

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0090907 (43) 공개일자 2012년08월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G02F 1/167 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0079258(분할) (22) 출원일자 2012년07월20일 심사청구일자 없음 (62) 원출원 특허 10-2010-0031063 원출원일자 2010년04월05일 심사청구일자 2010년04월05일	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교) (72) 발명자 강영수 서울특별시 서대문구 대현동 144번지 럭키대현아파트 104동 402호 (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

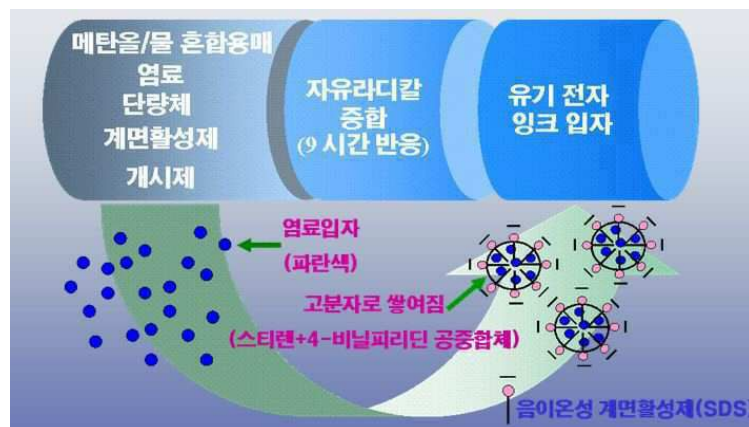
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 유기 전자 잉크 입자 및 그의 제조 방법, 및 상기 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 전기영동 디스플레이

(57) 요약

본 발명은 유기 전자 잉크 입자 및 그의 제조 방법, 및 상기 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 전기영동 디스플레이에 관한 것으로서, 상기 유기 전자 잉크 입자는 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 및 유기 중합체를 포함하며, 상기 유기염료는 상기 유기 중합체로 포접(encapsulation)되어 있는 것이며, 이러한 유기 전자 잉크 입자는, 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 안정화제 및 용매를 포함하는 분산 용액을 준비하는 단계; 및 상기 분산 용액에 유기 단량체 및 중합 개시제를 첨가하여 상기 유기 단량체를 중합시켜 유기 중합체를 형성함으로써, 상기 유기염료를 상기 유기중합체로 포접하는 단계:를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345074522

부처명 교육과학기술부

연구사업명 나노원천기술개발사업

연구과제명 다공성 나노입자를 이용한 기능성 하이브리드 나노복합소재의 개발 및 상용화

주관기관 서강대학교산학협력단

연구기간 2007.06.01 ~ 2010.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 및 용매를 포함하는 분산 용액을 준비하는 단계; 및

상기 분산 용액에 유기 단량체 및 중합 개시제를 첨가하여 상기 유기 단량체를 중합시켜 유기 중합체를 형성함으로써, 상기 유기염료를 상기 유기 중합체로 포접(encapsulation)하는 단계

를 포함하며,

상기 형성된 유기 전자 잉크 입자의 크기 및 표면 전하는 각각 상기 양이온성 또는 음이온성 계면활성제의 종류 또는 첨가량에 의하여 조절되는 것이며,

상기 계면활성제의 첨가량은 1% 내지 5%이고,

상기 계면활성제의 첨가량에 따라 유기 전자 잉크 입자의 크기가 1.5 μm 내지 800 nm로 조절되는 것인,

유기 전자 잉크 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 단량체는 스티렌계 단량체, 4-비닐피리딘 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 양이온성 계면활성제는 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide), DODAB (n-dodecyl trimethylammonium bromide), HTAB (n-hexadecyl trimethylammonium bromide), DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide), CPC(cetylpyridinium chloride) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으며,

상기 음이온성 계면활성제는 SDS(sodium dodecyl sulfate), LAS(linear alkylbenzene sulfonate), AOS(α -olefin sulfonate), AS(alkyl sulfate), AES(alkyl ether sulfate), SAS(secondary alkyl sulfonate), MES(ethyl ester sulfonate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 분산 용액은 안정화제를 추가 포함하는 것인, 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 중합 개시제는 과산화계 화합물 개시제, 아조계 화합물 개시제, 산화 환원계 화합물 개시제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 유기염료는 황색 유기염료, 적색 유기염료, 녹색 유기염료, 청색 유기염료 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 알코올과 물을 함유하는 것인, 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 전자 잉크 입자 및 그의 제조 방법, 및 상기 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 전기영동 디스플레이에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기적 힘에 의해서 글자나 그림을 나타내거나 지우는 것을 전자 종이라고 하는데, 이는 최근 새로운 디스플레이로서 연구 개발의 대상이 되고 새로운 소재 산업의 하나이다.

[0003] 전통적으로 사용되어오던 음극선 브라운관 디스플레이 이후에, 프로젝션 디스플레이, 진공형광 디스플레이, 액정 디스플레이, 플라스마 디스플레이, 유기발광 디스플레이 등이 현재까지 주로 사용되고 있다. 그러나 최근 유기소재의 발전과 더불어 디스플레이의 형태도 변화가 요구되고 있다. 그 중 가장 이상적인 형태가 플라스틱과 같은 유연한 유기소재를 사용한 플렉서블 디스플레이이다. 전기가 통하지 않는다고 여겨왔던 플라스틱과 같은 유기물이 전자제품의 핵심재료로 사용되면서 무기물인 반도체와 금속을 대체 할 것으로 기대되고 있다. 이에 부응해 시간과 공간에서 자유로운 새로운 개념의 정보전달매체를 필요로 하고 있으며 기존의 디스플레이와 종이의 장점만을 극대화한 전자 종이 디스플레이가 이와 같은 역할을 수행할 것으로 예상된다. 전자 종이 디스플레이는 일종의 반사형 디스플레이로서 기존의 종지와 잉크처럼 높은 해상도, 넓은 시야각, 밝은 배경 및 색이 표시되는 잉크 입자간의 높은 대조비에 의한 우수한 읽힘 특성을 가지며 전원을 차단한 후에도 화상이 유지되므로 에너지 소모가 없어 전력의 손실을 최소화 할 수 있다. 또한 배터리 수명이 오래 유지되므로 원가를 절감할 수 있으며 경량화를 쉽게 적용시킬 수 있다. 그리고 기존의 종지와 마찬가지로 대면적에서 구현할 수 있으므로 다른 어느 디스플레이보다도 대면적에 대해 용이하게 적용할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 이러한 특징을 살려 현재는 옥외 간판이나 대형 유통 마켓에서 구매 홍보용 팝(pop) 용도로 시범적으로 테스트되고 있다. 정리하면 전자 종이 디스플레이는 종지처럼 얇은 재질과 유연성을 지내며, 자료를 다운받거나 입력, 삭제, 저장할 수 있으며 수백만 번 지우고 쓰기를 반복할 수 있는 우수한 디스플레이 소자이다. 최근에는 이러한 종지의 기능을 가진 새로운 디스플레이의 연구가 활발해지면서 제3세대 디스플레이로서 다양한 활용이 예상되고 있다.

[0004] 도 1은 종래 기술로서 전자 종지의 기본 원리를 보여 주는 모식도이다.

[0005] 도 1을 참조하면, 전자 종지의 기본 원리는 음전하를 띠는 흑색의 카본블랙(메세 탄소) 입자와 흰색을 띠는 이산화티탄(TiO_2) 입자를 표면전극과 전극과 바탕전극 사이의 캡슐에 넣고 표면 전극에서 전하를 가진 전극 펜으로 글자나 그림을 그리면 전극과 반대의 전하를 가진 입자가 정전기적인 인력에 의해서 표면 전극 쪽으로 이동하면서 글자나 그림을 나타내는 원리이다.

[0006] 도 2는 종래 기술로서 전자 종이 디스플레이 장치의 작동 원리를 보여 주는 모식도이다.

[0007] 플라스틱 또는 유리 중 어느 하나로 형성된 상부 및 하부 기판 상에 장치의 구동 전압을 인가하도록 투명전극(ITO)으로 형성된 상부 및 하부 전극, 셀과 셀을 분리시키는 격벽, 상기 전극들 사이에 존재하는 각각 (-) 및 (+)전하로 대전된 흑, 백색 대전 잉크입자 및 상기 대전 잉크입자를 포함하는 전기가 통하지 않는 용매로 구성된다.

[0008] 상기 구조로 이루어진 전자 종이 디스플레이 장치는 전극에 충분한 전압이 인가되면 극성에 따라 대전 입자가 각 전극으로 이동하게 된다. 예를 들어, 상부 및 하부 전극에 각각 (-)전압과 (+)전압을 인가하면 쿨롱력에 의해 흑색 및 백색 대전 입자는 각각 하부 기판 및 상부 기판 쪽으로 이동하게 된다. 따라서 상부기재가 관찰면인 경우, 백색으로 표시되고 빛을 반사하게 된다. 이와 같은 원리를 이용하여 처음에 모든 셀의 상부 전극으로 백색 대전입자가 배열되도록 전압을 가한 후, 원하는 셀만 반대 전압을 인가하여 흑색 대전 입자가 배열되도록 표시함으로써 컬러 필터(미도시)를 통과하는 반사광의 색상 조합을 통하여 그림이나 문자를 표현할 수 있게 되는 것이다.

[0009] 여기서, 전자 종이 내에 사용되는 잉크 입자에 있어서, 종래에는 무기물인 흰색의 이산화티탄 입자 및 검정색의 카본블랙 입자를 이용하여 전자 종이를 구현하였으나, 보다 용이한 방법으로 다양한 색상을 구현할 수 있는 전자 종이에 대한 필요성이 대두되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은, 종래 무기물 입자를 이용한 전자 잉크 입자에 비하여 가볍고 용이하게 제조되며 전기/전자적 특성이 우수한 유기물로만 이루어진 유기 전자 잉크 입자 및 그의 제조 방법을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

[0011] 이에 본 발명은 유기 전자 잉크 입자 및 그의 제조 방법, 및 상기 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 전기영동 디스플레이를 제공하고자 한다.

[0012] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은, 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 및 용매를 포함하는 분산 용액을 준비하는 단계; 및 상기 분산 용액에 유기 단량체 및 중합 개시제를 첨가하여 상기 유기 단량체를 중합시켜 유기 중합체를 형성함으로써, 상기 유기염료를 상기 유기중합체로 포접(encapsulation)하는 단계:를 포함하는, 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 다른 측면은, 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 및 유기 중합체를 포함하며, 상기 유기염료는 상기 유기 중합체로 포접(encapsulation)되어 있는 것인, 유기 전자 잉크 입자를 제공한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 전기영동 디스플레이 (electrophoretic display)를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 상기 본 발명에 따르면, 구형의 고분자 입자에 적색(레드), 녹색(그린), 황색(옐로우), 청색(블루) 및 이들의 조합 등의 색깔을 갖는 염료를 부가함으로써 다양한 색의 유기 전자 잉크 입자를 제조할 수 있고, 더 나아가 이를 적용함으로써 보다 용이한 방법으로 풀칼라 전자 종이 디스플레이 장치를 개발할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 유기 전자 잉크 입자를 전기영동 디스플레이 또는 전자 종이 디스플레이 장치에 도입하면 상기 유기 전자 잉크 입자는 유기물로만 이루어지기 때문에 부피에 대한 무게비가 작아 무기물로 사용하는 경우보다 가벼울 뿐만 아니라 합성이 용이하고 글자나 그림을 나타내는 응답속도가 빠른, 다양한 색상을 구현할 수 있는 전자 종이 디스플레이 장치를 개발할 수 있다. 또한 투명 전도성 고분자를 투명 전극으로 사용함으로써 유연성 컬러 전자 종이 디스플레이 장치를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 종래 기술로서 전자 종이의 기본 원리를 보여 주는 모식도이다.

도 2는 종래 기술로서 전자 종이 디스플레이 장치의 작동 원리를 보여 주는 모식도이다.

도 3은 본원의 일 구현예에 따른 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법을 개략적으로 보여 주는 모식도이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 적색 염료(도 4a), 황색 염료(도 4b) 및 청색 염료(도 4c)를 각각 사용하여

합성한 유기전자 잉크 입자를 주사전자현미경(SEM)으로 찍은 사진이다.

도 5은 본원의 일 실시예에 따라, 음이온 계면활성제를 1%(도 5a), 3%(도 5b) 및 5%(도 5c) 첨가하여 형성한 파장 염료를 사용하여 합성한 유기전자 잉크 입자를 주사전자현미경(SEM)으로 찍은 사진이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라, 양이온 계면활성제를 1%(도 6a), 3%(도 6b) 및 5%(도 6c) 첨가하여 형성한 적색 염료를 사용하여 합성한 유기전자 잉크 입자를 주사전자현미경(SEM)으로 찍은 사진이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 유기전자 잉크 입자의 자외선/가시광선 분광 흡광도를 나타내는 그래프로서, 상기 유기전자 잉크 입자 내에 포함된 황색, 적색 및 청색 염료의 흡광도(도 7a) 및 원심 분리 이후에 청색 염료의 흡광도의 변화를 보여 주는 그래프(도 7b)이다.

도 8a 및 도 8b는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 유기전자 잉크 입자에 있어서 제조 시 사용된 계면활성제의 농도에 따른 제타 전위의 변화를 보여 주는 그래프이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따라, 양이온성 계면활성제를 사용하여 합성된 유기전자 잉크의 색상 별 FT-IR 스펙트럼으로서, 도 9a는 청색 유기전자 잉크 입자, 도 9b는 적색 유기전자 잉크 입자 및 도 9c는 황색 유기전자 잉크 입자에 대한 적외선 스펙트럼이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따라, 음이온성 계면활성제를 사용하여 합성된 유기 전자 잉크의 색상 별 FT-IR 흡수 스펙트럼으로서, 도 10a는 청색 유기전자 잉크 입자, 도 10b는 적색 유기전자 잉크 입자 및 도 10c는 황색 유기전자 잉크 입자에 대한 적외선 흡수 스펙트럼이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 제조된 유기전자 잉크 입자에 있어서 제조 시 사용된 계면활성제의 농도의 변화(도 11a), 계면활성제가 존재하는 경우(도 11b) 및 계면활성제가 부존재하는 경우(도 11c)에 따른 전압-전류를 측정된 그래프이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따른 유기 전자 잉크를 사용한 단일 색상의 디스플레이 장치로서, 20 V의 전압을 인가하기 전(도 12a) 및 전압 인가 후(도 12b)의 색 변화를 보여 주는 사진이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 따른 유기 전자 잉크를 사용한 혼합 색상의 디스플레이 장치로서, 20 V의 전압을 인가하기 전(도 13a) 및 전압 인가 후(도 13b)의 색 변화를 보여 주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0020] 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~의 단계” 또는 “~하는 단계”는 “~위한 단계”를 의미하지 않는다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 상기한 바와 같은 본원의 입자의 기관 전사 방법에 관한 구현예 및 실시예를 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본원은 이하에서 설명하는 구현예 및 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0023] 본 발명의 일 측면에 있어서, 유기 전자 잉크의 제조 방법은 하기 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 및 용매를 포함하는 분산 용액을 준비하는 단계; 및

- [0025] 상기 분산 용액에 유기 단량체 및 중합 개시제를 첨가하여 상기 유기 단량체를 중합시켜 유기 중합체를 형성함으로써, 상기 유기염료를 상기 유기중합체로 포접(encapsulation)하는 단계.
- [0026] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유기 단량체는 스티렌계 단량체, 4-비닐피리딘 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 예시적 구현예에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제는, CTAB(cetyltrimethylammonium bromide), DODAB (n-dodecyl trimethylammonium bromide), HTAB (n-hexadecyl trimethylammonium bromide), DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide), CPC(cetylpyridinium chloride), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으며, 상기 음이온성 계면활성제는 SDS(sodium dodecyl sulfate), LAS(linear alkylbenzene sulfonate), AOS(α -olefin sulfonate), AS(alkyl sulfate), AES(alkyl ether sulfate), SAS(secondary alkyl sulfonate), MES(ethyl ester sulfonate), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 예시적 구현예에 있어서, 상기 분산 용액은 안정화제를 추가 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 안정화제는 PVP(Polyvinylpyrrolidone), 및/또는 PVA(Polyvinylalcohol) 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 예시적 구현예에 있어서, 상기 고분자 중합 개시제는 과산화계 화합물 개시제, 아조계 화합물 개시제, 산화 환원계 화합물 개시제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 예를 들어, AIBN(2,2-azobisisobutyronitrile)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유기 전자 잉크 입자의 크기 및 표면 전하는 각각 상기 양이온성 또는 음이온성 계면활성제의 종류 또는 첨가량에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유기염료는 황색 유기염료, 적색 유기염료, 녹색 유기염료, 청색 유기염료 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 황색 유기염료에는 Acid Yellow 3, Acid Yellow 17, Acid Yellow 23, Acid Yellow 32, Acid Yellow 36, Acid Yellow 118, Basic Yellow 21, Basic Yellow 28, Basic Yellow 37, Basic Yellow 40, 및 Basic Yellow 291 등과 같은 염료가 있고, 적색 유기염료에는 Basic Red 9, Basic Red 14, Basic Red 15, Basic Red 29, Basic Red 46, Reactive Red 23, Acid Red 52, Direct Red 75, Direct Violet 107, Reactive Red 180, Reactive Red 195, Direct Red 227, 및 Acid Red 289 등과 같은 염료가 있다. 또, 녹색 유기염료에는 Diamond Green B, Food Green 3, Malachite Green, Methyl Green, Victoria Green B, Basic Green 4, 및 acid green 25 등과 같은 유기염료가 있으며, 청색 유기염료에는 Acid Blue 1, Acid Blue 9, Acid Blue 22, Acid Blue 74, Acid Blue 90, Acid Blue 93, Acid Blue 104, Acid Blue 182, Acid Blue 204, Basic Blue 1, Basic Blue 7, Basic Blue 8, Basic Blue 9, Basic Blue 15, Basic Blue 20, Basic Blue 26, Basic Blue 33, Direct Blue 199, Direct Blue 281, Disperse Blue 73, Reactive Blue 4, Reactive Blue 7, Reactive Blue 19, Reactive Blue 21, 및 Reactive Blue 81 등과 같은 염료가 있다.
- [0032] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용매는 알코올과 물을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 다른 측면에 있어서, 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 및 유기 중합체를 포함하며, 상기 유기염료는 상기 유기 중합체로 포접되어 있는 것인, 유기 전자 잉크 입자를 제공할 수 있다.
- [0034] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유기 전자 잉크 입자는, 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 안정화제 및 용매를 포함하는 유기염료 용액을 준비하는 단계; 및 상기 유기염료 용액에 유기 단량체 및 중합 개시제를 첨가하여 상기 유기 단량체를 중합시킴으로써 상기 유기염료를 포함하는 상기 유기 중합체로 포접하는 단계:를 포함하는, 상기 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0035] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유기 전자 잉크의 입자 크기는 500 nm 내지 10 μ m, 또는, 800 nm 내지 1.5 μ m 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 측면에 있어서, 상기 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 전기영동 디스플레이(electrophoretic display)를 제공할 수 있다.
- [0037] 이하, 본 발명의 유기 전자 잉크 및 그의 제조 방법, 및 상기 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 전기영동 디스플레이에 대한 구현예 및 실시예를 도면을 이용하여 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은

아니다.

- [0038] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 유기 전자 잉크 입자는 코어 부분에 적색 염료, 청색 염료, 황색 염료 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나의 유기염료, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 및 상기 유기염료를 포접하는 유기 고분자를 포함할 수 있다. 상기 유기염료는 상기 계면활성제에 의하여 분산되어 있을 수 있으며, 또한, 상기 계면활성제는 상기 유기 염료에 전하를 부여하고 상기 계면활성제의 종류 및 첨가량에 의하여 전기영동 이동도 및 생성되는 유기 전자 잉크 입자의 크기 등이 조절될 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 유기 전자 잉크 입자의 제조 방법을 통하여 종래의 무기 안료 대신에 가벼운 유기 염료를 사용하며 고분자 중합법에 의해 상기 유기 염료를 포접하고 상기 계면활성제에 의하여 상기 유기 전자 잉크 입자 표면에 전하를 부여함으로써 다양한 색상을 가지는 전자 종이용 또는 전기영동 유기 전자 잉크 입자를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0040] 상기 반응 온도나 반응 시간, 혼합하는 계면활성제의 양을 조절하여 상기 입자 크기를 조절할 수 있으며, 혼합하는 상기 계면활성제의 양에 의해 표면의 전하 밀도를 달리 할 수 있으므로 전극에 대한 반응 시간을 극대화할 수 있다.
- [0041] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 유기염료, 양이온 또는 음이온성 계면활성제, 안정화제 및 용매를 포함하여 혼합한 후, 이에 유기 단량체를 첨가한 혼합 용액을 2 시간 내지 4 시간 동안 60℃ 내지 70℃에서 교반할 수 있다. 상기 혼합 용액에 중합 개시제를 첨가할 수 있으며, 상기 중합 개시제는 과산화제 화합물 개시제, 아조계 화합물 개시제, 산화 환원계 화합물 개시제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, AIBN을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이후, 반응기 내에 질소 가스를 주입시킴으로써 산소를 제거할 수 있으며, 상기 고분자 중합 개시제를 첨가한 혼합 용액을 8 시간 내지 10 시간 동안 60℃ 내지 70℃에서 교반함으로써 고분자 중합 반응을 통해 유기 전자 잉크를 형성시킬 수 있다.
- [0042] 다음으로, 상기 혼합 용액으로부터 원심분리기를 이용하여 상기 고분자 중합 반응에 의해 형성된 유기 전자 잉크 입자를 분리할 수 있는데, 분리된 수득물을 물에 분산하여 상기 원심분리기를 통해 분리 공정을 수회 반복할 수 있으며, 이를 통해 표면에 존재하는 유기 염료는 물에 세척되며 유기 전자 잉크 입자만을 얻을 수 있다. 마지막으로 최종 분리된 유기 전자 잉크 입자를 포함하는 혼합물(최종 수득물)을 증류수로 세척하여 불순물을 제거할 수 있다.
- [0043] 상기 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 유기 전자 잉크 입자의 크기 및 형태는 주사전자현미경으로 관찰할 수 있으며, 그 크기는 약 500 nm 내지 10 μm , 또는, 800 nm 내지 1.5 μm 일 수 있다. 또한, 상기 유기 전자 잉크 입자가 전자 종이에 적절히 적용되기 위해서는 상기 입자의 크기가 균일할 것이 요구된다.
- [0044] 그리고 유기 전자 잉크 입자 내에 유기염료 분자들의 농도를 정량적으로 측정하기 위하여 UV-Vis 분광계로 UV-Vis 흡수 스펙트럼의 흡광도 크기를 측정하여 정량 분석 및 흡수 피크의 위치를 확인하여 정성 분석을 할 수 있다. 여기서, 상기 정량 분석을 위해서는 마지막 단계에서 용제로 충분히 세척하는 과정이 필수적으로 수행되어야 한다.
- [0045] 또한 유기 전자 잉크 입자의 전기장 하에서의 이동성을 측정하기 위하여 상기 입자들의 표면제타전위를 측정할 수 있다. 상기 표면제타전위는 제조된 유기 전자 종이 잉크 입자 용액 내에서 외부 전하에 의한 움직임의 단위 부피와 시간에 대한 전하의 크기로 나타낸 것이다. 전하의 크기가 커지면 상대적으로 전자 종이 잉크 입자의 상대적 움직임이 빠르는데, 이는 상기 입자의 상대적인 크기와 비중에 따라서 달라질 수 있다.
- [0046] 전자 종이로서 기능하기 위해서는 가해진 전압에 대해 입자를 통하여 표면전극과 바탕 전극 사이를 흐르는 전류의 크기를 측정해야 한다. 가해진 전압에 대해 전류의 크기가 상대적으로 커져야 가해진 전기장에서 흐르는 전류에 의한 전력의 손실과 그에 의한 열의 발생을 최소화 할 수 있다. 이는 현재 사용되고 있는 유기발광디스플레이의 문제점인 많은 전력 소비와 그로 인한 열의 발생 및 수명의 단축과도 관련이 크다.
- [0047] 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 상기 유기 전자 잉크 입자를 이용하여 디스플레이 장치를 제조할 수 있다. 두 전도성 전극은 인듐주석산화물(ITO)을 표면에 코팅한 투명 전극을 사용하여 표면 및 바탕 전극으로 이용할 수 있다. 상기 전극 사이에 제조된 유기 전자 잉크 입자를 주입하여, 전하 인가 전과 전하 인가 후의 각각의 색상의 농도의 차이를 비교하고, 혼합된 서로 다른 색깔을 가진 잉크 입자의 움직임에 의한 표면 이동에 의한 색상의 혼합에 의한 표시된 농도와 색상의 종류를 비교 분석함으로써 전자 종이 잉크 입자로서의 기

능을 비교 분석 할 수 있다.

실시예 1

[0048] 유기 전자 잉크 입자의 합성

[0049] 분산 용매로서 메탄올 (48 mL)과 물(12 mL)을 포함하는 혼합용매를 사용하였다. 상기 물은 미량 유기물을 제거하기 위해 Macropure 전처리로 구성되는 4-카트리지 Barnstead Nanopure II 정화 동작 시스템을 통과시키고, 입자를 제거하기 위해 2개의 이온 변환기와 0.2 mm hollow-fiber 최종 필터를 통과시킨 탈이온수 (비저항 18.3 MV)를 사용하였다. 물에서 스티렌계 단량체의 상대적으로 낮은 용해성 때문에, 합성은 중합 반응 전에 유기 단량체 용해도를 보증하기 위해 메탄올/물 혼합물을 사용하였다. 유기염료(Acid Red, Acid Yellow 76, Acid Blue 25) 각각 0.3 g 씩, 음전하를 가지는 계면활성제 (SDS) 및 양전하를 가지는 계면활성제 (CTAB)를 각각 0.3 g, 안정화제인 PVP 0.3 g을 삼각 플라스크에 넣고 잘 섞이도록 65℃에서 약 2 시간 가량 동안 교반하였다. 이후, 중합 반응을 시킬 유기 단량체로서 스티렌 4.8 mL(0.042 mol) 및 4-비닐피리딘 1.2 mL(0.01 mol) (스티렌 및 4-비닐피리딘의 부피비가 4 : 1)를 천천히 넣어 상기 유기 단량체가 상기 혼합물에 잘 섞이도록 혼합 용액을 65℃에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 4-비닐피리딘의 첨가는 높은 알칼리성 때문에 나노 복합체료를 캡슐화하는 것을 돕는다. 상기 유기 단량체를 첨가한 상기 혼합 용액에 고분자 중합 개시제로서 아조비스이소부틸니트릴(AIBN) 0.15 g을 메탄올 5 mL에 첨가하여 3 분 동안 조음과 처리한 개시제 용액을 유리 주사기(syringe)를 이용하여 넣음으로써 반응을 시작하였고 9 시간 동안 N₂ 분위기 하 65℃에서 환류 장치를 통해서 반응을 진행시켰다.

[0050] 이후, 상기 9시간 동안 교반 과정을 통하여 합성된 잉크입자를 더 이상 방지하지 않도록 실온까지 동결-건조기에서 냉각시켜서 중합을 정지시켰다. 이 합성에서, 유기 단량체 혼합물의 스티렌/4-비닐피리딘 중량비는 80 : 20으로 고정되고, 용매로서의 메탄올/물 또한 80 : 20의 비율을 가지게 되었다. 상기 합성된 입자를 수 시간 동안 방치하면 과량으로 들어간 염료는 용매와 함께 상층부에 존재하고 스티렌 및 4-비닐피리딘은 유기 염료 입자를 포함하여 공중합 되면서 형성된 유기전자 잉크입자는 밀도 차에 의해서 하층부에 존재하게 되었다. 합성된 최종 물질과 미 반응된 화학물질을 원심분리기에 의해서 분리하였다. 상기 분리된 수득물을 물에 분산하여 상기 원심분리 과정을 2 내지 3 회 반복하고 상기 합성된 유기 전자 잉크 입자를 분리함으로써 상기 잉크 입자 표면에 존재하는 유기염료는 혼합물의 5배에 해당하는 물에 세척된 잉크 입자만을 수득하였다. 마지막으로, 상기 분리된 유기 전자 잉크 입자를 동결 건조하여 최종 생성물을 수득하였다.

[0051] 상기 합성된 유기 전자 잉크 입자의 크기 및 형태는 약 2 만 배의 배율을 갖는 주사전자현미경(SEM)(Hitachi, 일본, S-2400)으로 관찰하여, 이온성 계면활성제의 농도에 따른 입자의 크기 및 사용한 이온성 계면활성제에 따른 입자 형태 변화를 관찰하였다(도 4 내지 도 6).

[0052] 도 4는 본 실시예에 따라, 적색 염료(도 4a), 황색 염료(도 4b) 및 청색 염료(도 4c)를 사용하여 합성한 유기 전자 잉크 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 4를 참조하면, 제조된 유기전자잉크 입자의 형태와 크기를 관찰할 수 있는데, 유기염료 색은 달라도 약 800 nm 대의 비슷한 크기와 형태를 가진다는 것을 확인할 수 있다.

[0053] 도 5는 본 실시예에 따라, 음이온 계면활성제를 1%(도 5a), 3%(도 5b) 및 5%(도 5c) 각각 첨가하여 청색 염료를 사용하여 합성한 유기전자 잉크 입자의 주사전자현미경 사진이다. 도 5를 참조하면, 음이온성 계면활성제의 농도가 증가함에 따라, 제조된 청색 유기전자 잉크 입자의 크기는 작아지고 균일해짐을 확인할 수 있다. 도 5a 내지 도 5c를 참조하면, 계면활성제는 더 많은 핵 생성 영역과 입자 성장의 안정성을 제공하며, 입자의 크기와 형상을 조절하는 것을 돕는 것을 확인할 수 있다.

[0054] 도 6은 본 실시예에 따라, 양이온 계면활성제를 1%(도 6a), 3%(도 6b) 및 5%(도 6c) 각각 첨가하여 적색 염료를 사용하여 합성한 유기전자 잉크 입자의 주사전자현미경 사진이다. 도 6을 참조하면, 양이온성 계면활성제(CTAB)의 농도가 증가함에 따라, 적색 유기전자 잉크 입자의 크기는 800 nm 내지 1.5 μm 까지 작아지고 균일해짐을 확인할 수 있다.

[0055] 상기 합성된 유기 전자 잉크 입자의 광학적 특성은 자외선/가시광선 흡수 분광계(Hitachi, 일본, U-2001) 및 광 방출 분광계를 사용하여 흡수띠 및 발광띠를 관찰하였다 (도 7). 도 7은 본 실시예에 따라 제조된 황색, 적색 및 청색 유기전자 잉크 입자의 자외선/가시광선 분광 흡광도를 나타내는 그래프로서, 상기 유기전자 잉

크 입자 내 포함된 황색, 적색 및 청색 염료의 흡광도(도 7a) 및 원심 분리 이후에 청색 염료의 흡광도의 변화를 보여 주는 그래프(도 7b)이다.

[0056] 상기 유기 전자 잉크 입자의 전기장 하에서 이동도는 제타전위 분석기(Otsuka Electronics, ELS-8000)을 사용하여 입자 표면의 제타전위를 측정하여 이동도 값을 확인하여 디스플레이 셀에서 사용된 이온성 계면활성제의 농도에 따른 이동 속도를 추정하였다 (도 8).

[0057] 도 8은 본 실시예에 따라 제조된 유기 전자 잉크 입자에 대하여 제조 시 사용된 계면활성제의 농도에 따른 제타 전위의 변화(전기 이동도)를 보여 주는 그래프이며, 하기 표 1 및 표 2는 도 8a 및 도 8b의 그래프에 각각 대응되는 것으로서 계면 활성제의 농도에 따른 각 유기전자 잉크 입자에 대한 제타 전위를 정리한 것이다. 여기서, 도 8a 및 표 1은 음이온성 계면활성제인 SDS를 사용하여 제조된 유기전자잉크 입자에 관한 제타 전위의 변화를 나타내며, 도 8b 및 표 2는 양이온성 계면활성제인 CTAB를 사용하여 제조된 유기전자잉크 입자에 관한 제타 전위의 변화를 나타낸다.

표 1

계면활성제의 농도 (wt%)	제타 전위값 [mV]		
	청색 유기전자잉크	적색 유기전자잉크	황색 유기전자잉크
1 wt%	-30.12	-30.08	-30.11
3 wt%	-36.68	-36.55	-36.64
5 wt%	-40.86	-40.86	-40.86

[0058]

표 2

계면활성제의 농도 (wt%)	제타 전위값 [mV]		
	청색 유기전자잉크	적색 유기전자잉크	황색 유기전자잉크
1 wt%	27.56	27.58	27.54
3 wt%	40.68	39.96	39.68
5 wt%	42.97	42.64	42.97

[0059]

[0060] 도 9는 본 실시예에 따른 양이온성 계면활성제(CTAB)를 사용하여 합성된 유기전자 잉크의 색상 별 FT-IR 흡수 스펙트럼으로서, 도 9a는 청색 유기전자 잉크 입자, 도 9b는 적색 유기전자 잉크 입자 및 도 9c는 황색 유기전자 잉크 입자의 적외선 흡수 스펙트럼이다. 여기서, 그래프 내의 (i)은 스티렌과 4-비닐피리딘만으로 고분자화한 것이고 (ii)은 계면활성제만 첨가한 것이고 (iii)는 본 발명의 실시예에 따른 청색, 적색 및 황색 유기전자 잉크 입자에 대한 그래프이다.

[0061] 도 9의 (a)를 참조하면, 1600 및 1475 cm^{-1} 범위에서 폴리스티렌 페닐고리의 C=C 결합 피크, 2800-3000 cm^{-1} 범위에서는 고분자 골격구조에서 CH_3 및 CH_2 의 피크를 확인할 수 있다. 도 9의 (b) 및 (c)를 참조하면, 1360 내지 1310 cm^{-1} 범위에서 CTMA-Br의 C-N 피크, 청색 유기전자 잉크 입자는 염료의 첨가로 카르보닐 피크(1690 cm^{-1})의 크기(intensity)가 증가함을, 적색 유기전자 잉크 입자는 술포네이트(sulfonate) 피크의 크기가 증가

함을, 황색 유기 전자 잉크 입자는 1490 cm^{-1} 에서 N=N 피크를 관찰할 수 있다.

[0062] 도 10은 본 실시예에 따른 음이온성 계면활성제(SDS)를 사용하여 합성된 유기전자 잉크의 색상 별 FT-IR 흡수 스펙트럼으로서, 도 10a는 청색 유기전자 잉크 입자, 도 10b는 적색 유기전자 잉크 입자 및 도 10c는 황색 유기전자 잉크 입자에 대한 적외선 흡수 스펙트럼이다. 여기서, 그래프 내의 (i)은 스티렌과 4-비닐피리딘만으로 고분자화한 것이고 (ii)은 계면활성제만 첨가한 것이고 (iii)는 본 발명의 실시예에 따른 청색, 적색 및 황색 유기전자 잉크 입자에 대한 그래프이다.

[0063] 도 10의 (a)를 참조하면, 1600 및 1475 cm^{-1} 범위에서 폴리스티렌 페닐고리의 C=C 결합 피크, $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 범위에서는 고분자 골격구조에서 CH_3 및 CH_2 의 피크를 확인할 수 있다. $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 광대한 결합은 하이드록실기와 관련된다. 1690 cm^{-1} 에서의 카르보닐 피크의 증가되는 크기는 스티렌과 4-비닐피리딘에 의한 청색 염료 분자의 캡슐화를 관찰할 수 있다. 1330 과 1220 cm^{-1} 에서의 술포네이트 피크의 크기의 증가는 중합된 스티렌과 4-비닐피리딘에 의한 적색 염료 분자의 캡슐화를 관찰할 수 있다. 도 10의 (b) 및 (c)를 참조하면, 계면활성제인 SDS 첨가로 1330 와 1220 cm^{-1} 의 술포네이트 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) 스트레칭 결합에 속하는 피크를 관찰, 청색 유기전자 잉크 입자는 염료의 첨가로 카르보닐 피크(1690 cm^{-1})의 크기가 증가함을, 적색 유기전자 잉크 입자는 술포네이트 피크의 크기가 증가함을, 황색 유기전자 잉크 입자는 1490 cm^{-1} 에서 N=N 피크를 관찰할 수 있다. 도 10의 (c)를 참조하면 약 1490 cm^{-1} 에서의 피크는 황색 염료의 N=N 스트레칭 결합에 속하는 것을 알 수 있다.

[0064] 상기 유기 전자 잉크 입자의 전기적 특성을 확인하기 위하여 Keithley 2400 전류/전압 소스를 이용하여 전류-전압-발광 농도 (I-V-L) 곡선 값을 측정하였다(도 11).

[0065] 도 11은 본 실시예에 따른 계면활성제의 농도의 변화(도 11a), 계면활성제가 존재하는 경우(도 11b) 및 계면활성제가 부존재하는 경우(도 11c)에 따른 전압-전류를 측정한 그래프이다. 도 11a를 참조하면, 계면활성제가 부존재하는 경우보다 계면활성제가 존재하는 경우, 또 그 농도가 증가할수록 동일 전압에서 흐르는 전류값이 커짐을 확인할 수 있다. 전기 영동 이동도의 최대 값은 $5.0\text{ wt\%}$ 와 SDS가 함께 준비된 잉크 슬러리에 대한 $-2.89 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 을 확인할 수 있다. $5.0\text{ wt\%}$ 보다 높은 계면 활성제 농도에서는 잉크 입자가 약한 캡슐화 때문에 잘 형성되지 않는다. 도 11b를 참조하면, 파라핀 오일은 잉크 슬러리의 제조를 위해 적절한 유체임을 알 수 있다. 그러나 파라핀 오일은 슬러리로부터 빨리 상 분리되므로, 트리에탄올아민(triethanolamine)을 보조-분리제로서 잉크 슬러리에 첨가할 수 있다. 도 11c로부터 전류는 전기 영동 잉크 입자가 분산 파라핀에 첨가되지 않았을 때 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 계면활성제의 똑같은 중량 퍼센트와 함께 준비된 잉크 입자(다른 색상)의 I-V 특성은 비슷한 것을 알 수 있다.

실시예 2

[0066] **칼라 전기영동 디스플레이 (셀)의 제조**

[0067] 상기 분리된 유기 전자 잉크 입자를 포함하여 디스플레이 셀을 제조하였다. 면저항 $30\text{ }\Omega\text{sq}^{-1}$ 을 가진 IT0-코팅된 유리 슬라이드는 $4.0\text{ cm} \times 5.0\text{ cm}$ 의 조각으로 절단했다. 유리 슬라이드는 증류수와 메탄올을 번갈아 가며 초음파 세척기 내에서 세척되고 상온에서 건조시켰다. 도전성의 인듐주석산화물로 이루어진 표면전극 및 바탕전극 사이에 상기 유기 전자 잉크 입자를 전기가 통하지 않는 파라핀 오일과 트리에탄올아민에 분산시켜서 넣어 주었다. 최종적으로 전압을 걸어 주면 상기 유기 전자 잉크가 걸어 준 외부 전압에 의해서 정전기적 인력에 의해 이동하는 현상을 관찰하였다.

[0068] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 유기전자 잉크를 사용한 단일 색상의 디스플레이로서, 20 V 의 전압을 인가하기 전(도 12a) 및 전압 인가 후(도 12b)의 색 변화를 보여 주는 사진이다. 도 12를 참조하면, 상기 유기전자 잉크를 사용한 상기 단일 색상의 디스플레이 장치에 있어서, 20 V 의 전압을 인가하기 전 및 전압 인가 후의 색 변화가 없음을 볼 수 있다.

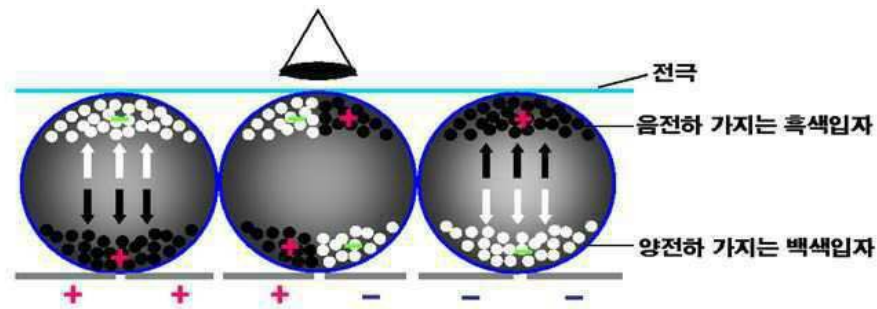
[0069] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 유기전자 잉크를 사용한 혼합 색상의 디스플레이 장치로서, 20 V의 전압을 인가하기 전(도 13a) 및 전압 인가 후(도 13b)의 색 변화를 보여 주는 사진이다. 도 13의 (b)를 참조하면, 20 V 전압 인가 후에 파라핀 오일과 트리에타놀아민 혼합물 (1:2 v/v)에서 음전하 적색 잉크 나노 입자와 양전하 청색 잉크 나노 입자의 혼합물을 포함한 셀은 바이올렛 색상으로 보여진다(상단). 그리고, 음전하 황색 잉크 나노 입자와 양전하 청색 잉크 나노 입자의 혼합물을 포함한 셀은 녹색 색상으로 보여진다(중간). 또한, 음전하 황색 잉크 나노 입자와 양전하 잉크 나노 입자의 혼합물을 포함한 셀은 오렌지 색상으로 보여진다(하단).

[0070]

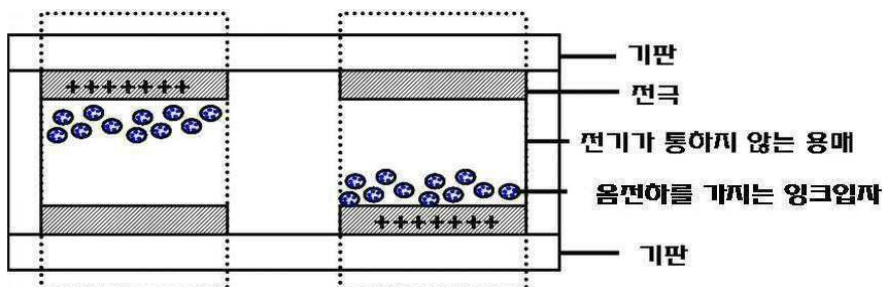
[0071] 이상, 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

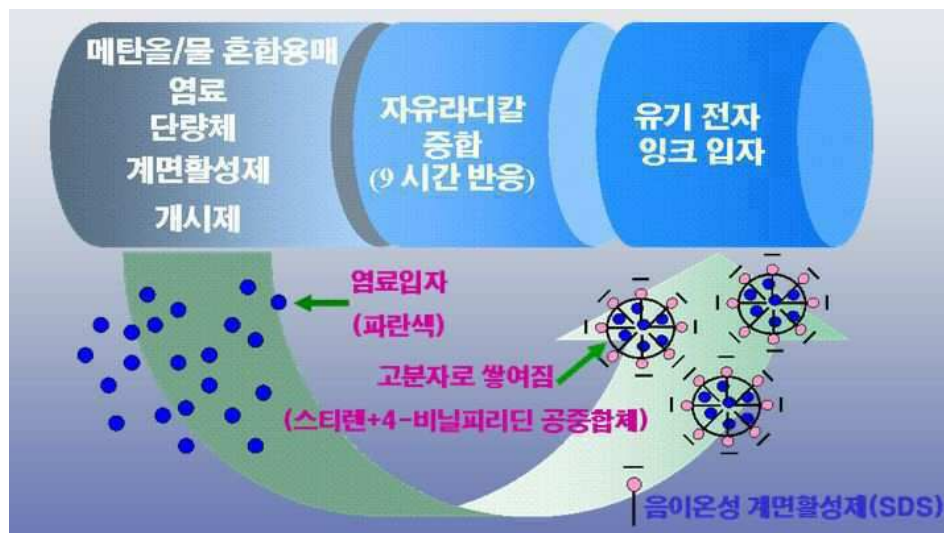
도면1



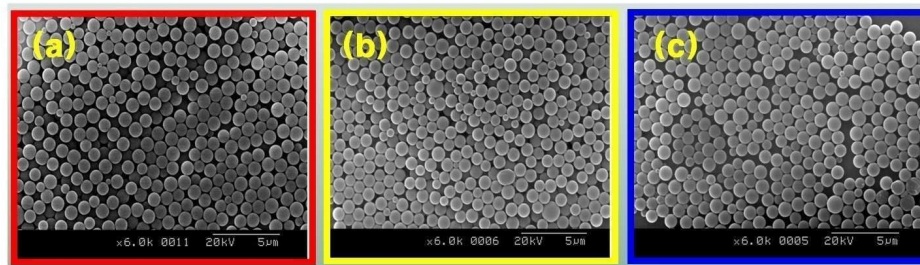
도면2



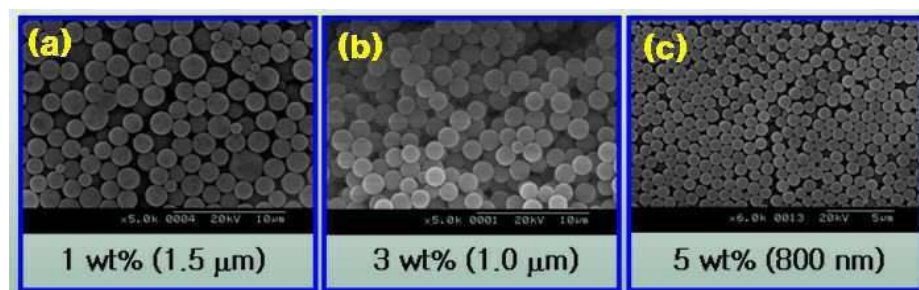
도면3



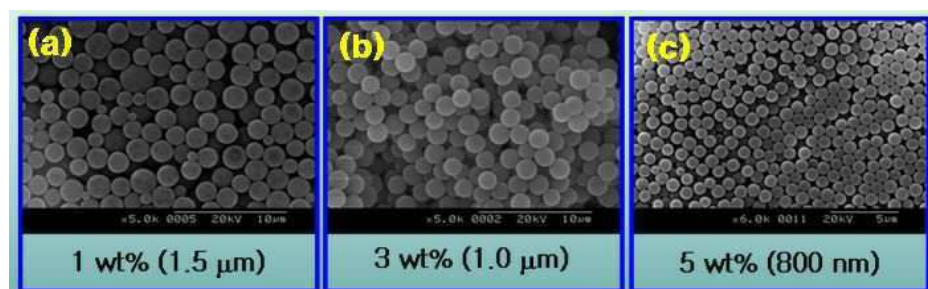
도면4



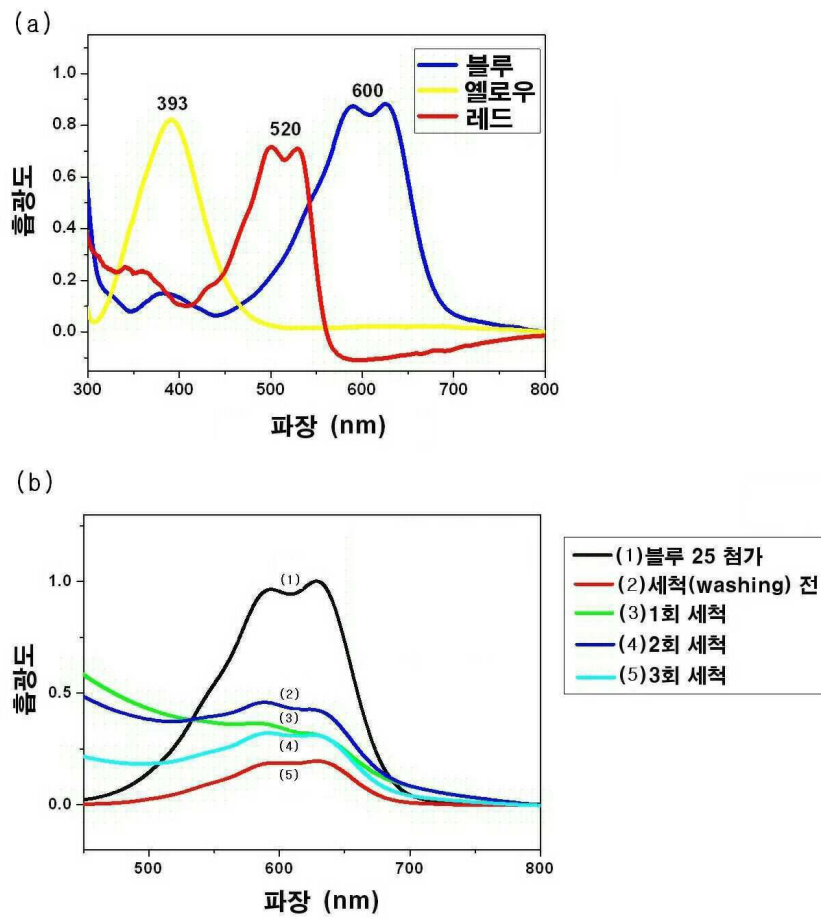
도면5



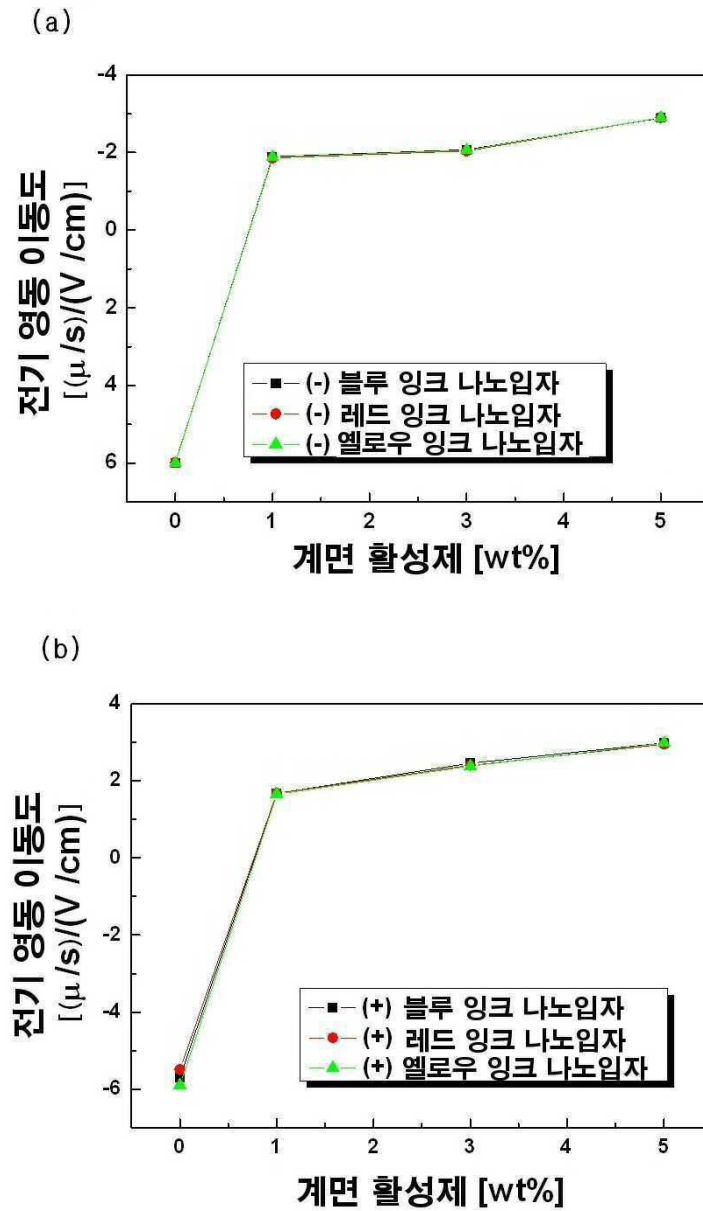
도면6



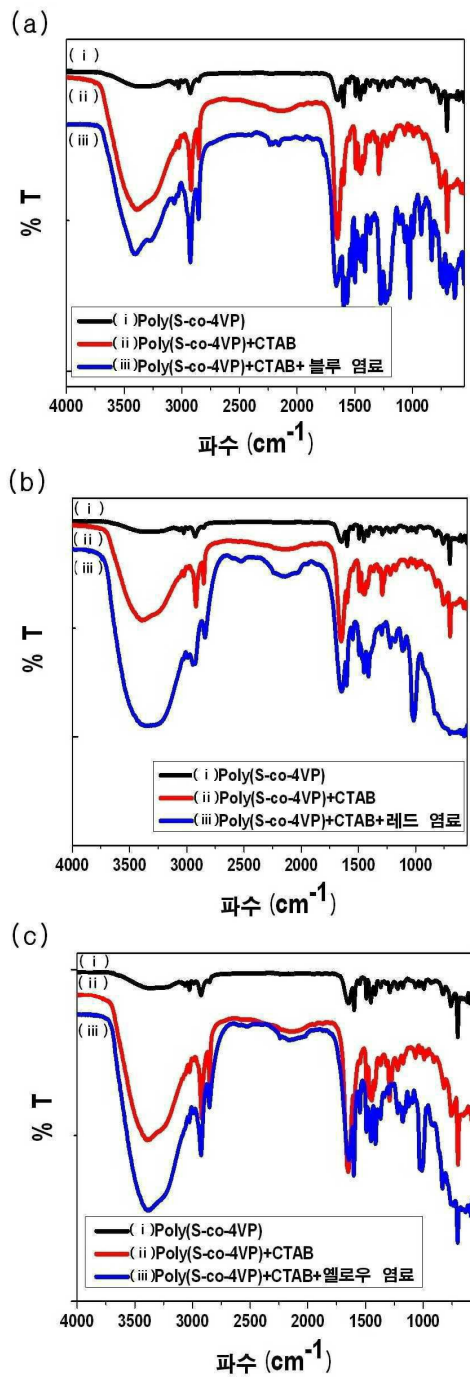
도면7



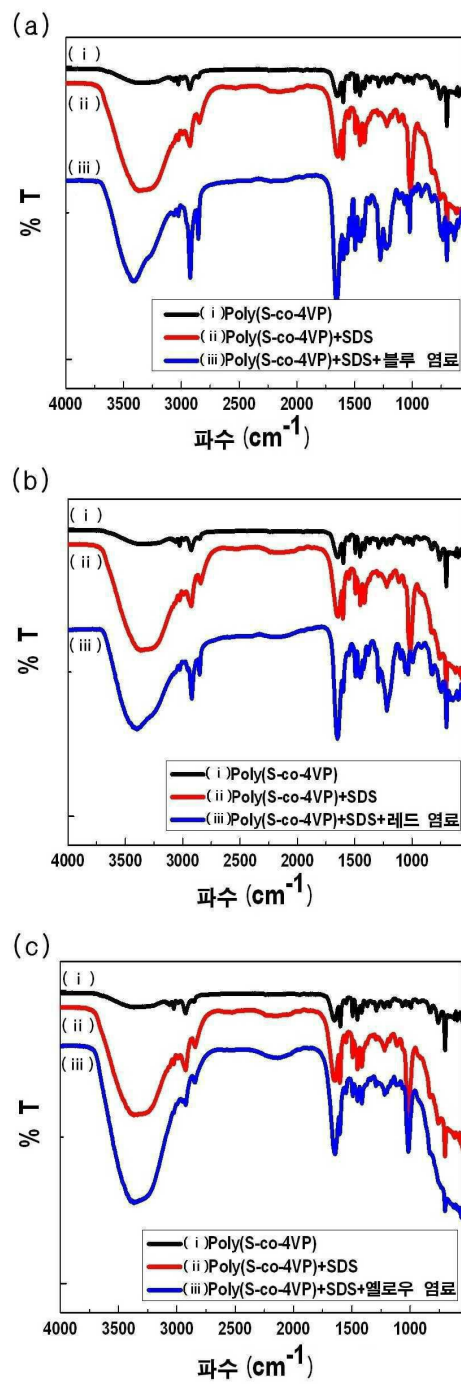
도면8



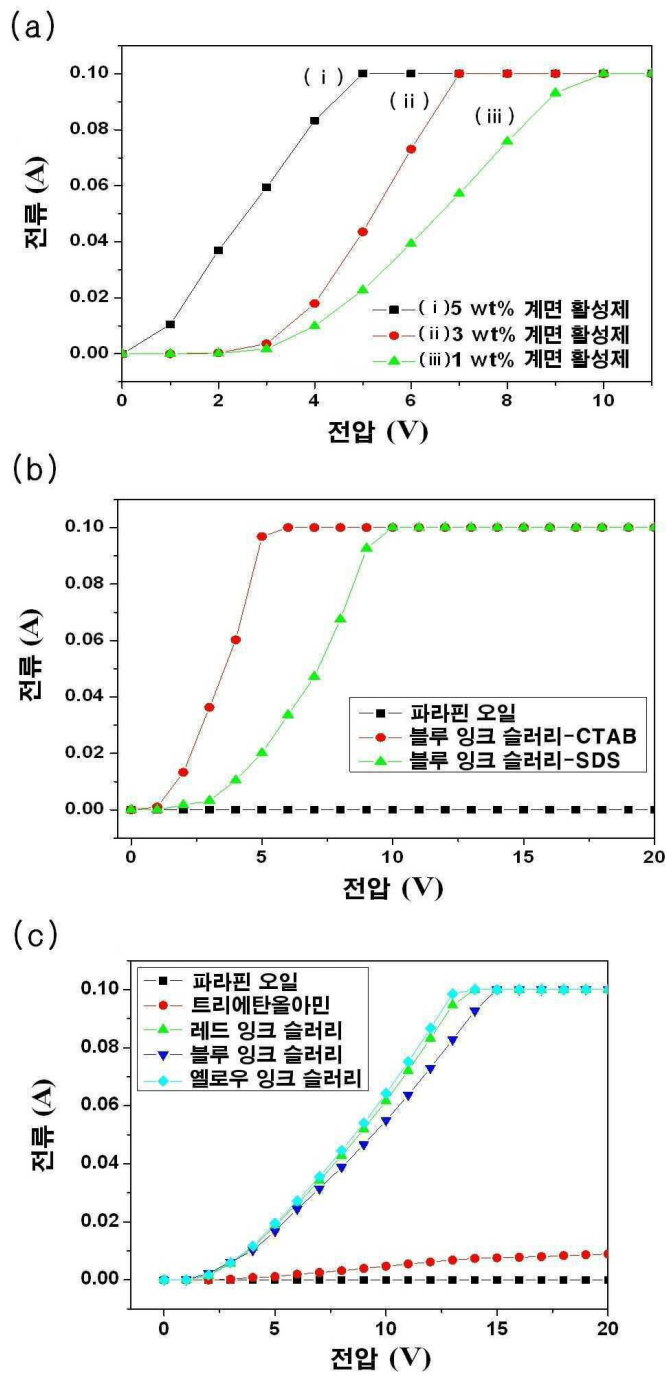
도면9



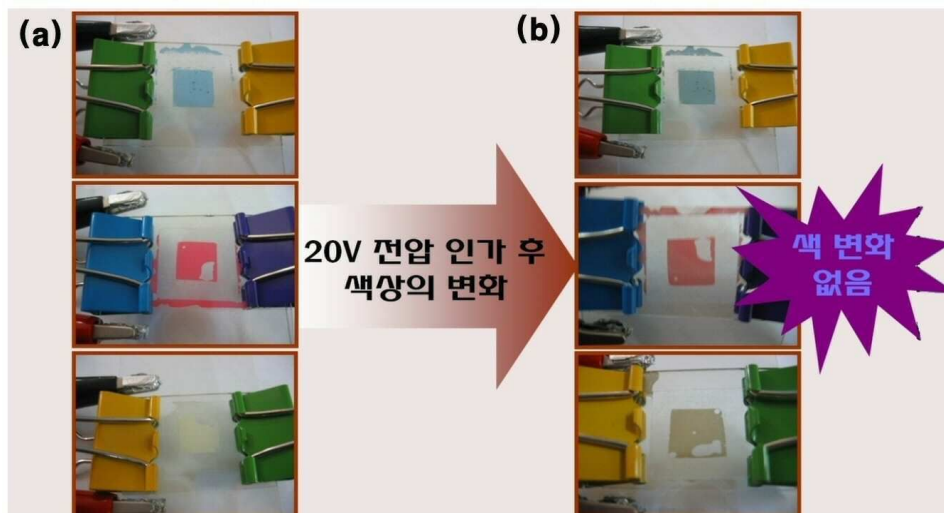
도면10



도면11



도면12



도면13

