



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월06일
(11) 등록번호 10-1354752
(24) 등록일자 2014년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05B 33/10 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7019446
(22) 출원일자(국제) 2007년02월07일
심사청구일자 2012년01월30일
(85) 번역문제출일자 2008년08월08일
(65) 공개번호 10-2008-0110577
(43) 공개일자 2008년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/003340
(87) 국제공개번호 WO 2007/092541
국제공개일자 2007년08월16일
(30) 우선권주장
60/771,413 2006년02월08일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050227389 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
로에리그, 마크 에이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
리우, 유펑
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
피터슨, 로버트 더블유.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 2 항

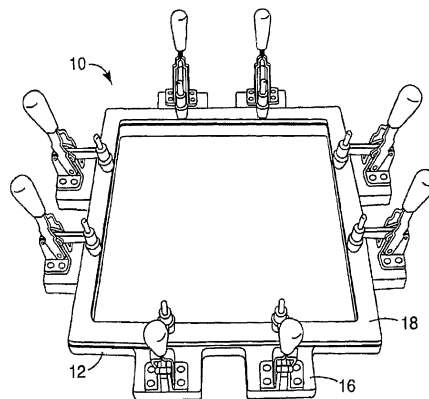
심사관 : 엄인권

(54) 발명의 명칭 유리 전이 온도 초과 온도에서 필름 기판을 가공하는 방법

(57) 요약

고온 가공 후 치수를 유지하고 표면 평탄성을 개선하는 물품의 제조에 낮은 유리 전이 온도를 가진 가요성 필름 기판의 제조 방법이 사용될 수 있다. 본 발명은, 예컨대 PET 및 PEN과 같은 저온 필름을 전형적으로 200℃를 초과할 수 있는 전자적 가공에서의 통상 사용되는 조건에서 치수적으로 안정하고 매우 편평하게 할 수 있다. 더욱 구체적으로, 이 방법은, 예를 들어 OLED/PLED 제조에서 PET 또는 PEN 기반의 장벽 필름의 사용을 가능하게 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유리 전이 온도가 약 200℃ 미만인 중합체 기판을 포함하며 적어도 하나의 금속 산화물 층 및 적어도 하나의 코팅된 중합체 층을 추가로 포함하는 필름을 제공하는 단계,

필름을 클램핑하여 필름을 적어도 2개의 직교하는 방향으로의 장력 하에 배치하는 단계, 및

클램핑된 필름을 평평한 상태로 유지하면서, 클램핑된 필름을 중합체 기판의 유리 전이 온도 초과 온도 가열하는 것을 포함하는 승온 가공으로 클램핑된 필름을 처리하는 단계

를 포함하며, 클램핑된 필름은 상기 승온 가공 후 클램핑되지 않았을 때 가시적인 말림(curl) 또는 뒤틀림을 나타내지 않는, 필름의 승온 가공 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, OLED 디스플레이, 액정 디스플레이, 전기변색 디스플레이, 박막 트랜지스터 소자, 가요성 태양 전지, 광전 변환 장치, 조명 장치 및 표지로 이루어진 군으로부터 선택되는 장치를 제조하는 데 사용되는, 필름의 승온 가공 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기부(base)로서 필름 기판을 사용하는, 예컨대 유기 발광 다이오드의 제조에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 최종 제품의 치수 불안정성을 초래하지 않고서 필름 기판을 그의 유리 전이 온도 초과로 유지하는 제조 단계의 수행이 개시된다.

배경기술

[0002] 최근 영상 디스플레이(visual display)를 구비한 전자 장치 분야에서 상당한 상업적 성공이 있었다. 휴대 전화, PDA 및 mp3 플레이어와 같은 소형 휴대용 장치와, 텔레비전, 표지(signage) 및 컴퓨터용의 대형 디스플레이는 어느 정도 그들의 영상 디스플레이의 매력(appeal)에 의존한다. 이들 디스플레이에서의 휘도, 색상 강도 및 전력 소비와 같은 특성을 최적화하려는 상당한 노력이 이루어져 왔다. 하나의 활발한 연구 분야는 유기 발광 다이오드(OLED) 및 중합체 발광 다이오드(PLED)의 효과적인 사용이다. OLED 및 PLED 기반의 디스플레이는 보다 통상적인 조명원에 비해 (백라이트(back lighting)이 필요 없는) 자체 발광형이고 더 얇고 더 가볍다는 점에서 상당한 이득을 제공한다. 그러나, 이들 부류의 다이오드 재료의 산소 및 수분 민감성으로 인해, OLED/PLED 디스플레이용의 유일한 현재 일반적으로 적합한 재료는 유리이다.

[0003] 유리는 그의 최상의 수분 및 산소 장벽 특성과, 또한 그의 광학적 및 기계적 안정성 때문에 사용된다. 그러나, 당업계는 유리가 제공될 수 있는 큰 최소 두께 및 가요성의 결여의 불편함을 호소한다. 유리를 대체하기 위해, 플라스틱 기판은 가요성일 뿐만 아니라, 유리의 특성, 즉 매끄러운 표면과 함께, 투명성, 치수 안정성, 열 안정성, 장벽성, 내용매성, 낮은 열 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 제공할 수 있어야 할 것이다. 현재, 어떠한 플라스틱 필름도 이들 특성 모두를 제공하지는 않는다. 몇몇 플라스틱 필름, 예를 들어 폴리에스테르 테레프탈레이트(PET) 및 폴리에스테르 나프탈레이트(PEN)가 이들 요구되는 특성에 근접하지만, 이들은 열 안정성 면에서 부족하다. 기판 상에 유기 발광층 및 전류 전도층을 배치하는 것을 수반하는 몇몇 공정은 이들 중합체의 유리 전이 온도를 초과하게 된다. 통상의 제조 기술은 중합체 기판을 열에 의해 기계적으로 뒤틀린 상태로 남게 할 것이다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 본 발명은 고온 가공 후 치수를 유지하고 표면 평탄성(smoothness)을 개선하는 물품의 제조에 낮은 유리 전이 온도를 가진 가요성 필름 기판이 사용될 수 있는 신규한 방법을 제공한다. 본 발명은, 예컨대 PET, PEN 및 이들의 공중합체가 통상의 예인, 유리 전이 온도가 200℃ 미만인 플라스틱 필름으로서 정의되는 저온 필름을 전형적으로 200℃를 초과할 수 있는 전자적 가공에서의 통상 사용되는 조건에서 치수적으로 안정하고 매우 편평하게 (조도 < 5 나노미터) 할 수 있다. 더욱 구체적으로, 이 방법은, 예를 들어 OLED/PLED 제조에서 PET, PEN 또는 이들의 공중합체 기반의 장벽 필름의 사용을 가능하게 한다. 다른 적용예에는 장벽 특성에 대한 요구 수준이 높은, 예컨대 태양 전지, 전기변색(electro-chromic) 디스플레이, 액정 디스플레이 및 기타 전자 장치가 있다.

[0006] 일 태양에서, 본 발명은 승온 가공을 위한 필름의 제조 방법으로서 고려될 수 있다. 이 방법에서, 유리 전이 온도가 200℃ 미만인 중합체 기판을 갖는 필름이 제공된다. 필름은 또한 적어도 하나의 금속 산화물 층 및 적어도 하나의 코팅된 중합체 층을 갖는다. 이러한 필름은 클램핑되어 필름이 적어도 하나의 방향, 바람직하게는 2개의 직교하는 방향으로의 장력 하에 배치된다. 클램핑된 필름은 그의 유리 전이 온도를 초과하게 된다. 바

람직한 실시 형태에서, 적어도 2개의 직교하는 방향으로의 장력은 가열 동안 필름의 처짐(sagging)을 방지하기에 충분하다.

[0007] 클램핑은 많은 방식으로 수행될 수 있으며, 그 중 하나는 클램핑 고정구(clamping fixture)의 사용이다. 이러한 장치는 다양한 재료로 제조될 수 있지만, 클램핑 프레임은 열 팽창률이 낮은 재료로부터 제조되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 알루미늄의 열 팽창률은 $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고, 구리의 열 팽창률은 $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며, 철 또는 강철의 열 팽창률은 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고, 유리의 열 팽창률은 $3-8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며, 석영의 열 팽창률은 $0.59 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이다. 그러나, 본 발명은 또한, 기관을 롤-투-롤(roll-to-roll) 공정 동안 필요한 방식으로 유지하기 위해 텐터링(tentering) 기술을 사용하여 별도의 고정구 없이 수행될 수도 있음을 고려한다. 더욱 상세하게는, 부정(indefinite) 길이 기관의 물이 단계-반복(step-and-repeat) 공정으로 필름 제조 스테이션을 통과할 수 있어서, 편리하게는 웹 전진 장치(web advancing apparatus)가 기계 방향(machine direction)으로 가하는 것과 동일한 장력을 텐터링 그림이 웹 횡단 방향(cross-web direction)으로 가한다.

[0008] 또한, PLED 또는 OLED용으로 적합한 기관 필름의 표면은 바람직하게는 평균 조도가 약 10 nm 미만, 더 바람직하게는 5 nm 미만이다. 제안된 기관의 표면 마무리는 기관 필름의 시험 절단편(test cut)을 형성하고, 예를 들어 베코(Veeco)의 자회사인 위코(WYKO) (미국 애리조나주 투손 소재)로부터 구매할 수 있는 마이크로-간섭계(micro-interferometer)를 사용하여 시험 절단편을 평가함으로써 평가될 수 있다.

[0009] 이 방법은 유리 전이 온도가 약 120°C 미만인 기관에 적용할 때 특히 유리한데, 이는 그 범위에서의 일부 중합체의 다른 우수한 특성 때문이다. (주의: 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 약 120°C 의 Tg는 사용되는 측정 기술에 따라 약 115°C 내지 130°C 범위임). 특히, PEN, PET 및 이들의 공중합체가 이러한 범주 내에 있으며 본 발명과 관련하여 사용하기에 특히 적합한 것으로 간주된다. 다른 중합체 중에서도, 폴리프로필렌이 또한 적합한 것으로 간주되며, 저가의 이점을 갖는다. 이들 필름의 상업적 공급업체가 필름에 고유의 2축 배향(built-in biaxial orientation)을 제공하는 것은 흔한 경우이다. 이러한 경우일 때, 적어도 하나의 방향, 바람직하게는 2개의 직교하는 방향이 필름의 2축 배향과 정렬되도록 클램핑을 수행하는 데에 유리한 것으로 여겨진다.

[0010] 방법이 OLED 또는 PLED 소자를 제조하도록 이용되는 상황에서, 이 방법은 여전히 클램핑된 상태에서 투명 전도성 물질의 층을 필름 상으로, 그리고 후속하여 유기 정공-수송층(organic hole-transport layer)을 필름 상으로 증착하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , CdO , ZnO-SnO_2 , $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, CdO-SnO_2 , $\text{CdO-In}_2\text{O}_3$, MgIn_2O_4 , GaInO_3 , $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$, CdSb_2O_6 , $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, 및 $\text{ZnO-CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 를 포함하는, 많은 물질이 투명 전도성 물질로서 역할하는 데 적합한 것으로 고려된다. 인듐-주석 산화물이 투명 전도성 물질로서 역할하는 데 특히 적합한 것으로 고려된다. 투명 전도성 물질의 사용에 대한 추가의 정보는 문헌 [Minami, T., "Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes," Semicond. Sci. Tech. 20 (2005) S35-S44]에서 찾아볼 수 있으며, 상기 문헌은 마치 본 명세서에 다시 기재된 것처럼 참고로 포함되어 있다. 그러한 증착 후 기관 및 증착된 층이 기관의 유리 전이 온도 미만으로 구조체가 냉각된 후까지 클램핑된 상태로 유지될 때 최상의 결과가 얻어진다. 이들 추가의 층을 적용할 수 있는 방법에 대한 설명은 미국 특허 공개 제2006/0024895 A1호(삼성(Samsung)에게 양도됨)에서 찾아볼 수 있으며, 상기 특허 공개는 마치 본 명세서에 다시 기재된 것처럼 참고로 포함되어 있다.

발명의 상세한 설명

[0015] 이제, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 방법의 일 실시 형태를 수행하기에 적합한 클램핑 고정구(10)의 사시도가 도시되어 있다. 클램핑 고정구(10)는 돌출 플랜지(16) 상에 장착된 8개의 클램프(14)를 특징으로 하는 하부 부분(12)과 클램프(14)가 도시된 바와 같이 결합된 때 하부 부분(12)에 대향하여 해제가 가능하게 고정될 수 있는 상부 부분(18)의 2개의 주요 부분을 포함한다. 클램핑 고정구가 본 방법의 실행에 사용될 때, 필름은 상부 부분(18)과 하부 부분(12) 사이에 결속된다. 정사각형 클램핑 고정구가 예시적인 도면에 도시되어 있지만, 당업자는 원형 형상을 비롯한 많은 상이한 형상의 클램핑 고정구가 필름을 적어도 2개의 직교하는 방향으로의 장력에 배치시킬 수 있음을 알 것이다.

[0016] 이제, 도 2를 참조하면, 도 1의 클램핑 고정구(10)가 분해도로 도시되어 있다. 도 1과 비교하여, 클램프(14)는 모두 해제되어 있으며 상부 부분(18)이 위로 상승되어 하부 부분(12)과 결합한 그의 이전 위치로부터 떨어져 있는 것으로 도시되어 있다. 이 도면에서, 하부 부분(12)이 홈(trough)(20)을 포함하는 것을 알 수 있다.

[0017] 이제, 도 3을 참조하면, 도 1의 클램핑 고정구의 상부 부분(18)의 밑면의 사시도가 도시되어 있다. 이 도면에

서, 상부 부분(18)은 하부 부분(12) 상의 홈(20)과 상호작용하도록 된 융기된 리지(raised ridge)(22)를 갖는 것을 알 수 있다. 융기된 리지(22)와 홈(20)은 함께 작용하여 상부 부분(18)과 하부 부분(12) 사이에 결속된 일편의 필름에 대한 클램핑 프레임(10)의 파지력을 증가시킨다. 파지력을 증가시키는 수단이 바람직한 것으로 고려되지만, 본 방법의 필수적인 부분은 아니다. 이러한 수단이 존재할 경우, 예시적인 도면의 리지-밋-홈은 당업자가 생각해 낼 수 있는 많은 방법 중 하나일 뿐이다.

[0018] 상기 언급한 바와 같이, 필름이 특정 온도 범위를 거치는 동안 클램핑 기구가 필름을 0의 변형률 상태로 결속시킬 수 있고 그림으로써 필름의 내부 응력이 유리하게 조작되는 한, 많은 클램핑 기구가 이용될 수 있다. 이론에 의해 구해되므로 함이 없이, 대략 92℃ 미만의 온도에서 2축 배향된 PEN의 열 팽창이 그 중 최대인 것으로 여겨진다. 이는 대략 160℃에서 수축을 겪기 시작하여, 그 원래 크기보다 작아질 때까지 수축한다. 필름이 클램핑된 경우, 필름은 단기간 동안 고온에서 열처리에 의해 조절된다(conditioned). 내부 응력이 축적되고 필름이 팽팽해진다. 이러한 조절은 2가지 면에서 중요한 것으로 여겨진다. 첫째, 이는 2축 배향 필름의 수축 특성을 이용하여 매우 편평한 표면을 달성한다. 이는, 예컨대 OLED/PLED 구성요소의 필름 상으로의 증착이 제2의 공정일 경우 유리하다. 둘째, 최대 1시간 동안 필름을 고온에서 유지할 수 있는 이러한 증착 후에, 클램프로부터 해제된 때 필름은 그의 추가적인 층과 함께 편평하게 유지되어 뒤틀림이 없다.

[0019] 조절 단계는 수 초만큼 짧거나 수 분만큼 길 수 있다. 조절 온도는 중합체의 Tg와 Tm(용융점) 사이의 어느 온도일 수 있다. PET 및 PEN의 경우, 약 120℃ 내지 260℃의 조절 온도가 바람직한 것으로 고려된다.

[0020] 전술한 논의는, 클램핑된 상태와 클램핑되지 않은 상태 모두에서의 적합한 중합체의 예시적인 응력 및 변형률 거동을 도시하는 2개의 그래프를 보여주는 도 4와 관련하여 더욱 쉽게 알 수 있다. 필름은 가열됨에 따라, 팽창한다(적색 실선). 그러나, 예를 들어 PET 또는 PEN의 2축 연신 필름은 160 내지 180℃를 초과하면 수축할 것이다. 자립형 필름(free standing film)의 경우, 물리적인 형상 및 내부 응력은 적색 점선을 따를 것이다. 그러나, 클램핑된 필름의 경우, 동일한 필름은 0의 변형률 및 축적된 내부 응력에 의해 제위치에서 팽팽하게 된다(녹색 실선). 자립형 필름은 가열시 내부 응력이 거의 0으로 해제되고, 따라서 치수 불안정성을 초래할 것이다.

[0021] 조절을 위해 가열을 거친 클램핑된 필름에서, 내부 응력은 필름을 편평하게 유지하며, 동시에 예컨대 OLED/PLED 가공이 연장된 기간 동안 팽팽한 필름의 변형 없이 다수의 단계로 고온(즉, 180℃)에서 수행될 수 있다. OLED/PLED 가공이 종료된 후, 전체 장치는 기판 필름이 고정구 내에서 팽팽한 상태에서 주변 조건으로 냉각된다.

[0022] 이제, OLED/PLED 가공의 일부분일 수 있는 공정 중 일부가 더욱 상세하게 논의될 것이다. 그러한 소자, 일반적으로는 유기 전계발광(organic electroluminescent, OEL) 소자는 적어도 하나의 층이 전하를 전도시킬 수 있는 유기 물질의 층들을 포함한다. 때로는 램프로 지칭되는 특정 OEL 소자는 그의 얇은 프로파일, 저 중량 및 저 구동 전압으로 인해 전자 매체에서 사용하기에 바람직하다. OEL 소자는, 예를 들어 조명 적용예, 그래픽의 백라이트, 픽셀화 디스플레이 및 대형 발광형 그래픽과 같은 적용예에서 잠재적인 용도를 가진다.

[0023] OEL 소자는 전형적으로 유기 발광체 층(organic light emitter layer) 및 선택적으로 하나 이상의 전하 수송층(charge transport layer)을 포함하고, 이들 모두는 2개의 전극, 즉 캐소드 및 애노드 사이에 개재되어 있다. 전하 운반체(charge carrier), 전극 및 정공(hole)은 캐소드 및 애노드 각각으로부터 주입된다. 전자는 음으로 하전된 원자 입자이고, 정공은 마치 양으로 하전된 입자인 것처럼 거동하는 비어 있는 전자 에너지 상태(vacant electron energy state)이다. 전하 운반체는 발광체 층으로 이동하고, 여기서 이들이 조합되어 발광한다.

[0024] 발광체 층은 하나 이상의 발광 물질, 예를 들어 소분자(SM) 발광체, SM 도핑된 중합체, 발광 중합체(LEP), 도핑된 LEP, 블렌딩된 LEP, 다른 유기 발광 물질 또는 이들 물질의 임의의 조합을 포함한다. 적합한 LEP 물질 부류의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리-파라-페닐렌(PPP), 폴리플루오렌(PF), 현재 공지되거나 후에 개발될 다른 LEP 물질, 및 그의 공중합체 또는 블렌드가 포함된다. 적합한 LEP는 또한 분자로 도핑되거나, 발광 염료 또는 다른 축광(photoluminescent, PL) 물질로 분산되거나, 활성 또는 비활성 물질과 블렌딩되거나, 활성 또는 비활성 물질과 분산되는 등일 수 있다. 적합한 LEP 물질의 예는, 예를 들어 문헌[Kraft, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 37, 402-428(1998)]과; 미국 특허 제5,621,131호; 제5,708,130호; 제5,728,801호; 제5,840,217호; 제5,869,350호; 제5,900,327호; 제5,929,194호; 제6,132,641호; 및 제6,169,163호와; PCT 특허 출원 공개 제99/40655호에 기술되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0025] SM 물질은 유기 전계발광 디스플레이 및 장치에서 발광체 물질, 전하 수송 물질로서, 발광체 층(예컨대, 발광되

는 색상을 조절하기 위하여) 또는 전하 수송층에서의 도핑제 등으로서 사용될 수 있는 일반적으로 비-중합체 유기 또는 유기금속 분자 물질이다. 통상 사용되는 SM 물질은 금속 킬레이트 화합물, 예를 들어 트리스(8-하이드록시퀴놀린) 알루미늄(AlQ) 및 그 유도체, 및 유기 화합물, 예를 들어 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(TPD)을 포함한다. 기타 SM 물질은, 예를 들어 문헌[C.H. Chen, et al., Macromol. Symp. 125, 1(1997)]과, 일본 특허 출원 공개 제2000-195673호와, 미국 특허 제6,030,715호, 제6,150,043호 및 제6,242,115호와, PCT 특허 출원 공개 WO 00/18851호(2가 란탄족 금속 착물(divalent lanthanide metal complexes)), WO 00/70655호(사이클로메탈화 이리듐 화합물류(cyclometallated iridium compounds and others)) 및 WO 98/55561호에 개시되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0026] 정공 수송층은 선택적으로 OEL 소자에 존재하여 애노드로부터의 이 소자로의 정공의 주입 및 이들의 재조합 구역으로의 이동을 촉진시킬 수 있다. 그러한 정공 수송층은 추가로 전자가 애노드를 통과함에 있어서 장벽으로서 작용할 수 있다. 정공 수송층은, 예를 들어 다이아민 유도체, 예컨대 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (TPD로서 또한 공지됨) 또는 N,N'-비스(3-나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (NPD), 또는 트리아릴아민 유도체, 예컨대 4,4',4"-트리스(N,N'-다이페닐아미노)트라이페닐아민 (TDATA), 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트라이페닐아민 (MTDATA), 4,4',4"-트라이(N-페노티아지닐) 트라이페닐아민 (TPTTA), 4,4',4"-트라이(N-페녹사지닐) 트라이페닐아민 (TPOTA)을 포함할 수 있다. 다른 예는 구리 프탈로시아닌 (CuPC); 1,3,5-트리스(4-다이페닐아미노페닐)벤젠 (TDAPB); 폴리(비닐 카르바졸); 및 기타 화합물, 예를 들어 문헌[Shirota, J. Mater. Chem., 10, 1(2000), H. Fujikawa, et al., Synthetic Metals, 91, 161(1997)], 및 문헌[J.V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa(ed.), 10, 233-274(2001)]에 기술된 것을 포함하며, 상기 문헌 모두는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0027] 전자 수송층은 선택적으로 OEL 소자에 존재하여 전자 주입 및 이들의 재조합 구역으로의 이동을 촉진시킬 수 있다. 원할 경우, 그러한 전자 수송층은 정공의 캐소드로의 통과에 있어서 장벽으로서 또한 작용할 수 있다. 일례로서, 전자 수송층은 유기금속 화합물 트리스(8-하이드록시퀴놀라토) 알루미늄(AlQ)을 사용하여 형성될 수 있다. 전자 수송 물질의 다른 예에는 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아자졸 (TAZ), 1,3-비스[5-(4-(1,1-다이메틸에틸)페닐)-1,3,4-옥사다리아자졸-2-일]벤젠, 2-(바이페닐-4-일)-5-(4-(1,1-다이메틸에틸)페닐)-1,3,4-옥사다리아자졸 (tBuPBD) 및 문헌[Shirota, J. Mater. Chem., 10, 1(2000)], 문헌[C.H. Chen, et al., Macromol. Symp. 125, 1(1997)], 및 문헌[J.V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa(ed.), 10, 233(2001),]에 기술된 기타 화합물이 포함되며, 상기 문헌 모두는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0028] 본 발명의 명세서에 기재된 방법은 또한 고온이 이용되는 액정 및 전기변색 디스플레이를 제조하는 데, 또한 필름 상의 박막 트랜지스터를 제조하는 데에 사용될 수 있다. (예컨대, 미국 특허 제2006/0024895 A1호 참조). 또한, 방법은 고온 가공 단계를 겪게 되는 가요성 태양 전지를 제조하는 데에 사용될 수 있다. 조명 장치 및 정적 또는 동적 표지(static or active signage)의 제조에서의 적용예가 또한 예상된다.

[0029] 실시예 1

[0030] 미국 버지니아주 호프웰 소재의 듀폰 테이진 필름즈(DuPont Teijin Films)로부터 Q65FA로 구매가능한 0.123 mm 두께의 2축 배향 PEN 필름의 샘플을 광학 필름의 제조에서의 몇 가지 관심 특성에 대해 평가하였다. 구체적으로, 투과율(T, %)은 시험 결과 89.5였다. 헤이즈(haze) (H, %)는 시험 결과 0.99였다. 투명도(C, %)는 시험 결과 100이었다. 투과율 및 헤이즈는 ASTM D-1003에 따라 측정한다. 투명도는 헤이즈가드(등록상표) 플러스(Hazeguard® Plus) (미국 메릴랜드주 실버 스프링 소재의 비와이케이-가너 유에스에이(BYK-Garner USA)로부터 입수가가능)에 대한 매뉴얼에 기술된 시험 방법에 따라 측정한다.

[0031] 대조 실험으로서, 30 cm x 30 cm 크기의 이 재료의 정사각형 부분을 절단축과 정렬된 필름의 2축 배향으로 재료로부터 절단하였다. 이 부분에 (고온 OLED/PLED 가공 단계를 모방하여) 5분 동안 240℃의 온도에서 열처리를 가하였다. 이 단계는 온도가 240℃로 설정된 오븐 내에서 수행하였고, 필름은 억제력(restraint) 또는 장력 없이 오븐 내에 걸어 두었다.

[0032] 이러한 열처리의 종료시, 필름은 2개의 축에서 상이하게 물리적으로 수축된 것으로 나타났다. 구체적으로, 필름은 20 cm로 이격된 기준 표시로 측정할 때 수축률이 웹 횡단 방향으로 4.59% 및 기계 방향으로 4.07%였다. 또한, 광학 특성 역시 변화하여, 투과율은 89.9였고 헤이즈는 2.32였으며 투명도는 99.7이었다.

최종 필름은 크게 말려 있다(curled).

[0033] 실시예 2

[0034] 실시예 1에 사용된 필름의 다른 부분을 도 1에 도시된 바와 같은 정사각형 알루미늄 프레임 내에 고정하였다. 클램프들은 3 내지 6 MPa의 수직 압력을 각각 가하였는데, 이는 필름 파지 표면의 기하학적 형상으로 인하여 2축 배향에 의해 한정된 축을 따라 필름에 거의 0의 장력이 가해지기 때문이다. 클램핑된 필름에 실시예 1과 동일한 오븐 내에서 15초 동안 240℃의 조절 사이클을 가하였다. 이러한 조절 동안, 필름은 열 팽창 및 이어지는 수축을 겪게 되어 프레임의 기하학적 형상에 꼭 맞는 편평한 필름이 형성되었다. 이러한 조절 사이클은, 온도는 필름의 일부 수축을 개시시키기에는 충분히 높은 반면에 시간은 필름 내부 응력이 완전히 이완되지 않게 충분히 짧도록 선택하였다. 이어서, 여전히 프레임 내에 있는 조절된 필름에 다른 점에서는 실시예 1과 유사한 조건 하에서 5분 동안 240℃에서 열처리를 가하였다. 그 후, 열 수축률 및 광학 특성을 실시예 1의 방법에 따라 측정하였지만, 이들 시험은 필름이 고정구 내에서 여전히 팽팽한 상태에서 수행하였다. 구체적으로, 열처리 후, 필름은 웹 횡단 방향으로 0.00% 및 기계 방향으로 -0.09%의 수축률을 보였다. 나머지 광학 특성은 조절 및 열처리 전의 광학 특성에서 변화되지 않았다. 클램프 내에서, 열처리에 의해 어떠한 가시적인 말림 또는 뒤틀림도 나타나지 않았다.

[0035] 실시예 3

[0036] 필름을 열 수축률 및 광학 특성을 측정하기 전에 클램프로부터 꺼낸 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 2에 따라 실험을 수행하였다. 구체적으로, 열처리 및 클램프로부터의 해제 후에, 필름은 TD 방향으로 0.56% 및 MD 방향으로 0.01%의 수축률을 보였는데, 이는 실시예 1의 자립형 필름에서 나타난 것보다 상당히 낮은 것이다. 광학 특성을 또한 열처리 전후 모두에서 실시예 1에 기술된 바와 같이 평가하였는데, 그 결과 이들 특성은 가공에 의해 변화되지 않았다. 최종 필름에는 가시적인 말림 또는 뒤틀림이 없었다. 실시예 1 내지 3은 적어도 베어(bare) 기판이 본 발명에 따른 클램핑의 사용에 의해 그의 유리 전이 온도 초과에서의 가공 동안 말림 및 뒤틀림으로부터 보호될 수 있음을 암시한다. 실시예 4 내지 6은, 기판이 일 표면 상에 미리 적용된 장벽층을 갖는 더욱 진보된 경우로의 이러한 발견의 확장을 기술한다.

[0037] 실시예 4

[0038] 실시예 1의 필름과 동일한 PEN 필름을, PEN 필름 상에 SiAlO_x 및 아크릴레이트 중합체의 교번하는 층을 증착시켜서 금속 산화물로 시작하는 총 7개의 증착된 층이 되게 함으로써 수분/산소 장벽 필름으로 변형시켰다. 이는 공히 계류중이고 공히 양도된 파디아쓰(Padiyath)와 로리그(Roehrig)의 미국 특허 출원 제2004/195967호의 실시예 1의 방법에 따라 수행하였으며, 상기 출원은 마치 본 명세서에 다시 기재된 것처럼 참고로 포함되어 있다. 광학 특성은 실시예 1의 방법에 따라 측정하였으며, 투과율은 92.0이었고 헤이즈는 0.91이었으며 투명도는 100이었다.

[0039] 이 필름에 (고온 OLED/PLED 가공 단계를 모방하여) 5분 동안 240℃에서 열처리를 가하였다. 이는 대체로 실시예 1에 기술된 바와 같이 오븐 내에서 수행하였다. 이러한 열처리의 종료시, 필름은 2개의 축에서 상이하게 물리적으로 수축된 것으로 나타났다. 구체적으로, 필름은 20 cm로 이격된 기준 표시로 측정할 때 수축률이 웹 횡단 방향으로 3.50% 및 기계 방향으로 2.75%였다. 처리된 필름은 필름의 각각의 면에 대한 불균형한 열 팽창/수축으로 인해 크게 말리고 뒤틀려 있었는데, 이는 증착된 장벽층들의 파괴로 이어진다.

[0040] 실시예 5

[0041] 수분/산소 장벽 필름의 다른 부분을 실시예 4의 방법에 따라 제조하였다. 광학 특성은 실시예 1의 방법에 따라 측정하였으며, 투과율은 91.1이었고 헤이즈는 1.06이었으며 투명도는 100이었다. 실시예 2에 기술된 방식과 유사한 방식으로, 이 필름을 도 1에 도시된 바와 같은 정사각형 알루미늄 프레임 내에 고정하였다. 클램프들은 3 내지 6 MPa의 수직 압력을 각각 가하였는데, 이는 필름 파지 표면의 기하학적 형상으로 인하여 2축 배향에 의해 한정된 축을 따라 필름에 거의 0의 장력이 가해지기 때문이다. 수직 압력은 가열 시의 필름 수축 동안 필름의 미끄러짐을 방지하기에 충분히 높다.

[0042] 필름이 고정구 내에서 팽팽해져 있는 동안, 클램핑된 필름에 15초 동안 240℃의 조절 사이클을 가하였다. 이는, 실시예 2에서 논의된 이유를 위해, 필름이 열 팽창 및 수축을 겪게 하여 프레임의 기하학적 형상에 꼭 맞게 된다. 또한, 실시예 2에서와 같이, 클램핑된 필름에 5분 동안 240℃에서 열처리를 가하였다.

[0043] 클램핑된 필름을 실온으로 냉각시킨 후, 필름을 고정구로부터 꺼내어 열 수축률 및 광학 특성을 측정하였다.

구체적으로, 열처리 후에, 필름은 웨브 횡단 방향으로 0.07% 및 기계 방향으로 0.00%의 수축률을 보였는데, 이는 실시예 4의 자립형 필름에서 나타난 것보다 상당히 낮은 것이다. 나머지 광학 특성은 본질적으로 변화되지 않았다.

[0044] 실시예 6

실시예 5에서 사용한 수분/산소 장벽 필름의 다른 부분을, 조절 후의 열처리를 5분이 아닌 10분 동안 수행하는 것을 제외하고는, 그 실시예에서 기술된 바와 같이 처리하였다. 클램핑된 필름을 실온으로 냉각시킨 후, 필름을 고정구로부터 꺼내어 열 수축률 및 광학 특성을 측정하였다. 구체적으로, 열처리 후에, 필름은 웨브 횡단 방향으로 -0.33% 및 기계 방향으로 0.27%의 수축률을 보였는데, 이는 여전히 실시예 4의 자립형 필름에서 나타난 것보다 상당히 낮은 것이다. 나머지 광학 특성은 조절 및 열처리에 의해 본질적으로 변화되지 않았다. 실시예 4 내지 6은 베어 기관뿐만 아니라 기관 상에 증착된 장벽층들이 본 발명에 따른 클램핑의 사용에 의해 기관의 유리 전이 온도 초과에서의 가공 동안 말림 및 뒤틀림으로부터 보호될 수 있음을 암시한다.

[0046] 실시예 7

필름에 대한 열처리를 수행하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 4에 따른 대조 장벽 필름 샘플을 수증기 투과율(WVTR)을 측정하기 위해 평가하였다. WVTR 측정은 미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 모콘 인스트루먼트즈(Mocon Instruments)로부터 구매가능한 퍼마트란(Permatran) 700 시리즈 장비를 사용하여 수행하였다. 이 장비에 대한 시험 계획안에 따라, WVTR를 50°C, 100% RH 및 0% O₂의 시험 조건 하에서 측정하였다. 이들 조건 하의 WVTR은 0.005 g/m²/일 미만이었다. 실시예 5 및 6의 열처리 샘플을 또한 이 장비를 사용하여 시험하였고, 역시 0.005 g/m²/일 미만의 WVTR을 갖는 것을 확인하였다. 이 실시예는 본 발명에 의해 개시된 방법이 장벽 성능의 저하 없이 다층 장벽 필름과 함께 사용될 수 있다는 것을 증명한다.

[0048] 실시예 8

2축 배향 PEN 필름을, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠(3M)에 의해 제조되는 펠렛(pellet) 형태로 PEN을 취하고 이를 용융시키고 2축 압출기(twin screw extruder)로 이를 압출하여 주조 웨브(cast web)를 형성함으로써 제조하였다. 이어서, 이 주조 웨브를 독일 소재의 브루크너 저먼 테크놀로지(Bruckner German Technology)로부터 카로(KARO) IV로 구매가능한 2축 신장기(biaxial stretcher)를 사용하여 후속하여 신장시켰다. 최종 연신비(draw ratio)는 약 3.5 x 3.5였으며, 두께가 120 마이크로미터인 필름이 되었다.

이러한 2축 배향 PEN 필름의 샘플을 미국 애리조나주 투손 소재의 위코(WYKO)로부터 구매가능한 마이크로-간섭계(micro-interferometer)를 사용하여 표면 조도에 대해 평가하였다. 이 방법은 3가지의 표면 조도 측면, 즉 조도 평균(R_a) (중심선의 산술 평균 편차의 측정치); 조도 왜도(roughness skew) (R_{sk}) (얼마나 많은 영역이 평균 높이의 위에 또는 아래에 있는지에 대한 측정치); 및 조도 첨도(kurtosis) (R_{ku}) (표면 특징부의 오목도(concavity)의 측정치)를 보고한다.

이어서, 2축 배향 PEN 필름의 5개 부분을 실시예 2에 따라 클램핑 고정구에 배치하고, 그 후 15초 동안 240°C에서 조절하였다. 필름을 열 팽창 및 수축을 겪게 하여 프레임의 기하학적 형상에 꼭 맞게 된 후, 필름을 이어서 하기 표에 열거된 바와 같은 다양한 가공 조건에서 열처리한다. 하기에 나타난 바와 같이, 가공 온도는 240°C (30 내지 60초)만큼 높고 가공 시간은 1시간(180°C에서) 만큼 길다. 이들 샘플을 또한 표면 조도에 대해 평가하였고, 결과를 하기에 표로 기재하였다.

위코(WYKO) 표면 조도 결과			
샘플 ID	R _a , nm	R _{sk}	R _{ku}
대조 필름	11.41	23.99	837.22
240C 30초 필름 샘플 #1	8.37	16.34	536.89
240C 30초 필름 샘플 #2	7.40	5.29	207.62
240C 60초 필름 샘플 #1	5.33	0.04	3.25
240C 60초 필름 샘플 #2	5.32	0.01	3.42
180C 1시간 필름 샘플 #1	4.91	0.26	8.03

추가로 열처리되지 않은 대조 필름과 비교하면, 본 발명에 의해 기술된 바와 같은 고정구 내에서의 고온 가공은, 모두 OLED/PLED 및 기타 전자장치 가공 적용예에서 유용한 우수한 편평도 (R_a < 5 nm), 거의 0인 높이 (R_{sk} ≃ 0) 및 거의 랜덤한 특징들 (R_{ku} ≃ 3)을 가진 2개의 표면을 구비한 필름 물품을 얻게 되는 이점이 있다.

[0054] 본 발명은 그의 다양한 실시 형태와 관련하여 특정하게 도시되고 설명되었지만, 당업자는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 형태 및 세부 사항에서의 다양한 다른 변경이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 방법의 일 실시 형태를 수행하기에 적합한 클램핑 고정구의 사시도.

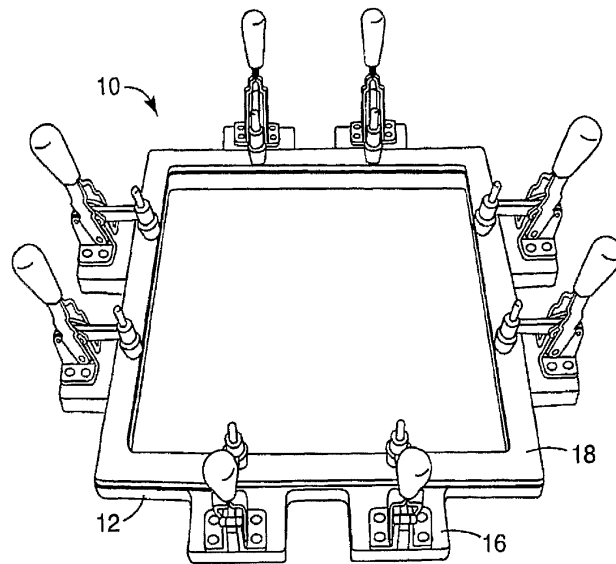
[0012] 도 2는 도 1의 클램핑 고정구의 분해도.

[0013] 도 3은 도 1의 클램핑 고정구의 상부 부분의 밑면의 사시도.

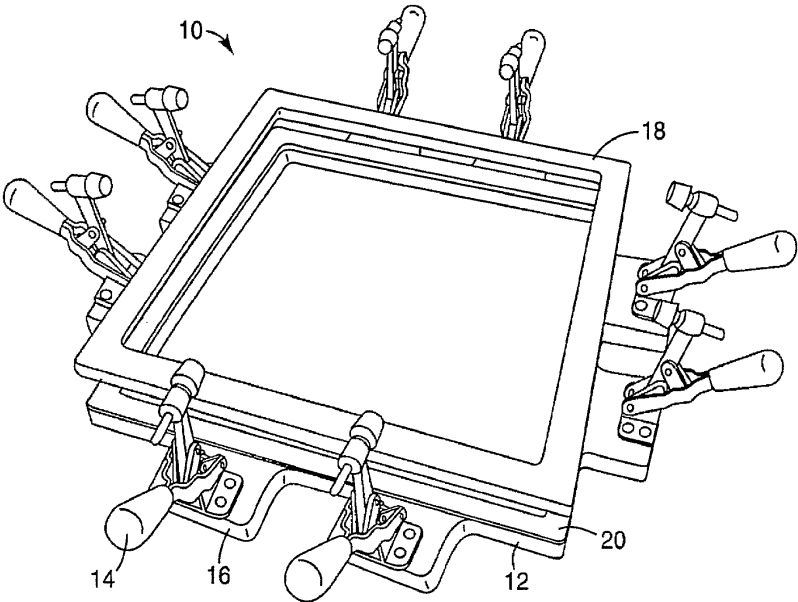
[0014] 도 4는 클램핑된 상태와 클램핑되지 않은 상태 모두에서의 적합한 중합체의 예시적인 응력 및 변형률 거동을 도시하는 2개의 그래프.

도면

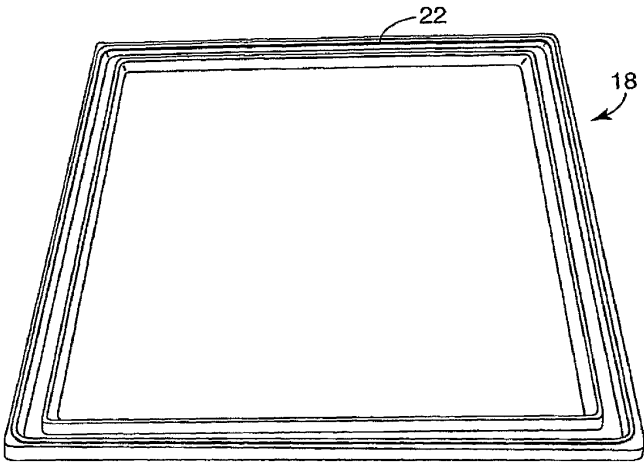
도면1



도면2



도면3



도면4

