



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0048819
(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/30 (2014.01) *B41J 2/14* (2006.01)
B41J 2/455 (2006.01) *C09D 11/36* (2014.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09D 11/30 (2013.01)
B41J 2/14 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0131337
 (22) 출원일자 2018년10월30일
 심사청구일자 2018년10월30일

(71) 출원인
한국생산기술연구원
 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
 (72) 발명자
정용철
 경기도 수원시 영통구 효원로 363, 105동 102호(매탄동, 매탄 위브 하늘채)
김강한
 경상남도 진주시 가호로 79 (호탄동, 대경빌라트)101동 1106
조관현
 경기도 수원시 권선구 서수원로577번길 341, 106동 1702호(금곡동, 수원모아미래도센트럴타운1단지)
 (74) 대리인
한상수

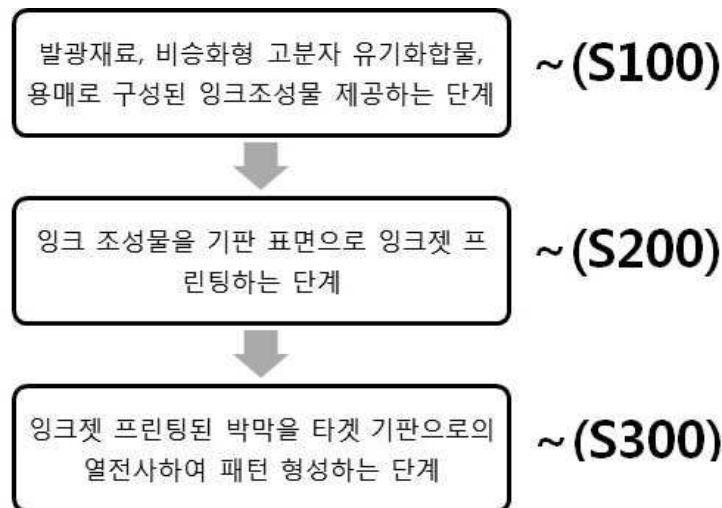
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **잉크젯 프린팅용 잉크 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법**

(57) 요약

본 발명은 열전사 공정 및 박막균일도 개선 가능한 잉크젯용 발광소재 잉크 조성물로, 본 발명의 일실시예는 발광재료와 고분자 유기화합물, 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물을 제공한다. 열전사 공정 및 박막균일도 개선 기술을 제공한다. 본 발명의 잉크조성물로 제작된 미세 패턴은 표면 거칠기 개선 및 박막 패턴의 평탄도 와 두께 균일도 개선이 가능하며 후속 광열전사 공정으로 미세 패턴의 전사가 가능하여 이를 통해서 미세 화소 및 초고해상도 디스플레이 제작이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B41J 2/455* (2013.01)
- C09D 11/36* (2013.01)
- H01L 51/0005* (2013.01)
- H01L 51/0007* (2013.01)
- H01L 51/5024* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10077471
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 산업기술평가관리원
 연구사업명 산업핵심기술개발사업
 연구과제명 고효율 고안정성 비카드뮴계 QLED 핵심 소재 개발을 위한 원천기술 개발
 기여율 50/100
 주관기관 서울대학교(총괄) 한국생산기술연구원(세부주관)
 연구기간 2017.06.12 ~ 2021.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 E0180010
 부처명 기획재정부
 연구관리전문기관 한국생산기술연구원
 연구사업명 생산기술산업원천기술개발
 연구과제명 VR기기 실감영상 구현을 위한 초고해상도 디스플레이 화소 제조기술 개발(2/3)
 기여율 50/100
 주관기관 한국생산기술연구원
 연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

발광재료, 비승화형 고분자 유기화합물 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 발광재료는 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비승화형 고분자 유기화합물은 잉크 고형분100 중량%에 대하여 0.1 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비승화형 고분자 유기화합물은 아크릴레이트계 고분자인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비승화형 고분자 유기화합물은 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매는 수산화암모늄, 이소프로필알코올, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 헥산, N-메틸 피롤리돈, 에탄올 아민, 에탄올 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물.

청구항 7

제1항에 따른 잉크 조성물을 배합하는 단계;

상기 배합된 잉크 조성물을 기관 표면에 잉크젯 프린팅하는 단계;

상기 기관 표면에 프린팅된 잉크 조성물을 타겟 기관에 광열전사하는 단계;

를 포함하는 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 잉크젯 프린팅은 연속 잉크젯(ink-jet) 프린팅; 및

드랍-온-디맨드(drop-on-demand) 잉크젯 프린팅;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 광열전사는,

상기 잉크젯 프린팅된 기관과 상기 타겟 기관을 맞대어 가압하는 단계; 및

상기 프린팅된 기관에서 상기 타겟 기관 방향으로 광열변환층에 광원을 조사하여 상기 프린팅된 잉크조성물을 상기 타겟 기관으로 전사하는 단계;를

포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 광원은 레이저, IPL(Intense Pulse Light) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 잉크젯 프린팅용 발광소재 잉크 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 잉크젯 프린팅 공정 시 형성되는 미세 패턴의 막질을 향상시키고 후속 공정으로 광열전사를 가능하게 하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 잉크젯 프린팅 기술은 미세한 노즐을 통해 수 피코리터(pL)의 소량의 액적을 분사하여 수~수십 마이크로 크기의 액적 패턴을 형성하는 기술로 전기력이나 자기력 또는 공압에 의해 타겟 기관에 분사하여 직접 무늬를 만든다. 기존의 FMM(Fine Metal Mask)를 이용한 증착 공정의 경우 마스크 두께로 인해 발생하는 그림자(shadow)영역으로 인한 Dead space 문제 및 마스크 처짐으로 인한 패턴 정밀도 저하 등의 한계점 때문에 초고해상도 디스플레이를 위한 미세 화소 제작이 어려운 반면, 잉크젯 프린팅 기술은 기존 증착 공정보다 더 미세한 패턴 형성이 가능하다는 장점이 있다. 잉크젯 프린팅 기술은 Continuous 방식과 Drop-on-Demand 방식으로 나누어 지는데 전자 재료용 프린팅에는 Piezoelectric Actuating 방식이 주로 이용되고 있다. Piezoelectric Actuating은 노즐 뒷면에 압전소자를 두어 전류를 통해 신호를 보내면 플레이트가 휘면서 진동이 일게 되어 그 진동으로 잉크를 밀어내는 방식이다. Continuous 방식은 속도가 빠르다는 장점이 있으나 헤드구조가 복잡하고 제한적인 잉크젯 특성으로 인해 특수 사업용에만 적용되고 있는 상태이다.

[0003] 후속 공정인 IPL 광열전사 공정은 광원을 광열 변환 기관층으로 짧은 시간 강한 광조사를 통해 발생한 열로부터 기관에 프린팅된 승화형 발광소재를 상부 타겟 기관으로 전사 시키는 기술로서 이를 통해서 미세 패턴을 형성하는 발광물질을 타겟 기관으로 전사하여 미세 화소 제작 및 초고해상도 디스플레이 제작이 가능하다.

[0004] 발광재료는 형광재료, 인광재료 및 지연형광법인 TADF로 나눌 수 있다. 녹색 인광 발광재료인 Alq3는 1987년 코닥에서 발표한 재료로 발광 최대효율은 15 cd/m² 이상이고 이들 유도체 중 4-위치에 메틸이 치환된 Alq3(4-MAIq3)가 가장 발광효율이 높은 것으로 알려져 있다. 적색 형광 발광재료는 본질적으로 낮은 발광효율, 고농도 시 확장된 파이전자를 통한 분자 간 상호작용에 의한 발광감쇄, 넓은 발광대역으로 인한 색순도의 저하 등의 단점을 가지고 있으나, rigid 구조의 새로운 재료를 개발하거나 호스트/도펀트계를 적용하여 개선 될 수 있다. 가장 널리 알려진 형광 재료로는 코닥사의 DCJTB 도펀트가 있으며 DCJTB 와 함께 황색 발광물질인 Rubrene, 청색 발광물질인 NPD를 co-도펀트로 쓸 경우 더 향상된 발광효율을 가진다는 것이 알려져 있다. 청색 형광 발광재료로서 가장 고효율을 나타내는 것으로 알려진 것은 이데미쓰고산의 디스트릴 (distryl) 화합물이다. 공지된 구조로는DPVBi가 있고 Modified-DPVBi계 화합물이 발광특성이 더 좋다. 높은 PL 효율을 갖는 플루오렌 유도체, 피레네 유도체, 안트라센 유도체와 spirobifluorene 유도체들도 이용되고 있다. 청색 형광 발광재료에 대한 연구는 분자간 상호작용으로 인해 발생하는 엑시톤 형성을 억제하여 색순도와 발광효율을 향상시키는 것을 목표로 한다.

- [0005] 녹색 인광 발광재료로는 Ir(PPy)₃이 알려져 있으며, 적색 인광 발광재료 퀴놀린, 이소퀴놀린 등이 알려져 있다. 하지만 퀴놀린, 이소퀴놀린 등은 분자량이 높아 재료의 승화효율이 낮아 보조 리간드를 도입하기도 한다. 청색 인광 발광재료의 성능은 아직 실용화 단계이며 대표적으로는 톰슨 그룹과 UDC 가 공동으로 개발한 FIrpic이 있다.
- [0006] 기존의 단분자 발광소재 잉크의 경우 잉크젯 프린팅 공정 시, 프린팅된 미세 패턴의 표면이 증착이나 스핀 코팅 등 기타 공정에 비해 표면 거칠기가 높고 단분자의 용액 공정 특성상 결정화(crystallization) 현상과 커피링 효과 (Coffee-ring effect)에 의해 균일한 두께의 패턴 제작이 힘들다. 따라서 기존의 단일 잉크를 이용하여 미세 패턴 제작 시 발생하는 박막 면질 불균일의 문제를 개선할 필요가 있다.
- [0007] 종래기술에서는 유기 전자 재료 및 이를 포함하는 잉크 조성물로 상기 유기 전자 재료는 적어도 하나의 중합성 치환기를 갖고 수 평균 분자량이 3000 이상인 중합체 또는 올리고머를 포함하는 유기 전자인 잉크 조성물이 제안되어 있다. 그러나, 잉크젯 프린팅이 가능한 발광 잉크 조성물을 제공할 뿐이어서 인쇄 품질 향상이나 광열전사된 막의 품질 개선이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 10-2012-0020178호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 잉크젯 프린팅으로 형성된 미세패턴의 막질을 향상 시킬 수 있는 잉크젯용 발광소재 잉크 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0010] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는, 잉크젯 프린팅의 후속공정으로 IPL 광열전사가 가능한 잉크젯용 발광소재 잉크 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0011] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 잉크 조성물을 이용한 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법을 제공하는 것에 있다.
- [0012] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는 발광재료, 비승화형 고분자 유기화합물 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 발광재료는 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있고 상기 비승화형 고분자 유기화합물은 잉크 고형분100 중량%에 대하여 0.1 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 비승화형 고분자 유기화합물은 아크릴레이트계 고분자 일 수 있으며 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택 될 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 용매는 수산화암모늄, 이소프로필알코올, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 헥산, N-메틸 피롤리돈, 에탄올 아민, 에탄올 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물 일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예는 상기 잉크 조성물을 배합하는 단계, 상기 배합된 잉크 조성물을 기판 표면에 잉크젯 프린팅하는 단계, 상기 기판 표면에 프린팅된 잉크조성물을 타겟 기판에 광열전사하는 단계를 포함하는 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법을 제공한다. 상기 잉크젯 프린팅은 연속 잉크젯(ink-jet) 프린팅 및 드랍-온-디맨드(drop-on-demand) 잉크젯 프린팅으로 이루어지는 군으로부터 선택 될 수 있다.

[0017] 광열전사 단계에서, 상기 광열전사는 상기 잉크젯 프린팅된 기관과 상기 타겟 기관을 맞대어 가압하는 단계 및 상기 프린팅된 기관에서 상기 타겟 기관 방향으로 광열변환층에 광원을 조사하여 상기 프린팅된 잉크조성물을 상기 타겟 기관으로 전사하는 단계를 포함 할 수 있다..

[0018] 또한, 상기 광원은 레이저, IPL(Intense Pulse Light) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물 및 상기 잉크 조성물을 이용한 잉크젯 프린팅에 의한 패턴제작 방법은 잉크조성물의 결정화와 커피링현상을 방지하여 미세 패턴의 표면 거칠기, 박막 패턴의 평탄도 및 두께 균일도 개선이 가능하다.

[0020] 또한 본 발명의 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물은 후속 광열전사 공정이 가능해 타겟 기관으로 미세패턴이 전사될 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 잉크조성물을 이용한 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도2는 격벽 내부에 잉크젯 프린팅 공정으로 함입된 미세 패턴의 발광 이미지이다.

도3은 프린팅된 미세 패턴의 표면을 AFM으로 분석한 스캔 이미지 및 코팅막 표면의 높낮이 측정 데이터이다.

도4는 비교예의 잉크 조성물을 스핀 코팅 후 발광소재가 열전사 된 이미지다.

도5는 실시예의 잉크 조성물을 스핀 코팅 후 발광소재가 열전사 된 이미지다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 본 발명의 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물에 따르면 상기 잉크 조성물은 발광 재료, 비승화형 고분자 유기화합물, 용매를 포함한다. 본 발명의 유기 발광 소자용 잉크 조성물은 발광 재료를 포함하므로 유기 발광 소자의 발광층 형성 등에 사용될 수 있다.

[0029] 상기 발광 재료는 발광층에 있어서 정공 및 전자를 이용하여 행하는 발광에 직접 또는 간접으로 기여하는 기능을 갖는다. 또, 본 명세서에 있어서 「발광」에는 형광에 의한 발광, 인광에 의한 발광 및 지연형광법에 의한 발광을 포함하는 것으로 한다.

[0030] 화합물 내에서 전자의 여기상태는 단일항과 삼중항 상태가 있는데, 단일항 상태의 확률은 1/4이며 삼중항 상태

의 확률은 3/4이다. 단일항 상태에서 바닥상태로 떨어지는 것이 형광이며 삼중항 상태에서 바닥상태로 떨어지는 것을 인광이라고 한다.

[0031] 형광재료는 단일항 여기상태에서 유래되며 인광재료는 삼중항 여기자에서 유래되고 지연형광법은 최근 아다치 그룹을 중심으로 연구되고 있으며 삼중항 경유로 형광이 일어나도록 한다. 발광색에 따라서는 청색, 녹색 및 적색 발광재료와 보다 나은 천연색 구현을 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광재료로 구분할 수 있다. 이러한 색상은 발광재료의 밴드갭에 의해 결정되며, 일반적으로 발광재료는 빛의 삼원색인 적색, 녹색 및 청색만으로 목적하는 모든 색을 표현 할 수 있으나 완벽한 색상 구현을 위해서는 노란색과 주황색도 함께 사용된다.

[0032] 본 발명의 발광재료의 발광색은 예를 들어 청색, 녹색 및 적색일 수 있으며 보다 나은 색 구현을 위하여 노란색과 주황색일 수 있다. 발광재료의 발광색과 순도는 발광재료의 밴드갭에 의해 결정되는데 예를 들어, 밴드 갭은 일반적으로 2.0 eV에서 4.0 eV의 밴드 갭을 갖고 있는 재료를 의미한다. 이 때 2.75eV 주변은 빛의 파장으로 450 nm에 해당되며 청색을 뜻하고 2.4 eV 주변은 510 nm의 빛의 파장으로 녹색을 뜻하며 2.0 eV 주변은 620 nm의 빛의 파장으로 적색을 뜻할 수 있다.

[0033] 본 발명의 녹색 형광 발광재료는 구체적으로 녹색 발광재료인 Alq3일 수 있고, Alq3를 호스트로 사용하는 C-545T (10-(2-벤조티아졸릴)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H,11H-[1]벤조-피라노[6,7,8-ij]퀴놀리진-11-one)와 그 유도체들 및 퀴나크리논 유도체들이 될 수도 있다. 본 발명의 적색 발광재료는 구체적으로 코탁사의 DCJTBI일 수 있으며, 3-(다이시아노메틸렌)-5,5-다이메틸-1-[(4-다이메틸아미노)스타이릴]사이클로헥센(DCDDC), 6-메틸-3-{3-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자벤조[디]-9-안트라세닐)아크릴로일}피리란-2,4-다이온(AAAP) 등의 공지된 물질 일 수 있다. 본 발명의 청색 발광재료는 4,4-비스(2,2-다이페닐에텐-1-yl)바이페닐(DPVBi), Modified-DPVBi, 플루오렌 유도체, 피레네 유도체, 안트라센 유도체 및 spirobifluorene 유도체 등일 수 있다.

[0034] 형광을 이용한 발광재료의 내부양자 효율 한계치는 25%정도이고 인광을 이용한 발광소자의 내부양자효율 한계치는 75% 정도이다. 따라서 인광재료는 발광효율이 개선된 발광재료로 각광받고 있다. 단일항 또는 삼중항 여기상태에서 삼중항 여기상태로 에너지 전이가 잘 일어나야 하므로 그러한 특성을 나타내기 위해 전이금속이 중심원자로 있는 유기화합물이 바람직하다. 현재까지 공지된 재료로는 이리듐 (Ir), 백금 (Pt), 유로피움 (Eu), 터비움 (Tb)계 화합물 있으나 PT, Eu, Tb은 발광 효율이 높지 않아 대부분 Ir계 화합물들이 사용되고 있다. Ir 계 화합물은 페닐 피리딘 리간드로 구성된 화합물들로 공역의 길이 변화, 전자공여기, 혹은 전자 당김기의 도입에 의해 색을 조절 할 수 있다. 일반적으로 공역의 길이를 길게 하는 경우 적색을 보이고, 전자 공여기를 피리딘에 도입하거나 전자 당김기를 페닐에 도입하는 경우 청색을 나타낼 수 있다. 보조 리간드의 조절에 의해서도 색을 변화시킬 수 있으나 동종 리간드성 화합물에 비하여 안정성이 낮다는 단점이 있다.

[0035] 일 실시 형태에 있어서 발광 재료는 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함한다. 발광재료로 한 물질만 이용하는 경우에는 색순도와 발광효율이 떨어지는 문제가 있어 호스트의 발광스펙트럼과 도펀트의 흡수스펙트럼이 일치하는 호스트/도펀트 계를 이용하여 도펀트 단독으로 사용시에 비하여 색순도와 발광효율을 개선할 수 있으므로 바람직하다. 호스트/도펀트 시스템은 호스트 내에 분포되어있는 발광물질과 도펀트간의 상호작용을 최소화하여 소광현상과 같은 에너지 손실을 줄이고 호스트에서 도펀트로 에너지 전이를 통해 발광효율을 증가시키기 위한 것이다. 그 작용과정을 살펴보면 먼저 정공과 전자가 호스트를 여기시키고 여기에서 발광되는 에너지를 도펀트가 흡수한 뒤 다시 빛을 방출하는 과정으로 진행된다. 이상적인 호스트/도펀트계는 호스트의 발광스펙트럼과 도펀트의 흡수스펙트럼이 일치해 상술한 호스트에서 도펀트로의 에너지 전이가 잘 일어날 수 있어야 한다. 다만 일반적으로는 약 1/3이상의 겹침만 있어도 에너지 전이가 충분히 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 인광재료는 삼중항-삼중항 소멸 현상에 의해서 효율이 감소된다는 단점이 있으나, 호스트 물질에 도핑을 하여 이를 개선할 수 있다. 삼중항에 있던 엑시톤이 다시 호스트로 전이되는 호스트로의 역전하 이동을 막기 위해서는 호스트 물질의 단일항과 삼중항의 에너지 레벨이 도펀트 물질보다 높아야 한다. 또한 높은 열적 안정성 및 디바이스 내에서 전하 이동도가 일정 수준으로 유지되어야 한다. 현재 많은 종류의 호스트 물질이 개발되고 있으나, 카르바졸 유도체로 된 호스트물질이 블루 인광 호스트로서 가장 뛰어난 성능을 보이고 있다.

[0036] 상기 호스트 재료는 통상 발광층에 주입된 정공 및 전자를 수송하는 기능을 갖는다. 호스트 재료는 고분자 호스트 재료 및 저분자 호스트 재료로 분류된다. 또, 본 명세서에 있어서, 「저분자」란 중량 평균 분자량(Mw)이 5,000 이하의 것을 의미한다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「고분자」란, 중량 평균 분자량(Mw)이 5,000 초과인 것을 의미한다. 일 실시 형태로 고분자 호스트 재료는 폴리(9-비닐카르바졸)(PVK), 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(PPV), 폴리(플루오렌)(PF) 및 이들의 모노머 단위체를 포함하는 공중합체 등이 될 수 있다. 저분자 호스트

재료는 4,4' 디(N-카르바졸릴)-1,1' -비페닐(CBP), 1,3-비스(N-카르바졸릴)벤젠(mCP), 1,3,5-트리스(9-카르바졸릴)벤젠(TCP), 1,3,5-트리스[4-(N-카르바졸릴)페닐]벤젠(TCPB) 및 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(CzPA) 등이 될 수 있다. 상술의 호스트 재료는 단독으로 사용할 수 있고 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 구체적으로는 4,4' 디(N-카르바졸릴)-1,1' -비페닐(CBP)을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0037] 상기 도펀트 재료는, 수송된 정공 및 전자를 재결합함에 의해 얻어지는 에너지를 이용하여 발광하는 기능을 갖는다. 고분자 도펀트 재료로서는 폴리플루오렌(PFO), 폴리페닐렌비닐렌(PPV), 시아노폴리페닐렌비닐렌(CN-PPV), 폴리(4-비닐피리딘), 폴리(플루오레닐렌에티닐렌)(PFE) 및 이들의 모노머 단위체를 포함하는 공중합체 등이 될 수 있다. 저분자 도펀트 재료로서는 형광 발광 재료, 인광 발광 재료 등을 들 수 있다. 상기 형광 발광 재료로서는, 나프탈렌, 페틸렌, 피렌, 크리센, 안트라센, 쿠마린, 벤조피란, 로다민, 벤조티오잔텐, 아자벤조티오잔텐 및 이들의 유도체가 될 수 있다. 상기 인광 발광 재료로서는, 루테튬, 팔라듐, 오스뮴, 레늄, 이리듐, 백금 등이 중심원자로 있는 유기금속화합물을 들 수 있으며 단일항 또는 삼중항 여기상태에서 삼중항 여기 상태로의 계간 전이 또는 에너지 전이가 잘 일어날 수 있어 바람직하다. 구체적으로는 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]팔라듐, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]오스뮴, 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]레늄, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)3), 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]이리듐(Ir(mppy)3), 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]백금 등을 들 수 있다. 상술한 도펀트 재료 중, 도펀트 재료는 저분자 도펀트 재료인 것이 바람직하고 인광 발광 재료인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 녹색 인광 발광재료로 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)3)을 포함할 수 있고 적색 인광 발광재료 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 포함할 수 있다. 청색 인광 발광재료로는 톱슨 그룹과 UDC 가 공동으로 개발한 FIrpic을 포함할 수 있다. 구체적으로는 발광재료는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)3)인 것이 더욱 바람직하다. 상술의 도펀트 재료는, 단독으로 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0038] 상기 비승화형 고분자 유기화합물은 단분자 물질로만 이루어진 잉크조성물에서 발생하는 결정화와 커피링현상을 방지하는 기능을 한다. 비승화형 고분자 유기화합물은 공정 중 승화되지 않아 잉크 조성물의 농도 및 점도를 균일하게 유지 할 수 있으므로 바람직하다. 또한 후속공정인 광열전사 공정에서 발광재료만을 선택적으로 전사할 수 있어 바람직하다.

[0039] 상기 비승화형 고분자 유기화합물의 함유량은, 잉크 고형분100중량%에 대하여, 0.1 내지 20중량%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 10중량% 인 것이 보다 바람직하다. 상기 잉크 고형분은 발광재료 및 비승화형 고분자 유기화합물의 혼합물을 의미한다. 비승화형 고분자 유기화합물의 함유량이 0.1중량% 미만이면, 잉크조성물의 결정화 및 커피링현상을 방지 할 수 없다. 한편, 비승화형 고분자의 함유량이 20중량% 초과이면 잉크조성물의 점도가 크게 상승하여 공정편의성이 저하된다.

[0040] 상기 비승화형 고분자 유기화합물은 바이닐계 고분자일 수 있고, 바람직하게는 아크릴계 고분자 유기화합물일 수 있다. 상술한 비승화형 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리부틸메타크릴레이트(PBuMA), 폴리터트부틸메타크릴레이트(PtBM), 폴리터트부틸아크릴레이트(PtBA), 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트(PHEMA) 및 이들의 모노머 단위체를 포함하는 공중합체 등이 될 수 있다. 비승화형 고분자 유기화합물의 구체적인 예로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 일 수 있다.

[0041] 상기 비승화형 고분자 유기화합물의 중량 평균 분자량(Mw)은, 5,000 초과 5,000,000 이하인 것이 바람직하고, 5,000 초과1,000,000 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0042] 상기 용매는 공지의 것이 사용될 수 있으며 방향족계 용매, 알칸계 용매, 에테르계 용매, 알코올계 용매, 에스테르계 용매, 아미드계 용매, 다른 용매 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는 수산화암모늄, 이소프로필알코올, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 헥산, N-메틸 피롤리돈, 에탄올 아민, 에탄올 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물 일 수 있다.

[0043] 본 발명의 잉크 조성물에는 상기 용매가 전체 잉크조성물 100중량% 기준 80 ~ 99.9 중량%, 바람직하게는 95 ~ 99 중량% 범위로 포함될 수 있다. 상기 용매의 함량이 80 중량% 미만이면 잉크 조성물의 점도가 높아 공정성이 떨어지는 문제가 발생 할 수 있고, 99.9 중량%를 초과하면 점도가 낮아 공정성이 떨어지고 잉크 고형분이 분리되는 문제가 있을 수 있다.

[0044] 상기 잉크 조성물의 점도는 1~50mPas인 것이 바람직하고, 1~20mPa·s인 것이 더욱 바람직하다. 잉크 조성물의 점도가 1mPa·s 이상이면, 도막 건조 시에 물결의 발생을 효과적으로 방지할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 유기

발광 소자용 잉크 조성물의 점도가 20mPa·s 이하이면, 도포가 용이하여 공정 적합성이 있어 바람직하다.

- [0045] 본 명세서에 있어서, 「점도」의 값은, 회전식 점도계에 의해 측정된 값을 채용하는 것으로 한다.
- [0046] 본 발명의 잉크젯 조성물에 있어서는 발광재료, 비승화형 고분자, 용매 이외에 필요에 따라 각종 계면활성제를 첨가할 수 있다. 상기 계면활성제는 예를 들어 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제를 사용할 수 있다. 또한 저분자형이나 고분자형의 불소계 또는 실리콘계의 계면활성제를 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 추가적으로, 표면 활성화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성화제, 접착제, 흐름 증진제, 소포제, 반응성 또는 비반응성일 수 있는 희석제, 탈기제, 보조제, 착색제, 염료, 증감제, 안정화제 등과 같은 하나 이상의 추가의 성분들을 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 잉크젯 프린팅에 의한 패턴 형성방법은 상술한 잉크 조성물을 배합하는 단계(S100), 상기 배합된 잉크조성물을 기판 표면에 잉크젯 프린팅하는 단계(S200) 및 상기 기판 표면에 프린팅된 잉크조성물을 타겟 기판에 광열전사하는 단계(S300)를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 잉크 조성물을 배합하는 단계(S100)는 용매를 포함하는 용액 또는 분산액 형태로 제조하는 방법, 상기 용액 또는 분산액에 발광 재료를 첨가하고 이어서 비승화형 고분자 유기화합물을 첨가하는 방법, 발광 재료 및 용매를 포함하는 용액 또는 분산액을 제조하고, 이어서 당해 용액 또는 분산액에 비승화형 고분자 유기화합물을 첨가하는 방법, 용매를 포함하는 용액 또는 분산액과 발광 재료 및 용매를 포함하는 용액 또는 분산액 및 비승화형 고분자 유기화합물을 포함하는 용액 또는 분산액을 각각 제조하고, 이들 용액 또는 분산액을 혼합하는 방법 등을 포함 할 수 있다. 또한, 잉크조성물 배합을 위하여 사용하는 원료인 발광 재료, 비승화형 고분자 유기화합물, 및 용매 등은 불순물이나 이온 성분을 함유하지 않는 고순도품을 사용하는 것이 노즐 눈막힘을 방지할 수 있고 각 물질에서 요구되는 기능을 충분히 수행할 수 있어 바람직하다. 상술한 방법으로 얻어진 잉크조성물은 연속 잉크젯 프린팅 및 드랍-온-디맨드 등 공지 관용의 잉크젯 기록 방식의 프린터에 이용될 수 있다.
- [0049] 상기 배합된 잉크 조성물을 기판 표면에 잉크젯 프린팅하는 단계(S200)는 연속 잉크젯 프린팅 및 드랍-온-디맨드 잉크젯 프린팅 방식으로 진행 될 수 있다. 구체적인 예를 들어 피에조 방식, 서머버블방식 및 버블젯 분사방식 등이 이용 될 수 있다. 전자 재료 프린팅에는 Drop-on-Demand 방식만이 이용되고 있는데, Drop-on-Demand 방식은 더 적은 재료로 동일 면적 프린팅이 가능하다는 장점이 있다. 서머버블방식은 분사노즐을 가열하여 생긴 수증기압으로 잉크를 분출하며 분사노즐에 열 전도체인 저항체가 결합되어 입력신호에 따라 전류가 저항체의 온도를 상승시키면 잉크가 순간적으로 끓어올라 잉크방울이 튀어나가게 되는 원리를 이용하며 버블젯 분사방식은 입력된 신호에 따라 노즐 속의 잉크를 밀어낼 때 공기방울을 이용하는 것으로 잉크실이 따로 있지 않아 노즐 막힘이 적다.
- [0050] 상술한 배합된 잉크조성물을 기판 표면에 잉크젯 프린팅하는 단계에서 사용되는 잉크젯 프린터로는 드랍-온-디맨드 방식의 프린팅 헤드가 사용되는 것이 바람직하며, 예를 들어 캐논(Cannon), 휴렛-패커드(Hewlett-Packard) 등에서 판매되는 일반 잉크젯 프린터에서 다이마티스(Dimatix)와 같은 산업용 잉크젯 프린터가 사용 될 수 있다.
- [0051] 상기 기판 표면에 프린팅된 잉크 조성물을 타겟 기판에 광열전사하는 단계(S300)는 잉크젯 프린팅된 기판과 타겟 기판을 맞대어 가압하는 단계, 프린팅된 기판에서 타겟 기판 방향으로 광열변환층에 광원을 조사하여 프린팅된 잉크조성물을 타겟기판으로 전사하는 단계를 포함 할 수 있다. 상기 광열변환층은 광열전환층은 특정 파장의 광을 흡수하고 입사광 중 적어도 일부를 열로 전환시키는 기능을 한다. 상기 광원은 레이저, IPL(Intense Pulse Light) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택 될 수 있다.

[0053] [제조예1]

[0054] 발광재료 및 용매를 포함하는 잉크젯 프린터용 잉크 조성물의 제조예.

[0055] 교반기를 구비한 반응 용기에, 용매로 사용되는 Chlorobenzene (화학식 1의 (d))을 전체 잉크조성물 100wt% 기준 99wt%로 준비하고 인광 호스트로 CBP[4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl](화학식1의 (a))을, 도판트로서는 Ir(ppy)₃ [tris(2-phenylpyridine)-iridium](화학식1의 (b)) 을 첨가한다. 잉크 고형분 함량은CBP +Irmppy₃ = 10mg 이며, 표1에 따라 잉크 고형분 함량을 기준으로 CBP는 90wt%, Ir(ppy)₃는 10wt%이다.

[0056] [제조예2]

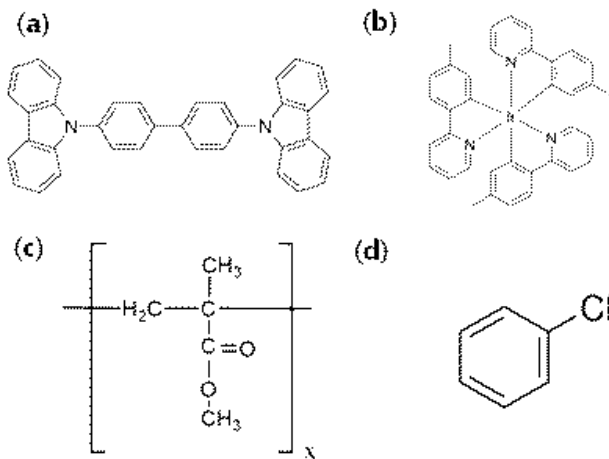
[0057] 발광재료, 비승화형 고분자 유기화합물 및 용매를 포함하는 잉크젯 프린터용 잉크조성물의 제조에.

[0058] 교반기를 구비한 반응 용기에, 용매로 사용되는 Chlorobenzene(화학식1의 (d)) 을 전체 잉크조성물 100wt% 기준 99wt%로 준비하고 인광 호스트로 CBP[4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl](화학식1의 (a))을, 도판트로서는 Ir(ppy)₃ [tris(2-phenylpyridine)-iridium](화학식1의 (b))을 첨가한다. 이에 비승화형 고분자 유기 화합물로 PMMA (Poly(methyl methacrylate))(화학식1의 (c))을 첨가한다. 잉크 고형분 함량은CBP +Irmpy₃ + PMMA = 10mg 이며, 표1에 따라 잉크 고형분 함량을 기준으로 CBP는 81wt%, Ir(ppy)₃는 9wt%, PMMA는 10wt% 이다.

표 1

	CBP (wt%)	Ir(mppy) ₃ (wt%)	PMMA (wt%)
제조예1	90	10	0
제조예2	81	9	10

[0062] [화학식1]



(a) CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl) (b) Ir(mppy)₃ (Tris(2-phenylpyridine)iridium(III))
 (c) PMMA (Poly(methyl methacrylate)) (d) Chlorobenzene 의 분자 구조

[0063]

[실험예1]

[0066] 제조예1 및 제조예2의 잉크조성물을 이용해 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 형광 이미지.

[0067] 프린팅 노즐을 통해 상기 제조예1의 잉크조성물을 격벽 사이에 액적 형태로 분사시켜 미세 패턴을 형성한다. 형성된 미세 패턴에 빛을 조사 한 뒤 빛 루미네선스 이미지를 촬영하였다.

[0068] 도2는 격벽 내부에 잉크젯 프린팅 공정으로 함유된 미세 패턴의 형광 이미지로, 왼쪽은 제조예1의 잉크조성물을 이용해 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 형광이미지이고 오른쪽은 제조예2의 잉크조성물을 이용해 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 형광이미지이다.

[0069] 커피링 현상(Coffee-ring)은 커피 한 방울이 책상에 떨어져 마르게 되면 액적 외곽에 선명한 선을 띠면서 반지 모양(ring)으로 형성되는 현상을 말한다. . 코팅 과정에서 코팅액이 증발하면서 코팅액에 섞여 있는 미세 입자가 외곽 쪽으로만 몰리고 중심부에는 입자가 없게 되는 커피링 현상이 나타나 코팅 품질을 떨어뜨린다.

[0070] 본 발명의 실험예1에 있어서, 도2를 참조하면, 미세패턴의 경우 비교예 대비 균일한 두께로 미세 패턴이 형성되

있으며 격벽으로 입자가 물리는 커퍼링 현상 또한 적은 것을 이미지상으로 확인 할 수 있다. 또한 비교예의 미세 패턴 프린팅 결과는 격벽층 외부로 넘쳐 흐른 데 반해 실시예의 경우 목적인 격벽층 내부에만 잉크가 함입된 것을 확인 할 수 있다.

[0071] [실험예2]

[0072] 제조예1 및 제조예2의 잉크조성물을 이용해 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 AFM 측정 데이터.

[0073] 프린팅 노즐을 통해 상기 제조예1의 잉크조성물을 격벽 사이에 액적 형태로 분사시켜 미세 패턴을 형성한다. 형성된 미세 패턴을 AFM [Atomic Force Microscope]을 이용하여 표면 스캔 이미지와 거칠기 데이터를 확보하였다.

[0074] 프린팅 노즐을 통해 상기 제조예2의 잉크조성물을 격벽 사이에 액적 형태로 분사시켜 미세 패턴을 형성한다. 형성된 미세 패턴을 AFM [Atomic Force Microscope]을 이용하여 표면 스캔 이미지와 거칠기 데이터를 확보하였다.

[0075] 도3은 프린팅된 미세 패턴의 표면을 AFM으로 분석한 스캔 결과 및 코팅막 표면의 높낮이 측정 결과로 왼쪽은 제조예1의 잉크조성물을 이용해 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 스캔 이미지 및 데이터이고 오른쪽은 제조예2의 잉크조성물을 이용해 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 스캔 이미지 및 데이터이다.

[0076] 본 발명의 실험예2에 있어서, 도3을 참조하면, AFM분석에서는 단분자 발광물질만을 함유한 비교예의 경우 18nm의 표면 거칠기 값을 보이는데 반해, 고분자 첨가제가 함유된 실시예에서는 1.9nm의 거칠기 값으로, 비교예 대비 상당히 개선된 균일 박막 표면이 형성됨을 확인 할 수 있다.

[0077] [실험예3]

[0078] 제조예1 및 제조예2의 잉크조성물을 이용해 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 열전사.

[0079] 상기 제조예1의 잉크조성물을 유리기관 위에 스핀 코팅 후 온도 300 °C/15분 조건에서 열전사 처리하여 타겟 기관으로 전사하였다.

[0080] 상기 제조예2의 잉크조성물을 유리기관 위에 스핀 코팅 후 온도 300 °C/15분 조건에서 열전사 처리하여 타겟 기관으로 전사하였다.

[0081] 도4는 제조예1의 잉크 조성물을 스핀 코팅 후 발광소재가 타겟 기관으로 열전사 된 이미지다.

[0082] 도5는 제조예1의 잉크 조성물을 스핀 코팅 후 발광소재가 타겟 기관으로 열전사 된 이미지다.

[0083] 실험예3의 도4및 도5를 참조하면, 후속 열전사 공정 시험 결과 비교예 및 실시예의 발광소재 모두 열전사 공정을 통해서 타겟기관으로의 전사가 가능하여 열전사 공정을 통해 미세 화소 패턴 제작 및 초고해상도 디스플레이 제작이 가능함을 확인할 수 있다.

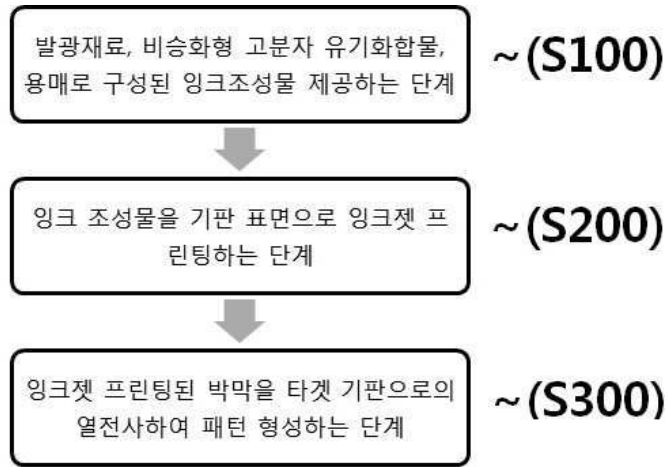
[0085] 따라서, 본 발명은 잉크젯 프린팅용 잉크 조성물에 비승화형 고분자를 도입함으로써 잉크젯 프린팅된 미세패턴의 박막 균질도를 향상 시킬 수 있고, 후속공정으로 광열전사가 가능하므로 이를 통해서 미세 화소 및 초고해상도 디스플레이 제작이 가능하다.

[0087] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

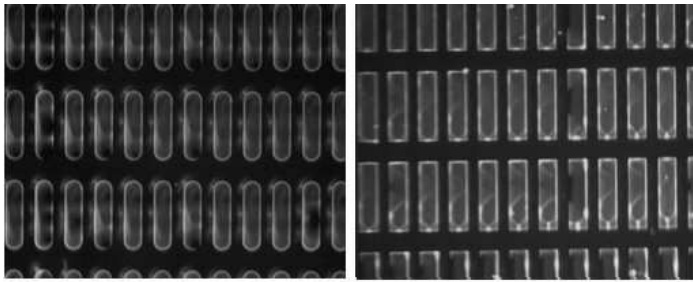
[0088] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

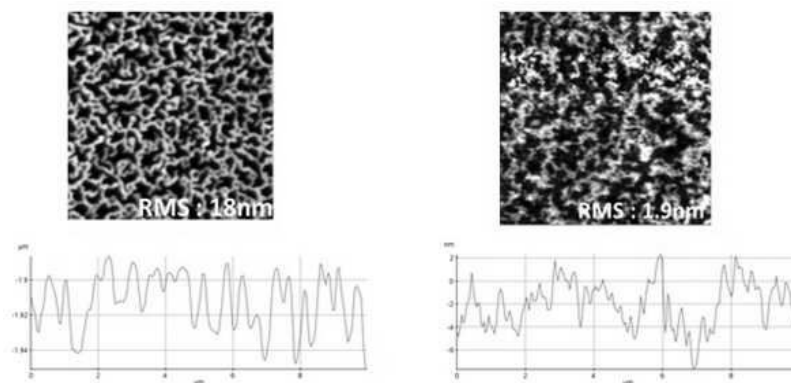
도면1



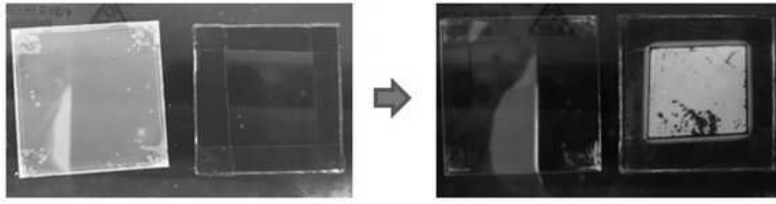
도면2



도면3



도면4



도면5

