



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0080280
(43) 공개일자 2016년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 13/32 (2006.01) C01B 33/113 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01) C01F 7/02 (2006.01)
C01G 19/00 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01) C01G 9/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0189948

(22) 출원일자 2014년12월26일

심사청구일자 2014년12월26일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

해동화학(주)

대전광역시 대덕구 대덕대로1284번길 283 (신일동)

(72) 발명자

최윤석

대전광역시 유성구 동서대로 125(덕명동) 한밭대학교

이재현

대전광역시 유성구 동서대로 125(덕명동) 한밭대학교

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이한욱, 이성렬, 이성준

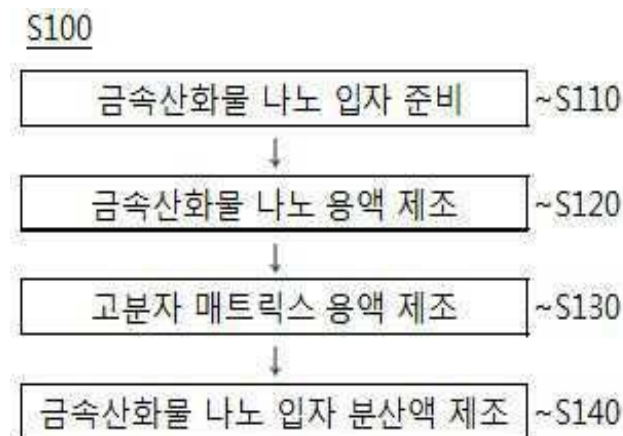
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 금속산화물 나노입자 분산액 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법으로서, a) 5nm 내지 500nm의 크기를 갖는 금속산화물 나노 입자를 준비하는 단계, b) 금속산화물 나노 입자에 용매와 표면처리제를 첨가한 후, 혼합공정으로 금속산화물 나노 용액을 제조하는 단계, c) 고분자 수지 재료에 용매를 첨가한 후, 혼합공정으로 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계 및 d) 상기 금속산화물 나노 용액에 상기 고분자 매트릭스 용액을 첨가한 후, 혼합공정으로 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계를 포함하되, 상기 금속산화물 나노 입자 분산액의 금속산화물 나노 입자를 집합체 형상으로 유도하고, 상기 집합체 크기를 10nm 내지 5 μ m 범위 내로 조절하는 것에 특징이 있는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김중훈

대전광역시 대덕구 대덕대로1284번길 283 (신일동)

신철현

대전광역시 유성구 동서대로 125(덕명동) 한밭대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012ZPA022

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)연구개발특구지원본부

연구사업명 플렉서블 OLED용 핵심 소재, 공정 및 장비 개발

연구과제명 플렉서블 OLED용 핵심 소재, 공정 및 장비 개발

기 여 율 1/2

주관기관 연구사업지원팀

연구기간 2012.12.01 ~ 2014.11.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A1014888

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 플라스틱/바이오 전자소자용 계면제어기술 연구

연구과제명 플라스틱/바이오 전자소자용 계면제어기술 연구

기 여 율 1/2

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 5nm 내지 500nm의 크기를 갖는 금속산화물 나노 입자를 준비하는 단계;
- b) 상기 금속산화물 나노 입자에 용매와 표면처리제를 첨가한 후, 금속산화물 나노 용액을 제조하는 단계;
- c) 고분자 수지 재료에 용매를 첨가한 후, 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계; 및
- d) 상기 금속산화물 나노 용액에 상기 고분자 매트릭스 용액을 첨가한 후, 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계를 포함하되,

상기 금속산화물 나노 입자 분산액의 금속산화물 나노 입자를 집합체 형상으로 유도하고 크기를 조절하는 것에 특징이 있는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물 나노 입자의 굴절율은 1.7 내지 3.0 이고, 상기 고분자 수지 재료의 굴절율은 1.4 내지 1.7 인, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 금속산화물 나노 입자는 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2), 산화규소(SiO_2), 인듐 주석 산화물(ITO), 산화세륨(Ce_2O_3), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 및 이들의 조합 중에서 선택되는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 고분자 수지 재료는 폴리스타이렌(PS), 폴리비닐카바졸(PVK), 폴리스타이렌/폴리아크릴로나이트릴(PS/PAN), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 집합체 크기는 10nm 내지 5 μ m 범위 내로 조절되는 것에 특징이 있는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 유기 용매인 것에 특징이 있는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜용매; 디에틸 에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르 용매; 에틸렌

글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤 용매; N-메틸-2-피릴리딘, 2-피릴리딘, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드 용매; 디메틸술폰, 디에틸술폰을 포함하는 술폰 용매; 테트라메틸렌 술폰을 포함하는 술폰 용매; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민 용매; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르 용매; 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르 용매; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소 용매; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소 용매; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄을 포함하는 할로젠화된 탄화수소 용매; 프로필렌 카보네이트; 에틸렌 카보네이트; 디메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 에틸메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 니트로메탄; 및 니트로벤젠 중에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상이 혼합물인, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 표면처리제는 실란계, 티탄산염계 및 크롬계 화합물 중에 선택되는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 실란계 화합물은 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리(베타-메톡시에톡시)실란, 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리-n-프로폭시 실란, 비닐 트리-n-펜톡시 실란, 비닐메틸 디메톡시 실란, 디페닐 에톡시 비닐실란, 비닐 트리이소 프로폭시 실란, 디비닐 디(베타-메톡시에톡시)실란, 디비닐 디메톡시 실란, 디비닐 디에톡시 실란, 디비닐 디-n-프로폭시 실란, 디비닐 디(이소프로폭시) 실란, 디비닐 디-n-펜톡시 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필 메틸디에톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필 메틸 디에톡시실란, 및 이들의 혼합물 중에 선택되는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계의 금속산화물 나노 용액을 제조하는 단계는 열처리 공정 또는 초음파 공정을 이용하는 것에 특징이 있는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 d) 단계의 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계는 열처리 공정 또는 초음파 공정을 이용하는 것에 특징이 있는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계의 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계는 열처리 공정을 이용하는 것에 특징이 있는, 금속산화물 나노 입자 분산액 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 하나의 방법을 이용하여 형성한, 금속산화물 나노 입자 분산액.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 금속산화물 나노입자가 분산된 분산액에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 금속산화물 나노입자를 분산액에 혼합하여 일정한 크기의 집합체를 형성한 분산액을 도포한 후, 건조시켜 불규칙한 표면을 가지는 필름을 얻기 위한 금속산화물 나노입자 분산액 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 차세대 디스플레이(플렉서블 디스플레이, 투명 디스플레이)로 발전하기 위해 현재 상용화되고 있는 TFT-LCD(Liquid Crystal Display)와 OLED(Organic Light Emitting Diode)가 있다. TFT-LCD는 빛을 내기 위해 Back light unit이 필요하므로 차세대 디스플레이로 가기 위해서 반드시 해결해야 한다. OLED는 자체발광으로 Backlight unit이 필요 없지만 소자수명이 짧고 대면적화에 대한 기술 진전이 필요하다. 하지만 여러 기관에서 OLED 개발에 힘써온 결과 대면적의 OLED TV가 출시되고 최근에는 곡면으로 이루어진 TV가 출시되었다. 아직 가격 경쟁면에서는 TFT-LCD 비해 수십 배가 비싸지만 선명한 화질과 시야각이 넓고 응답속도가 빠른 면을 자랑한다. 대면적화 기술을 이끌어 내면서 점차적으로 1세대 TFT-LCD 기술에서 2세대 OLED 기술로 부상하고 있다. 휴대폰 시장에서는 LCD를 대체한 OLED를 적용한 제품의 점유율이 높아지고 있고 향후 TV시장에서도 점유율을 높일 것으로 예상된다. OLED는 디스플레이 분야 밖에서도 많은 관심을 보이고 있다. 최근 OLED를 응용한 조명 분야가 새롭게 부상되고 있다. 기존의 광원보다 2배이상 효율이 높고 친환경적이고 전력 소모가 줄어들어 차세대 조명으로 각광받고 있다.

[0003] OLED는 유기물과 전극이 적층되어 완성된다. 각기 다른 굴절률값을 가지고 있는 물질로 적층하기 때문에 빛이 외부로 나올 때 상당한 손실이 발생된다. 입사한 빛의 약 20% 정도만 빛이 나오고 나머지는 손실되기 때문에 80%의 빛을 끌어내기 위해 많은 연구를 진행하고 있다. 빛의 효율을 최대한 이끌어내기 위한 기술로 광추출층 기술이 도입되고 있다. 이 기술은 유리 기판방향으로 빛을 방출하는 배면발광과 반대방향으로 빛을 방출하는 전면 발광 모두에 적용이 가능하며 30% 내지 40% 정도 빛의 효율을 향상 시킬 수 있다. 광추출층 기술은 유리 기판 내에 갇힌 빛을 외부로 추출하는 외부 광추출 기술과 유기물층의 갇힌 빛을 외부로 추출하는 내부 광추출 기술로 분류된다.

[0004] 외부 추출 기술은 유리 기판 뒷면에 마이크로 렌즈 어레이, 외부광 산란층, silica microsphere 등이 있고 내부 추출 기술은 유리 기판 앞면에 마이크로 캐비티 효과, 광결정, 내부광 산란층, 나노 요철 구조 삽입 등이 있으나, 광효율 향상이 우수한 동시에 비용이 저렴하고 간단한 공정을 통해 외부에 적용이 가능하도록 광추출층 형성을 위한 금속산화물 나노입자 분산액 제조 방법이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허번호 제10-2007-0021876호
(특허문헌 0002) 2. 한국공개특허번호 제10-2014-0115507호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는, 광추출 효율이 우수한 동시에 비용이 저렴하고 간단한 공정을 이용하여 금속산화물 나노입자 분산액 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는, 나노입자가 집합체를 형성하여 도포 후, 빛의 산란 특성이 우수한 광추출층을 형성 가능한 금속산화물 나노입자 분산액을 제공하는 것이다.

[0008] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속산화물 나노입자 분산액의 제조 방법은,

a) 5nm 내지 500nm의 크기를 갖는 금속산화물 나노 입자를 준비하는 단계, b) 상기 금속산화물 나노 입자에 용매와 표면처리제를 첨가한 후, 금속산화물 나노 용액을 제조하는 단계, c) 고분자 수지 재료에 용매를 첨가한 후, 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계 및 d) 상기 금속산화물 나노 용액에 상기 고분자 매트릭스 용액을 첨가한 후, 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계를 포함하되, 상기 금속산화물 나노 입자 분산액의 금속산화물 나노 입자를 집합체 형상으로 유도하고 크기를 조절할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속산화물 나노 입자의 굴절율은 1.7 내지 3.0 이고, 상기 고분자 수지 재료의 굴절율은 1.4 내지 1.7 일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속산화물 나노 입자는 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2), 산화규소(SiO_2), 인듐 주석 산화물(ITO), 산화세륨(Ce_2O_3), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 고분자 수지 재료는 폴리스타이렌(PS), 폴리비닐카바졸(PVK), 폴리스타이렌/폴리아크릴로나이트릴(PS/PAN), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 집합체 크기는 10nm 내지 5 μ m 범위 내로 조절할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 용매는 유기 용매일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜용매; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르 용매; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤 용매; N-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드 용매; 디메틸술폰, 디에틸술폰을 포함하는 술폰 용매; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민 용매; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르 용매; 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르 용매; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소 용매; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소 용매; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄을 포함하는 할로겐화된 탄화수소 용매; 프로필렌 카보네이트; 에틸렌 카보네이트; 디메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 에틸메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 니트로메탄; 및 니트로벤젠 중에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상이 혼합물일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 표면처리제는 실란계, 티탄산염계 및 크롬계 화합물 중에 선택될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 실란계 화합물은 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리(베타-메톡시에톡시)실란, 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리-n-프로폭시 실란, 비닐 트리-n-펜톡시 실란, 비닐메틸 디메톡시 실란, 디페닐 에톡시 비닐실란, 비닐 트리이소 프로폭시 실란, 디비닐 디(베타-메톡시에톡시)실란, 디비닐 디메톡시 실란, 디비닐 디에톡시 실란, 디비닐 디-n-프로폭시 실란, 디비닐 디(이소프로폭시) 실란, 디비닐 디-n-펜톡시 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필 메틸디에톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필 메틸 디에톡시실란, 및 이들의 혼합물 중에 선택될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 b) 단계의 금속산화물 나노 용액을 제조하는 단계, 또는 d) 단계의 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계는 열처리 공정 또는 초음파 공정을 이용할 수 있고, 상기 c) 단계의 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계는 열처리 공정을 이용하여 제조할 수 있다.

[0019] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속산화물 나노 입자 분산액은 상술한 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속산화물 나노입자 분산액을 이용하여 도포하면 불규칙한 표면을 갖는 광추출

층이 형성되어 빛의 산란 특성이 우수한 광추출층을 제조할 수 있다.

[0021] 상기 금속산화물 나노입자 분산액의 제조 방법은 비용이 저렴하고 간단한 공정으로 제조할 수 있다.

[0022] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 나노입자 분산액의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 나노입자 분산액을 이용한 광추출층의 제작 과정을 도시하는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 농도에 따른 광학 현미경 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광추출층의 AFM topographic 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 농도에 따른 평균 두께를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 농도에 따른 Haze와 Transmittance를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부된 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 나노입자 분산액의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다. 도 1을 참조하면, 금속산화물 나노입자 분산액의 제조 방법(S100)은, a) 금속산화물 나노 입자를 준비하는 단계(S110), b) 금속산화물 나노 용액을 제조하는 단계(S120), c) 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계(S130), d) 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계(S140)를 포함한다.

[0026] a) 금속산화물 나노 입자를 준비하는 단계는 5nm 내지 500nm의 크기를 갖는 금속산화물 나노 입자를 준비하는 단계이다. 5nm 내지 500nm의 범위의 금속산화물 나노 입자의 크기는 유기 발광 소자 기판면과의 계면에서 고굴절율을 가지는 금속산화물 나노 입자의 접촉 면적을 최대화하여 기판 내부에 트랩되어 있는 빛을 외부로 추출하는데 효과적이다. 이러한 금속산화물 나노입자의 크기가 5nm 미만이면 입자들이 서로 응집되어 있는 상태로서 분산액 내에서 초음파 분산 시, 분산시간이 오래 소요되고 500nm 이상의 크기를 갖는 금속산화물 나노 입자는 분산액에서 일정한 크기로 응집되지 않아 금속산화물 나노입자의 크기는 5nm 내지 500nm 범위가 이용되고 있는 것이다.

[0027] 상기 금속산화물 나노 입자의 굴절율은 1.7 내지 3.0 로서, 상기 금속산화물 나노 입자는 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2), 산화규소(SiO_2), 인듐 주석 산화물(ITO), 산화세륨(Ce_2O_3), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다.

[0028] 기판의 굴절율과 공기의 굴절율이 달라 빛이 외부로 방출될 때 매질의 종류가 다르기 때문에 경계면에서 반사와 굴절로 빛의 진행 방향이 바뀌게 되어 손실이 발생한다. 이를 기반으로 외부에 광추출층을 추가적으로 도입하여 기판 내에 도파로 모드 혹은 전반사에 고립되거나 반사하는 빛을 산란 효과를 이용하여 외부로 보다 많은 빛을 추출할 수 있다. 효율적인 산란 효과를 나타내기 위해 기판 보다 굴절율이 높은 물질을 선택할 수 있다.

[0029] b) 금속산화물 나노 용액을 제조하는 단계는 상기 금속산화물 나노 입자에 용매와 표면처리제를 첨가한 후, 초음파 공정 또는 열처리 공정으로 혼합시켜 금속산화물 나노 용액을 제조할 수 있다.

[0030] 상기 표면처리제는 상기 금속산화물 나노 입자의 표면 물성 개선용 첨가제로 사용될 수 있다. 용매에 혼합되어

초음파 공정을 통하여 상기 금속산화물 나노 입자의 분산 및 반응을 촉진시키며, 실란계, 티탄산염계 및 크롬계 화합물 중에 선택될 수 있으며, 상기 실란계 화합물은 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리(베타-메톡시에톡시)실란, 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리-n-프로폭시 실란, 비닐 트리-n-펜톡시 실란, 비닐메틸 디메톡시 실란, 디페닐 에톡시 비닐실란, 비닐 트리아이소 프로폭시 실란, 디비닐 디(베타-메톡시에톡시)실란, 디비닐 디메톡시 실란, 디비닐 디에톡시 실란, 디비닐 디-n-프로폭시 실란, 디비닐 디(이소프로폭시) 실란, 디비닐 디-n-펜톡시 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필 메틸디에톡시 실란, 감마-메타크릴옥시프로필 메틸 디에톡시실란, 및 이들의 혼합물 중에 선택될 수 있다.

[0031] c) 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계는 고분자 수지 재료에 용매를 첨가한 후, 열처리하여 혼합시켜 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계이다.

[0032] 상기 고분자 수지 재료의 굴절율은 1.4 내지 1.7 로서, 상기 고분자 수지 재료는 폴리스타이렌(PS), 폴리비닐카바졸(PVK), 폴리스타이렌/폴리아크릴로나이트릴(PS/PAN), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0033] 상기 고분자 수지 재료는 상기 금속산화물 나노 입자의 균일한 필름 형성을 위한 역할을 함과 동시에 기관의 굴절율과 비슷하거나 높은 재료들로 광추출층이 우수한 빛의 산란 특성을 갖도록 한다.

[0034] 상기 고분자 매트릭스 용액을 제조하는 단계는 0.5~2시간 동안 60~90℃에서 열처리할 수 있고, 상기 b) 단계 및 c) 단계에서 첨가되는 용매는 유기 용매일 수 있다.

[0035] 상기 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜용매; 디에틸 에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르 용매; 에틸렌 글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤 용매; N-메틸-2-피릴리딘, 2-피릴리딘, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드 용매; 디메틸술폰, 디에틸술폰을 포함하는 술폰 용매; 디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰을 포함하는 술폰 용매; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민 용매; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르 용매; 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르 용매; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소 용매; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소 용매; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄을 포함하는 할로겐화된 탄화수소 용매; 프로필렌 카보네이트; 에틸렌 카보네이트; 디메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 에틸메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 니트로메탄; 및 니트로벤젠 중에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상이 혼합물일 수 있다.

[0036] d) 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계는 상기 금속산화물 나노 용액 및 상기 고분자 매트릭스 용액을 초음파 공정 또는 열처리 공정으로 혼합하여 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계이며, 금속산화물 나노 입자 분산액을 제조하는 단계는 10~30분간 초음파 처리하여 분산액을 제조할 수 있다.

[0037] 상기 금속산화물 나노 입자 분산액의 금속산화물 나노 입자를 집합체 형상으로 유도하고, 상기 집합체 크기를 100nm 내지 5 μ m 범위 내로 조절할 수 있다. 상기 금속산화물 나노입자 집합체 크기가 100nm 미만이면 집합체의 크기가 필름층 두께 보다 작아 필름층 내로 집합체가 함몰되어 불규칙한 표면을 형성하기 어렵고, 금속산화물 나노입자 집합체의 크기가 5 μ m를 초과하면 너무 조대한 집합체가 형성되어 광투과율이 나빠지는 동시에 광추출층으로부터 탈락되어 형성된 필름층의 불량률이 발생할 수 있다.

[0038] 이를 통하여 본 발명에 따른 광추출층은 형성된 금속 나노 입자의 집합체로 인하여 추가의 공정 없이 표면 거칠기를 가질 수 있다. 따라서 상기 광추출층은 큰 크기의 금속 나노 입자의 집합체를 포함하여 광추출층과 공기의 계면에서 높은 표면 거칠기를 가지는 계면을 형성하므로, 전반사에 의하여 빛이 다시 반사되어 되돌아가는 손실이 줄어들어 외부로 보다 많은 빛을 방출 할 수가 있다.

[0039] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속산화물 나노 입자 분산액은 상술한 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 금속산화물 나노입자 분산액 및 이의 제조 방법은 저렴한 비용과 간단한 용액공정으로 제작이 가능하므로 가격과 제조공정에서 충분한 장점이 있다.

- [0041] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 나노입자 분산액의 제조방법(S100)을 이용한 실험예를 설명하기로 한다.
- [0042] 1. 금속산화물 나노입자 분산액의 재료 설계
- [0043] 유리 기판의 굴절율 1.5와 공기의 굴절율 1.0으로 빛이 외부로 방출될 때 매질의 종류가 다르기 때문에 경계면에서 반사와 굴절로 빛의 진행 방향이 바뀌게 되어 손실이 발생한다. 이를 기반으로 외부에 광추출층을 추가적으로 도입하여 유리 기판 내에 도파로 모드 혹은 전반사에 고립되거나 반사하는 빛을 산란 효과를 이용하여 외부로 보다 많은 빛을 추출할 수 있다. 효율적인 산란 효과를 나타내기 위해 유리 기판 보다 굴절율이 높은 물질을 선택할 수 있다. 광추출층에 쓰이는 두 물질인 나노 입자 Al_2O_3 ($n=1.76$)와 Polymer matrix는 Polystyrene($n=1.6$)로 높은 굴절율 값을 가진다.
- [0044] 두 개의 높은 굴절율값을 가진 물질을 적절한 농도로 혼합하여 광추출층을 만들면 빛이 외부로 나올 때 광추출층에 분포하고 있는 나노 입자와 충돌하여 산란 효과가 나타나 빛의 밝기가 증가하고 광효율 측면에서도 향상될 수 있다.
- [0045] 나노 입자의 재료는 굴절율($n=1.76$), 직경 50nm를 갖는 Alumina oxide(Al_2O_3)를 사용하였으며 2-Butanone(Methyl Ethyl Ketone)을 Solvent로 사용한다. Polymer matrix 재료는 굴절율($n=1.6$)으로 Polystyrene(fibers) [$CH_2CH(C_6H_5)$]를 사용하였으며 Solvent는 나노 입자와 동일한 2-Butanone(Methyl Ethyl Ketone)를 사용한다.
- [0046] 2. 광추출층 제작
- [0047] 2-1. 기판
- [0048] Scattering film의 특성을 분석하기 위해 기판은 일반적으로 사용되는 두께 1mm 내지 2mm 의 Slide glass를 선택한다. 광추출층의 균일한 분포를 띄게 하기 위해 glass를 2.5cm * 2.5cm 로 다이아몬드 커터를 이용해 절단한다.
- [0049] 기판 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤(Acetone), DIW(Deionize Water) 순서로 초음파 세척기를 이용하여 각 15분간 기판 세척을 한다. 세척 후 150℃ Oven에서 30분간 건조한다.
- [0050] 2-2. 광추출층
- [0051] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 나노 입자 분산액을 이용한 광추출층의 제작 과정을 도시하는 개략도이다. 도 2를 참조하면, 간단한 용액 공정을 통해 광추출층을 제조한다. 나노 입자 Alumina oxide(Al_2O_3)와 2-Butanone(Methyl Ethyl Ketone)이 잘 혼합될 수 있도록 실란(Silane)을 소량으로 첨가하고 초음파를 통해 혼합한다.
- [0052] Polymer matrix는 Polystyrene이 Solvent 2-Butanone(Methyl ethyl ketone)에 용해되도록 1시간 동안 80℃에서 열처리 통해 Polymer matrix 농도별 0.5wt%, 1wt%, 3wt%, 5wt%, 7wt%, 10wt% 샘플을 제작한다. 이렇게 제작된 2종류의 용액을 15분간 초음파 처리를 통해 혼합하고 세척된 유리 기판 위에 spin-coating 으로 도포한다. spin-coating 속도는 2단계로 나뉘어 코팅한다. 첫 번째 단계는 300rpm으로 천천히 회전시키고 두 번째 단계에서 500rpm으로 속도를 높여 빠르게 코팅한다. 유리 기판 위에 코팅된 광추출층은 90℃에서 1시간 동안 열처리 과정을 통해 완성되었다.
- [0053] 3. 광추출층의 광학 현미경 표면 특성 분석
- [0054] 나노 입자와 Polymer matrix 간의 적절한 조합으로 광추출층이 형성되었는지 알아 보기 위해 기본적으로 광학 현미경을 통해 분석한다.
- [0055] Polymer matrix 농도별로 제조된 용액과 나노 입자와 실란이 첨가된 용액을 서로 혼합하여 광추출층을 제조한다. Polymer matrix의 농도가 높을수록 광추출층 표면이 불균일한 특성을 나타내기 때문에 가장 낮은 농도인 0.5wt%의 농도를 선택하고 나노 입자 용액을 섞어 나노 입자 농도별로 54wt%, 71wt%, 85wt%, 94wt%, 97wt%를 제조한다. 나노 입자의 농도가 높을수록 제조된 용액의 색깔이 진해지고 유리 기판에 코팅시켰을 때 점

점 불투명하게 변하는 특성을 확인하였다.

[0056] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 농도에 따른 광학 현미경 이미지이다. 나노 입자 농도 54wt%에서 나노 입자 부피가 22vol%로 Polymer matrix의 부피 78vol% 보다 매우 낮기 때문에 필름 표면 곳곳에 나노 입자가 없는 부분을 발견 했다.

[0057] 나노 입자의 농도 71wt%에서 표면 상태를 보면 Polymer matrix 부피가 62vol%로 나노 입자의 농도 54wt% 보다 감소해 불균일한 나노 입자 집합체가 표면 전체에 형성된 결과를 보여준다.

[0058] 결과적으로 나노 입자의 농도가 증가할수록 필름 표면 전체에 불균일한 나노 입자의 형태를 갖는 집합체가 증가함을 확인할 수 있다

[0059] 4. 광추출층의 원자력현미경(AFM) 표면 특성 분석

[0060] AFM(Atomic Force Microscope)은 직사각형 캔틸레버(Cantilever)에 탐침(Tip)이 달려 있어 다양한 시료를 분석할 때 많이 쓰인다. 탐침(Tip) 끝에는 아주 미세한 원자(Atom)으로 구성되어 있어 시료 표면에 탐침이 접근하면 다양한 힘을 이용하여 변형되는 캔틸레버의 힘을 파악하는 방식으로 측정된다.

[0061] 측정 방법으로는 접촉 모드(Contact Mode)와 비접촉 모드(Noncontact Mode), Tapping mode가 있다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광추출층을 광추출층을 Tapping mode로 측정한 이미지이다. 도 4a)는 나노 입자 농도 54wt%이고, 도 4b)는 나노 입자 농도 94wt%인 경우로서, 나노 입자의 농도가 85wt%에서 R_q (Root mean square)는 67.5nm 이고 나노 입자 농도 94wt%에서 R_q (Root mean square)는 112nm 결과로 나노 입자의 농도가 높을수록 높은 표면 거칠기를 가지는 계면을 형성한다.

[0062] 결과적으로 나노 입자의 농도가 높을수록 평균 나노 입자 크기도 커지고 표면에 분포되는 나노 입자도 증가함을 확인 했다.

[0063] 5. 광추출층의 Alphastep 표면 특성 분석

[0064] 샘플 표면위의 단차가 있는 박막의 두께를 측정하는 방법으로 탐침이 샘플 표면을 긁고(Scan)지나감으로써 표면 단차의 변화로 발생하는 압력을 감지하여 두께를 측정하는 alpha step 장비를 이용한다.

[0065] 광추출층의 두께는 매우 중요하다. 광추출층의 두께가 너무 두꺼우면 OLED 발광층에서 빛이 나올 때 후방 산란(Back Scattering)으로 흡수나 반사가 증가하여 오히려 광효율이 떨어진다. 따라서 나노 입자 농도별 광추출층의 두께를 측정한다. 표 1은 나노 입자 농도별 박막 두께를 측정한 결과이다.

표 1

NP wt%	53.6	70.9	84.6	93.6	97
1	0.6	1.1	2.2	3.0	7.4
2	0.5	3.3	3.9	3.4	7.9
3	0.9	1.4	1.9	3.8	7.2
평균	0.7	1.9	2.7	3.4	7.5

[0066]

[0067] Contact Force를 제일 낮은 5mg로 맞추고 가로 500 μm , 세로 5 μm 사이즈로 조절한다. 조건을 맞추고 나노 입자 농도별 광추출층의 두께를 총 3회 측정한다. 나노 입자 농도 54wt%의 평균 두께는 0.674 μm 로 가장 낮았고 97wt%의 평균 두께는 7.631 μm 로 가장 높았다. 54wt%에서 71wt%로 두께가 약 3배 증가했고 71wt%에서 85wt%는 약 1.3배 85wt%에서 94wt%는 약 1.27배 증가한다. 94wt%에서 97wt%는 약2배가 넘게 증가 되었다.

[0068] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 농도에 따른 평균 두께를 나타낸 그래프이다. 육안으로 광추출층

이 형성된 표면을 살펴봐도 나노 입자의 농도가 높을수록 광추출층이 점점 불투명해져 두께가 증가함을 확인할 수 있었다. 나노 입자 농도가 가장 낮은 54wt%에서 나노 입자 부피의 비중이 낮기 때문에 두께가 낮게 측정되었고 농도가 점점 증가할수록 나노 입자 부피의 비중이 증가해 두께가 증가한다. 결과적으로 나노 입자의 농도가 높아질수록 광추출층의 두께가 증가하는 것을 알 수 있었다.

6. 광추출층의 광학적 특성 분석

일정한 굴절율과 균일한 매질에서 직진하는 빛이 장애물에 부딪혀 굴절된 현상을 산란(scattering)이라 하며 모든 입자에 의한 광산란의 효과로 시각적으로 탁혼현상이 나타난다. 즉 용액의 흐림 정도를 나타내고 매우 혼탁할 경우 빛의 통과를 방해한다. 이런 현상을 이용하여 제작된 광추출층의 투과도를 분석하는 데 매우 유용하다.

헤이즈 미터는 램프에서 나온 빛이 sample을 투과하여 적분구(Integrating Sphere) 내로 입사한다. 이때 빛은 sample을 통과하여 확산 투과율(Diffused Transmittance)과 평행 투과율(Parallel Transmittance)로 분리되고 모든 광들은 적분구 내에서 반사하여 수광 소자(Photodetector)에 모이게 된다.

Haze의 산출된 식은 다음과 같다.

$$\text{Haze}(\%) = \text{Diffuse Transmittance} / \text{Total Transmittance} \times 100$$

표 2는 나노 입자 농도에 따른 광학적 특성 분석 결과이다.

표 2

Nano-particle	Total Transmittance(%)	Parallel Transmittance(%)	Diffused Transmittance(%)	Haze (%)
Reference	91.4	90.7	0.7	0.8
54wt%	89.2	41.6	47.5	53.3
71wt%	88.5	28.7	59.8	67.5
85wt%	87.2	19.9	67.3	77.2
94wt%	81.7	11	70.7	86.5
97wt%	76.9	7.1	69.8	90.7

광추출층의 광학적 특성을 확인하기 위해 Haze meter(WhiteLight, NDH-5000)장비를 이용하여 전체 투과도, 평행 투과도, 확산 투과도, 탁도를 측정한다.

모든 광추출층의 전체 투과도는 70% 이상으로 빛을 통과하여 흡수나 반사에 의한 손실이 낮은 특성을 확인할 수 있었다. Reference는 순수한 Polymer matrix로 코팅으로 구성된 필름이다. 전체 투과도는 91.4%로 매우 투명하며 평행 투과도가 90.7%로 이 필름을 통과한 빛은 확산이 일어나지 않고 오로지 직진으로만 빛이 통과한다.

Polymer matrix의 물질인 폴리스티렌(Polystyrene)의 굴절율은 1.46이고 유리 기판의 굴절율 1.5와 비슷한 수치를 갖게 되므로 빛은 반사나 흡수에 의한 손실이 없고 모든 빛이 통과할 수 있었다.

나노 입자 농도 54wt%의 전체 투과도는 89.2%로 높은 수치를 보여 준다. Reference와 비교해서 나노 입자의 첨가로 필름 표면이 뿌옇게 변했지만 전체 투과도가 Reference와 유사함을 보여준다. 다른 점은 높은 굴절율을 갖는 나노 입자의 첨가로 평행 투과도 41.6%, 확산 투과도 47.5%로 빛이 필름을 통과할 때 직진보다는 확산되어 나가는 빛의 양이 증가함을 알 수 있다. 나노 입자 농도 71wt%에서는 전체 투과도 88.5%, 평행 투과도 28.7%, 확산 투과도 59.8%로 보여준다. 나노 입자 농도 85wt%에서는 전체 투과도 87.2%에서 확산 투과도가 67.3%를 보여준다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 농도에 따른 Haze와 Transmittance를 나타낸 그래프이다. 나노 입자의 농도가 높을수록 전체 투과도와 평행 투과도는 줄어들고 확산 투과도와 헤이즈는 증가한다. 결과적으로 빛이 광추출층을 통과할 때 직진으로 나가는 빛은 줄어들고 산란 효과로 인해 확산되어 나가는 빛의 양은 늘어

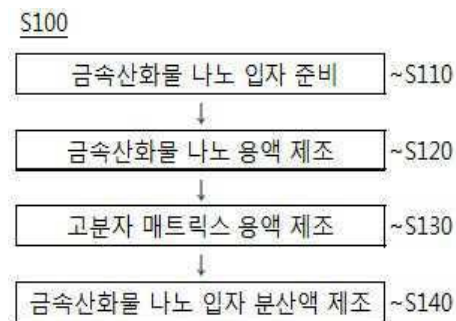
났다.

[0081] 위에서 살펴본 바와 같이, 간단한 용액 공정으로 효율적으로 나노입자를 응집하여 우수한 금속산화물 나노 입자 분산액을 개발할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었으며, 유기 발광 다이오드에서 도파로 모드 혹은 전반사에 의한 손실로 외부로 추출되는 광효율이 낮게 되는 것에 대하여 외부 광추출층 기술을 적용함으로써 광효율을 높일 수 있었다. 이외에도 본 발명의 금속산화물 나노 입자 분산액은 저렴한 비용과 간단한 용액공정으로 제작이 가능한 것이어서, 가격과 제조공정에서 충분한 장점을 가지고 있는 것이다.

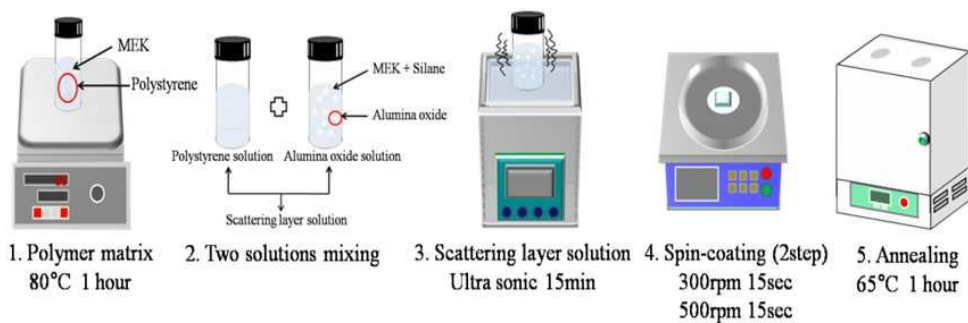
[0082] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

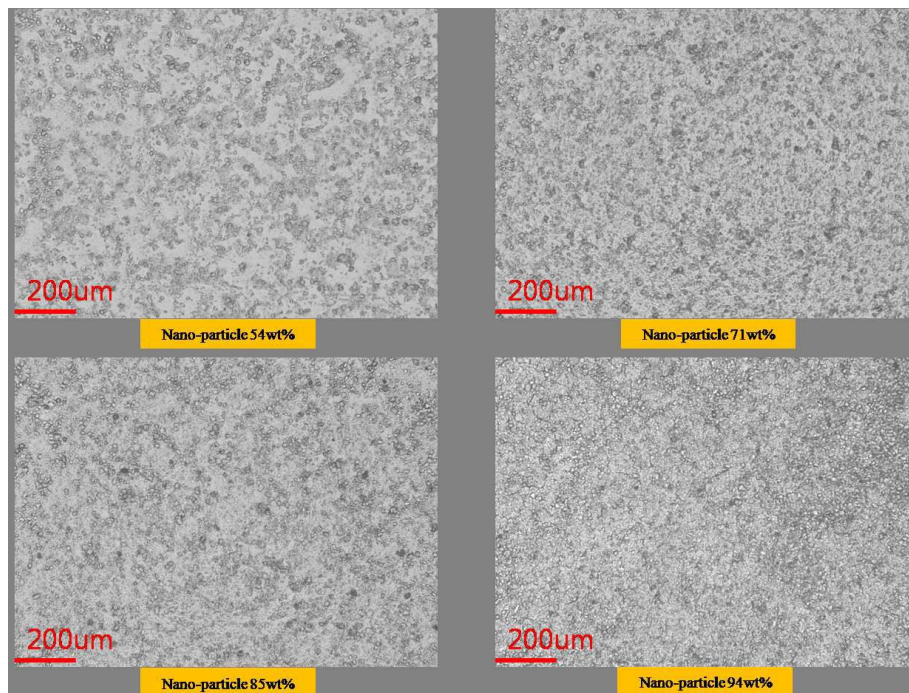
도면1



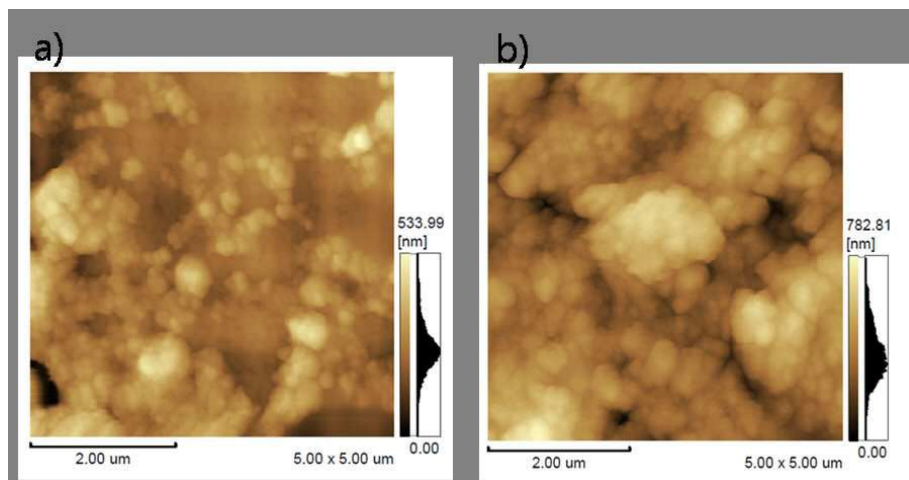
도면2



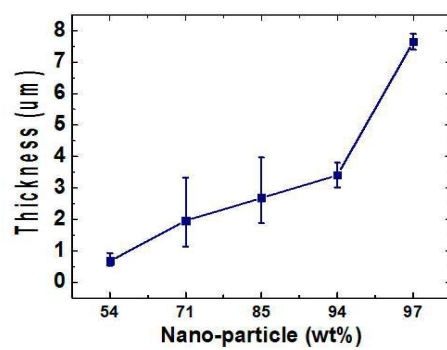
도면3



도면4



도면5



도면6

