5.90g을 무수 테트라하이드로퓨란 12 ml에 녹여 천천히 가한 후, 환류 가열하면서 4시간 동안 반응했다.

반응 후 반응액을 상온으로 냉각 시킨 후 감압 증류하여 테트라하이드로퓨란을 제거하였다. 여기에 무수 노르말 헥산을 가하여 녹인 후 녹지 않는 고체를 무수 질소 분위기 하에서 여과하고 여과액을 감압 농축하였다.

상기 방법으로 얻어진 디옥타데실 마그네슘(Dioctadecyl magnesium)은 연갈색의 고체였으며, 수율은 4.78g (79%)이었다. 상기 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$) : δ 0.96(t, 6H), δ 1.34(m, 4H), δ 1.27 ~ 1.30(m, 56H), δ 1.31~1.33(m, 8H)

실시예 4 (1,18-디리튬옥타데칸 게터의 제조)

진공 상태에서 가열 건조한 50 ml 둥근바닥 플라스크에 리튬조각(granule) (0.2g, 28.8 mmol)을 넣은 후 질소를 충전하였다. 여기에 무수 디에틸 에테르 8 ml를 가한 후, 0 °C에서 교반하였다.

무수 디에틸에테르 4 ml에 1,18-디브로모옥타데칸 2.38 g(6.00 mmol)을 녹인 용액을 준비하고, 실린지를 이용하여 상기 용액을 0 °C에서 10분간 상기 플라스크에 천천히 가한 후, 0 °C에서 6시간 동안 교반하고, 반응 온도를 실온(약 25 °C)으로 하여 6시간 동안 더 반응 하였다.

상기 반응 완료 후에 무수 질소 분위기하에서 여과하여 반응하지 않은 리튬과 생성된 리튬브로마이드를 제거한 후 여과액을 감압 농축하였다.

상기 과정에서 얻어진 1,18-디리튬옥타데칸(1,18-dilithiumoctadecane)은 연갈색의 고체였으며, 수율은 1.2g(72 %)였다. 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$): δ 1.33(m, 4H), δ 1.28 ~ 1.30(m, 28H), δ 1.32(m, 4H)

실시에 5 (노르말 부틸 리튬을 포함하는 게터의 제조)

폴리 아세틸렌 바인더 0.1 g과 무수 톨루엔 1.0 g을 무수 분위기의 고순도 질소(99.9999%)상태에서 교반하여 기포를 제거하고, 바인더를 완전히 녹여서 바인더 용액을 제조하였다.

상기 바인더 용액에 헥산에 녹인 1.6M 노르말 부틸 리튬(1.6M n-Butyl lithium in n-Hexane) 용액(Aldrich) 0.98 ml을 첨가하여 코팅용 슬러리(Slurry)를 제조하였다.

상기 제조된 슬러리를 스크린 프린터(Screen printer) 코팅법을 이용하여 두께 80 μm 인 게터 박막의 형태로 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

실시에 6 (디부틸 마그네슘을 포함하는 게터의 제조)

헵탄에 녹인 1.0M 디부틸 마그네슘(1.0M Dibutyl Magnesium in heptane) 용액(Aldrich) 0.72 ml을 이용하여 상기 실시에 5와 동일한 방법으로 80 μm 인 게터 박막을 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

실시에 7 (트리에틸 알루미늄을 포함하는 게터의 제조)

헥산에 녹인 1.0M 트리에틸 알루미늄(1.0M Triethyl Aluminum in Hexane) (Aldrich)용액 0.88 ml을 이용하여 상기 실시에 5와 동일한 방법으로 80 μm 인 게터 박막을 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

실시에 8 내지 11 (실시에 1 내지 4의 유기금속 화합물을 포함하는 필름형 게터의 제조)

상기 실시에 1 내지 4에 따라 제조된 화합물을 이용하여 실시에 5와 동일한 방법으로 각각 80 μm 인 게터 박막을 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

실시에 12 (칼슘옥사이드와 옥타데실 알루미늄을 포함하는 게터의 제조)

헥산에 녹인 1.0M 옥타데실 알루미늄(Octadecyl Aluminum) 용액 0.13 ml 와 칼슘옥사이드(CaO) 0.1g을 이용하여 상기 실시에 5와 동일한 방법으로 80 μm 인 게터 박막을 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

실시에 13 (칼슘옥사이드와 1,18-디리튬옥타데칸 리튬을 포함하는 게터의 제조)

헥산에 녹인 1.0M 1,18-디리튬옥타데칸 리튬(1,18-Dilithiumoctadecane)용액 0.38 ml와 칼슘옥사이드(CaO) 0.1g을 이용하여 상기 실시에 5와 동일한 방법으로 80 μm 인 게터 박막을 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

[게터의 투명도 테스트]

상기 실시예 1 내지 3, 및 실시예 8에 따라 제조된 게터의 투명도는 JASCO사의 측정장비 UV/VIS 스펙트로포토미터(spectrophotometer) (모델명 : V-550)를 사용하여 측정하였다. 실시예 1 내지 3에 따른 게터의 경우에는 Quartz막 위에 유기금속 화합물 자체를 80 μm 두께로 코팅하였으며, 실시예 8에 따른 게터의 경우에는 Quartz막 위에 박막 시료를 코팅하였다.

상기 실시예 1 내지 3, 및 실시예 8에 따라 제조된 게터의 투과도(transmittance ; %T)를 도 2에 나타내었다.

도 2에 따르면 본 발명의 유기 금속 화합물을 포함하는 게터는 가시광선 영역인 400 nm ~ 800 nm의 전 파장 영역에서 모두 95 %이상의 투과도를 나타내었으며, 실시예 1의 경우 98 %이상의 투과도를 나타내었고, 실시예 8에 따라 제조된 필름형 게터의 경우도 95 %이상의 투과도를 나타내어 투명도가 우수한 것으로 평가되었다.

비교예 1 (무기 산화물을 이용한 게터의 제조 1)

폴리 아세틸렌 바인더 1 g과 산화칼슘 1.5 g을 무수분위기의 고순도 질소(99.9999%)상태에서 교반기를 사용하여 1시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다.

상기 제조된 슬러리(Slurry)를 이용하여 두께 100 μm 인 게터 박막을 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

비교예 2(무기 산화물을 이용한 게터의 제조 2)

폴리아크릴로니트릴 수지 1 g과 산화칼슘 1.5 g을 이용하여 상기 비교예 1에 따라 동일한 방법으로 두께가 100 μm 인 게터 박막을 제조하였으며, 상기 게터 박막을 1 cm $\times$ 1 cm의 크기로 절단하여 시료를 준비하였다.

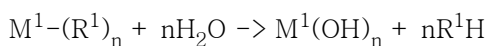
[게터의 수분 흡착량 테스트]

상기 비교예 1, 2, 및 실시예 5 내지 11에 따라 제조된 게터 시료의 수분 흡착량은 SMS(Surface Measurement System)사의 DVS(Dynamic Vapor Sorption) [모델명 Advantage 1] 측정 장비를 사용하여 측정하였다.

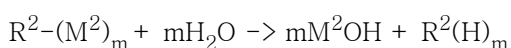
흡습 활성물질의 이론적 흡습량에 대한 게터의 흡습량의 비는 하기 표 1에 정리하였다. 표 1은 구체적으로 실시예 5 내지 11의 우수한 게터 특성을 설명하기 위해 비교예 1, 2와의 정량적인 수분 흡습량 관계를 표로 나타내었다.

본원발명의 게터에 포함되는 흡습성 유기금속 화합물의 이론적인 흡습 메커니즘은 하기 반응식 1 및 2와 같다. 흡습성 유기금속 화합물과 물 분자는 금속의 배위 수 만큼 당량으로 반응하므로, 게터에 포함된 흡습성 유기금속 화합물의 이론적 흡습량은 반응식 1 및 2로부터 계산된 물 분자의 물수와 물의 분자량을 곱하는 방법으로 계산될 수 있다. 이러한 계산방식은 비교예의 CaO에 대해서도 동일하게 적용된다.

[반응식 1]



[반응식 2]



[표 1]

게터	두께 (μm)	넓이 (cm^2)	전체중량 (mg)	흡습제		실제 흡습량 (mg)	이론 흡습량 (mg)	흡습률 (%)
				구분	중량 (mg)			

실시예 5	80	1×1	8.10	M-R	4.86	1.39	1.37	101
실시예 6	80	1×1	8.32	M-R	4.99	1.29	1.30	99
실시예 7	80	1×1	8.21	M-R	4.92	2.28	2.33	98
실시예 8	80	1×1	8.16	M-R	4.90	0.37	0.34	108
실시예 9	80	1×1	8.23	M-R	4.94	0.32	0.33	97
실시예 10	80	1×1	8.19	M-R	4.91	0.33	0.34	97
실시예 11	80	1×1	8.29	M-R	4.97	0.71	0.67	106
실시예 12	80	1×1	8.17	CaO+M-R	5.47	1.01	1.07	95
실시예 13	80	1×1	8.15	CaO+M-R	5.46	1.186	1.25	95
비교예 1	100	1×1	9.96	CaO	5.97	1.55	1.92	80.7
비교예 2	100	1×1	5.92	CaO	3.55	0.25	1.14	21.9

상기 표 1에서 M-R은 유기금속 화합물을 의미한다.

상기 표 1에서 보는 것과 같이, 본 발명의 유기 금속 화합물을 이용한 게터의 이론 흡습량에 따른 실제 흡습량 비율을 나타내는 흡습률은 모두 95% 이상을 나타내어, 종래의 무기 충전제를 포함하는 게터에 비해 매우 우수함을 알 수 있다.

실시예 14 (실시예 5의 게터를 포함하는 유기EL 소자의 제조)

상기 표 1에 나타낸 실시예 5의 게터를 유기 EL소자의 게터로 사용하여 소자특성을 확인하였다.

상기 유기 EL 소자의 단면은 도 1과 같다. 도 1을 참조하여 상기 유기 EL 소자를 설명하면, 투명한 유리 기판(11) 상에 애노드(12)로써 1800 Å 두께의 ITO(Indium Tin Oxide)전극을 스퍼터링법으로 형성한 다음, 포토 리소그래피법을 사용하여 원하는 형상으로 애노드를 패터닝하였다.

이어서 10^{-7} torr의 진공 상태에서 애노드(12) 상부에 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민(m-MTDATA)를 정공 주입층(13)으로 600Å, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(NPB)를 정공 수송층(14)으로 150Å, 청색 발광층(15)으로 4, 4-비스(2,2-다이페닐-에텐-1-일)-다이페닐(4,4'-bis(2,2- diphenyl-ethen -1-yl)-diphenyl : DPVBi)를 300 Å, 전자 수송층(16)으로 트리스-(8-히드록시-퀴놀리놀레이토)-알루미늄(Alq3)을 250Å 두께로 형성하였다.

이어서 전자 주입층(17)으로 리튬 플루오라이드(LiF)를 10Å, 캐소드(18)로 알루미늄을 2,000Å 두께로 증착하여 발광 면적 2 mm×3 mm를 갖는 유기 EL 소자를 구비하였다.

상기의 유기EL소자 기판에 실시예 5에 따라 제조된 게터(22)가 접촉된 스테인레스 금속캔(21)을 고순도 질소(99.9999%)가 충전된 드라이 분위기 중에서 자외선 경화법을 이용하여 에폭시 수지(23)로 밀봉하여, 게터가 구비된 유기EL소자를 완성하였다.

실시예 15 (실시예 8의 게터를 포함하는 유기EL 소자의 제조)

실시예 8의 게터를 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 같은 구성으로 유기 EL 소자를 제작하였다.

비교예 3 (비교예 1의 게터를 포함하는 유기 EL 소자의 제조)

비교예 1의 게터를 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 같은 구성으로 유기 EL 소자를 제작하였다.

비교예 4 (비교예 2의 게터를 포함하는 유기 EL 소자의 제조)

비교예 2의 게터를 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 같은 구성으로 유기 EL 소자를 제작하였다.

[유기 EL 소자의 고온 고습 특성 측정]

상기 실시예 14 내지 15, 비교예 3 및 4에 따라 제작된 유기 EL소자를 60℃, 85 % 습도의 가속 조건 속에 700시간이 경과 될 때까지 방치하였다. 상기 고온, 고습과 같은 가속조건 시험에서의 700시간은 상온, 상습에서의 수만 시간이상에 상당한다.

상기 가속 조건 속에서 시간 경과에 따라 미량의 수분에 의해 발광부에 생성되는 비발광부(이하 "다크스팟"이라고 함)를 50배의 배율을 갖는 광학 현미경으로 확인하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다.

도 3에서 보는 것과 같이, 실시예 14 내지 15에 따라 제작된 유기 EL 소자는 700시간이 경과 될 때까지 발광부의 다크스팟 생성이 없었다. 비교예 3의 경우 300 시간 범위에서는 다크스팟의 생성이 없었으나, 약 500시간이 되면서 미세한 다크스팟의 생성이 관찰되며, 700시간에는 다크스팟의 성장을 확인할 수 있다. 500시간 이하에서는 본 발명의 실시예 14, 15와 비교예 3 모두가 우수한 흡습특성을 보이거나, 500시간이 지나면서 비교예 3의 경우 흡습 활성체로 사용된 무기 충전물이 수분으로 포화되어 더 이상의 흡습능력을 발휘하지 못해 다크스팟이 생성되기 시작한 것으로 확인되었다. 이는 본 발명의 게터가 우수한 흡습 활성도와 큰 흡습용량을 갖는다는 것을 의미한다.

반면에, 비교예 4에 따른 유기 EL 소자의 발광부는 100시간이 경과되면서부터 미세 수분에 의한 다크스팟이 생성되었고, 시간이 계속 경과됨에 따라 다크스팟의 생성 및 성장이 더욱 심해져 700 시간에서는 발광부의 대부분에서 다크스팟이 생성되어 발광 특성이 저하된 것을 볼 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 게터는 흡습 활성도가 높은 유기금속 화합물을 포함하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 외부로부터 침투되는 수분에 의한 다크스팟(dark spot)의 발생 및 성장 억제 효과가 우수하고, 소자의 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 게터는 빛에 대한 투과도가 좋아서, 배면발광(Bottom emission) 및 전면발광(Top emission)용 게터로 사용하기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 14 내지 15에 따라 제조된 유기 EL소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 실시예 8에 따라 제조된 게터의 투과도(Transmittance) 스펙트럼을 나타낸 그림이다.

도 3은 본 발명의 실시예 14, 15 및 비교예 3, 4에 따라 제조된 유기 EL소자의 700 시간 가속조건 시험 결과를 나타낸 광학 현미경 사진이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1 ... 유기 EL 소자 11 ... 투명 유리 기판

12 ... 애노드 13 ... 정공 주입층

14 ... 정공 수송층 15 ... 청색 발광층

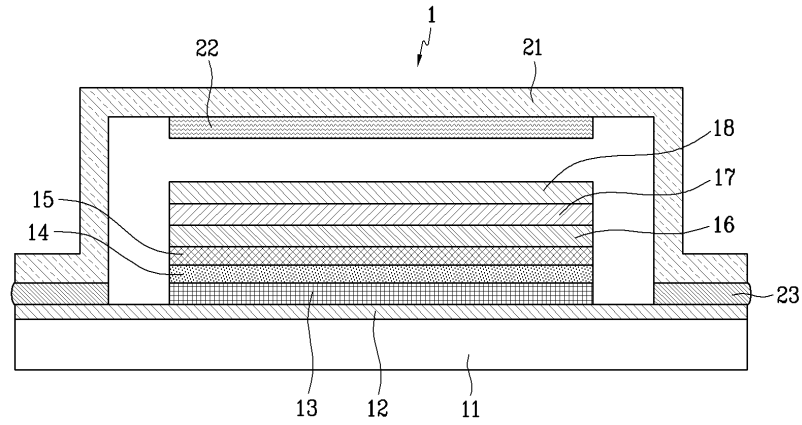
16 ... 전자 수송층 17 ... 전자 주입층

18 ... 캐소드 21 ... 금속캔

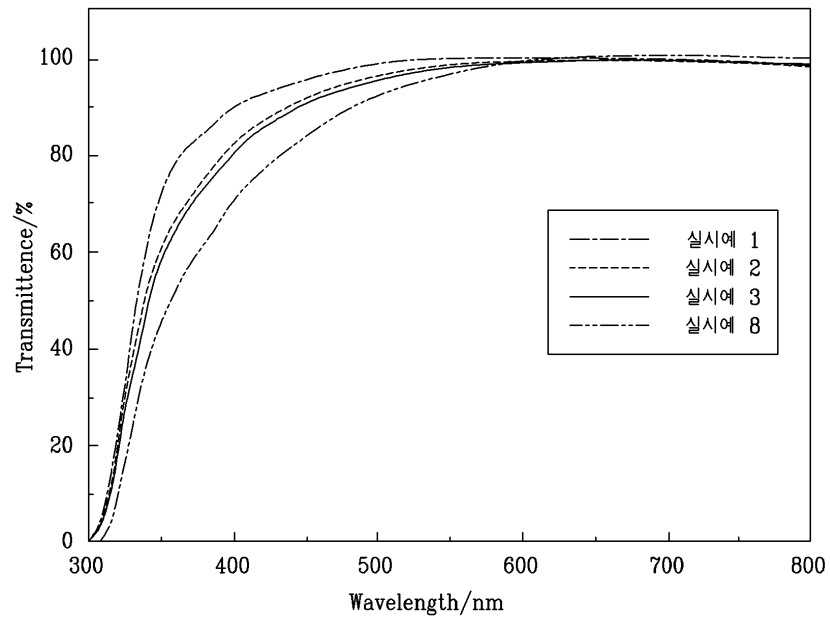
22 ... 게터 23 ... 밀봉재

도면

도면1



도면2



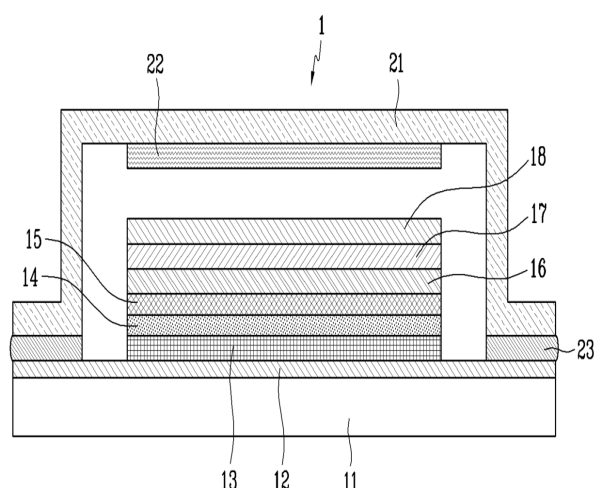
도면3

경과시간 (시간)	0	100	300	500	700
실시예 14					
실시예 15					
비교예 3					
비교예 4					

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的包装材料		
公开(公告)号	KR100694019B1	公开(公告)日	2007-03-12
申请号	KR1020060015103	申请日	2006-02-16
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	RYU DONG WAN 류동완 CHUN MIN HO 전민호 PARK HO CHEOL 박호철 CHOI CHEOL KYU 최철규 PARK JONG WOOK 박종욱 YANG JI BUM 양지범		
发明人	류동완 전민호 박호철 최철규 박종욱 양지범		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/01		
CPC分类号	C09K2211/1007 H05B33/14 H01L51/5237 C09K11/06 H01L51/5259		
代理人(译)	您是我的专利和法律公司		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含吸湿性有机金属化合物的包装材料，更具体地说，涉及包含选自下述化学式1和2表示的化合物的吸湿性有机金属化合物的有机电致发光器件用吸气剂。[化学式1] $M_1 - (R(SP)_1 (/SP))_n$ [化学式2] $R_2 - (M(SP)_2 (/SP))_m$ 方程式为碱1A组的金属，M2是选自2A组的碱土金属和3A组的金属中的任一种，是作为1A族的碱金属的一个有机基团，其中分别选择R1选自直链烷基，支链烷基，环烷基，直链烷氧基烷基，树烷氧基烷基，炔基，直链烷基硫代烷基，树烷硫基烷基，氨基烷基组，线性或烷基，载有树脂的烷基，与线性或树木巧妙的烷基络合与线性或树杂，芳香族基团和杂芳香族基团。R1和杂芳香族基团中的芳香族基团分别为直链烷基，R2为选自自由支链型烷基，环状烷基，烷氧基，直链烷氧基烷基组成的组中的取代基。烷氧基烷基，直链烷基硫代烷基，树烷硫基烷基，氨基烷基，氨基和甲硅烷基包括一种以上的有机基团，分别选自直链亚烷基，树状亚烷基，环状亚烷基，直链烷氧基亚烷基，树状烷氧基亚烷基，链烯基，直链烷基硫代亚烷基，树烷基硫代亚烷基，氨基三烯基，直链或亚烷基，负载树脂的亚烷基，与线性或树木相映成硬化亚烷基与线性或树状杂



化物，芳香族基团和杂芳族基团相容。R²和杂芳香族基团中的芳香族基团分别为直链烷基和n选自由支链型烷基，环状烷基，烷氧基，直链烷氧基烷基，树烷氧基烷基，直链烷基硫代烷基，树烷硫基烷基，氨基烷基组成的组中的取代基，包括多于一种的氨基和甲硅烷基是固定数，其是根据1的M¹的种类确定的固定数，并且其中m是根据R²的种类确定的。2~4的吸收剂。本发明的吸气剂包括具有高吸湿活性的有机金属化合物。因此，由从有机电致发光器件外部渗入的水分和细胞抑制效应产生的暗点是优异的。可以改善设备的寿命。而且，关于本发明的吸气剂，光的透过性良好。适合用作背面发射（底部发射）和顶部发射的吸气剂。透明吸气剂，包装材料，水分，薄膜，电致发光设备。