(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0094463
(43) 공개일자 2011년08월24일

(51) Int. Cl.
G02B 1/11 (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0013853
(22) 출원일자 2010년02월16일
심사청구일자 2010년02월16일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내
(72) 발명자
함효균
전라남도 영광군 백수읍 지산리 893번지
오용택
전라남도 순천시 덕암동 277-42
신동찬
광주광역시 남구 봉선동 무등파크맨션 302동 702호
(74) 대리인
박재홍

전체 청구항 수 : 총 6 항

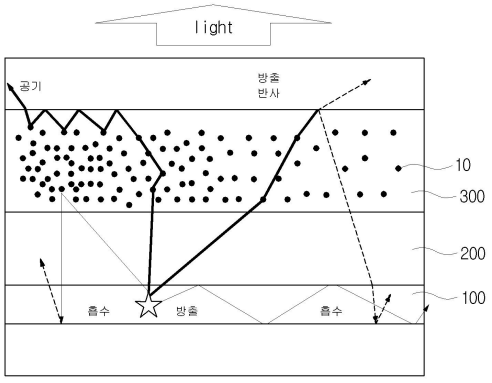
(54) 반사방지막 제조방법 및 그로 인해 제조된 유기발광다이오드용 반사방지막

(57) 요 약

본 발명은 반사방지막 제조방법 및 그로 인해 제조된 유기발광다이오드용 반사방지막에 관한 것으로서, 본 발명의 제1실시형태에 의한 반사방지막의 제조방법은, 졸-겔법에 의하여 단분산 실리카 나노분말을 제조하는 나노분말 제조단계; 상기 실리카 나노분말, 염산(HCl) 또는 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 이루어진 분산제, 알코올로 이루어진 희석제 및 자외선 경화성 수지를 포함하는 자외선 경화성 조성물을 혼합하고, 이를 투명기판 위에 스핀 코팅하는 코팅단계; 및 상기 자외선 경화성 조성물을 자외선 경화시키는 경화단계를 포함하여 이루어진다.

본 발명에 의하면, 투명기판-공기층 사이에 구형의 SiO_2를 포함하는 UV-경화박막층을 효율적으로 형성함으로써, 투명기판-공기층의 굴절률 차이에 의한 전반사와 도파 모드에 의해 갇히는 빛을 추출해 낼 수 있는 반사방지막, 특히 바람직하게는 유기발광다이오드용 반사방지막을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

졸-겔법에 의하여 30 내지 600nm 입경의 단분산 실리카 나노분말을 제조하는 나노분말 제조단계;

상기 실리카 나노분말 0.1 내지 3중량%, 염산(HCl) 또는 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 이루어진 분산제 0.5 내지 15중량%, 알코올로 이루어진 희석제 15 내지 80중량% 및 자외선 경화성 수지 15 내지 80중량%를 포함하는 자외선 경화성 조성물을 혼합하고, 이를 투명기판 위에 스핀코팅하는 코팅단계; 및

상기 자외선 경화성 조성물을 자외선 경화시키는 경화단계를 포함하는 반사방지막 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅단계는,

상기 실리카 나노분말 및 상기 분산제를 포함하는 제1조성물을 상기 투명기판 위에 스핀코팅하는 제1코팅단계; 및

상기 희석제 및 상기 자외선 경화성 수지를 포함하는 제2조성물을 상기 제1조성물 위에 스핀코팅하는 제2코팅단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 반사방지막 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 분산제는 0.1N 농도의 염산이며, 그 함량은 5중량%인 것을 특징으로 하는 반사방지막 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 희석제와 상기 자외선 경화성 수지의 중량비는 1:0.8 내지 1.2:1의 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 반사방지막 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 스핀코팅의 코팅속도는, 1000 내지 2000rpm인 것을 특징으로 하는 반사방지막 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항의 제조방법에 의하여 제조된 유기발광다이오드용 반사방지막.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반사방지막 제조방법 및 그로 인해 제조된 유기발광다이오드용 반사방지막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실리카 나노분말-자외선 경화성 수지를 포함하는 고투과 반사방지막의 제조방법 및 그로 인해 제조된 유기발광다이오드용 반사방지막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반사방지막(anti-reflective coating)은 고투과율과 저반사 특성을 요하는 글라스, 렌즈, 필터 등의 광학 소재가 적용되는 디스플레이용 기판, 태양전지용 커버 글라스, 일반 건축용 유리 및 플라스틱 기판 등 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 이처럼, 반사방지와 고투과 특성을 갖춘 반사방지막이 특히 요구되는 기술분야 중 하나가 평판 디스플레이 분야이다. 특히, 이러한 평판 디스플레이 중에서도, 최근에는 유기발광다이오드(OLED)에 대한 관심이 높아지고 있는데, 이는 백라이트가 필요한 LCD와 달리, 자체적으로 발광하기 때문에, 보다 얇은 패널 제작이 가능하여 초박형 디자인이 가능하고, 각 화소가 빛이 필요할 때만 점등되기 때문에, 항상 백라이트 빛을 비추어야만 하는 LED 와 달리 초저전력(2 ~ 10 V)에서도 동작할 수 있어 초저전력 설계를 할 수 있는 등, 여러 가지 장점을 두루 갖추었기 때문이다.

[0004] 그러나, 이러한 OLED는, 발광층으로부터의 빛 중 25% 내외만이 적출되고, 75%이상이 전반사, 흡수, 광 도파(wave guide) 등으로 소실된다. 이렇게 내부에 소실되는 빛으로 인해 발광 효율이 낮아지며, 이로 인해 색재현율 떨어지고, 빛을 내기 위하여 필요한 소비전력 또한 높아져, 내부에 열이 발생하게 되고 결국 수명이 단축된다.

[0005] 이와 같이 소자에 갇혀 외부로 나오지 못하는 빛들을 외부로 추출해 내기 위하여 다양한 연구결과가 발표되고 있다. 먼저, 유리기판-공기층 경계면에서의 전반사를 줄이기 위해서 유리기판 위에 마이크로 렌즈를 형성하는 방법이 연구되어 왔다(S. Moller and S. R. Foest, "Improved light out-coupling in OLED employing odered microlens arrays," J. Appl. Phy., Vol. 91, No. 5, pp. 3324-3327, 2002).

[0006] 또한, ITO-유기층 광도파로 모드를 OLED 외부로 추출하기 위한 방법으로 ITO-유리 기판 사이에 격자구조를 형성하는 연구가 진행되고 있다(T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano, M. Yokoyama, "Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using a Thin Silica Aerogel Layer", Adv. Mater. 13, 1149 (2001)). ITO-유기층은 수백나노미터의 두께만을 가지지만 높은 굴절률을 가지기 때문에, 광도파로를 형성하게 되면, 이로 인해 50% 가까운 빛이 ITO-유기층 광도파로를 따라 도파하게 된다. 이외에도 실리카 에어로겔과 마이크로캐비티(microcavity), 메이사 기판 등을 사용하여 외부발광 효율을 상승시키고자 하는 연구가 수행되고 있다(H. Jordan, A. Dodabalapur, and R. E. Slusher, "Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 69, 1997 (1996); G. Gu, K. Z. Garbuzov, P. E. Burows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, M. E. Thompson, "High-exteral-quantum-efficiency organic light-emitting devices", Opt. Lett. 22, 396 (1997)).

[0007] 그러나, 마이크로 렌즈와 마이크로캐비티를 제외한 방법들은 제조과정이 복잡할 뿐만 아니라 여러 단계의 제작단계를 거치기 때문에 복잡하고, 제작의 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은, 제조방법이 간편하고, 비용 또한 현저히 줄이면서 외부발광 효율을 높이는 반사방지막의 제조방법을 제시함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여 제시되는 본 발명의 제1실시형태에 의한 반사방지막의 제조방법은, 졸-겔법에 의하여 30 내지 600nm 입경의 단분산 실리카 나노분말을 제조하는 나노분말 제조단계; 상기 실리카 나노분말 0.1

내지 3중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1중량%, 염산(HCl) 또는 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 이루어진 분산제 0.5 내지 15중량%, 바람직하게는 3 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 약 5중량%, 알코올로 이루어진 희석제 15 내지 80중량% 및 자외선 경화성 수지 15 내지 80중량%를 포함하는 자외선 경화성 조성물을 혼합하고, 이를 투명기판 위에 스핀코팅하는 코팅단계; 및 상기 자외선 경화성 조성물을 자외선 경화시키는 경화단계를 포함하여 이루어진다.

[0010] 또한, 본 발명의 제2실시형태는, 상기 코팅단계가, 상기 실리카 나노분말 및 상기 분산제를 포함하는 제1조성물을 상기 투명기판 위에 스핀코팅하는 제1코팅단계; 및 상기 희석제 및 상기 자외선 경화성 수지를 포함하는 제2조성물을 상기 제1조성물 위에 스핀코팅하는 제2코팅단계를 포함하여 이루어진다. 본 발명자들의 실험에 의하면, 이와 같은 제2실시형태로써 코팅단계를 수행할 경우, 더욱 분산이 잘되는 것을 확인하였으며, 이로써 보다 효율이 우수한 반사방지막이 형성되었다.

[0011] 여기서, 상기 분산제로서 0.1N 농도의 염산을 사용하고, 그 함량을 약 5중량%로 한 경우에, NaOH를 사용하는 경우보다 우수한 표면 에칭효과를 얻을 수 있어 바람직하다. 또한, 상기 희석제와 상기 자외선 경화성 수지의 중량비를 1:0.8 내지 1.2:1의 범위, 더욱 바람직하게는 1:1로 하고, 스핀코팅의 코팅속도를 1000 내지 2000rpm로 조정할 때에 가장 우수한 효율의 반사방지막을 형성할 수 있었다.

[0012] 도 1은 상기 본 발명에 따른 반사방지막의 제조방법에 의하여 제조된 OLED 외부발광 메커니즘을 나타낸 개념도이다. 즉, 본 발명에 의하여 제조된 OLED에 따르면, 발광층(100)에서 전자와 정공의 재결합에 의해 생성된 빛은 투명기판(200)과 UV-경화박막(300)을 통과하여 공기 중으로 방출된다. 생성된 빛이 SiO_2(10)가 함유된 UV-경화박막(300)을 통과할 때, 기판보다 굴절률이 작고 공기보다는 굴절률이 큰 UV-경화박막(300)를 거치고, 여기에 SiO_2 나노분말(10)에 의한 산란(scattering) 효과가 더해져, 외부발광효율이 증가한다.

[0013] 일반적으로, 전반사에 의한 광 손실은 사용되는 소재와 공기 간의 굴절률 차이에서 비롯된다. 이러한 굴절률 차이가 클수록 반사에 의하여 초래되는 손실이 커진다. 일반적으로, 반사방지막은 공기와 사용되는 기초 재료의 굴절률의 중간 정도 굴절률을 가지는 재료를 이용하여 박막 형태로 제조되며, 그 두께는 목적하는 빛의 파장 영역대에서의 간섭을 최소화시킬 수 있을 정도로 최적화 설계된다. 따라서, 모든 기판에 사용될 수 있는 반사방지막이란 존재할 수 없으며, 각각의 개별 기판에 따라 반사에 의한 손실이 최소화될 수 있도록 최적의 재질/두께를 갖는 반사방지막을 사용하여야 할 것이다.

[0014] 본 발명에서는, 투명기판(200)으로서, 예를 들어, 550nm 파장에서의 굴절률이 약 1.5 내지 1.8인 글라스를 사용하며, SiO_2(10)가 함유된 UV-경화박막(300)으로서, 굴절률이 약 1.35 내지 1.45인 재질을 사용한다.

[0015] 구체적으로, 본 발명에서 사용되는 투명기판(200)의 재질로서, 글라스뿐 아니라, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌아디페이트(PPA), 폴리이소시아네이트(PI) 등 여하한 공지의 투명수지로 이루어진 기판이 제한 없이 적용될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명에서 사용되는 자외선 경화성 수지로는 상기 투명기판(200)과 공기층의 굴절률의 중간 정도에 해당하는 굴절률을 가지며, 스핀코팅을 위해 저점도이고, 자외선에 의하여 경화될 수 있는 투명 수지라면 제한 없이 적용할 수 있으며, 예를 들어, 불포화 폴리에스테르 수지, 다관능 아크릴레이트 수지, 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴 수지, 에폭시 아크릴레이트 수지 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 이 중에서도 다관능 아크릴레이트계 수지가 투명성, 자외선 경화성, 및 고경도 특성 등을 고려할 때, 가장 적합하게 적용될 수 있다.

[0017] 이러한 자외선 경화성 다관능기 아크릴레이트계 수지는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylte), 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트(tetramethylolmethane tetraacrylate), 테트라메틸올메탄 트리아크렐레이트(tetramethylolmethane triacrylate), 트리메탄올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate), 1,6-비스(3-아크릴오일옥시-2-하이드록시프로필옥시)헥산[1,6-bis(3-acryloyloxy-2-hydroxypropyl)hexane] 등과 같은 다관능기 알콜 유도체, 폴리에틸렌 글라이콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate)와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate)와 같은 우레탄 아크릴레이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 우레탄 선행고분자(hexamethylene diisocyanate urethane prepolymer) 등이 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0018] 이와 같이, 구형의 SiO_2 나노분말을 함유하는 UV-경화박막층(300)은 OLED 내부에서 형성되는 모든 빛을 외부로 방출하여, 종래 OLED에서의 약 20%에 불과한 발광효율을 약 30%까지 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 투명기판-공기층 사이에 구형의 SiO_2를 포함하는 UV-경화박막층을 효율적으로 형성함으로써, 투명기판-공기층의 굴절률 차이에 의한 전반사와 도파 모드에 의해 갇히는 빛을 추출해 낼 수 있는 반사방지막, 특히 바람직하게는 유기발광다이오드용 반사방지막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 상기 본 발명에 따른 반사방지막의 제조방법에 의하여 제조된 OLED 외부발광 메커니즘을 나타낸 개념도

도 2는 UV 경화성 수지와 희석제(에탄올)의 함량비(중량비)에 따른 UV경화박막의 굴절률을 나타낸 그래프

도 3은 경화성 수지와 희석제(에탄올) 비에 따른 UV 경화 박막의 투과율을 나타낸 그래프

도 4a 및 4b는 SiO_2 분말의 함량에 대한 각각 강산 및 강염기의 첨가량 변화에 따른 분산도를 평가하기 위해 SEM이미지를 통해 미세구조를 관찰한 사진

도 5a 및 도 5b는 각각 스토버법으로 제조된 SiO_2 나노분말의 크기 및 나노분말의 함량에 따른 광특성을 측정한 그래프

도 6은 1-step 방식에 의하여 제조된 UV경화박막의 FE-SEM 이미지

도 7은 도 6에서 제조된 UV 경화박막을 UV 경화성 수지 희석비율에 따라 투과도를 측정한 그래프

도 8은 2 step 코팅 방법으로 제조된 UV 경화박막의 FE-SEM 이미지

도 9는 도 8에서 제조된 UV 경화박막을 UV 경화성 수지 희석비율에 따라 투과도를 측정한 그래프

도 10은 UV-경화박막이 적층된 green OLED test 소자의 파장에 따른 총광량을 측정한 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 다양한 실시예를 제시하여 본 발명에 의한 반사방지막 제조방법 및 그로 인해 제조된 유기발광다이오드용 반사방지막의 물성에 대하여 살펴보기로 한다.

[0022] 단분산 구형 SiO_2분말 제조

[0023] 단분산 구형 SiO_2 나노분말은 스토버(stober) 공정을 통하여 합성되었다. 실험에 사용된 시약은 TEOS(Tetraethylorthosilicate, 99.9%), 에탄올(EtOH, 99.999%), NH_4OH(25% NH3), 증류수가 사용되었다. 모든 반응에서 TEOS와 NH_3의 농도는 0.4 mol와 0.7 mol로 일정하게 유지하였으며, 반응 온도에 따라 H_2O/EtOH 몰 비는 0.2, 0.4, 0.5 로 변환하면서 공정을 수행하였다. 이렇게 얻어진 194 nm, 312 nm, 500 nm, 80/250 nm(80nm 및 250nm 혼합) 크기의 SiO_2 나노분말은 60℃의 건조기에 넣어 보관하였다.

[0024] UV 경화성 수지의 굴절률 조절

[0025] UV 경화성 수지로서 SE-1868 수지(초기 굴절률: 1.479, 점도: 100cps)를 사용하였으며, 여기에 희석제로 에탄올을 첨가하여 UV경화성 수지의 굴절률 및 점도를 조절하였다. 일정한 양의 경화성 수지에 희석제인 에탄올을 혼합하여 그 비를 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3으로 조절하고, 초음파를 사용하여 2시간 이상 세척하여 분산시켰다. 그 다음 공정으로corning glass(투명기판) 위에 스핀코팅(spin-coating) 법으로 코팅한 후, UV 램프로 1분 정도 조사하여, 경화 박막을 제조하였다. UV 경화성 수지와 에탄올의 함량비에 따른 UV 경화박막의 광특성을 알아보기 위하여 굴절률과 투과율을 측정하였다.

[0026] UV 경화 박막(반사방지막)의 제조

[0027] 1. 콜로이드 SiO_2 용액의 분산

[0028] 울트라 소닉에 의해 2시간 초음파 세척한 코팅용액의 pH를 조절하여 분산이 잘되는 알맞은 표면전하를 가지게 하기위해 강산용액인 HCl과 강염기인 0.1N NaOH를 사용하여 코팅용액의 pH를 조절하였다. 분산제로 사용된 용액은 pH 2를 가지며 실험용으로 상용되는 HCl과 수산화 나타륨을 증류수에 알맞은 비로 혼합하여 제조된 pH 13을 가지는 0.1N NaOH를 사용하였다. 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%의 SiO_2가 담겨진 코팅용액의 비커에 분산제로 작용하여 표면전하를 조절하기위한 HCl과 0.1N NaOH 용액을 실험용 주사기를 사용하여 각각 1~10 wt%를 각각 떨어뜨린 후 다시 울트라 소닉으로 한 시간 가량 세척했다. 세척된 콜로이드 용액을 스핀코팅법을 이용하여 코닝 글라스 위에 코팅하여 그 표면을 SEM으로 관찰하고, SiO_2 나노분말의 분산분포를 확인하였다.

[0029] 2. SiO_2 나노분말의 크기와 함유량

[0030] 나노분말의 크기와 함유량에 따른 광특성을 알아보기 위하여 스토버법으로 제조된 각기 다른 크기의 194 nm, 312 nm, 500 nm, 80/250 nm의 SiO_2 나노분말을 0,5 wt%, 1 wt%, 2 wt% 첨가한 후, 5wt%의 HCl에 분산 시키고 스핀코팅법으로 코닝 글라스 기판 위에 코팅하였다. UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 SiO_2의 서로 다른 크기와 함유량에 따른 광 투과율을 관찰하였다.

[0031] 3. UV 경화박막 제조

[0032] 글라스 기판 위에 산란층(scattiering thin film)으로서의 UV경화박막을 제조하여 아웃커플링(out-coupling) 효율을 증가시키기 위해 2가지 방법의 코팅법이 사용되었다.

[0033] 첫 번째는, 상술한 제1실시형태에 따라 코팅을 수행하는 방법(이하, '1-step법'이라 칭함)이다. 즉, 에탄올로 희석된 UV경화성 수지 내에 SiO_2 나노 분말을 넣은 후 5wt%의 HCl을 첨가하여 초음파로 2시간 더 분산시키고, 스피코팅법을 사용하여 UV경화 박막을 제조하는 방법이다. 1 wt%의 SiO_2를 경화성 수지와 알코올의 비가 각각 1:0, 1:0.5, 1:1 및 1:2로 희석된 용액에 분산시킨 후, 이 코팅용액을 스핀코팅법으로 코닝 글라스 위에 각각 1000 rpm, 2000 rpm의 속도로 코팅하고 UV 램프를 이용하여 1분가량 쬐어 박막을 경화시켜 UV경화박막을 제조하였다.

[0034] 두 번째는, 상술한 제2실시형태에 따른 코팅방법으로서, 분산제를 첨가하여 초음파로 분산된 1 wt%의 SiO_2 나노분말을 글라스 위에 스핀코팅 한 후, UV경화성 수지를 그 위에 다시 스핀코팅 하는 2 단계 방법(이하, '2-step법'이라 칭함)이다. 코팅용액의 비이커에 SiO_2 나노분말 1 wt%를 분산시켜 1000 rpm, 2000 rpm 속도로 글라스 기판 위에 스핀코팅 하였다. 글라스 기판 위의 에탄올을 증발시키고 난 후, 경화성 수지와 에탄올 함량비 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2로 희석된 UV경화성 수지를 SiO_2 나노분말이 코팅된 글라스 위에 다시 1000 rpm, 2000 rpm 속도로 스핀코팅하고, UV 램프를 이용하여 1분가량 조사하여, 박막을 경화시켜 UV 경화박막을 제조하였다. 에탄올 내의 SiO_2 나노분말을 분산할 때 HCl(pH2)이 사용되었으며, 10 ml의 실험용 주사기를 이용하여 코팅용액의 5 wt%를 첨가하였다.

[0035]

[0036] 4. OLED 조명으로의 적용

[0037] 위의 2가지 방법으로 제작된 UV 경화박막을 실제 OLED 샘플에 적용시켜 봄으로써 산란층(scattiering thin film)을 이용한 아웃커플링 효율의 향상 정도를 실험하였다. 1 wt%의 SiO_2가 분산된 코팅용액을 2x2 크기의 OLED 테스트 소자 발광면 위에 1000 rpm의 속도로 스핀코팅 한 후 에탄올과 UV경화성 수지가 1 : 1의 비로 희석된 용액을 다시 SiO_2가 코팅된 글라스 위에 1000 rpm의 속도로 스핀코팅 하고 난 후 UV 램프를 이용하여 1분 정도 경화시켜 SiO_2 나노분말이 함유된 UV경화박막을 제조하였다. UV경화박막 층이 삽입된 Green OLED test 소

자는 aging package 시스템을 사용하여 전기적, 광학적 특성을 측정하였고, 적분구 시스템을 사용하여 광특성 및 총광량을 측정하였다. aging package 시스템에서 구동전압은 6V 내이며, 적분구에서는 10V이다. Green OLED test 소자는 광주 생산기술연구원 나노집적센터에서 생산된 PM 형 OLED device이다.

[0038] UV 경화 박막(반사방지막)의 물성평가 결과

[0039] 1. UV 경화성 수지 및 희석제 함량에 따른 굴절률 및 투과율

[0040] 도 2는 UV 경화성 수지와 희석제(에탄올)의 함량비(중량비)에 따른 UV경화박막의 굴절률을 나타낸 것이다. 경화성 수지에 대한 에탄올 첨가량 증가에 따른 UV경화 박막의 굴절률은, 에탄올을 첨가하지 않은 샘플이 가장 높았고, 1:1의 함량비에 이르기까지는 낮아지다가, 함량비 1:1 이상으로 에탄올이 증가함에 따라다시 증가하는 경향을 나타냈다. 경화성 수지와 에탄올의 비율이 1:1일 때의 굴절률 최소값은 1.38이며, 이때의 점도는 30 cps였다.

[0041] 도 3은 경화성 수지와 희석제(에탄올) 비에 따른 UV 경화 박막의 투과율을 나타낸 것이다. 경화성 수지에 대한 에탄올 첨가량 증가에 따른 UV경화박막의 투과율은 에탄올을 첨가하지 않은 샘플에 비해 1:1의 함량비에 이르기까지는 비슷한 투과율을 나타내다가, 1:1 이상에서는 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 UV경화성 수지 내에 에탄올이 증가할수록 UV램프로 빛을 조사하여 경화되는 과정에서 그 열로 인해 박막 안에 공극(pore)이 생기고, 표면이 고르지 않게 되기 때문인 것으로 파악된다.

[0042] 2. 콜로이드 SiO_2 용액의 분산도

[0043] 도 4a 및 4b는 SiO_2 분말의 함량에 대한 각각 강산 및 강염기의 첨가량 변화에 따른 분산도를 평가하기 위해 SEM이미지를 통해 미세구조를 관찰한 사진이다. SiO_2를 각각 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%를 포함하는 용액이 넓은 분산 분포를 가지는 알맞은 산, 염기의 농도를 조절하기 위해서 pH2의 HCl과 pH13의 0.1N NaOH를 1 내지 10 wt% 첨가하였다.

[0044] 도 4a에 나타낸 바와 같이, 실리카 분말의 함량이 증가함에 따라 1 wt% 까지 분산이 잘되다 2 wt%에서 다량의 분말로 인해 나노 입자들이 응집이 되는것을 볼수 있다. 또한 HCl 첨가량에 따른 분포도를 살펴보면 0.5 wt%의 SiO_2분말량에선 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% HCl 모두 비슷한 경향을 갖는 반면, 1 wt% 및 2 wt%의 SiO_2 분말 함량에서는 각각 5 wt%, 10 wt%의 HCl을 첨가한 샘플에서 더 좋은 분산도를 나타냈다. 이 중에서 1 wt%의 SiO_2 분말 함량에, 분산제로 5 wt%의 HCl을 첨가한 샘플에서 가장 좋은 분산도를 나타냈다.

[0045] 도 4b에서도 마찬가지로 1 wt%의 실리카 함량에, 강염기 용액인 0.1N NaOH가 5 wt% 첨가되었을 때 가장 좋은 분산도를 나타냈다. 이는, 각각 1 wt%의 SiO_2 분말에 각각 5 wt%의 HCl 및 NaOH를 첨가함으로 인해 SiO_2 나노입자들이 응집하려는 힘보다 표면전하 조절로 인한 척력의 힘이 더 커 분산도가 우수했기 때문인 것으로 파악된다.

[0046] 각각의 실시예에서 가장 좋은 분산도를 나타낸, 1 wt%의 SiO_2에 각각 5 wt%의 HCl 및 NaOH를 첨가한 두 가지 샘플을 비교했을 때, 분산 정도는 두 가지 경우모두 비슷하게 나타났으나 표면 상태는 에칭 효과를 나타내는 HCl을 사용했을 때 더 좋은 거칠기를 나타냈다.

[0047] 3. 나노분말의 크기 및 함량에 따른 광학적 특성

[0048] 도 5a는 스토버법으로 제조된 SiO_2 나노분말의 크기에 따른 광특성을 측정한 그래프이다. 도 5a에 나타낸 바와 같이, 작은 입자와 중간입자가 섞인 80/250 nm 크기의 SiO_2 나노분말이 함유된 UV 경화박막이 가장 좋은 투과율을 나타냈으며 194 nm, 312 nm, 500 nm 크기의 샘플 순으로 투과율은 점차 낮아졌다.

[0049] 도 5b는 UV 경화박막 내에 첨가된 SiO_2 나노분말의 함량에 따른 광 특성을 측정한 그래프이다. 첨가된 나노분말은 도 5a에서 광투과도가 제일 우수한 80/250 nm 크기의 분말을 사용하였으며, 1000 rpm의 속도로 상기 2-step 공정(제2실시형태)으로 스핀코팅하였다. reference glass 시편을 기준으로 삼고, 상대적인 광 투과율을 측정한 결과, 0.5 wt%를 시작으로 1 wt% 나노분말을 함유한 샘플에 이르기까지 광투과율이 상승하다가, 1 wt% 이후 2

wt%, 5 wt%에는 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 0.5 wt%와 같이 SiO_2 나노분말량이 적은 경우, 스핀코팅 후 SiO_2 나노분말이 글라스 기판에 적층 되는 양이 적게 되기 때문에 산란 효과에 의한 광투과율 증가가 적었으며, 1 wt% 이상의 농도에서는 스핀코팅 후 적층되는 SiO_2 나노분말의 양이 많아 박막의 두께가 두꺼워지고, 입자 간 인력에 의해 서로 응집되어 광 투과도가 급격히 감소하였다. 1 wt%의 SiO_2 나노분말 함량에서 가장 우수한 분산도와 산란 효과를 나타냈으며, 최고 투과율은 reference glass를 넘어서는 결과를 나타내었다.

[0050] 4. 코팅방식에 따른 물성측정 결과

[0051] (1) 1-step 방식의 코팅에 의하여 제조된 반사방지막의 물성

[0052] 1-step 방식을 적용하되, 각각 스핀속도를 1000 rpm과 2000 rpm로 하여 글라스 기판 위에 코팅을 수행하였다. 모든 실험에는 80/250 nm 크기의 SiO_2 나노분말이 1 wt% 사용되었으며, 경화성 수지와 에탄올의 희석비는 1:1로 맞추어 고정하였다. 코팅용액은 5 wt%의 HCl을 사용하여 분산시켰다.

[0053] 도 6은 1-step 방식에 의하여 제조된 UV경화박막의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 각각 a)는 1000 rpm, b)는 2000 rpm으로 스핀코팅한 박막의 단면 이미지를 나타내었다.

[0054] 1-step 방식으로 코팅할 때, SiO_2 나노분말이 첨가된 코팅 용액의 분산도가 매우 중요하다. 알코올로 희석된 UV 경화성 수지의 점도는 60 cps이다. 여기에 SiO_2 나노분말을 첨가하면 물과 알코올의 점도보다 높은 코팅 용액 내의 분산도는 좋아지기 어렵다. 코팅 용액을 스핀코팅 한 결과, 1000 rpm에서는 점도에 의해 입자 이동이 활발하지 않아 분산이 잘되지 않고 그대로 적층되어 입자 사이에 빈 공간을 가지고, UV 경화박막의 두께 또한 7 μm로 두껍게 형성되었다. 그에 반해 2000 rpm에서는 빠른 spin 속도로 인해 입자 간 빈 간격이 채워졌으며, SiO_2 나노분말이 글라스에 달라붙으려는 힘이 높은 spin 속도에 의해 바깥으로 밀려가는 힘과 코팅 용액과 잡아당기는 힘보다 더 크게 작용하여 비교적 1000 rpm보다 얇은 두께를 가지게 되었다.

[0055] 코팅 용액속의 SiO_2 나노분말의 분산도를 높이기 위해서 HCl의 양을 증가시키게 되면 박막 표면이 손상을 입어 거칠게 되며, 2000 rpm이상의 속도로 스핀코팅 하면 글라스에 붙으려는 힘보다 spin 속도에 밀려 나가려는 힘 때문에 글라스에 남아있는 분말량이 적어진다. 그러므로 본 실험에서 80/ 250 nm 크기의 SiO_2 나노분말이 함유된 코팅 용액의 1-step 방식에서의 최적조건은 분산제는 HCl 5 wt%, 분말량은 1 wt%, 스핀속도는 2000 rpm이라 하겠다.

[0056] 도 7은 도 6에서 제조된 UV 경화박막을 UV 경화성 수지 희석비율에 따라 투과도를 측정한 그래프이다. a)그래프는 1000 rpm, b)그래프는 2000 rpm의 속도로 스핀코팅한 샘플이다.

[0057] 도 3에서는 경화성 수지와 희석제의 비가 1:3일 경우를 제외하고 비슷한 투과율이 관측되었으나, SiO_2 나노분말을 첨가하고 분산제 HCl을 사용해 분산한 박막에서는 1000 rpm과 2000 rpm 모두에서 1:1의 비에서 높은 투과도를 나타냈다. 나노분말을 첨가하지 않았을 경우, 희석비율의 변화에도 크게 바뀌지 않은 굴절률 때문에 광 투과율이 많이 상승하지 않는 반면, 나노분말을 첨가한 경우에는 산란 효과에 의한 광투과율 증가가 뚜렷이 나타났다.

[0058] 스핀코팅 속도에 의해 변화된 분산도와 박막의 두께로 인해 1000 rpm에서보다 2000 rpm에서 다소 더 높은 투과도가 관측되었다.

[0059] (2) 2-step 방식의 코팅에 의하여 제조된 반사방지막의 물성

[0060] 2-step 방식을 적용하되, 각각 스핀속도를 1000 rpm과 2000 rpm로 하여 글라스 기판 위에 코팅을 수행하였다. 1-step 방식과 마찬가지로 모든 실험에는 80/250 nm 크기의 SiO_2 나노분말이 1 wt% 사용되었으며, 경화성 수지와 에탄올의 희석비는 1:1로 맞추어 고정하였다. 코팅 용액은 5 wt%의 HCl을 사용하여 분산시켰다.

[0061] 도 8은 2 step 코팅 방법으로 제조된 UV 경화박막의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. a)는 SiO_2 나노분말이 첨가된 에탄올 용액을 1000 rpm의 속도로 스핀코팅 한 박막의 표면과 단면 이미지를 나타낸 것이고, b)는 그 박막

위에 다시 UV 경화성 수지를 1000 rpm의 속도로 스핀코팅 하여 제작된 UV 경화박막의 표면과 단면 이미지를 나타냈다. c)는 SiO_2 나노분말이 첨가된 에탄올 용액을 2000 rpm의 속도로 스핀코팅 한 박막의 표면과 단면 이미지를 나타낸 것이고, d)는 그 박막 위에 다시 UV경화성 수지를 2000 rpm의 속도로 스핀코팅 하여 제작된 UV 경화박막의 표면과 단면 이미지를 나타냈다.

[0062] 2 step 코팅은 1-step 방식에 비해 SiO_2 나노분말이 첨가된 용액의 분산이 좀 더 잘된다는 장점을 갖는다.

[0063] SiO_2가 함유된 에탄올 용액을 스핀코팅 한 결과 1000 rpm에서는 입자 이동이 활발해 넓은 구역에서 분산 분포도가 좋았고, 다시 UV경화 코팅용액을 코팅했을 때에도 균일하고 부드러운 표면을 가지는 1 μm의 두께를 가지는 박막이 생성되었다. 그에 반해 2000 rpm에서의 빠른 스핀코팅에서는 spin 속도로 인해 입자간 응집력 및 글라스 기판과의 결합력보다 원심력에 의해 밖으로 뛰쳐나가는 힘이 더 크게 작용하여 국부적인 곳에만 SiO_2 나노분말이 코팅되었다. UV 경화코팅용액을 코팅 했을 때에도 SiO_2 나노분말이 적층된 부분만 튀어나오는 불균일하고 얇은 300 nm의 막이 형성되었다.

[0064] 1-step 방식에서와 같이 용액 내의 SiO_2 나노분말의 분산도를 높이기 위해서 HCl의 양을 증가시키게 되면 박막 표면이 손상을 입어 거칠게 되며, 1000 rpm이상의 속도로 스핀코팅 하면 에탄올 용액의 SiO_2 입자들은 글라스에 붙으려는 힘보다 spin 속도에 의해 밀려나가려는 힘 때문에 글라스에 남아있는 분말량이 적게 된다. 그러므로 본 실험에서 80/ 250 nm 크기의 SiO_2 나노분말이 함유된 코팅 용액의 2 step 코팅의 최적조건은 분산제 HCl 5 wt%, 분말량은 1 wt%, 스핀속도는 1000 rpm이라 하겠다.

[0065] 도 9는 도 8에서 제조된 UV 경화박막을 UV 경화성 수지 희석비율에 따라 투과도를 측정한 그래프이다. a)그래프는 1000 rpm, b)그래프는 2000 rpm의 속도로 스핀코팅 한 샘플이다. SiO_2 나노분말이 함유된 용액에 분산제 HCl을 사용해 분산한 박막에서는 1000 rpm에서 경화성 수지와 에탄올 희석제의 함량에 무관하게 100% 가까운 투과율이 관측되었고, 2000 rpm에서는 희석제의 비가 증가할수록 좋아지다가 혼합비가 1:1인 경우에 100 % 가까운 투과율이 관측되었고, 그 이상 희석제가 많아지면 다시 투과율이 떨어지는 것이 관측되었다. SiO_2 나노분말이 첨가된 UV-경화박막은 나노분말에 의한 산란과 UV-경화박막의 굴절률로 인하여 광 투과율이 증가되는 것을 지금까지의 실험으로 알 수 있다.

[0066] 1-step 방식과 2 step-코팅 방법의 최적 조건에서 모두 100 %에 가까운 광 투과도가 관측되었다. 2 step-코팅 방법에서는 1-step 방식에서보다 SiO_2 나노분말의 분산분포가 더 좋았으며, 그에 따라 좀 더 얇은 UV-경화박막을 제조할 수 있었다.

[0067] 5. OLED 조명기기에 대한 적용 결과

[0068] 도 10은 UV-경화박막이 적층된 green OLED test 소자의 파장에 따른 총광량을 측정한 그래프이다. 유기층에서 발광되어 글라스를 통과하여 나오는 직선 광과 도파광 모두를 측정할 수 있는 적분구 시스템을 사용하여 측정하였다. 이 방법은 특히 디스플레이에 필요한 직선 광보다 전체에 고루 분산된 빛을 필요로 하는 조명분야에 더 필요한 측정방법이다. 전체적인 총 광량이 많다는 것은 조명에서 더 넓은 곳을 밝힐 수 있다는 의미이므로 적분구 시스템 측정의 중요성을 알 수 있다.

[0069] 이 실험은 산란층으로 사용된 UV-경화박막이 적층된 test 소자와 적층되지 않은 일반 test 소자를 비교하여 측정하였다.

[0070] UV-경화박막을 사용한 test 소자는 가시광선 전 영역에서 UV-경화박막을 사용하지 않은 test 소자보다 총광량이 많게 나타났다. green 영역인 470 nm 파장에서 UV-경화박막을 적층하지 않은 소자는 35 a.u, UV-경화박막이 적층된 소자는 40 a.u의 총광량을 관측할 수 있다. 특히 560 nm - 6730 nm 파장영역에서의 총광량은 UV-경화성 수지를 사용하지 않은 일반 test 소자에 비해 25 % 정도의 총광량 증가를 관측할 수 있다.

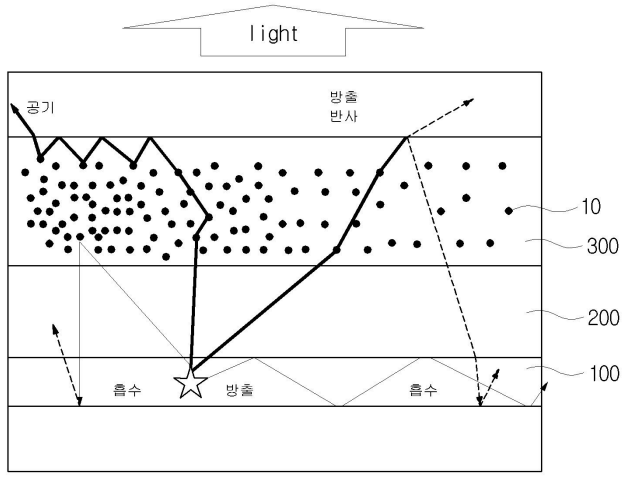
[0071] 위에서 보는 결과와 같이 85/250 nm 크기의 SiO_2 나노분말이 함유된 UV-경화박막은 산란 효과 및 전반사 방지역할로 인해 560 nm - 730 nm 파장영역에서 외부발광효율 및 총 광량을 증가시킨다는 것을 확인할 수가 있다.

[0072]

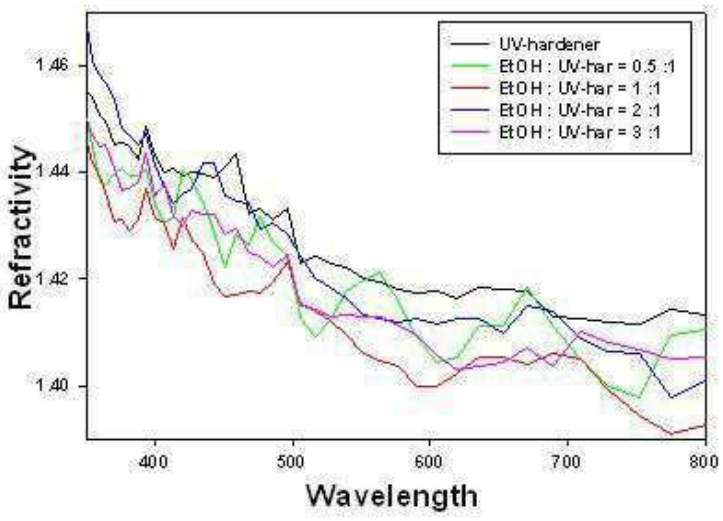
[0073] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 참조하여 상세하게 설명하였다. 그러나 본 발명의 권리범위는 상기 실시예에 한정되는 것이 아니라, 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 가능한 다양한 변형 가능 범위까지 본 발명의 청구범위의 권리범위 내에 있는 것으로 본다.

도면

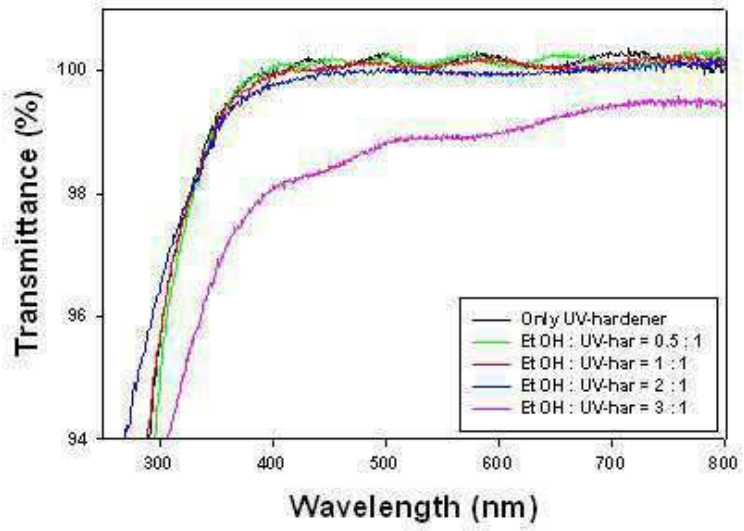
도면1



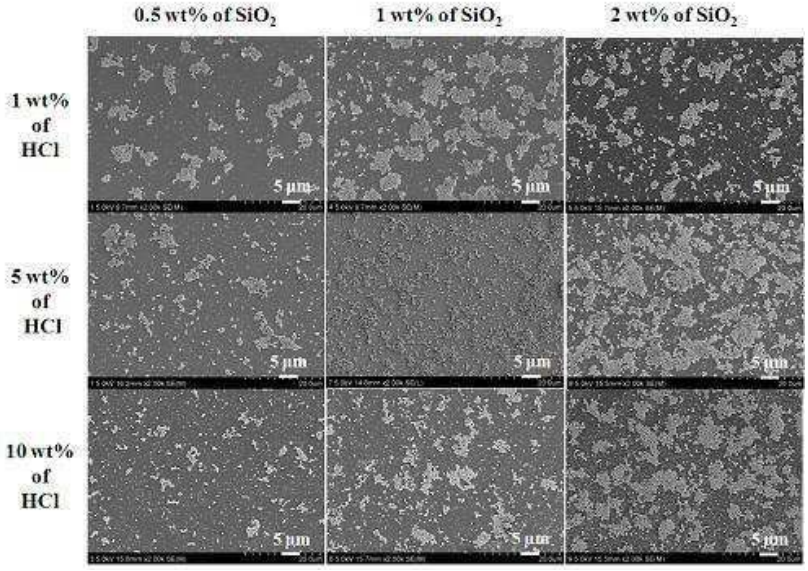
도면2



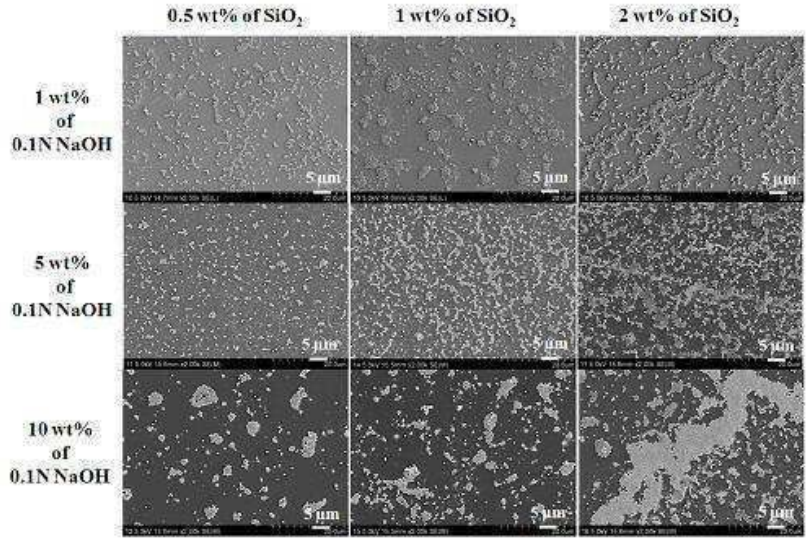
도면3


Transmittance (%)
100
98
96
94
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
Only UV-hardener
Et OH : UV-har = 0.5 : 1
Et OH : UV-har = 1 : 1
Et OH : UV-har = 2 : 1
Et OH : UV-har = 3 : 1

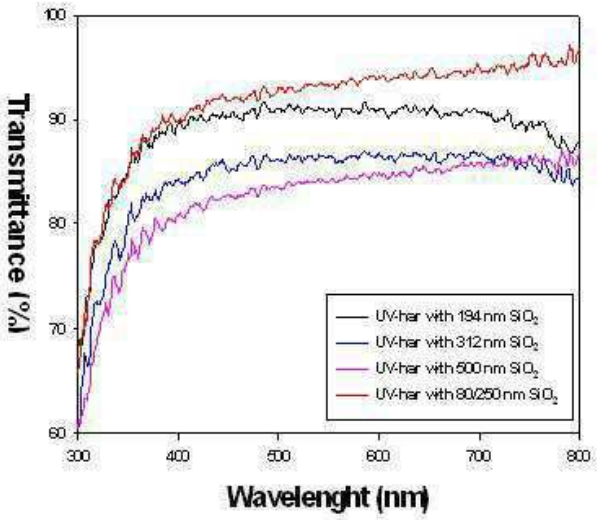
도면4a


0.5 wt% of SiO2
1 wt% of SiO2
2 wt% of SiO2
1 wt% of HCl
5 wt% of HCl
10 wt% of HCl
5 μm

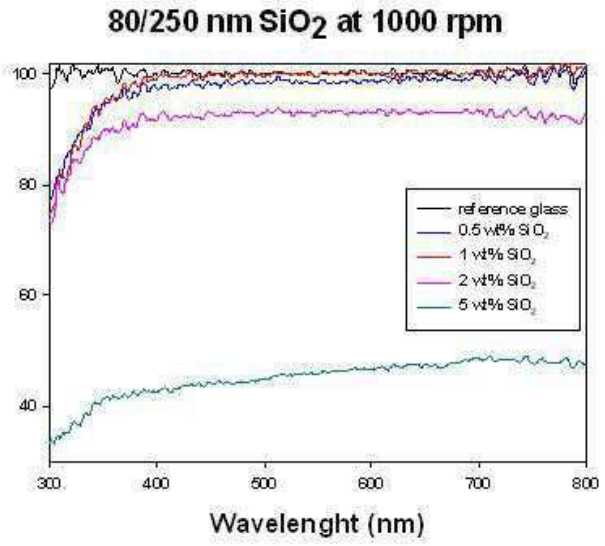
도면4b


0.5 wt% of SiO2
1 wt% of SiO2
2 wt% of SiO2
1 wt% of 0.1N NaOH
5 wt% of 0.1N NaOH
10 wt% of 0.1N NaOH
5 μm

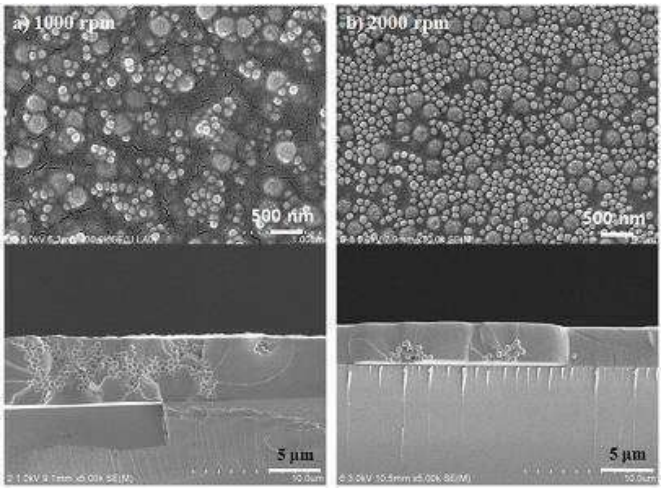
도면5a


Transmittance (%)
Wavelenght (nm)
100
90
80
70
60
300
400
500
600
700
800
UV-har with 194 nm SiO2
UV-har with 312 nm SiO2
UV-har with 500 nm SiO2
UV-har with 80/250 nm SiO2

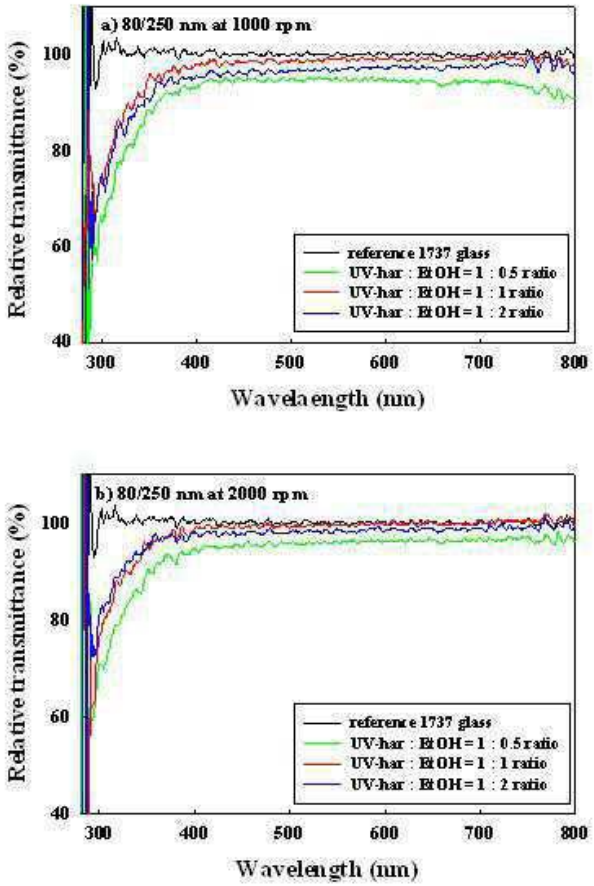
도면5b


80/250 nm SiO2 at 1000 rpm
100
80
60
40
300
400
500
600
700
800
Wavelenght (nm)
reference glass
0.5 wt% SiO2
1 wt% SiO2
2 wt% SiO2
5 wt% SiO2

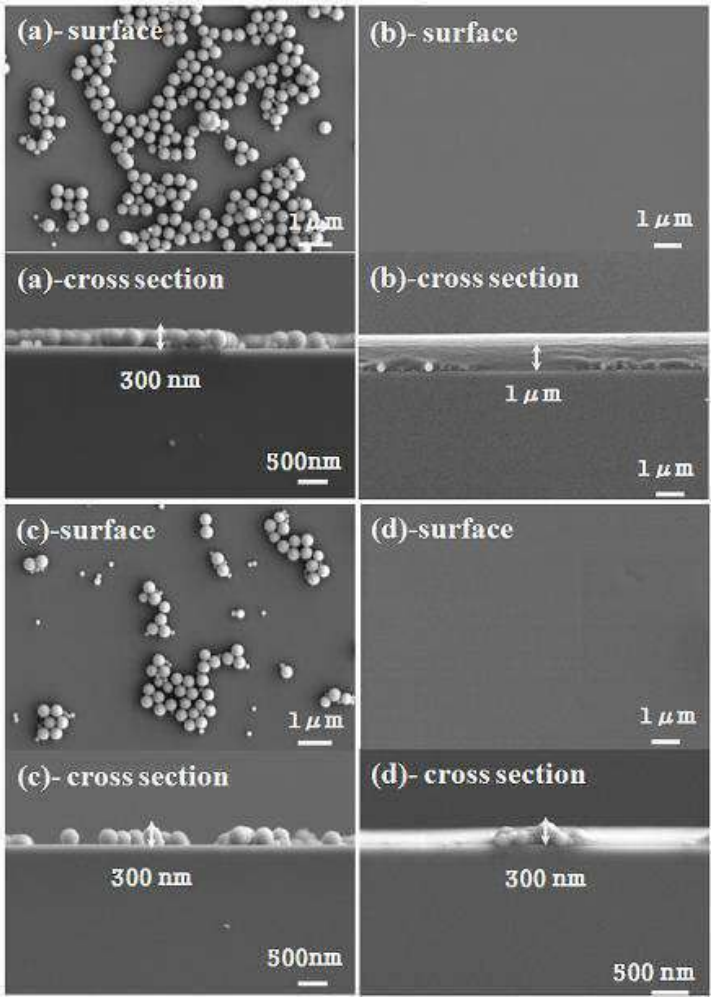
도면6


a) 1000 rpm
500 nm
5 μm
b) 2000 rpm
500 nm
5 μm

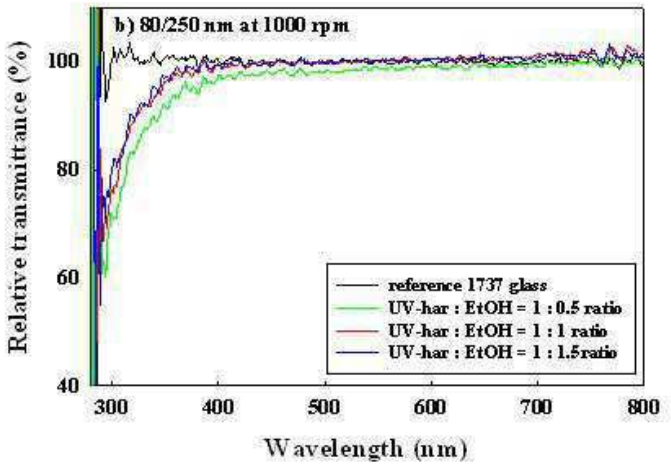
도면7

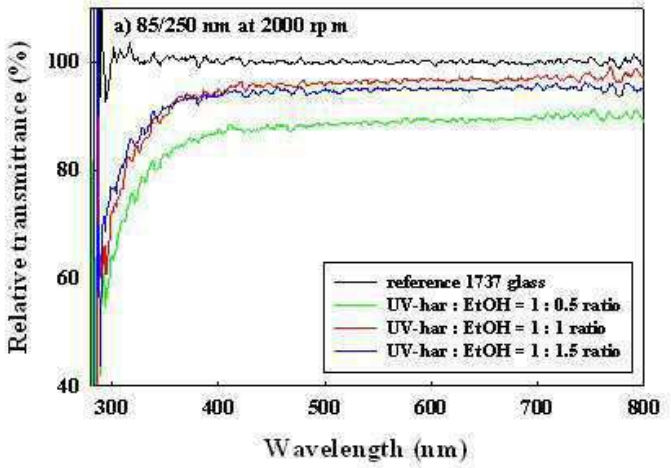

a) 80/250 nm at 1000 rpm
Relative transmittance (%)
100
80
60
40
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
reference 1737 glass
UV-har : EtOH = 1 : 0.5 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 1 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 2 ratio
b) 80/250 nm at 2000 rpm
Relative transmittance (%)
100
80
60
40
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
reference 1737 glass
UV-har : EtOH = 1 : 0.5 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 1 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 2 ratio

도면8

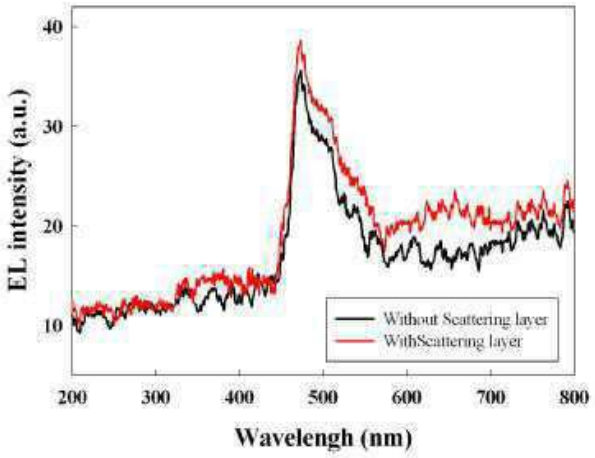

(a)- surface
1 μm
(b)- surface
1 μm
(a)-cross section
300 nm
500nm
(b)-cross section
1 μm
1 μm
(c)-surface
1 μm
(d)-surface
1 μm
(c)- cross section
300 nm
500nm
(d)- cross section
300 nm
500 nm

도면9


b) 80/250 nm at 1000 rpm
Relative transmittance (%)
100
80
60
40
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
reference 1737 glass
UV-har : EtOH = 1 : 0.5 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 1 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 1.5ratio


a) 85/250 nm at 2000 rpm
Relative transmittance (%)
100
80
60
40
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
reference 1737 glass
UV-har : EtOH = 1 : 0.5 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 1 ratio
UV-har : EtOH = 1 : 1.5 ratio

도면10


EL intensity (a.u.)
40
30
20
10
200
300
400
500
600
700
800
Wavelengh (nm)
Without Scattering layer
WithScattering layer