(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월05일
(11) 등록번호 10-1662977
(24) 등록일자 2016년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 8/24 (2006.01) *C03C 27/06* (2006.01)
C03C 3/21 (2006.01) *C03C 8/08* (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 8/24 (2013.01)
C03C 27/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7001804(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년10월16일
심사청구일자 2016년01월21일
(85) 번역문제출일자 2016년01월21일
(65) 공개번호 10-2016-0014779
(43) 공개일자 2016년02월11일
(62) 원출원 특허 10-2011-7011423
원출원일자(국제) 2009년10월16일
심사청구일자 2014년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/060956
(87) 국제공개번호 WO 2010/048042
국제공개일자 2010년04월29일
(30) 우선권주장
61/106,730 2008년10월20일 미국(US)
12/504,276 2009년07월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002114531 A

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
(72) 발명자
버크할터, 로버트 에스
미국, 뉴욕 14870, 페인티트 포스트, 디어랜드 애비뉴 161
램버슨, 리사 에이
미국, 뉴욕 14870, 페인티트 포스트, 웨스트 힐 로드 3822
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 양정화

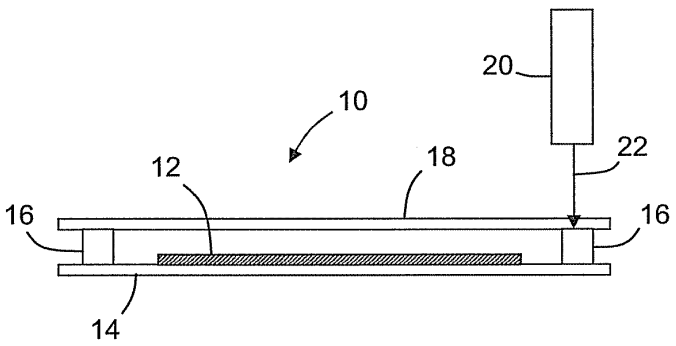
(54) 발명의 명칭 **드라이 유리계 프릿의 형성 방법**

(57) 요 약

드라이 유리계 프릿 및 드라이 유리 프릿의 제조방법이 기재되어 있다. 일 실시형태에서, 드라이 유리 프릿은 바나듐, 인, 및 금속 할라이드를 포함한다. 할라이드는, 예를 들면 불소 또는 염소일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 드라이 유리 프릿을 제조하는 방법은 프릿의 배치 물질을 소성한 후, 상기 배치 물질을 비활성 분위기, 예를

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



들면 질소 분위기에서 용융하는 것을 포함한다. 또 다른 실시형태에서, 드라이 유리 프릿을 제조하는 방법은 프릿의 배치 물질을 소성한 후, 상기 배치 물질을 공기 분위기, 예를 들면 질소 분위기에서 용융하는 것을 포함한다.

(52) CPC특허분류
C03C 3/21 (2013.01)
C03C 8/08 (2013.01)
H01L 51/5237 (2013.01)
H01L 51/5246 (2013.01)

(72) 발명자
모레나, 로버트 엠
미국, 뉴욕 14858, 린드레이, 브라운타운 로드 10904
샨무감, 시야말라
미국, 뉴욕 14870, 페인티트 포스트, 카티에 레인 6
스미스, 카렌 엠
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 워타우가 애비뉴 222

명 세 서

청구범위

청구항 1

유리 프릿의 형성 방법으로서,

금속 할라이드를 포함하는 배치 물질을 형성하는 단계 - 상기 금속 할라이드의 금속은 철, 바나듐 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택됨 -;

상기 배치 물질을 450℃와 550℃ 사이의 온도로 조절하는 단계에서 적어도 1시간 동안 가열하는 단계;

상기 조절 단계 후 상기 배치 물질을 용융하여 유리 용융물을 형성하는 단계;

상기 유리 용융물을 냉각하여 안티몬이 존재하지 않는 유리를 형성하는 단계;

상기 유리를 분쇄하여 유리 입자를 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 유리의 OH 함량은 20ppm 이하인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유리는 $0.3mm^{-1}$ 이하의 β-OH를 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유리 입자와 열팽창 계수 저감 충전재 물질을 혼합시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 배치 물질은 상기 조절 단계에서 적어도 2시간 동안 가열되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 용융 단계는 질소 분위기에서 실시되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용융 단계는 상기 배치 물질을 적어도 1000℃의 온도까지 가열하여 상기 배치 물질을 용융하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 금속 할라이드는 AlF_3를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 금속 할라이드는 $AlCl_3$를 포함하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배치 물질은 인을 더 포함하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원 상호 참조

[0002] 본 출원은 2008년 10월 20일에 출원된 미국 가출원 61/106730 및 2009년 7월 16일에 출원된, 미국 출원 12/504276의 우선권의 이익을 주장하고, 그 내용은 본원에 참조로 포함되어 있다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 무기 유리에 기초한 드라이 프릿의 형성 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 유리 패키지용 씰링 매체로서 사용하는 데에 적당한 드라이 무기 유리계 프릿의 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 전계발광(EL) 디바이스, 예를 들면 유기 발광 다이오드 디바이스는 일반적으로 큰 마스터(마더) 유리 시트를 사용한 하나의 어셈블리에 다수의 디바이스를 형성함으로써 제조된다. 즉, 디바이스는 2개의 큰 유리 시트 또는 플레이트 사이에서 캡슐화되어 복합 어셈블리를 형성한 후 그 복합 어셈블리로부터 개개의 디바이스를 절단한다. 복합 어셈블리의 각각의 디바이스는 일부 디바이스, 특히 유기 발광 다이오드가 주변 분위기에서 발견될 수 있는 산소 및 수분의 존재하에서 열화하기 때문에 상부 및 하부 플레이트를 함께 씰링하고 그 사이에 배치된 유기 발광 다이오드를 보호하는 개개의 디바이스의 유기 발광 다이오드를 둘러싼 씰링을 포함한다. EL 디바이스는 접착제, 예를 들면 에폭시를 사용하거나 또는 보다 최근에 유리 프릿을 가열하여 용융하고 2개의 플레이트 사이에 씰링을 형성하는 유리 프릿을 사용하여 씰링될 수 있다.

[0006] 프릿 씰링 디바이스는 접착제 씰링 디바이스에 비해서 특정한 이점을 나타내고, 특히 이것은 오염물을 청소하기 위해서 디바이스 내에 씰링된 겟터를 필요로 하지 않고 우수한 밀폐성을 갖는다. 따라서, 프릿 씰링 디바이스는 접착제 씰링에 의해 달성될 수 있는 것보다 장수명의 디바이스를 제공할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 프릿 씰링 디바이스는 씰링 공정 동안 유기 발광 물질을 하우징하는 캐비티 에 프릿 내에 함유된 수분의 방출 때문에 열화될 수 있는 것이 발견되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 전자 디바이스, 특히 유기 물질을 포함하는 전자 디바이스, 예를 들면 유기 발광 다이오드 디스플레이, 유기 발광 다이오드 조명 패널 및 특정한 분류의 유기계 광발전 디바이스를 씰링하는 데에 적당한 드라이 유리계 프릿의 형성 방법이 기재되어 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 실시형태에서, 드라이 유리 프릿을 형성하는 방법은 바나듐 및 인을 포함하는 배치 물질을 형성하는 단계; 상기 배치 물질을 약 450℃와 550℃ 사이의 온도로 조절하는 단계에서 적어도 약 1시간 동안 가열하는 단계; 상기 조절 단계 후 상기 배치 물질을 용융하여 유리 용융물을 형성하는 단계; 상기 유리 용융물을 냉각하여 유리를 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 유리의 OH 함량은 직접 삽입 탐침 질량 분석법(direct insertion probe mass spectrometry)에 의해서 측정된 약 20ppm 이하인 드라이 유리 프릿의 형성 방법이 기재되어 있다.

[0009] 또 다른 실시형태에서, 유리 분말은 바나듐, 인 및 금속 할라이드를 포함하는 유리계 프릿 형성용 유리 분말이 기재되어 있다.

[0010] 또 다른 실시형태에서, 유리 분말은 V_2O_5, P_2O_5 및 금속 할라이드를 포함하는 유리계 프릿 형성용 유리 분말이 기재되어 있다.

[0011] 더욱 다른 실시형태에서, V_2O_5, P_2O_5 및 금속 할라이드를 포함하는 배치 물질을 형성하는 단계; 상기 배치 물질을 약 450℃와 550℃ 사이의 온도로 조절하는 단계에서 적어도 약 1시간 동안 가열하는 단계; 상기 조절 단계 후 상기 배치 물질을 용융하여 유리 용융물을 형성하는 단계; 상기 유리 용융물을 냉각하여 유리를 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 유리의 OH 함량은 약 20ppm 이하인 유리 프릿의 형성 방법이 기재되어 있다.

[0012] 본 발명은 더욱 쉽게 이해될 것이며, 그외의 목적, 특성, 세부사항 및 이점은 첨부된 도면을 참조하여 어떤 경우에도 제한하는 일 없이 제공되는 하기의 예시의 설명에서 더욱 명백하게 될 것이다. 이러한 추가의 시스템, 방법, 특징 및 이점은 상세한 설명 내에 포함되고, 본 발명의 범위 내에 있고, 첨부된 청구 범위에 의해서 보호되는 것을 의도한다.

발명의 효과

[0013] 드라이 유리계 프릿 및 드라이 유리 프릿의 제조방법이 기재되어 있다. 일 실시형태에서, 드라이 유리 프릿은 바나듐, 인, 및 금속 할라이드를 포함한다. 할라이드는, 예를 들면 불소 또는 염소일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 드라이 유리 프릿을 제조하는 방법은 프릿의 배치 물질을 소성한 후, 상기 배치 물질을 비활성 분위기, 예를 들면 질소 분위기에서 용융하는 것을 포함한다. 또 다른 실시형태에서, 드라이 유리 프릿을 제조하는 방법은 프릿의 배치 물질을 소성한 후, 상기 배치 물질을 공기 분위기, 예를 들면 질소 분위기에서 용융하는 것을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 유기 물질을 포함하는 예시의 유리 패키지의 단면도이다.

도 2는 β-OH의 일반적인 측정을 설명한 파수의 함수로서 투과율의 플롯이다.

도 3은 배기된 수증기를 측정하기 위한 DIP-MS 장치의 개략도이다.

도 4는 본 발명의 실시형태에 따라서 표준 가열 스케쥴의 그래프적인 표시이다.

도 5는 본 발명의 실시형태에 따라서 압축된 가열 스케쥴의 그래프적인 표시이다.

도 6은 물의 추출된 이온 크로마토그램을 나타내는 프릿 조성 C_1의 굵게 수동 분쇄된 시료에서 행해진 DIP-MS 측정 결과를 도시한 플롯이다.

도 7은 도 6에서 도시된 경우(피크)가 400-700℃ 온도 상승중 구조적인 물 종류(structural water species)의 배기에 관련되는 것을 나타내는 시료 없이 도 6에서 실시된 대조 DIP-MS 측정의 결과를 도시한 플롯이다.

도 8은 피크를 나타내지 않는 시료 C_2의 결과에 비해서 400-700℃ 온도 상승 동안 구조적인 물 종류의 배기를 나타내는, 대조의(건조되지 않은) 프릿 조성 C_1의 굵게 수동 분쇄된 시료에 대해서 행해진 DIP-MS 측정 결과를 도시한 플롯이다.

도 9는 쿼츠 도자기의 대조 배치 조성물을 용융한 후 485℃ 소성(왼쪽) 및 600℃ 소성(오른쪽)을 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 하기의 상세한 설명에서, 설명하기 위해서 어떠한 제한 없이 구체적인 세부 사항을 기재한 예시의 실시형태는 본 발명의 이해를 돕기 위해서 기재되어 있다. 그러나, 본 발명은 본원에 기재된 구체적인 세부사항으로부터 벗어난 그외의 실시형태에서 실시될 수 있는 본 발명의 혜택을 갖는 것이 당업자에게 명백할 것이다. 또한, 공지된 장치, 방법 및 물질의 설명은 본 발명의 설명이 모호하지 않게 생략될 수 있다. 마지막으로, 적용가능하다면, 동일한 참조 부호는 동일한 요소를 말한다.

[0016] 밀폐된 유리 패키지는 광 디스플레이(예를 들면, 플랫 패널 텔레비전, 휴대폰 디스플레이, 카메라 디스플레이)로서 이러한 광 디바이스 및 광발전 디바이스(예를 들면, 태양전지)를 포함하는 다양한 용도에서 사용될 수 있다. 에폭시 씰링은 특정한 성분, 예를 들면 액정 디스플레이(LCD)에서 널리 사용되었고, 보다 최근의 작업은 유사한 목적으로 사용될 수 있는 캡슐화된 유기 물질에 대해서 실시하고 있다. 예를 들면, 유기 발광 다이오드는 디스플레이 디바이스 및 조명에서 적용을 발견한다. 특정한 유기 물질은 광발전 분야에서 사용을 발견하고, 여기에서 유기 태양 전지가 두드러진다.

[0017] 유기 물질은 약간의 이익을 제공하는 반면, 디바이스를 포함하는 유기 물질은 고온, 산소 및 수분 노출에 민감하다. 즉, 100℃를 초과하는 온도, 또는 산소 또는 물에 노출될 때, 유기물질은 빠르게 열화될 수 있다. 이러한 이유로, 유기물질을 사용하는 디바이스를 밀폐하는 것을 주의할 필요가 있다. 이러한 방법은 유리 플레이트 사이에 유기 물질을 씰링하는 것을 포함한다. 무기 유리는 유기 물질을 하우징하기 위한 컨테이너로서 적당하다. 이들은 환경적으로 상당히 안정하고 수분 및 산소의 확산에 대해서 매우 불침투성이다. 그러나, 얻어진 패키지는 상기 플레이트 사이에 씰링을 형성한 물질만큼 양호하다.

[0018] 종래의 디바이스는 종종 유리 플레이트 사이에 씰링 매체로서 에폭시 접착제를 사용했다. LCD 디스플레이의 제조는 이러한 일례이다. 그러나, 상술한 디스플레이, 조명 패널 및 광발전 디바이스와 같이 전자 디바이스에서

사용하는 데에 적당한 특정한 유기물질에 필요로 되는 장기간 밀폐성 정도는 플레이트 사이에 유리 씰링에 의해서 더욱 충족된다. 따라서, 무기 유리계 프릿의 사용은 유기 전자 디바이스에 대해서 선택한 씰링 매체가 되었다.

[0019] 예를 들면, 어떠한 제한 없이 유기 발광 다이오드 디스플레이(10)(도 1)의 예시의 프릿 씰링 방법은 제 1 의(이면)유리 기판(14)에 광소자(12)를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 광 소자(12)는 일반적으로 애노드 및 캐소드 전극(도시되지 않음) 및 2개의 전극 사이에 위치된 하나 이상의 광 물질층(예를 들면, 유기 발광 물질)을 포함한다. 프릿(16)은 이면 기판 및 제 2 유리(커버) 기판(18) 사이에 위치된다. 프릿은, 예를 들면 우선 커버 기판에 분포될 수 있다. 일부 실시형태에서, 프릿은 우선 커버 기판(18)에 페이스트로서 분포시킨 후 가열하여 프릿을 소결하고 커버 기판에 접착된다. 소결은 오븐에서 실시될 수 있다. 커버 기판(18)은 상기 이면 기판과 함께 적어도 부분적인 상부에 위치되고, 조사 원(20), 예를 들면 레이저 빔(22)을 방출하는 레이저(20)로 가열하여 프릿을 연화시키고 커버 기판과 이면 기판 사이에 밀폐 씰링을 형성함으로써 OLED를 함유하는 밀폐 유리 패키지를 제조한다.

[0020] 일반적으로, 유리에 존재하는 물은 2개의 넓은 범주로 나뉠 수 있다: 물원자(일반적으로 하이드록실 또는 OH 이온으로 존재하는)가 용융 공정 중에 유리-형성 다면체 분자 구조에 접착되고 유리망의 기본적인 부분이 되는 구조적인 물; 및 예를 들면 물분자가 유리의 볼밀 중에 존재하여 깨진 결합에 의해서 형성된 프릿 입자 표면에서 만족스럽지 않은 원자 자리에 프릿 접착체(frit attatch)를 생성하는 표면 물. 일반적으로, 표면 물은 간단한 건조 공정, 예를 들면 프릿 유리를 가열함으로써 제거될 수 있는 반면, 구조적인 물은 훨씬 강하게 결합되어 건조 단계 중에 유리에 잔류할 수 있다.

[0021] 유리 내에 물의 존재가 유리 특성을 반드시 열화시키는 것은 아니지만(증가된 중간의-IR 흡수 제외), 프릿 씰링 공정에서 다음의 가열 중 방출(배기)은 시판 유리에 영향을 줄 수 있다. 수분 배기에 의해서 영향을 받는 하나의 특별한 적용은 ppm 수준의 물에도 매우 민감한 OLED 디바이스를 씰링하기 위한 유리 프릿의 사용을 포함한다. 본원에 사용되는 물은 증기상(예를 들면 배기중, 또는 하이드록실 이온, OH)의 형태를 취할 수 있다.

[0022] 일반적인 프릿 제조 공정에서, 유리는 종래의 유리 형성 방법, 예를 들면 졸-겔 또는 입자상 배치 물질(샌드)의 가열에 의해서 형성된다. 얻어진 유리는 용융되고, 얇은 리본으로 제조된 후, 원하는 입자 크기로 볼밀할 수 있다. 예를 들면, 3㎛의 평균 입자 크기는 OLED 디바이스의 제조에서 사용하는 데에 적당하다. 볼밀후 분말의 프릿 유리는 충전재와 혼합하여 소정의 열팽창 계수를 갖는 프릿 혼합물을 얻을 수 있다. 예를 들면, 적당한 열팽창 계수의 충전재는 베타 유립타이트이다. 일단 혼합물을 만들고 사전-건조하면, 예를 들면 오븐에서 혼합물을 가열하면, 프릿 유리(또는 경우에 따라서 혼합된 프릿)와, 유기 비히클(예를 들면, 텍사놀), 유기 바인더(예를 들면, 에틸셀룰로오스), 및 필요에 따라서 각종 분산제 및 계면활성제를 혼합하여 페이스트를 제조한다. 프릿 페이스트는 구체적인 패턴(예를 들면, 루프 또는 프레임상 패턴)을 유리 기판에 분포시키고, 공기중에서 가열하여 유기물을 연소시킨 후, 400℃에서 N_2에서 가열시켜 프릿을 제공한다. 이러한 용어가 함축하는 바와 같이, 사전 소결 단계는 프릿을 강화시키고 프릿을 (커버)기판에 접착시킨다. 하나 이상의 OLED 디바이스의 메이팅 기판(mating substrate)(이면 기판)에 상기 사전소결된 기판의 레이저 씰링은 일반적으로 강화된 프릿을 통과하는 레이저를 사용하여 달성되고 프릿을 가열하고 연화시키고, 프릿이 냉각되고 강화될 때 커버 기판과 이면 기판 사이에서 씰링이 형성된다. 레이저 씰링 동안 프릿 씰링은 400℃를 초과해서 적어도 수 십초 동안 가열되어 프릿 내에 구조적인 물(즉, OH)을 방출시키고, OLED를 열화시킬 가능성이 있다.

[0023] 700℃까지 프릿의 가열동안 유리 내에 물을 제거하기 위한 노력은 유리의 OH함량을 감소시키는 데에 중점을 두었다. 2개의 접근방법: (1)유리에 조성 변화 및 (2)용융 공정에서 물리적 변화가 이용되었다. 물의 양은 2개의 방법: β-OH 측정(필수적으로 OH^- 이온의 중간의 IR 흡수 피크를 측정) 및 DIP-MS(직접적인 삽입 탐침 질량 분석법)에 따라서 측정되었다. 본 발명에 따라서, 드라이 유리(및 얻어진 드라이 프릿)은 직접적인 삽입 탐침 질량 분석법에 의해서 측정될 때 $0.3mm^{-1}$ 이하의 β-OH 또는 또한 약20ppm 이하의 OH 함량을 갖는 것으로 정의된다. 바람직한 유리는 직접적인 삽입 탐침 질량 분석법에 의해서 측정될 때 $0.3mm^{-1}$ 이하의 β-OH 및 약 20ppm 이하의 OH 함량을 갖는 것으로 정의된다. 바람직하게 유리는 굵게 수동 분쇄 분말 또는 미세한(3㎛) 볼밀 분말로서 700℃까지 재가열되었을 때 DIP-MS에 의해서 배기된 감지할 수 있는 물은 존재하지 않았다.

[0024] β-OH 측정은 분쇄된 후 0.1-0.4mm의 두께로 연마된 어닐링 유리 조각에 대해서 실시되었다. β-OH 측정은 특정한 온도 영역에서 분해된 하이드록실을 제외하고 유리에서 하이드록실 이온의 총농도에 대한 데이터를 제공한다. 도 2 및 식 1으로 나타낸 바와 같이, β-OH는 기본 투과율과 OH^- 흡수 피크에서 투과율의 비율이며

조성물 중에서 서로 동일하거나 매우 유사한 유리의 하이드록실 이온 농도에 정비례한다.

[0025] $\beta\text{-OH} = \log(\text{ref\%T}/\text{OH\%T})/(\text{thk})$ 1

[0026] ref%T는 비-OH 흡수 영역 근방에서 투과율 수준이고, OH%T는 OH 피크(~3380 cm-1)를 기초로 한 투과율 수준이며 thk는 시료의 두께(mm)이다.

[0027] β-OH는 조성물 중에 서로 동일하거나 매우 유사한 유리의 하이드록실 이온 농도에 정비례한다. β-OH는 측정은 특정한 온도 영역에서 분해되는 하이드록실을 제외하고 유리에서 모든 하이드록실 이온의 상대적인 하이드록실(OH) 흡수 계수를 제공한다. 임의의 종래의 적외선 분광법은 측정, 예를 들면 퓨리어 변형 적외선 분광법에서 사용될 수 있다.

[0028] DIP-MS 측정은 굵게 수동 분쇄(-200M/+100M, 또는 대략 75-150㎛) 또는 미세한 볼밀(3㎛ 이하의 평균 입자 크기) 분말에서 행해졌다. 많은 표준 질량 분광 연구에서 사용된 진공 퍼니스 질량 분석법과 달리, 도 3에서 도시된 DIP-MS 배열은 질량 분광기(34)의 이온화 영역(전자 충격 이온화기(32)) 내에 그대로 배치된 시험될 시료(30)를 함유한 가열된 탐침(28)을 사용한다. 도 3에서 상기 성분 이외에, 예시의 DIP-MS 배열은 4극 이온 분석기(36) 및 검출기(38)를 포함한다. 웨비 라인(40)은 시료(30)로부터 검출기(38)까지의 이온 경로를 나타낸다. 진공 퍼니스 질량 분석법과 달리, 퀴츠 전송 튜브가 필요로 되지 않고 화학종의 석출 또는 고온에서 튜브 침투성의 문제가 없었다. 따라서, DIP-MS 측정은 화학종의 신뢰성 있는 정량 분석을 제공한다.

[0029] 2개의 다른 가열 스케쥴은 DIP-MS 측정에 대해서 사용되었다: a)시료는 400℃까지 가열되고, 5시간동안 유지하고 임의의 표면 물을 제거한 후 700℃까지 10℃/min의 속도로 가열하는 표준 사이클(도 4); 및 b) 400℃까지 표준 스케쥴과 동일한 온도 상승을 이용하지만, 400℃에서 더 짧은 유지시간(2hrs)을 포함하고 700℃까지 더 빠른 가열 속도(50℃/min)를 이용한 압축 스케쥴(도5). 모든 시료는 작동하는 전체의 DIP-MS에서 진공에서 가열되었다.

[0030] 도 6은 물에 대해서 추출된 이온 크로마토그램을 도시한 OLED 디바이스의 레이저 씰링에 적당한 프릿 유리 조성의 굵게 수동 분쇄된 시료에서 행해진 DIP-MS 측정의 결과를 도시한다. (및 시간의 함수로서 나노-암페어를 플롯팅한다). 표준 스케쥴에 대해서 실시했다. 표면 물로부터 배기되는 소량의 물은 시료가 400℃까지 가열될 때 작동의 처음 몇 분 내에 기록되었다. 400℃에서 4시간 동안 유지하면서(20min 내지 260min), 추가의 물 배기 피크는 기록되지 않았고, 초기의 물 발생은 표면 물에 관련된 것으로 확인되었다. 일단 시료 가열을 재개하면, 물 발생에 관련된 여러 개별적인 피크는 약 550℃부터 관찰된다.

[0031] 이러한 피크는 400-700℃ 온도 이동 동안 구조적인 물 종류의 배기에 관련된 것을 나타내는 시료(도 7) 없이 대조 측정이 실시될 때 이들 개별적인 피크가 관찰되지 않는 것을 유의한다. 넓은 정의되지 않는 얕은 피크는 대조 측정 중에 기기의 일반적인 배경 신호의 특성으로서 관찰된다.

[0032] 표 1에 기재된 바와 같이, 할라이드 화합물의 이용은 할라이드 함유 조성물의 상당히 낮은 β-OH 수준, 또한 DIP-MS 측정에 의해 검출된 바와 같이 400-700℃ 온도 상승 동안 배기된 검출가능한 물의 부재에 의해 나타낸 바와 같이, 구조적인 물 수준을 감소시키는 데에 효과적인 것이 발견되었다. 표 1은 할라이드가 존재하지 않는 대조 조성물(C_1)에 비해서 4 조성물(C_2-C_4)의 결과의 요약을 제공한다. 도 8은 할라이드를 함유하지 않는 C_1 시료 및 Al_2O_3를 AlF_3로 대체한 실질적으로 동일한 C_2 시료에 대해서 DIP-MS 스캔의 고온 부분의 비교를 도시한다. 2개의 물질은 굵게 수동 분쇄된 유리 분말이었다. 곡선 42에 의해 나타낸 불소 함유 유리(C_2)의 스캔은 뚜렷한 피크가 없는 특징 없는 패턴을 나타낸다. 대조적으로, 곡선 44로 나타낸 C_1 시료의 스캔은 약 550-650℃에서 발생하는 여러 개별적인 물 발생 피크를 나타낸다. C_5 시료의 β-OH값은 예상된 것보다 높고 그외의 할라이드 결과를 갖는 라인을 벗어나고 나쁜 시료 제조의 결과가 되는 것으로 예상된다(β-OH 측정은 시료의 표면 청결에 민감하기 때문에). 시료 C_3 및 C_4의 DIP-MS 측정은 행해지지 않았다.

표 1

[0033]

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
(mole%)	(표준 조성)	(AlF_3 로서 첨가된 모든 Al_2O_3)	(AlF_3 로서 첨가된 50% Al_2O_3)	(AlF_3 로서 첨가된 25% Al_2O_3)	($AlCl_3$ 로서 첨가된 67% Al_2O_3)

Sb_2O_3	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9
V_2O_5	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3
P_2O_5	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3
Fe_2O_3	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
Al_2O_3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TiO_2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
F^- (첨가)	---	6.0	3.0	1.5	---
Cl^- (첨가)	---	---	---	---	2.0
β-OH	0.42-0.43 (2 용융물)	0.15	0.18	0.23	0.548
H_2O 발생, DIP-MS, ppm	175,224, 251 (3 다른 분말 그룹)	검출되지 않음			검출되지 않음

[0034] 프릿에 할라이드를 포함하는 것 이외에, 용융 공정을 변경하여 낮은 β-OH 값을 갖는 유리를 제조하고 DIP-MS 분석중에 배기하는 구조적인 물을 나타내지 않는 할라이드 함유물에 대해서 독립적으로 추가의 시도가 실시되었다.

[0035] 표 2는 각종 공정 변화 실험 및 측정된 구조적인 물 수준(β-OH) 및/또는 발생되는 구조적인 물의 정량(DIP-MS)이 기재되어 있다. 알 수 있는 바와 같이, 이들 각종 실험은 용융중에 열사이클의 영향 결정 (실험 1), N_2 용융으로 배치 물질의 공기-소성(실험 2), 결합된 배치 물질의 공기 소성 후(485℃ 또는 600℃) 배치 물질의 공기-용융(실험 3 및 4); 기본적인 유리의 거의 모든 V_2O_5 성분을 용융하고 V_2O_5와 함께 재용융하고(실험5); 및 인덕션 퍼니스내에서 표준 쿨렛(standard cullet)을 재용융하고 재용융 동안 용융물을 통해서 O_2 또는 N_2/O_2를 주입하는 것(실험 6 및 7)을 포함한다. 대부분의 이들 접근방법은 용융 동안 높음-대-낮음-대-높음 열 사이클 (실험 1) 및 600℃ 소성 + 표준 1000℃ 용융 (실험5)을 제외하고, 실질적으로 낮은 β-OH값 및/또는 표준 공정에 대해서 DIP-MS 측정에 의해서 검출된 배기하는 구조적인 물이 존재하지 않는다;

표 2

[0036]

실험 #	세부사항	DSC	DIP-MS 물, ppm	β-OH
대조	공기에서 1000° 에서 1 hr동안 용융	355°	175, 224, 251	0.471
1	1000° 에서 1 hr동안 용융, 600° 까지 온도 하강, 2 hrs 유지, 1000° 에서 1 hr동안 재용융, (공기중)	354°	925	0.336
2	공기중에서 485° 에서 소성, N_2에서1000° 에서 용융	359°	검출되지 않음	0.137
3	공기중에서 485° 에서 소성, 공기중에서 1000° 에서 용융	356°	검출되지 않음	0.205
4	Sb_2O_3-P_2O_5 유리 용융 (암모늄 포스페이트 사용), 분쇄, V_2O_5 와 혼합 및 공기에서 1000° 에서 재용융하여 25:25:50 Sb_2O_3-P_2O_5-V_2O_5 유리 895BHL 생성		검출되지 않음	
5	공기에서 600° 에서 소성, 공기중에서 1000° 에서 용융			0.433
6	N_2에서 900° 에서 895ASF 쿨렛의 인덕션 용융 및 O_2 주입	220°, 362°	검출되지 않음	
7	N_2에서 900° 에서 895ASF 쿨렛의 인덕션 용융 및 80% N_2-20% O_2 주입	359°	검출되지 않음	

[0037] 상기 결과의 흥미로운 특징은 소성 온도의 영향이다. 소성은 가능한 수단으로서 선택되어 구조적인 물을 감소시키는데, 이것은 프릿 혼합물의 임의의 원료의 성분으로서 존재하는 물이 용융 구조내에 수용되기전에 배치로부터 방출시키기 때문이다. 흥미롭게, 485℃ 공기-소성/1000℃ 공기 용융(실험 3)은 구조적인 물(β-OH=0.205)의 양을 저감시키는 데에 실질적인 효과가 있지만, 600℃ 공기-소성/1000℃ 공기 용융(실험 5)은 상당히 비효율적이다(β-OH=0.433). 가능한 설명은 도 9에 제공되고 쿼츠 도가니(46 및 48)의 대조 배치 조성물을 용융한 후

485℃ 소성/600℃ 소성을 실시한다. 소성된 485℃ 배치는 필수적으로 느슨하고, 다공질성이고 강화되지 않은 분말인 반면, 600℃ 소성 배치와 함께 실질적인 용융이 발생하는데 이는 핵심 배치 성분(인 펜톡사이드)의 융점이 563℃이기 때문이다. 하나의 가능한 설명은 600℃에서 발생된 액상이 생성된 물에 대한 많은 방출 통로를 포위해서 더 낮은 온도 485℃ 소성에서보다 용융 구조에서 더 많은 물을 함유한다. 485℃ 공기-소성/1000℃와 N_2 용융(실험 2)의 결합은 모든 접근 방법의 가장 낮은 β-OH를 형성했다. 이것은 485℃ 공기 소성의 영향이 N_2의 능력과 결합되어 유리 용융물을 통과시켜 물을 제거하기 때문에 발생하는 것으로 여겨진다. N_2의 이로운 효과는 실험 6 및 7에서 관찰되고, 종래에 용융된 쿨렛은 N_2 분위기에서 재용융하고 O_2 또는 N_2/O_2 중의 하나를 용융물에 주입한다.

[0038] 표 2에서 물리적인 실험을 종료한 후, 반복 시험에 대해서 3개의 접근 방법이 선택되어 물-부재 결과의 재현성을 결정하였다. 이들은: Al_2O_3의 할라이드 대체(예를 들면, AlF_3); 공기 중에서 2시간 동안 485℃소성한 후 공기 중에서 1000℃에서 용융하고; 공기중에서 2시간동안 485℃ 소성한 후 N_2 분위기에서 1000℃에서 용융하였다. 이들 방법의 비교는 β-OH와 물 배기 결과에 대해서 표 3에 표시된다. 초기 실험에서 드라이 유리를 제조한 3개의 접근 방법은 반복 작업에서 드라이 유리를 제조했다.

표 3

[0039]

	C_1	C_2	485℃-2hr 공기 + 1000℃-1hr (N_2)	485℃-2hr 공기 + 1000℃-1hr (공기)
DIP-MS H_2O (ppm) 모든 시료 굵게 분쇄	175, 224, 251(Av, 217 ppm)	검출되지 않음	검출되지 않음	검출되지 않음
β-OH (abs/mm) 범위 모든 시료 연마된 벌크	0.38- 0.61	0.07 - 0.11	0.02 - 0.16	0.19- 0.24

[0040] 여러 접근 방법에 대해서 상기에 기재된 배기한 구조적인 물-부재는 미세하게 분쇄된(약 3㎛ 이하의 입자 크기) 볼밀된 분말, 또한 표 4에 제공된 DIP-MS 결과에 의해 나타낸 400℃ 사전소결 처리 후에 미세하게 분쇄된 분말로 이루어진 프릿 혼합물 페이스트에서 확인되었다.

표 4

[0041]

	DIP-MS 결과 (고온 스케쥴, 400-700℃)	
	1% Al_2O_3 대신에 2% AlF_3 사용(표준 1000℃ -1hr 공기 용융)	485 -2hr 공기 소성 + 1000℃-1hr N_2 용융
굵게 분쇄된 분말(75-150㎛)	검출되지 않음	검출되지 않음
미세하게 볼밀된 분말 (<3㎛)	검출되지 않음	검출되지 않음
미세한 볼밀된 분말과 낮은 CTE 충전재로 형성된 사전 소결된 프릿 페이스트 (70:30 혼합물)	검출되지 않음	검출되지 않음

[0042] 드라이 유리 및 프릿을 제조하기 위한 상기 기재된 여러 방법은 일반적으로 OLED 프릿 씰링에서 현재 사용된 Sb_2O_3 바나듐 포스페이트 유리에 비해서 바나듐 및 포스페이트 함유 유리에 대한 관련성을 갖는다. 표 5는 본 발명의 실시형태에 따라서 Sb-부재, Fe_2O_3-V_2O_5-P_2O_5 유리에 대한 β-OH값이다.

표 5

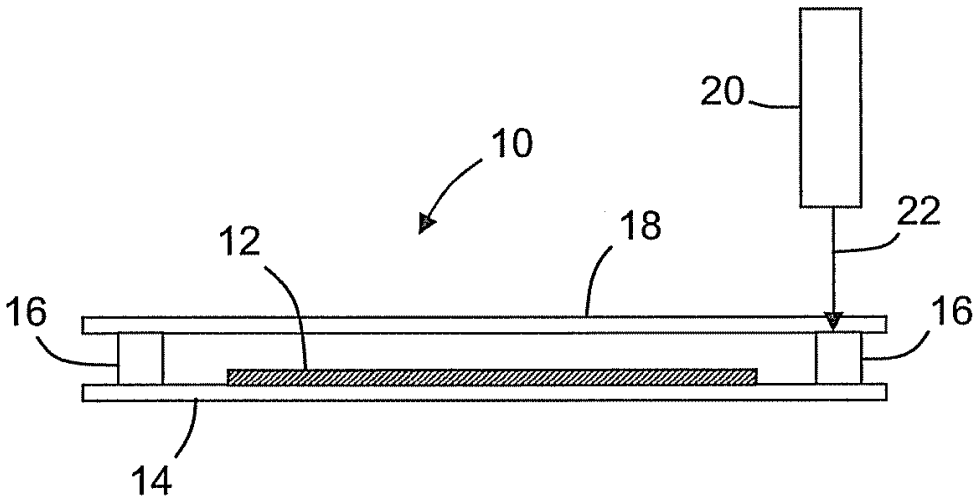
[0043]

조성 (mole%)	C_6 Fe_2O_3 17.5 TiO_2 17.5 ZnO 5.0 P_2O_5 20.0 V_2O_5 40.0
β-OH (abs/mm) 표준용융 (1000℃-1hr, 공기)	0.49
β-OH (abs/mm) 소성 + N_2 용융 (485℃ -2hr, 공기 + 1000℃-1hr, N_2)	0.03

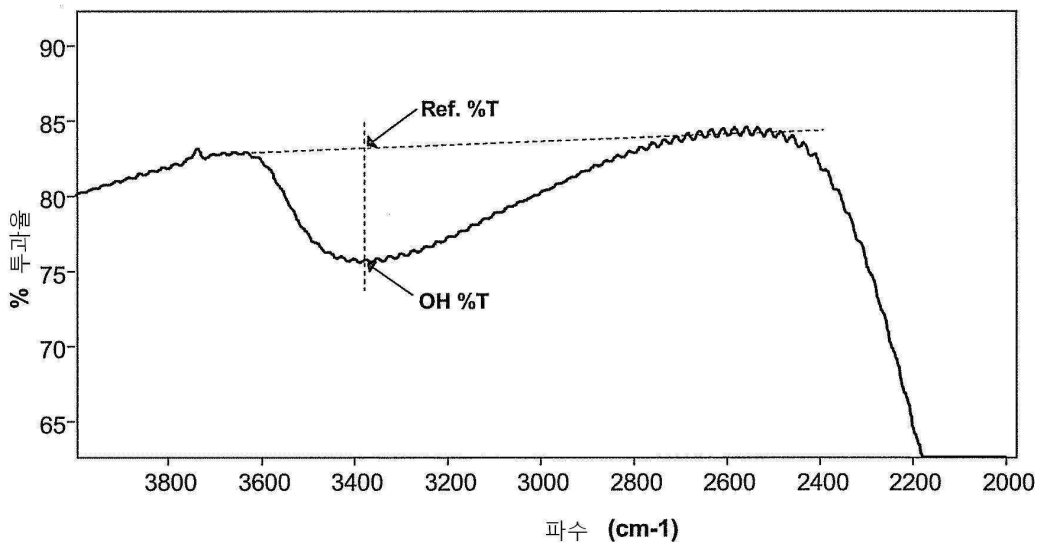
[0044] 본 발명의 상술한 실시형태, 특히 임의의 "바람직한" 실시형태는 본 발명의 원리를 명확하게 이해하기 위해서 기재된 실행 가능한 예이다. 많은 변경 및 수정은 본 발명의 정신 및 원리를 실질적으로 벗어나지 않고 본 발명의 상기 실시형태에 대해서 실시될 수 있다. 모든 이러한 변경 및 수정은 본원 및 본 발명의 범위 내에 포함되고 하기 청구 범위에 의해 보호되는 것으로 의도된다.

도면

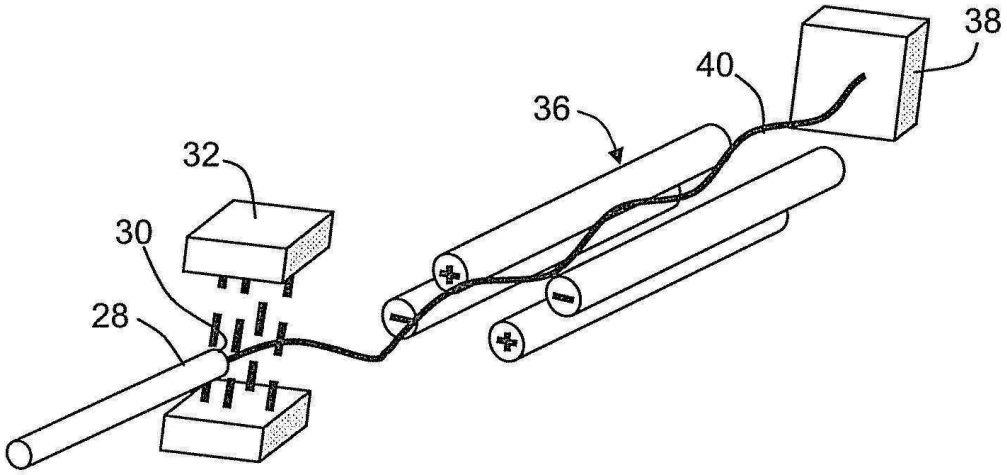
도면1



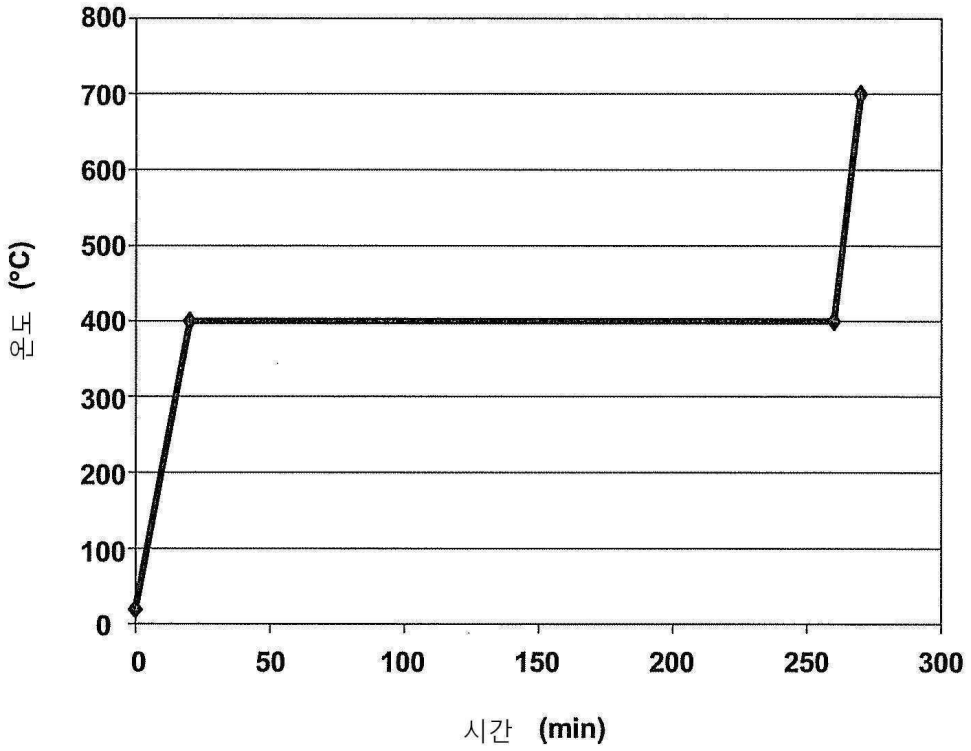
도면2


90
85
80
75
70
65
% 투과율
Ref. %T
OH %T
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
파수 (cm-1)

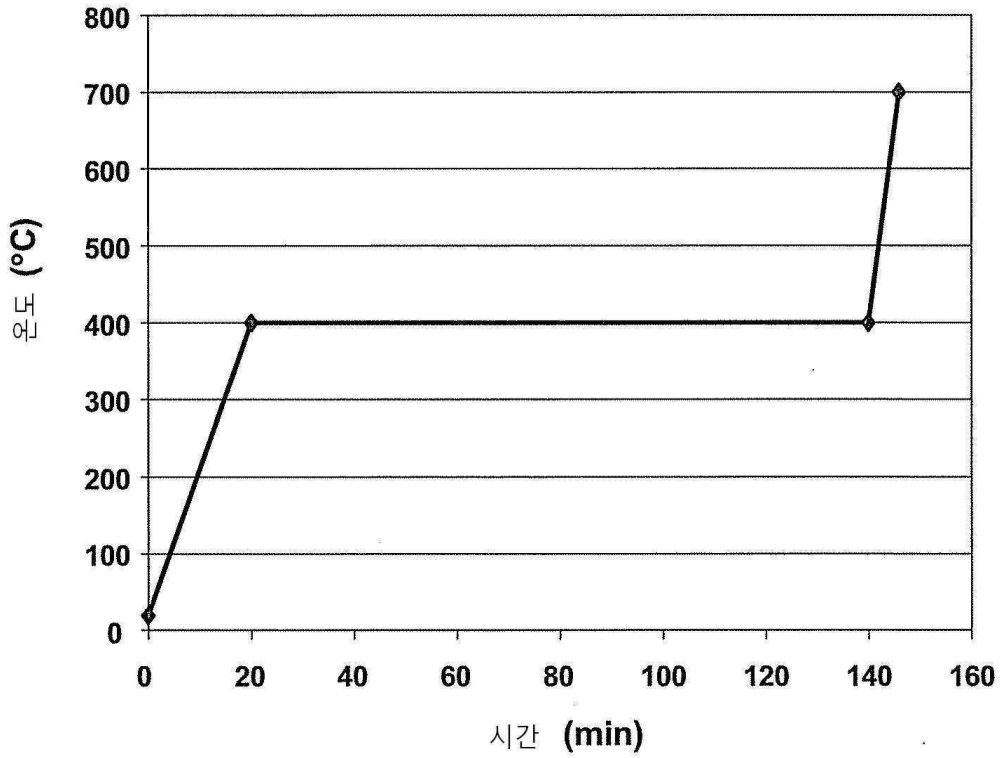
도면3


38
40
36
32
30
28

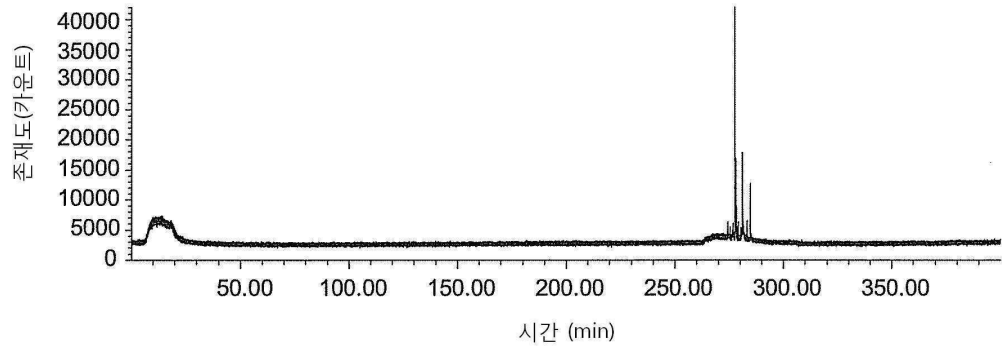
도면4


800
700
600
500
400
300
200
100
0
온도 (°C)
0
50
100
150
200
250
300
시간 (min)

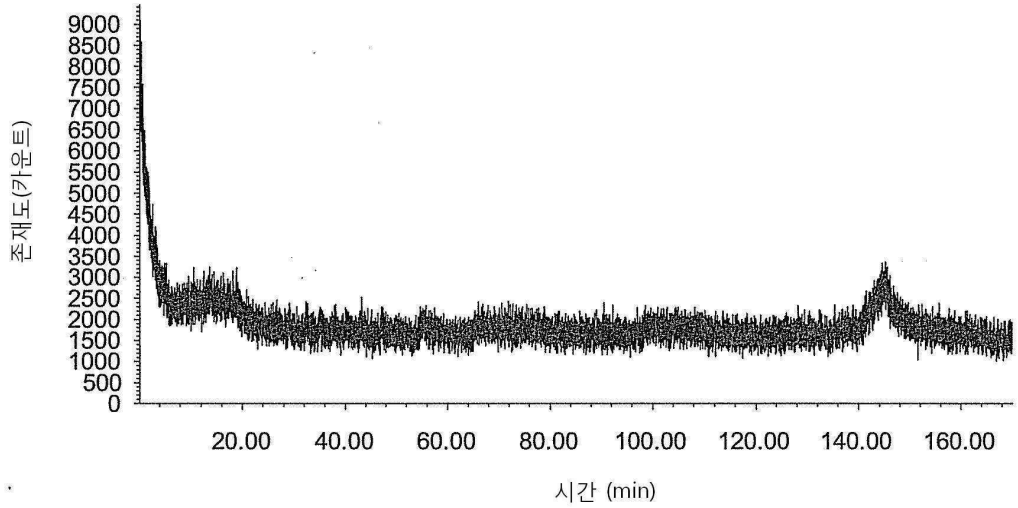
도면5


800
700
600
500
400
300
200
100
0
온도 (°C)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
시간 (min)

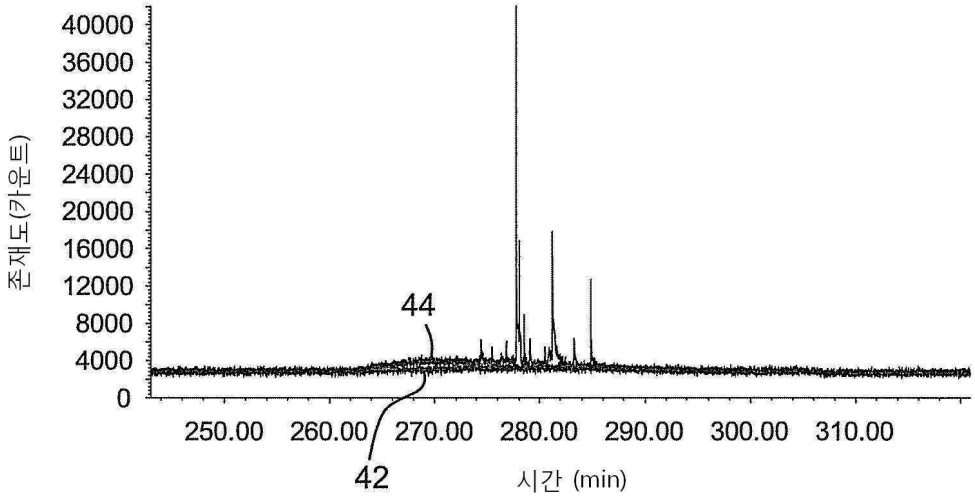
도면6


40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
존재도(카운트)
50.00
100.00
150.00
200.00
250.00
300.00
350.00
시간 (min)

도면7


9000
8500
8000
7500
7000
6500
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
존재도(카운트)
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
120.00
140.00
160.00
시간 (min)

도면8


40000
36000
32000
28000
24000
20000
16000
12000
8000
4000
0
존재도(카운트)
44
42
250.00
260.00
270.00
280.00
290.00
300.00
310.00
시간 (min)

도면9

