



등록특허 10-2630769



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월30일

(11) 등록번호 10-2630769

(24) 등록일자 2024년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 50/80 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 50/846 (2023.02)

H10K 85/40 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2018-0171962

(22) 출원일자 2018년12월28일

심사청구일자 2021년10월12일

(65) 공개번호 10-2020-0081928

(43) 공개일자 2020년07월08일

(56) 선행기술조사문헌

JP2011042732 A*

KR1020120021438 A*

KR1020170031422 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엘지디스플레이 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

명재민

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

김성희

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인(유한)유일하이스트

전체 청구항 수 : 총 11 항

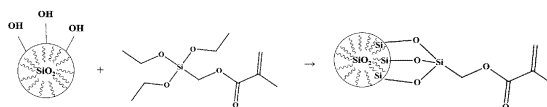
심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 게터, 필름 및 유기전기소자

(57) 요약

본 발명의 실시예들은 게터, 필름 및 유기전기소자에 관한 것으로서, 본 발명의 실시예들에 따르면 광학적으로 투명하면서도 흡습력이 우수한 게터, 이를 포함하는 필름 및 이를 포함하는 유기전기소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

이수연

경기도 과주시 월롱면 엘지로 245

박정혁

경기도 과주시 월롱면 엘지로 245

백성두

경기도 과주시 월롱면 엘지로 245

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 코어; 및

상기 실리카 코어와 실록산 결합에 의해 연결된 실란 표면개질부를 포함하는 다공성 실리카이고,

상기 실란 표면개질부 및 상기 실록산 결합은 상기 실리카 코어와 탈수 축합 반응한 실라놀로부터 유래하며,

상기 실라놀은 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리에톡시실란 중 하나 이상의 실란 커플링제의 가수분해 생성물인 게터.

청구항 2

제 1항에 있어서,

다공성 실리카는 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 부분구조를 포함하는 게터:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

a 및 b는 각각 1 내지 3의 정수이며, a+b는 4이고,

X는 상기 실리카 코어의 Si 이며,

Y는 각각 수소, C1 내지 C20의 알킬기 또는 C2 내지 C20의 알케닐기이며,

상기 알킬기 및 알케닐기에는 각각 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기, 아민기, 머캅토아크릴옥시기, 머캅토메타아크릴옥시기 및 글리시독시기 중 하나 이상이 치환되거나 비치환될 수 있다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 Y는 각각 수소, C1 내지 C20의 직쇄형 알킬기 또는 C2 내지 C20의 직쇄형 알케닐기이며,

상기 직쇄형 알킬기 및 직쇄형 알케닐기는 각각 말단에 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기, 아민기, 머캅토아크릴옥시기, 머캅토메타아크릴옥시기 또는 글리시독시기가 치환되거나 비치환된 게터.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 실라놀은 헥사메틸디실라잔 실란 커플링제의 가수분해 생성물인 게터.

청구항 5

제 1항에 있어서,
다공성 실리카는 주름진 표면을 가지는 구 형상인 게터.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 다공성 실리카는 직경이 10 nm 내지 10 μ m인 게터.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 다공성 실리카의 유효표면적은 10 m^2/g 내지 1000 m^2/g 인 게터.

청구항 8

게터층을 포함하고,
상기 게터층은 제 1항의 게터를 포함하는 필름.

청구항 9

제 8항에 있어서,
상기 게터층은 베이스 수지를 추가로 포함하는 필름.

청구항 10

제 9항에 있어서,
상기 베이스 수지는 아크릴 수지인 필름.

청구항 11

기관;
제1 전극;
제2 전극;
유기층; 및
게터가 포함된 필름을 포함하고,
상기 게터는,
실리카 코어; 및
상기 실리카 코어와 실록산 결합에 의해 연결된 실란 표면개질부를 포함하는 다공성 실리카이고,
상기 실란 표면개질부 및 상기 실록산 결합은 상기 실리카 코어와 탈수 축합 반응한 실라놀로부터 유래하며,

상기 실라놀은 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리에톡시실란 중 하나 이상의 실란 커플링제의 가수분해 생성물인 유기전기소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 게터, 필름 및 유기전기소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전기소자(OLED; Organic Electronic Device)는 유기 재료로 구성된 층을 하나 이상 포함하는 소자이다. 유기전기소자의 종류에는 유기발광소자(Organic Light Emitting Diode), 유기태양전지, 유기 감광체 또는 유기 트랜지스터 등이 포함된다.

[0003] 그러나, 유기전기소자에 포함된 유기층은 수분이나 산소 등의 외래 물질에 매우 쉽게 산화될 수 있는 문제점이 있으므로, 수분이나 산소 등의 외래 물질의 침투를 방지할 수 있는 물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 실시예들의 목적은, 유기전기소자를 보호할 수 있는 게터를 제공하는 데 있다.

[0005] 본 발명의 실시예들의 다른 목적은, 유기전기소자를 보호할 수 있는 필름을 제공하는 데 있다.

[0006] 본 발명의 실시예들의 다른 목적은, 외래 수분 침투 억제력이 우수한 유기전기소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에서, 본 발명의 실시예들에 따른 게터는 실리카 코어 및 상기 실리카 코어와 실록산 결합에 의해 연결된 실란 표면개질부를 포함하는 다공성 실리카일 수 있다.

[0008] 실란 표면개질부 및 실록산 결합은 실리카 코어와 탈수 축합 반응한 실라놀로부터 유래한 것일 수 있다.

[0009] 다공성 실리카는 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 부분구조를 포함할 수 있다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $\text{Si}(\text{OX})_a\text{Y}_b$

[0012] 상기 화학식 1에서, a 및 b는 각각 1 내지 3의 정수이며, a+b는 4일 수 있다.

[0013] 상기 X는 실리카 코어의 Si일 수 있다.

[0014] Y는 각각 수소, C1 내지 C20의 알킬기 또는 C2 내지 C20의 알케닐기일 수 있다.

[0015] 상기 알킬기 및 알케닐기에는 각각 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기, 아민기, 머캅토아크릴옥시기, 머캅토메타아크릴옥시기 및 글리시독시기 중 하나 이상이 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0016] Y는 각각 수소, C1 내지 C20의 직쇄형 알킬기 또는 C1 내지 C20의 직쇄형 알케닐기일 수 있다.

[0017] 상기 직쇄형 알킬기 및 직쇄형 알케닐기는 각각 말단에 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기, 아민기, 머캅토아크릴옥시기, 머캅토메타아크릴옥시기 또는 글리시독시기가 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0018] 게터의 실록산 결합은 실란 커플링제의 가수분해 생성물인 실라놀을 실리카 코어와 탈수축합 반응시켜 형성된

것일 수 있다.

- [0019] 상기 실란 커플링제는, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리에톡시실란 및 헥사메틸디실라잔 중 하나 이상일 수 있다.
- [0020] 다공성 실리카는 주름진 표면을 가지는 구 형상일 수 있다.
- [0021] 다공성 실리카는 직경이 10 nm 내지 10 μ m일 수 있다.
- [0022] 다공성 실리카는 BET 이론 (Brunauer-Emmett-Teller theory)에 의한 유효표면적은 10 m^2/g 내지 1000 m^2/g 일 수 있다.
- [0023] 다른 측면에서, 본 발명의 실시예들에 따른 필름은 상기 게터를 포함하는 게터층을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 게터층은 베이스 수지를 추가로 포함할 수 있다.
- [0025] 베이스 수지는 아크릴 수지일 수 있다.
- [0026] 또 다른 측면에서, 본 발명의 실시예들에 따른 유기전기소자는 기관, 제1 전극, 제2 전극, 유기층 및 게터가 포함된 필름을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 실시예들에 의하면, 광학적으로 투명하면서도, 흡습력이 우수한 게터, 상기 게터를 포함하는 필름 및 상기 필름을 포함하는 유기전기소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 실리카를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 탈수 축합반응에 의하여 실리카 코어와 실란 표면개질부가 연결되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 3은, MPS(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 4는, MPS의 가수분해에 의해 실라놀이 형성되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 5는, MMS(methacryloxymethyltriethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 6은, APTES(3-aminopropyltriethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 7은, APTMS(3-aminopropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 8은, MAPTES(3-mercaptoacryloxypropyltriethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 9는, MAPTMS(3-mercaptoacryloxypropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 10은, GOPTMS(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 11은, N-APTMS(N-phenylaminopropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- 도 12는, HMDS(hexamethyldisilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.

도 13은, HMDS의 가수분해에 의해 실라놀이 형성되는 것을 나타내는 도면이다.

도 14는, VTES(vinyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.

도 15 및 도 16은 본 발명의 실시예들에 따른 필름의 단면도이다.

도 17 및 도 18은 본 발명의 실시예들에 따른 유기전기소자의 단면도이다.

도 19는 본 발명의 제조예에서 제조한 다공성 실리카의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다.

도 20은 본 발명의 제조예의 각 단계에서 채집된 다공성 실리카 및 MPS의 FT-IR(Fourier transform-infrared) 스펙트럼이다.

도 21은 실리카 입자의 표면개질 전 후로 상대습도 변화에 따른 질량 변화를 측정한 것이다.

도 22는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 필름의 투과도를 측정한 것이다.

도 23 및 도 24는 본 발명의 게터층 항투습 특성 평가에서 제조한 샘플의 단면도 및 평면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조 부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가질 수 있다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 공지의 구성이 아니더라도 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질, 차례, 순서 또는 개수 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 다른 구성요소가 "개재"되거나, 각 구성요소가 다른 구성요소를 통해 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 위치하거나, 형성된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소 표면 상에 접촉하여 위치할 수 있지만, 각 구성요소 사이에 다른 구성요소가 위치할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0031] 본 발명의 실시예들에 따른 게터는 실리카 코어 및 상기 실리카 코어와 탈수축합 반응에 의해 형성된 실록산 결합에 의해 연결된 실란 표면개질부를 포함하는 다공성 실리카를 포함할 수 있다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 다공성 실리카를 나타내는 도면이다.
- [0033] 도 1을 참조하면, 본 발명의 다공성 실리카는 SiO_2 로 이루어진 실리카 코어를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 실리카 코어는 다공성 실리카일 수 있으며, 보다 구체적으로는, 메조포러스(Mesoporous) 실리카일 수 있다. 메조포러스(Mesoporous) 실리카는, 2 nm 내지 50 nm의 공극을 가진 실리카를 의미할 수 있다.
- [0035] 또한, 다공성 실리카는 실리카 코어와 실록산 결합에 의해 연결된 실란 표면개질부를 포함할 수 있다.
- [0036] 도 1의 (a) 내지 (c)에는 편의상 일부 표면 개질부만을 표시하였으나, 실리카 코어에는 1개 이상의 표면개질부가 실록산 결합에 의해 연결되어 있을 수 있다.
- [0037] 실록산 결합이란, $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 와 같이, 산소와 규소가 결합된 결합을 지칭하며, 도 1에 도시한 것처럼 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 실리카는 실리카 코어와 실록산 결합에 의해 연결된 표면개질부를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 실리카는, 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 부분구조를 포함할 수 있다.
- [0039] [화학식 1]
- [0040] $\text{Si}(\text{OX})_a\text{Y}_b$
- [0041] 상기 화학식 1에서, a 및 b는 각각 1 내지 3의 정수이며, $a+b$ 는 4일 수 있다. 도 1을 참조하면, 도 1(a)는

- [0042] 상기 X는 게터의 실리카 코어의 Si일 수 있다. 따라서, 화학식 1로 표시되는 부분구조는 실리카 코어와 실록산 결합에 의해 연결될 수 있다.
- [0043] Y는 각각 수소, C1 내지 C20의 알킬기 또는 C2 내지 C20의 알케닐기일 수 있다. 본 발명에서, 알킬기 및 알케닐기는 특별히 지칭하지 않는 한, 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있다.
- [0044] 상기 알킬기의 탄소수는, 예를 들면, C1 내지 C10 또는 C1 내지 C5일 수 있다. 상기 알케닐기의 탄소수는, 예를 들면, C2 내지 C10 또는 C2 내지 C5일 수 있다.
- [0045] 상기 알킬기 및 알케닐기에는 각각 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기, 아민기, 머캅토아크릴옥시기, 머캅토메타아크릴옥시기 및 글리시독시기 중 하나 이상이 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 실시예들에 따른 게터에서, Y는 각각 수소, C1 내지 C20의 직쇄형 알킬기 또는 C2 내지 C20의 직쇄형 알케닐기일 수 있다.
- [0047] 상기 직쇄형 알킬기 및 직쇄형 알케닐기는, 각각 말단에 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기, 아민기, 머캅토아크릴옥시기, 머캅토메타아크릴옥시기 및 글리시독시기 중 하나 이상이 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0048] 상기 부분구조는 다공성 실리카의 표면에 존재하는 부분구조로, 예를 들면, 실란 커플링제의 가수분해에 의해 형성된 실라놀이 다공성 실리카 코어와 탈수 축합반응을 하여 실록산 결합을 형성하면서 형성될 수 있다.
- [0049] 도 2는 탈수 축합반응에 의하여 실리카 코어와 실란 표면개질부가 연결되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0050] 도 2를 참조하면, 다공성 실리카 코어가 낮은 pH 분위기에서(pH 3.0 ~ 4.0) 표면에 OH기가 형성되고, 상기 표면에 형성된 OH기와 실란 커플링제의 가수분해에 의해 형성된 실라놀이 탈수축합 반응을 하여 실록산 결합을 형성하면서, 표면개질부가 실리카 코어와 연결되는 것을 알 수 있다. 도 2에 도시한 Y는, 앞서 설명한 Y와 동일하다.
- [0051] 다공성 실리카는 표면에 상기 탈수 축합반응이 여러 곳에서 일어날 수 있으므로, 도 1에 도시한 것처럼 상기 화학식 1로 표시한 부분구조를 하나만 가지는 것이 아니라, 1개 이상의 상기 부분구조를 가질 수 있다.
- [0052] 다공성 실리카가 표면에 상기와 같은 구조의 부분구조를 포함함으로써, 실리카 코어의 표면이 개질되어 표면적이 늘어나면서 광학적 성능이 우수해질 수 있다.
- [0053] 실리카 코어의 표면개질은, 예를 들면, 실란 커플링제가 가수분해되어 생성된 실라놀과 실리카 코어의 탈수축합 반응에 의해 이루어질 수 있다. 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 실리카의 실리카 코어와 실란 표면개질부를 연결하는 실록산 결합은, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리에톡시실란 및 헥사메틸디실라잔 중 하나 이상의 실란 커플링제의 가수분해 생성물인 실라놀이 실리카 코어와 탈수축합 반응하여 생성된 것일 수 있다.
- [0054] 상기 실란 커플링제에 의해 표면이 개질된 다공성 실리카는, 광학적 성능과 흡습력이 우수하다.
- [0055] 도 3은, MPS(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0056] 도 3을 참조하면, 산 처리에 의해 표면에 OH기가 형성된 실리카 코어가 실라놀과 탈수축합 반응을 하여 표면이 개질되는 것을 알 수 있다. 상기 실라놀은 MPS의 가수분해 생성물이다.
- [0057] 도 4는, MPS의 가수분해에 의해 실라놀이 형성되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0058] 도 4를 참조하면, MPS의 가수분해에 의해 알콕시인 메톡시가 형성되면서, 실라놀이 형성되는 것을 알 수 있다. 상기 실라놀이 실리카 코어의 표면에 존재하는 OH기와 탈수축합 반응을 진행함으로써, 실리카 코어의 표면이 개질될 수 있다. 상기 나열한 실란 커플링제 또한, 도 4에 나타낸 가수분해 반응과 유사한 가수분해 반응에 의하여, 실리카와 탈수축합 반응을 일으킬 수 있는 실라놀을 형성할 수 있다.
- [0059] 도 5는, MMS(methacryloxymethyltriethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.

- [0060] 도 6은, APTES(3-aminopropyltriethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0061] 도 7은, APTMS(3-aminopropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0062] 도 8은, MAPTES(3-mercaptopropyltriethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0063] 도 9는, MAPTMS(3-mercaptopropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0064] 도 10은, GOPTMS(3-glycidopropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0065] 도 11은, N-APTMS(N-phenylaminopropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0066] 도 12는, HMDS(hexamethyldisilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0067] 도 13은, HMDS의 가수분해에 의해 실라놀이 형성되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0068] 도 14는, VTES(vinyltrimethoxysilane) 실란 커플링제에 의해 실리카 코어의 표면이 개질되는 것을 나타내는 도면이다.
- [0069] 상기 도 5 내지 도 14를 참조하면, 상기 나열한 실란 커플링제가 어떻게 가수분해되어 탈수축합반응에 의해 실리카 코어의 표면을 개질하는지 알 수 있을 것이다.
- [0070] 표면이 개질된 다공성 실리카는, 주름진 표면을 가지는 구 형상일 수 있다.
- [0071] 다공성 실리카는 직경이 10 nm 내지 10 μ m, 10 nm 내지 1 μ m, 10 nm 내지 800 nm 또는 10 nm 내지 700 nm일 수 있다. 다공성 실리카의 입경은, SEM 이미지를 통해 측정될 수 있다. 다공성 실리카의 입경 범위를 상기와 같이 조절함으로써, 게터가 우수한 흡습력을 가지면서도 광학적으로 우수한 투명도를 확보할 수 있다.
- [0072] 다공성 실리카는 실리카 코어 및 표면개질부를 포함하여, 동일한 직경을 가지며 표면이 개질되지 않은 다공성 실리카와 비교할 때 매우 큰 표면적을 가질 수 있다. 다공성 실리카의 표면적인 다공성 실리카의 직경에 따라 상이하나, 예를 들면, 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 실리카는, BET 이론(Brunauer-Emmett-Teller theory)에 의한 유효표면적이 10 m^2/g 내지 1000 m^2/g , 100 m^2/g 내지 800 m^2/g , 200 m^2/g 내지 600 m^2/g 또는 300 m^2/g 내지 400 m^2/g 일 수 있다. 다공성 실리카가 상기와 같은 표면적을 가짐으로써, 게터가 우수한 흡습력을 가질 수 있다.
- [0073] 도 15 및 도 16은 본 발명의 실시예들에 따른 필름의 단면도이다.
- [0074] 도 15 및 도 16을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 필름은, 상기 게터를 포함하는 게터층(GET)을 포함할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 실시예들에 따른 게터에 관한 사항은, 앞서 본 발명의 실시예들에 따른 게터에 대해 설명한 것과 동일하므로, 생략하기로 한다.
- [0076] 상기 게터층(GET)은 필름 또는 시트 형상을 가질 수 있으며, 유기전기소자를 봉지하는 용도로 사용될 수 있다.
- [0077] 도 15를 참조하면, 상기 필름은, 기재층 또는 이형층(REL1, 이하, 「제1 층」이라 지칭할 수 있음)을 추가로 포함할 수 있고, 상기 게터층(GET)이 상기 기재층 또는 이형층(REL1) 상에 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다.
- [0078] 도 16을 참조하면, 상기 필름은 상기 게터층(GET) 상에 추가로 위치하는 기재층 또는 이형층(REL2, 「제2 층」이라 지칭할 수 있음)을 포함할 수 있다.
- [0079] 기재층 또는 이형층(REL1, REL2)의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 플라스틱을 사용할 수 있다. 기재층 또는 이형층으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리메틸렌, 폴리프로필렌,

폴리부텐, 폴리부타디엔, 염화비닐 공중합체, 폴리우레탄, 에틸렌-비닐 아세테이트, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 메틸 공중합체 또는 폴리이미드 등을 사용할 수 있다.

- [0080] 이형층의 경우, 이형층의 일면 또는 양면에는 적절한 이형 처리를 할 수 있다. 이형 처리에 사용되는 이형제로는 알키드계 이형제, 실리콘계 이형제, 불소계 이형제, 불포화 에스테르계 이형제, 폴리올레핀계 이형제 또는 왁스계 이형제 등이 예시될 수 있다. 내열성 등을 고려하여 알키드계 이형제, 실리콘계 이형제 또는 불소계 이형제 등이 통상적으로 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 상기 기재층 및 이형층에 대한 설명은 제1 층(REL1) 및 제2 층(REL2)에 공통적으로 해당하는 것이다. 제1 층(REL1) 및 제2 층(REL2)은 서로 동일하거나, 상이할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 실시예들에 따른 게터층은 가시광선 영역에서 우수한 광투과도를 가질 수 있다. 상기 게터층은, 예를 들면, 가시광선 영역에서 80% 이상, 85% 이상 또는 90% 이상의 광투과도를 나타낼 수 있다. 상기 광투과도는 UV-Vis Spectrometer를 이용하여 450 nm에서 측정한 광투과도일 수 있다.
- [0083] 본 발명의 실시예들에 따른 게터층은 낮은 헤이즈를 나타낼 수 있다. 상기 필름은, 예를 들면, 5% 이하, 3.5% 이하, 2.5% 이하 또는 2.1% 이하의 헤이즈를 나타낼 수 있다. 상기 헤이즈는 헤이즈 미터를 이용하여 ASTM D 1003 표준 시험 방법에 따라 측정한 헤이즈 수치일 수 있다.
- [0084] 본 발명의 실시예들에 따른 게터층은, 상술한 게터를 포함하여 흡습력이 우수하면서도, 상술한 것과 같이 우수한 광학적 성능을 가질 수 있다.
- [0085] 본 발명의 실시예들에 따른 게터층은, 베이스 수지를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에서 「베이스 수지」는, 게터층에 포함되는 고분자 수지의 총 중량에 대하여 50 중량% 이상의 함량을 가지는 고분자 수지를 지칭할 수 있다.
- [0086] 상기 베이스 수지는 경화성 수지일 수 있다. 경화성 수지로는, 이 분야에서 공지되어 있는 열경화성, 활성 에너지선 경화성 또는 혼성 경화성 수지를 사용할 수 있다. 본 발명에서 「열경화성 수지」는 수지의 경화가 열의 인가를 통하여 일어나는 수지이고, 「활성 에너지선 경화성 수지」는 수지의 경화가 활성 에너지선의 조사에 의하여 일어날 수 있는 수지이며, 「혼성 경화성 수지」는 경화가 동시에 또는 순차적으로 열을 인가하거나 활성 에너지선을 조사하여 이루어지는 수지를 의미할 수 있다. 상기 활성 에너지선은, 마이크로파(microwaves), 적외선, 자외선, X선, 감마선, 알파-입자선, 프로톤빔, 뉴트론빔 또는 전자선일 수 있다.
- [0087] 상기 경화성 수지는 경화되어 접착성을 나타낼 수 있는 수지일 수 있다. 예를 들면, 경화성 수지는 글리시딜기, 이소시아네이트기, 히드록시기, 카복실기 또는 아미드기 등과 같은 열에 의한 경화가 가능한 관능기 또는 부위를 하나 이상 포함하거나, 에폭시드기, 고리형 에테르기, 설파이드기, 아세탈기 또는 락톤기 등과 같은 활성 에너지선의 조사에 의해 경화가 가능한 관능기 또는 부위를 하나 이상 포함하는 수지를 사용할 수 있다. 경화성 수지로는, 상기와 같은 부위를 적어도 하나 이상 가지는 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 이소시아네이트 수지 또는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 하나의 예시로서, 상기 경화성 수지로는 아크릴 수지를 사용할 수 있다. 아크릴 수지를 사용할 경우, 투명성이 우수하면서도 낮은 헤이즈를 나타내는 게터층을 제공할 수 있다.
- [0089] 아크릴 수지로는, 활성 에너지선 경화성 수지를 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 게터층에는, 광중합 개시제가 추가로 포함될 수 있다.
- [0091] 광중합 개시제는, 예를 들면, 양이온 광중합 개시제를 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 개시제로는, 양이온 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 양이온 광중합 개시제로는, 오늄 염(onium salt) 또는 유기금속염(organometallic salt) 계열의 이온화 양이온 개시제 또는 유기 실란 또는 잠재성 황산(latent sulfonic acid) 계열이나 비이온화 양이온 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 오늄염 계열의 개시제로는, 디아릴 이오도늄 염(diaryliodonium salt), 트리아릴술포늄 염(triarylsulfonium salt) 또는 아릴디아조늄 염(aryldiazonium salt) 등이 예시될 수 있고, 유기금속 염 계열의 개시제로는 철 아렌(iron arene) 등이 예시될 수 있으며, 유기 실란 계열의 개시제로는, o-니트로벤질 트리아릴 실릴 에테르(o-nitrobenzyl triaryl silyl ether), 트리아릴 실릴 퍼옥사이드(triaryl silyl peroxide) 또는 아실 실란(acyl silane) 등이 예시될 수 있고, 잠재성 황산 계열의 개시제로는 α-설포닐옥시 케톤 또는 α-히드록시메틸벤조인 설포네이트 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0093] 상기 개시제로는, 라디칼 개시제를 사용할 수 있다. 상기 라디칼 개시제는 광개시제일 수 있으며, 예를 들면, 벤조인계, 히드록시 케톤계, 아미노 케톤계 또는 포스핀 옥시드계 광개시제 등을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인 n-부틸에테르, 벤조인 이소부틸에테르, 아세토페논, 디메틸아미노 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-몰포리노-프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)페닐-2-(히드록시-2-프로필)케톤, 벤조페논, p-페닐벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 디클로로벤조페논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논, 2-메틸티오잔톤(thioxanthone), 2-에틸티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2,4-디메틸티오잔톤, 2,4-디에틸티오잔톤, 벤질디메틸케탈, 아세토페논 디메틸케탈, p-디메틸아미노 안식향산 에스테르, 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판] 및 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥시드 등을 사용할 수 있다.
- [0094] 광중합 개시제의 함량은 베이스 수지의 관능기의 종류 및 비율, 구현하고자 하는 가교 밀도 등에 따라 변경될 수 있으나, 예를 들면, 베이스 수지 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 10 중량부, 0.1 중량부 내지 5 중량부 또는 0.1 중량부 내지 3 중량부를 사용할 수 있다.
- [0095] 본 발명은 또한, 상기 필름을 포함하는 유기전기소자에 관한 것이다. 본 발명의 유기전기소자는, 기판, 제1 전극, 제2 전극, 유기층 및 상기 게터가 포함된 필름을 포함할 수 있다.
- [0096] 도 17 및 도 18은 본 발명의 실시예들에 따른 유기전기소자의 단면도이다.
- [0097] 도 17 및 도 18을 참조하면, 본 발명의 예시적인 유기전기소자는, 기판(SUB), 상기 기판상에 존재하는 제1 전극(CAT), 상기 제1 전극 상에 존재하고 적어도 발광층을 포함하는 유기층(EL) 및 상기 유기층상에 존재하는 제2 전극(ANO)을 포함하고, 상기 기판(SUB)과 투명 전극층(CAT) 사이 및/또는 반사 전극층(ANO)의 상부에 존재하는 필름(FIL)을 포함할 수 있다. 상기 제1 전극(CAT)은 투명 전극층일 수 있고, 상기 제2 전극(ANO)은 반사 전극층일 수 있다.
- [0098] 도 17에 도시한 예시적인 유기전기소자는, 상기 게터층을 포함하는 필름(FIL)이 기판(SUB)과 투명 전극층(CAT) 사이에 존재하는 유기전기소자이다. 유기전기소자가 상기와 같이 상술한 게터층을 포함하는 필름(FIL)을 포함함으로써, 수분의 침투에 의한 유기층(EL)의 성능 저하를 예방할 수 있으며, 필름(FIL)이 광학적으로 투명하여 유기전기소자가 유기층(EL)으로부터 방출된 빛을 효과적으로 외부로 전달할 수 있다.
- [0099] 도 18에 도시한 예시적인 유기전기소자는, 상기 필름(FIL)이 상기 기판(SUB)과 투명 전극층(CAT) 사이 및 반사 전극층(ANO) 상부에 모두 존재하는 유기전기소자이다. 유기전기소자가 필름을 추가로 포함함으로써, 외부에서 침투된 수분에 의해 유기층(EL)의 성능이 저하되는 것을 더욱 효과적으로 예방할 수 있다.
- [0100] 유기층(EL)의 발광층에서 발생한 광이 투명 전극층(CAT) 측으로 방출되기 때문에, 상부 발광형 소자의 경우 상기 필름(FIL)이 투명성을 만족해야 한다. 본 발명에 따른 필름은 상술한 다공성 실리카인 게터를 포함함으로써, 투명도가 우수하여 상부 발광형 소자를 구현할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 유기전기소자의 경우, 상기 유기전기소자는, 예를 들면, 발광층을 적어도 포함하는 유기층이 정공 주입 전극층과 전자 주입 전극층의 사이에 개재된 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 기판 상부의 전극층이 정공 주입 전극층이면, 반대 측 전극층은 전자 주입 전극층이고, 반대로 기판 상부의 전극층이 전자 주입 전극층이면, 반대 측 전극층은 정공 주입성 전극층일 수 있다.
- [0102] 전자 및 정공 주입성 전극층의 사이에 존재하는 유기층(EL)은, 적어도 1층 이상의 발광층을 포함할 수 있다. 유기층은 2층 이상의 복수의 발광층을 포함할 수도 있다. 2층 이상의 발광층을 포함되는 경우에는, 발광층들은 전하 발생 특성을 가지는 중간 전극층이나 전하 발생층(CGL; Charge Generating Layer) 등에 의해 분할되어 있는 구조를 가질 수도 있다.
- [0103] 발광층은, 예를 들면, 이 분야에 공지된 다양한 형광 또는 인광 유기 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 발광층의 재료로는, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)(tris(4-methyl-8-quinolinolate)aluminum(III))(Alq3), 4-MAlq3 또는 Gaq3 등의 Alq 계열의 재료, C-545T(C26H26N2O2S), DSA-아민, TBPA, BTP, PAP-NPA, 스피로-FPA, Ph3Si(PhTDAOXD), PPCP(1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene) 등과 같은 시클로펜나디엔(cyclopentadiene) 유도체, DPVBi(4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl), 디스티릴 벤젠 또는 그 유도체 또는 DCJTb(4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7,-

tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran), DDP, AAP, NPAMI, ; 또는 Firpic, m-Firpic, N-Firpic, bon2Ir(acac), (C6)2Ir(acac), bt2Ir(acac), dp2Ir(acac), bzq2Ir(acac), bo2Ir(acac), F2Ir(bpy), F2Ir(acac), op2Ir(acac), ppy2Ir(acac), tpy2Ir(acac), FIrppy(fac-tris[2-(4,5'-difluorophenyl)pyridine-C',N] iridium(III)) 또는 Btp2Ir(acac)(bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C3') iridium(acetylacetonate)) 등과 같은 인광 재료 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 발광층은, 상기 재료를 호스트(host)로 포함하고, 또한 페릴렌(perylene), 디스티릴비페닐(distyrylbiphenyl), DPT, 퀴나크리돈(quinacridone), 루브렌(rubrene), BTX, ABTX 또는 DCJTb 등을 도펀트로 포함하는 호스트-도펀트 시스템(Host-Dopant system)을 가질 수도 있다.

[0104] 발광층은 또한 전자 수용성 유기 화합물 또는 전자 공여성 유기 화합물 중에서 발광 특성을 나타내는 종류를 적절히 채용하여 형성할 수 있다.

[0105] 유기층(EL)은, 발광층을 포함하는 한, 이 분야에 공지된 다른 다양한 기능성층을 추가로 포함하는 다양한 구조로 형성될 수 있다. 유기층에 포함될 수 있는 층으로는, 전자 주입층, 정공 저지층, 전자 수송층, 정공 수송층 및 정공 주입층 등이 예시될 수 있다.

[0106] 이 분야에서는 정공 또는 전자 주입 전극층과 유기층, 예를 들면, 발광층, 전자 주입 또는 수송층, 정공 주입 또는 수송층을 형성하기 위한 다양한 소재 및 그 형성 방법이 공지되어 있으며, 제한 없이 사용될 수 있다.

[0107] 유기전기소자는, 봉지 구조(ENC)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 봉지 구조(ENC)는, 유기전기소자의 유기층으로 수분이나 산소 등과 같은 외래 물질이 유입되지 않도록 하는 보호 구조일 수 있다. 봉지 구조는, 예를 들면, 글라스캔 또는 금속캔 등과 같은 캔이거나, 상기 유기층의 전면을 덮고 있는 필름일 수 있다.

[0108] 이하, 본 발명에 따른 게터 등을 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0109] 제조예. 다공성 실리카의 제조

[0110] 1. 실리카 코어의 제조

[0111] 전구체인 TEOS(Tetraethylorthosilicate) 2.5 g을 사이클로헥센 30 mL와 펜타놀 1.5 mL의 혼합물에 교반하여 전구체 혼합물을 제조하였다. 계면활성제인 Cetylpyridinium bromide 1 g과 염기성 물질인 Urea 0.6 g을 물에 용해시킨 후, 상기 전구체 혼합물에 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 상온에서 600 rpm의 속도로 1 시간 동안 교반하고, 120 °C에서 12 시간 동안 수열합성 공정을 진행하여 실리카 코어 입자를 합성하였다. 실리카 코어 입자 침전물을 아세톤 및 2차 증류수로 각각 2 회 5,000 rpm으로 10 분 동안 원심분리하여 정제한 뒤 120 °C에서 6 시간 동안 건조하였다. 건조시킨 입자를 550 °C에서 6 시간 동안 하소(Calcination)하여 실리카 코어 입자(SC1)를 제조하였다.

[0112] 2. 실리카 코어 입자의 표면개질

[0113] 제조한 상기 실리카 코어 입자의 표면을 MPS(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane) 실란 커플링제를 이용하여 개질하였다. 표면개질은 도 3 및 도 4에 도시한 반응식에 따라 이루어진다. 구체적으로는, 에탄올과 증류수 혼합용액 25 mL에 아세트산 0.1 mL를 첨가하여 pH를 3으로 조절한 용매를 제조하였다. 상기 용매에 상기 실리카 코어 입자 0.12 g과 MPS 0.24 g을 첨가하고, 3 시간 동안 교반하여 상기 실리카 코어 입자의 표면이 개질된 다공성 실리카(SC2)를 제조하였다. 제조된 다공성 실리카의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지는 도 19에 도시한 것과 같다.

[0114] 도 19를 참조하면, 제조된 다공성 실리카(SC2)는 직경이 약 300 nm였으며, BET 이론에 의한 유효표면적은 319.21 m²/g이었다. 이는 MPS로 표면개질을 하지 않은 실리카 코어(SC1)의 유효표면적의 약 8 배인 면적이다.

[0115] 도 20은, 상기 제조예의 각 단계에서 채집된 다공성 실리카 및 MPS의 FT-IR(Fourier transform-infrared) 스펙트럼이다. (a)는 제조예의 1 단계에서 제조한 실리카 코어 입자(SC1)의 스펙트럼이고, (b)는 제조예의 2 단계에서 산성 용매에 의해 낮은 pH 분위기에서 표면에 OH가 형성된 실리카 코어 입자의 스펙트럼이며, (c)는 실리카 코어의 개질에 사용된 MPS의 스펙트럼이고, (d)는 MPS에 의해 표면이 개질된 다공성 실리카(SC2)의 스펙트럼이다.

[0116] 도 20의 (a)와 (b)를 참고하면, 실리카 표면에 도입된 OH에 의한 피크가 (b)에서 새롭게 관찰되는 것을 알 수 있다. 이후, MPS에 의해 표면을 개질하면, (d)에서는 MPS의 스펙트럼인 (c)와 같이 카르보닐기(C=O)를 의미하

는 1720 cm^{-1} 에서의 피크가 관찰되는 것을 알 수 있다. 따라서, MPS 실란 커플링제에 의해 다공성 실리카에 도 3과 같이 카르보닐기가 도입된 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에 첨부하지는 않았으나, 실란 커플링제 표면 개질을 위해 pH 3의 낮은 pH 분위기에서 진행되는 실록산 결합을 형성하는 공정 전 후의 SEM 이미지를 비교해도 실리카의 Morphology 변화는 관찰되지 않았다. 따라서, 상기 제조예에 의하면 다공성 실리카 코어의 Morphology로 인한 특성을 유지하면서도, 표면을 개질하여 다공성 실리카의 물성을 향상시킬 수 있다.

[0117] 표면개질 전 후 실리카의 흡습력을 비교하였다. 도 21은, 실리카 입자의 표면개질 전 후로 상대습도 변화에 따른 질량 변화를 측정한 것이다. 상기 측정은 DVS(Dynamic vapor sorption) 평가에 근거한 것이다.

[0118] 도 21의 (a)는 표면 개질 전의 다공성 실리카(SC1)에 대해서 DVS 평가를 실시한 것이고, 도 21의 (b)는 표면 개질 후의 다공성 실리카(SC2)에 대해서 DVS 평가를 실시한 것이다. DVS 평가는 제조예의 과정에서 채집한 다공성 실리카 입자 샘플을 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 상대습도를 0%에서 90%까지 점진적으로 변화시키면서 샘플의 질량 변화를 측정하여 수행되었다. 표면 개질 전의 실리카 입자(SC1)의 수분 흡수율은 약 20%이고, 표면 개질 후의 실리카 입자(SC2)의 수분 흡수율은 약 17%로, 큰 차이를 보이지 않고 흡습력이 유지되는 것을 알 수 있다.

[0119] 따라서, 상기 제조예에 의한 경우, 표면 개질 전과 유사한 수준의 흡습력을 가지면서, 표면에 실란 커플링제로부터 유래하고, 실록산 결합에 의해 실리카 코어와 연결된 표면개질부가 존재하는 다공성 실리카 코어가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0120] 게터층을 포함하는 필름의 제조

[0121] 실시예 1

[0122] 상기 제조예에서 제조한 표면이 개질된 다공성 실리카 입자(SC2) 0.05 g을 자외선 경화 개시제가 1 중량% 포함된 투명 아크릴 수지(AC) 4.95 g에 교반 및 분산시켜 게터층 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 게터층 형성용 조성물을 이형 PET(Polyethylene terephthalate)의 이형면에 바 코터를 사용해 도포하고 UV 경화를 진행하여 $10\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께의 게터층을 포함하는 필름을 형성하였다.

[0123] 실시예 2

[0124] 상기 제조예에서 제조한 표면이 개질된 다공성 실리카 입자(SC2) 0.10 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0125] 실시예 3

[0126] 상기 제조예에서 제조한 표면이 개질된 다공성 실리카 입자(SC2) 0.25 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0127] 실시예 4

[0128] 투명 아크릴 수지 대신 투명 폴리우레탄 수지(PU)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0129] 실시예 5

[0130] 투명 아크릴 수지 대신 투명 폴리우레탄 수지(PU)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 필름을 형성하였다.

[0131] 비교예 1

[0132] 상기 제조예에서 제조한 표면이 개질된 다공성 실리카 입자(SC2)를 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0133] 비교예 2

[0134] 상기 제조예에서 제조한 표면이 개질된 다공성 실리카 입자 대신, 상기 제조예에서 제조한 표면개질하지 않은 실리카 입자(SC1) 0.05 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0135] 비교예 3

[0136] 상기 제조예에서 제조한 표면이 개질된 다공성 실리카 입자 대신, 상기 제조예에서 제조한 표면개질하지 않은 실리카 입자(SC1) 0.10 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0137] **비교예 4**

[0138] 상기 제조예에서 제조한 표면이 개질된 다공성 실리카 입자 대신, 상기 제조예에서 제조한 표면개질하지 않은 실리카 입자(SC1) 0.25 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0139] **비교예 5**

[0140] 투명 아크릴 수지 대신 투명 폴리우레탄 수지(PU)를 사용한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0141] **비교예 6**

[0142] 투명 아크릴 수지 대신 투명 폴리우레탄 수지(PU)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 필름을 형성하였다.

[0143] 상기 실시예 1 내지 5 및 상기 비교예 1 내지 6에서 제조한 필름의 투과도 및 헤이즈를 UV-Vis spectrometry로 측정한 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

	Getter	Base Polymer	Getter content (wt%)	Transmittance (at 450nm, %)	Haze (%)
Example 1	SC2	AC	1	93.89	1.9
Example 2	SC2	AC	2	91.21	2
Example 3	SC2	AC	5	86.2	3.2
Example 4	SC2	PU	1	95.38	4.4
Example 5	SC2	PU	2	86.1	9.7
Comparative Example 1	-	AC	0	97.81	0.1
Comparative Example 2	SC1	AC	1	89.63	4.1
Comparative Example 3	SC1	AC	2	85.57	7.7
Comparative Example 4	SC1	AC	5	84.7	24.6
Comparative Example 5	-	PU	0	99.9	0.9
Comparative Example 6	SC2	PU	5	67.74	23.9

[0144]

[0145] 또한, 상기 표 1에 기재한 실시예 및 비교예들에 해당하는 샘플들의 투과도를 도 22에 나타내었다. 구체적으로, 도 22의 (a)는, 범례에 표시된 SiO₂의 함량을 기준으로 0 wt%가 비교예 1, 1 wt%가 비교예 2, 2 wt%가 비교예 3, 5 wt%가 비교예 4에 해당한다. 도 22의 (b)는, 범례에 표시된 SiO₂의 함량을 기준으로 0 wt%가 비교예 1, 1 wt%가 실시예 1, 2 wt%가 실시예 2, 5 wt%가 실시예 3에 해당한다. 도 22의 (c)는, 범례에 표시된 SiO₂의 함량을 기준으로 0 wt%가 비교예 5, 1 wt%가 실시예 4, 2 wt%가 실시예 5, 5 wt%가 비교예 6에 해당한다.

[0146] 상기 표 1 및 도 22를 참조하면, 동일한 투명 아크릴 수지를 베이스 수지로 사용한 실시예 1 내지 3과 비교예 2 내지 4를 비교할 경우, 표면개질된 게터를 포함하는 실시예 1 내지 3이 같은 함량의 게터를 포함하고 있음에도 광학적으로 더욱 투명하다는 것을 알 수 있다. 또한, 폴리우레탄 수지를 베이스 수지로 사용한 실시예 4 내지 5를 비교예 6과 비교하면, 게터 함량이 각각 1 중량%, 2 중량%인 실시예 4 및 5는 광학적 성능이 우수하나, 게터 함량이 5 중량%인 비교예 5는 광학적 성능이 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서, 폴리우레탄 수지에 표면이 개질된 본 발명의 다공성 실리카 게터를 사용할 경우에는, 아크릴 수지에 사용하는 것보다 소량으로 사용하는

것이 적절하다는 것을 알 수 있다.

[0147] 또한, 베이스 수지로 아크릴 수지를 사용한 실시예 1 내지 3은, 동일한 표면개질된 실리카 게터(SC2)를 포함하나 베이스 수지로 폴리우레탄 수지를 사용한 비교예 4 내지 5와 비교할 때, 광학적 성능이 더욱 우수한 것을 알 수 있다. 이는 게터를 포함하지 않은 폴리우레탄 수지가 아크릴 수지보다 광학적 성능이 우수함에도 불구하고 나타나는 현상으로, 본 발명에 따른 표면이 개질된 게터는 아크릴 수지와 함께 사용할 경우 광학적 성능이 더욱 극대화된다는 것을 알 수 있다.

[0148] **시험예. 게터층의 항투습 특성 평가**

[0149] 상기 실시예 1 내지 5, 비교예 1, 비교예 5 및 비교예 6에서 제조한 게터층 형성용 조성물을 이용하여 본 발명의 실시예에 따른 게터층의 항투습 특성을 평가하였다. 평가를 위한 샘플은 아래와 같이 제작하였다.

[0150] 투습 확인용 염화코발트 종이를 100 ℃에서 한 시간 동안 건조시킨 뒤 유리기관 위에 위치시킨다. 이후 도 23 및 도 24에 도시한 것처럼, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 게터층 형성용 조성물을 7 mm의 폭을 가지도록 유리 사이에 도포하였다. 이후 300 mW/cm³의 UV lamp를 이용해 상기 게터층 형성용 조성물이 도포된 부분에 UV 광선을 1 분 동안 조사하여 게터층 형성용 조성물을 경화시킨 뒤, 상기 샘플들을 85 ℃ 및 85% RH의 항온항습기에 위치시켜 투습 확인용 염화코발트 종이의 색 변화를 육안으로 관찰하였다. 관찰 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	Fail Time
Example 1	576H
Example 2	longer than 576H
Example 3	longer than 576H
Example 4	312H
Example 5	longer than 408H
Comparative Example 1	504H
Comparative Example 5	144H
Comparative Example 6	336H

[0151]

[0152] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5에서 사용한 게터층 형성용 조성물을 사용할 경우, 항투습 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 게터는 항투습 성능이 우수하면서도, 광학적 성능이 우수한 게터층을 제공할 수 있다.

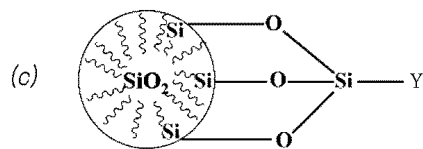
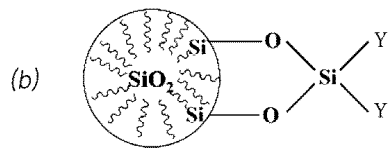
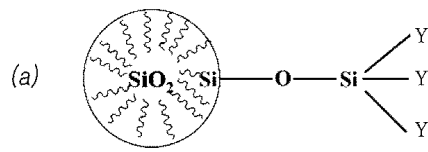
[0153] 비교예 1 및 비교예 5에서 사용한 게터층 형성용 조성물은, 다공성 실리카를 포함하지 않아 항투습 특성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서, 다공성 실리카를 수지에 포함시키지 않을 경우, 비록 광학적 성능은 우수하나 항투습 성능이 크게 떨어지는 것을 알 수 있다. 비교예 6에서 사용한 게터층 형성용 조성물을 사용한 경우, 항투습 성능은 우수하나, 상기 표 1에서 살펴보았듯이 광학적 성능이 크게 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0154] 따라서, 본 발명의 실시예들에 따른 게터, 필름 및 유기전기소자는 항투습 성능이 우수하면서도, 광학적 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다.

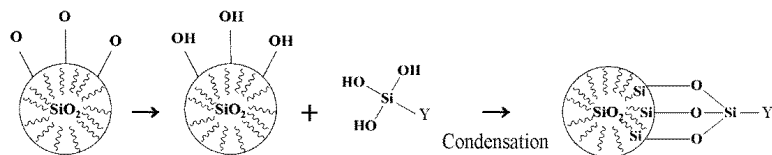
[0155] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 또한, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

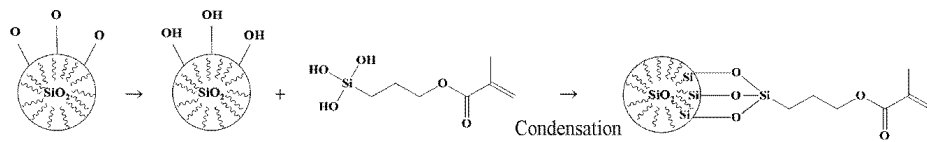
도면1



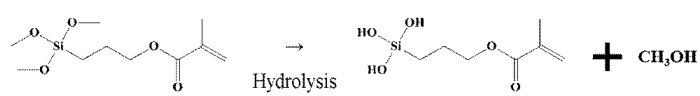
도면2



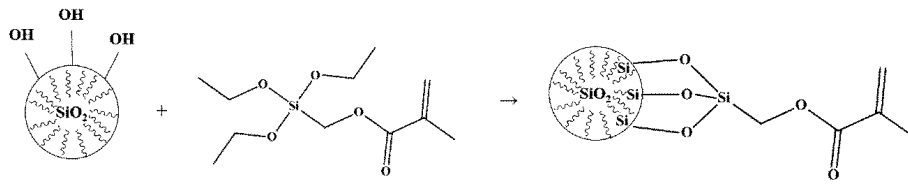
도면3



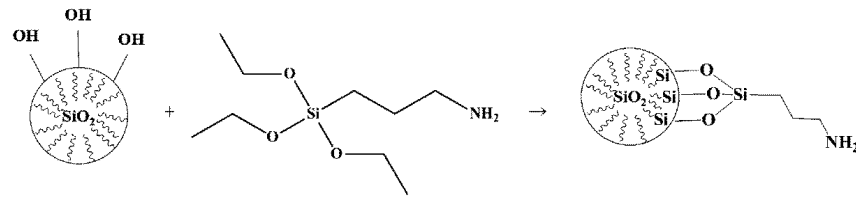
도면4



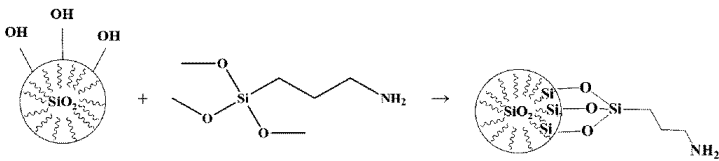
도면5



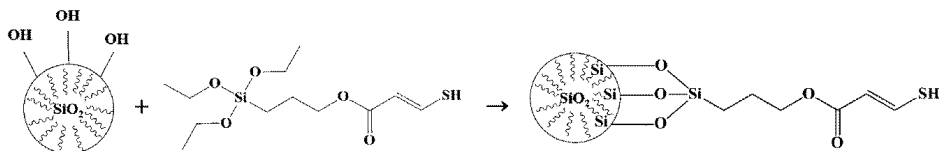
도면6



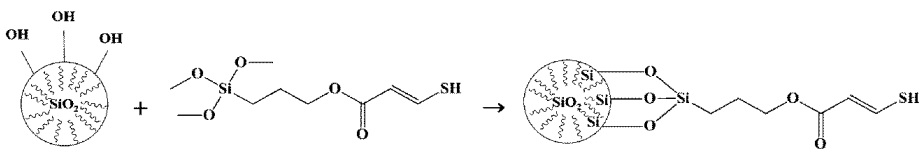
도면7



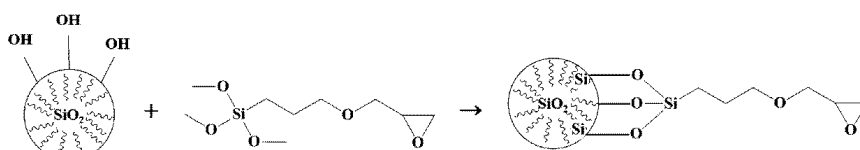
도면8



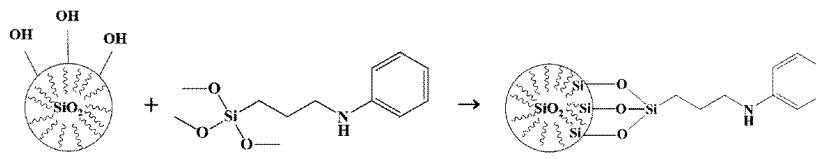
도면9



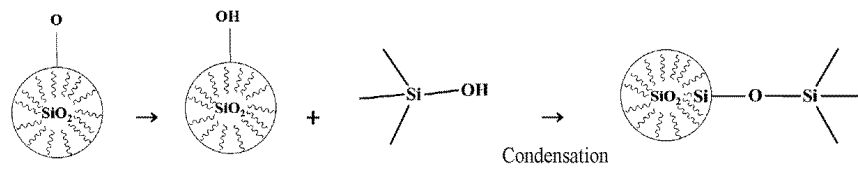
도면10



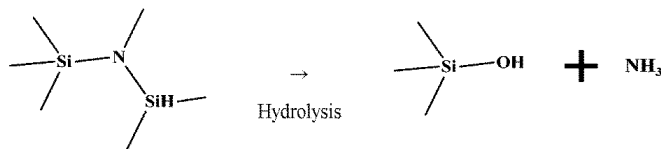
도면11



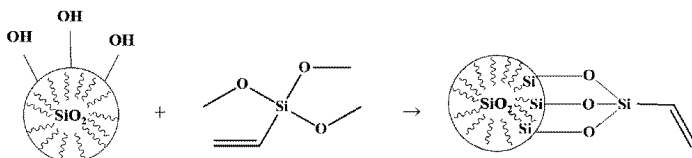
도면12



도면13



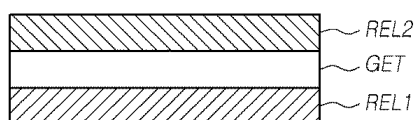
도면14



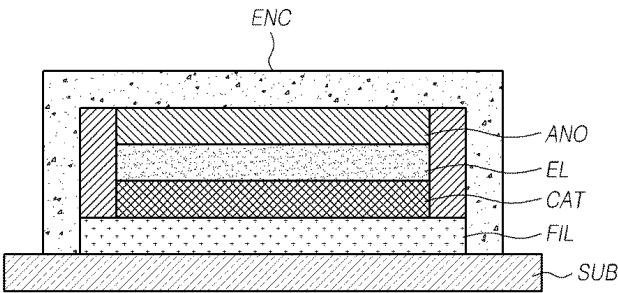
도면15



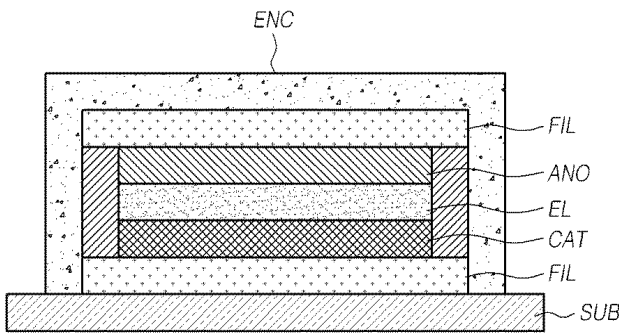
도면16



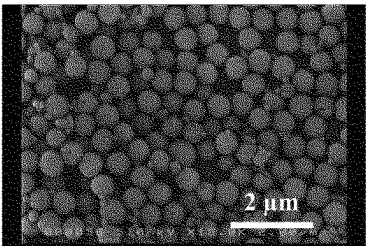
도면17



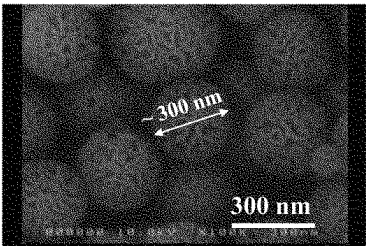
도면18



도면19

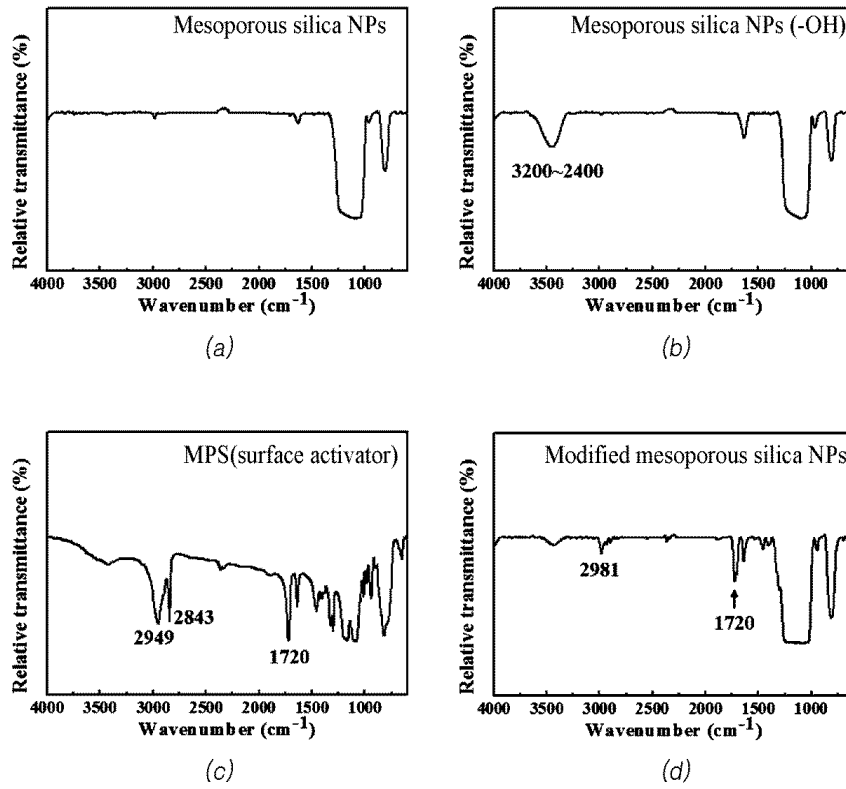


(a)

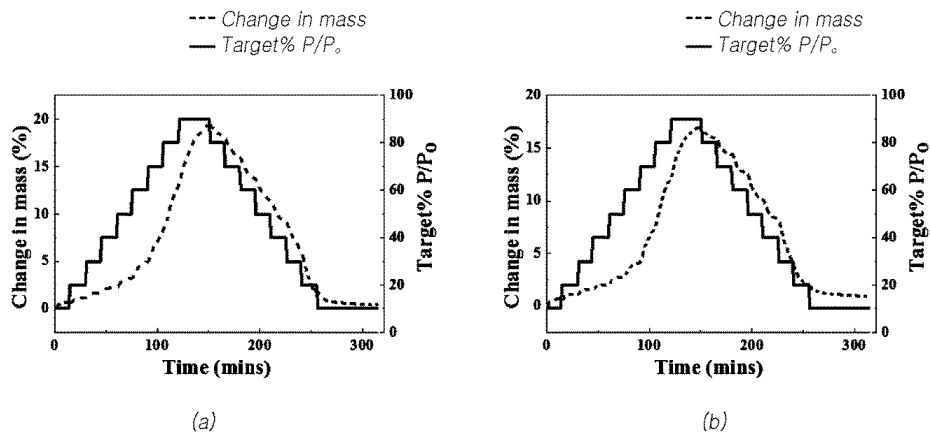


(b)

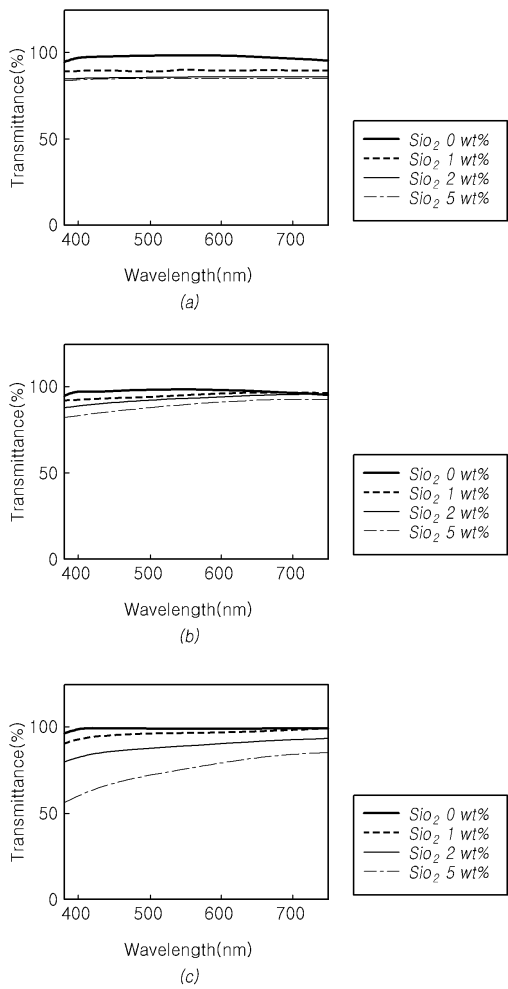
도면20



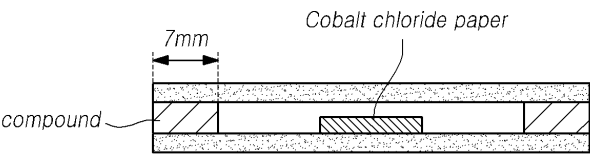
도면21



도면22



도면23



도면24

