



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0053177
(43) 공개일자 2018년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0036 (2013.01)
H01L 51/5253 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0150641
(22) 출원일자 2016년11월11일
심사청구일자 2017년11월30일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
남성룡
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
이지연
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(74) 대리인
특허법인아주

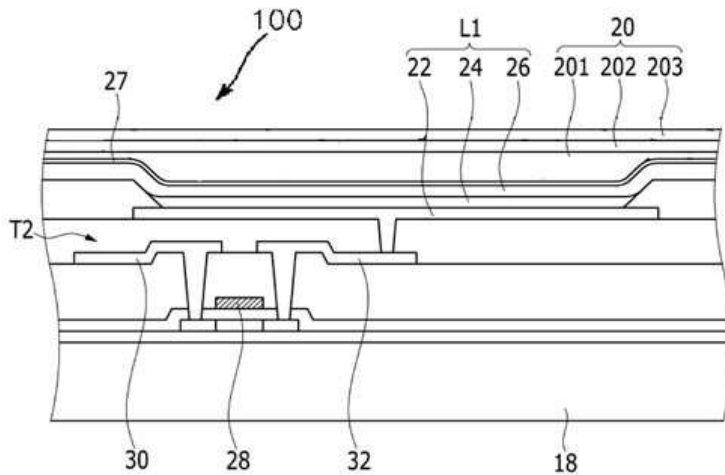
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 유기발광소자 봉지용 조성물 및 이로부터 제조된 유기발광소자 표시장치

(57) 요약

굴절률이 1.55 이상이고, 25°C에서 점도가 10cps 내지 30cps이고, (A)화학식 1의 광경화성 모노머, (B)비-황계 광경화성 모노머 및 (C)개시제를 포함하는 유기발광소자 봉지용 조성물, 및 이로부터 형성된 유기막을 포함하는 유기발광소자 표시장치가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 51/5275 (2013.01)

(72) 발명자
최미정
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
고성민
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이범진
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

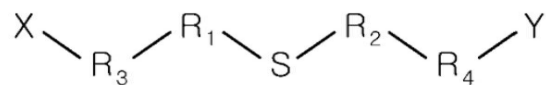
유기발광 소자 봉지용 조성물은

굴절률이 1.55 이상이고,

25℃에서 점도가 10cps 내지 30cps이며,

(A)하기 화학식 1의 광경화성 모노머, (B)비-황계 광경화성 모노머 및 (C)개시제를 포함하는, 유기발광소자 봉지용 조성물:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서,

R₁, R₂는 동일하거나 또는 다르고, 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌에테르기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 모노알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 디알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기이고,

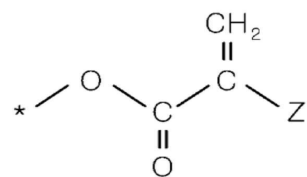
R₁, R₂는 상기 화학식 1 중 S와 연결되어, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 불포화된, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 작용기를 형성할 수도 있고,

R₁, R₂ 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬렌기이고,

R₃, R₄는 동일하거나 또는 다르고, 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

X, Y는 동일하거나 또는 다르고, 수소 또는 하기 화학식 2이고,

<화학식 2>



(상기 화학식 2에서,

*는 상기 화학식 1 중 R₃ 또는 R₄에 대한 연결 부위이고,

Z는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다)

X, Y 중 적어도 하나는 상기 화학식 2이다).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 광경화성 모노머는 굴절률이 1.55 이상인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R₁, R₂는 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

상기 R₁, R₂ 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 광경화성 모노머는 나프틸렌티오기, 페닐티오기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 나프토티오펜기, 벤조나프토티오펜기 또는 디나프토티오펜기 모이어티를 갖는, 모노(메트)아크릴레이트 또는 디(메트)아크릴레이트를 포함하는, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 광경화성 모노머는 페닐티오에틸(메트)아크릴레이트, 나프탈레닐티오에틸(메트)아크릴레이트, 2-프로페노익산 3-디벤조티에닐메틸 에스테르 중 하나 이상을 포함하는, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비-방향계 광경화성 모노머는 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는, 유기발광소자 봉지용 조성물.

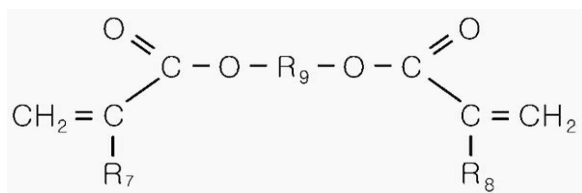
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 비치환된 직쇄형의 C1 내지 C20의 알킬기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트를 포함하는, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 디(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 4로 표시되는, 유기발광소자 봉지용 조성물:

<화학식 4>



(상기 화학식 4에서,

R₇, R₈는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기, R₉는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬렌기이다).

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (A),(B),(C)의 총 중량을 기준으로 상기 (A)는 30중량% 내지 85중량%, 상기 (B)는 10중량% 내지 65중량%, 상기 (C)는 1중량% 내지 10중량%로 포함되는, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (B)는 디(메트)아크릴레이트, 또는 디(메트)아크릴레이트와 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함하는, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 유기발광소자 봉지용 조성물은 무용제형이고 무입자형인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 유기발광소자 봉지용 조성물은 굴절률이 1.55 이상 1.70 이하이고, 25℃에서 점도가 13cps 내지 20cps인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성된 유기막은 비점착성인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 14

유기발광소자, 및 상기 유기 발광소자 위에 형성되고 하나 이상의 무기막과 하나 이상의 유기막을 포함하는 박막 봉지층을 포함하고,

상기 유기막은 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성된 것인, 유기발광소자 표시장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광소자 봉지용 조성물 및 이로부터 제조된 유기발광소자 표시장치에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 유기발광표시장치에 사용시 무기막에 증착되더라도 정면 및/또는 측면에서 휘도를 높일 수 있고, 점도가 특정 범위를 가져 유기막 형성이 용이하고, 플라즈마 식각률이 낮은 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물 및 이로부터 제조된 유기발광소자 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기발광소자 표시장치는 전계 발광 현상을 이용해 스스로 빛을 내는 표시장치로, 유기발광소자를 포함한다. 유기발광소자는 외부의 수분 및/또는 산소에 의해 손상되므로 유기막과 무기막의 박막 봉지 구조에 의해 봉지되어야 한다.

[0004] 유기발광소자를 통해 발광된 빛이 유기막과 무기막이 교대로 적층된 봉지층을 통과하게 되므로, 유기막과 무기

막이 교대로 적층된 봉지층은 표시장치의 휘도에 영향을 줄 수 있다. 한편, 무기막은 통상적으로 광투과성이 우수하고, 수분 및/또는 산소 차단성이 우수한 무기 소재로 형성된다. 무기막은 고굴절률의 금속, 비금속, 또는 그의 산화물 등으로 형성될 수 있다. 따라서, 유기막이 무기막 대비 굴절률이 낮거나 유기막이 무기막 표면에 고른 두께로 형성되지 않을 경우, 유기발광소자를 통해 발광된 빛의 휘도가 떨어질 수 있다. 따라서, 유기막은 무기막 대비 유사 굴절률을 가져야만 하고 무기막 표면에 균일한 두께로 형성되어야 하며 이를 위해서는 유기막을 형성하는 봉지용 조성물은 점도가 특정 범위를 가져야만 한다.

[0005] 한편, 무기막은 금속 산화물 등의 플라즈마 증착에 의해 형성될 수 있다. 봉지층은 무기막과 유기막이 교대로 적층되는 구조이므로, 유기막이 플라즈마에 의해 손상될 경우 유기발광소자는 외부의 수분 및/또는 산소에 노출된 가능성이 높아져 손상될 수 있고 이에 따라 신뢰성이 떨어질 수 있다.

[0006] 본 발명의 배경기술은 한국공개특허 제2012-0115841호에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 유기발광표시장치에 사용시 정면 및/또는 측면에서 휘도를 높이는 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 유기발광표시장치에 사용시 무기막에 증착되더라도 정면 및/또는 측면에서 휘도를 높이는 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 점도가 특정 범위를 가져 유기막 형성이 용이하고 유기막과 무기막이 교대로 적층된 봉지층 형성을 용이하게 하는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 플라즈마 식각률이 낮은 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

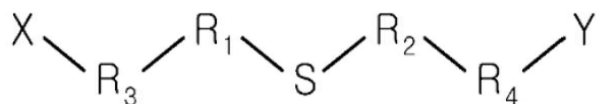
[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 광 경화율이 높은 광경화성이고, 외부의 수분 및/또는 산소의 침투를 차단하여 유기발광소자의 신뢰성을 높일 수 있는 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물로 구현된 유기막을 포함하는 유기발광소자 표시장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물은 굴절률이 1.55 이상이고, 25℃에서 점도가 10cps 내지 30cps이고, (A)하기 화학식 1의 광경화성 모노머, (B)비-황계 광경화성 모노머 및 (C)개시제를 포함할 수 있다:

[0016] <화학식 1>



[0017]

[0018] (상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, X, Y는 하기 발명의 상세한 설명에서 정의된 바와 같다).

[0019] 본 발명의 유기발광소자 표시장치는 유기발광소자, 및 상기 유기 발광소자 위에 형성되고 하나 이상의 무기막과 하나 이상의 유기막을 포함하는 박막 봉지층을 포함하고, 상기 유기막은 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 유기발광표시장치에 사용시 정면 및/또는 측면에서 휘도를 높일 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물

을 제공하였다.

- [0022] 본 발명은 유기발광표시장치에 사용시 무기막에 증착되더라도 정면 및/또는 측면에서 휘도를 높일 수 있는 유기 발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.
- [0023] 본 발명은 점도가 특정 범위를 가져 유기막 형성이 용이하고 유기막과 무기막이 교대로 적층된 봉지층 형성을 용이하게 하는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.
- [0024] 본 발명은 플라즈마 식각률이 낮은 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.
- [0025] 본 발명은 광 경화율이 높은 광경화성이고, 외부의 수분 및/또는 산소의 침투를 차단하여 유기발광소자의 신뢰성을 높일 수 있는 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.
- [0026] 본 발명은 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물로 구현된 유기막을 포함하는 유기발광소자 표시장치를 제공하였다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명 일 실시예의 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명 다른 실시예의 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 첨부한 도면을 참고하여 실시예에 의해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성 요소에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.
- [0030] 본 명세서에서 "광경화성 작용기"는 (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 또는 알릴기를 의미할 수 있고, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트기를 의미할 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 아크릴 및/또는 메타아크릴을 의미한다.
- [0032] 본 명세서에서, "치환된"은 별도의 정의가 없는 한, 작용기 중 하나 이상의 수소 원자가 할로젠(예를 들면, F, Cl, Br 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 이미노기(=NH, =NR, R은 C1 내지 C10의 알킬기), 아미노기(-NH₂, -NH(R'), -N(R'')(R'')), 상기 R', R'', R'''은 각각 독립적으로 C1 내지 C10의 알킬기), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복시산기, C1 내지 C20의 알킬기, C6 내지 C30의 아릴기, C3 내지 C30의 시클로알킬기, C3 내지 C30의 헤테로아릴기, 또는 C2 내지 C30의 헤테로시클로알킬기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0033] 본 명세서에서 "아릴(aryl)기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 아릴기는 모노시클릭, 비-융합형 폴리시클릭 또는 융합형 폴리시클릭 작용기를 포함한다. 융합은 탄소 원자들이 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리 형태를 의미한다. 아릴기는 2 이상의 아릴기가 시그마 결합을 통하여 연결된 형태인 바이페닐기, 터페닐기, 또는 쿼터페닐기 등도 포함한다. 일 구체예에서, 아릴기는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐(phenanthrenyl)기, 나프타세닐기, 피레닐(pyrenyl)기, 또는 크리세닐(chrysenyl)기 등을 의미할 수 있다.
- [0034] 보다 구체적으로, C6 내지 C30 아릴기는, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페틸레닐기 등이 될 수 있다.
- [0035] 본 명세서에서 "굴절률"은 봉지용 조성물 또는 유기막에 대해 약 25℃ 바람직하게는 25℃에서, 아베 굴절기(Abbe refractometer) Abbe5로 측정된 것이다.
- [0036] 본 명세서에서 "점도"는 약 25℃ 바람직하게는 25℃에서 점도 측정기 LV DV-II Pro(Brookfield사)로 스피들 번호(No. spindle) 40으로 측정된 값이다.

[0037] 본 명세서에서 "플라즈마 식각물"은 유기발광소자 봉지용 조성물을 소정의 두께로 증착 및 광경화시켜 형성된 유기 봉지층의 초기 높이(T1, 단위:μm)를 측정하고, 상기 유기 봉지층에 ICP-CVD를 이용하여 ICP(inductively coupled plasma) power: 2500W, RF(radio frequency) power: 300W, DC bias: 200V, Ar flow: 50sccm, 식각 시간(etching time): 1min, pressure: 10mtorr에서 플라즈마를 처리한 후의 유기 봉지층의 높이(T2, 단위:μm)를 측정하고, 하기 식 2에 의해 계산된 값이다. 이때, 상기 유기 봉지층의 초기 높이(T1)는 1μm 내지 10μm가 될 수 있다: 하기 식 2에 의해 계산된 값이 낮을수록 유기 봉지층의 내플라즈마성이 우수함을 의미한다:

[0038] <식 2>

[0039] 플라즈마에 의한 유기 봉지층의 식각률(%) = (T1-T2)/T1 x 100.

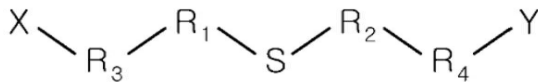
[0040] 본 명세서에서 "유기발광소자 봉지용 조성물"은 단순히 "봉지용 조성물"이라 표기될 수 있다.

[0041] 본 발명자들은 굴절률이 높고 점도가 10cps 내지 30cps가 되어 잉크젯 프린팅 사용시 핀홀 발생 없이 유기막을 형성할 수 있고, 점도가 지나치게 낮아서 유기막이 퍼지는 현상을 막아 공정성을 개선할 수 있으며, 플라즈마 식각률도 낮은 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 개발하기 위해, 연구를 거듭한 결과, 하기에서 상술되는 조성물을 사용함으로써, 상기와 같은 목적을 달성할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

[0043] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자 봉지용 조성물을 설명한다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자 봉지용 조성물(이하, 봉지용 조성물이라고 함)은 (A)하기 화학식 1의 광경화성 모노머, (B)비-황계 광경화성 모노머 및 (C)개시제를 포함할 수 있다:

[0045] <화학식 1>



[0046] (상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, X, Y는 하기에서 후술한다).

[0048] 따라서, 본 발명의 봉지용 조성물은 봉지용 조성물의 굴절률을 1.55 이상 바람직하게는 1.55 이상 1.70 이하, 1.55 이상 1.65 이하로 높여 유기발광소자 표시장치에서 무기막 상에 형성되더라도 정면 및/또는 측면에서 휘도 값을 높일 수 있는 유기막을 구현할 수 있다. 특히, 본 발명의 봉지용 조성물은 유기막과 무기막이 교대로 적층되는 하이브리드(hybrid) 보호층을 구현함에 있어서 무기막을 통과한 빛이 유기막을 통과하더라도 휘도가 낮아지는 현상을 막을 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명의 봉지용 조성물은 점도가 10cps 내지 30cps가 됨으로써 잉크젯 프린팅 사용시 유기막을 충분히 균일한 두께로 형성할 수 있고, 점도가 지나치게 낮아서 유기막이 퍼지는 현상을 막아 공정성을 개선할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물은 점도가 10cps 내지 50cps, 10cps 내지 30cps, 13cps 내지 20cps, 14cps 내지 20cps가 될 수 있다. 상기 범위에서, 무기막에 유기막 형성시 유기막 형성 공정을 용이하게 할 수 있다.

[0050] 통상적으로, 봉지용 조성물의 굴절률을 높이고자 할 경우 고굴절률의 모노머 또는 고굴절률의 입자를 사용할 수 있다. 그러나, 이러한 경우 봉지용 조성물의 굴절률은 높일 수 있지만, 점도가 높아져 잉크젯 프린팅의 방법으로 유기막 형성시 문제가 있을 수 있다. 그러나, 본 발명의 발명자는 입자를 사용하지 않고도 상술한 굴절률과 점도 범위를 동시에 만족할 수 있는 봉지용 조성물을 고안할 수 있었다.

[0051] 한편, 본 발명의 봉지용 조성물은 상술한 굴절률 및 점도와 함께, 플라즈마 식각률도 낮추어서 내플라즈마성을 높임으로써 유기막과 무기막의 형성을 용이하게 하고 플라즈마에 의한 유기발광소자의 손상을 최소화할 수도 있었다. 무기막은 플라즈마에 의한 증착으로 형성될 수 있는데, 이 과정에서 유기막이 플라즈마에 의해 식각될 경우 유기발광소자가 외부의 수분 및/또는 산소에 의해 손상될 수 있다. 본 발명의 봉지용 조성물은 플라즈마 식각률이 6.5% 이하, 바람직하게는 6.2% 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 박막의 두께로 무기막에 증착시 유기발광소자의 손상을 최소화할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 봉지용 조성물은 광경화율이 85% 이상, 바람직하게는 88% 이상, 더 바람직하게는 89% 이상이

될 수 있다. 상기 범위에서, 유기막의 경화도가 높아져 외부의 수분 및/또는 산소의 침투를 막아 유기발광소자의 손상을 막고 신뢰성을 높일 수 있다.

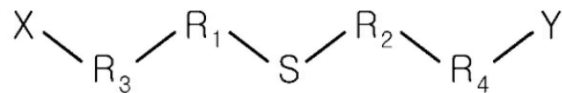
[0053] (A)화학식 1의 광경화성 모노머, (B)비-황계 광경화성 모노머 및 (C)개시제는 각각 서로 다른 화합물이다. 이들은 각각 단독 또는 2종 이상 포함될 수 있다.

[0054] 본 발명의 봉지용 조성물은 상기 (A),(B),(C)의 총 중량을 기준으로 상기 (A)는 30중량% 내지 85중량%, 상기 (B)는 10중량% 내지 65중량%, 상기 (C)는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다. 또한, 본 발명의 일예에서, 상기 (A),(B),(C)의 총 중량을 기준으로 상기 (A)는 50중량% 내지 85중량%, 상기 (B)는 10중량% 내지 45중량%, 상기 (C)는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0055] **(A)화학식 1의 광경화성 모노머**

[0056] 하기 화학식 1의 광경화성 모노머는 봉지용 조성물의 굴절률을 1.55 이상으로 높여 유기발광소자 표시장치에 사용시 정면 및/또는 측면에서 휘도 값을 높일 수 있고, 봉지용 조성물의 점도를 갖도록 할 수 있다. 화학식 1의 모노머는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함될 수 있다:

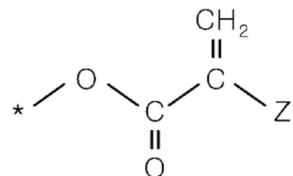
[0057] <화학식 1>



[0058] (상기 화학식 1에서,
[0059] R_1, R_2 는 동일하거나 또는 다르고, 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌에테르기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 모노알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 디알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기이고,

[0060] R_1, R_2 는 상기 화학식 1 중 S와 연결되어, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 불포화된, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 작용기를 형성할 수도 있고,
[0061] R_1, R_2 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬렌기이고,

[0062] R_3, R_4 는 동일하거나 또는 다르고, 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
[0063] X, Y는 동일하거나 또는 다르고, 수소 또는 하기 화학식 2이고,
[0064] <화학식 2>



[0065] (상기 화학식 2에서,
[0066] *는 상기 화학식 1 중 R_3 또는 R_4 에 대한 연결 부위이고,
[0067] Z는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다)

[0070] X, Y 중 적어도 하나는 상기 화학식 2이다).

[0071] 구체적으로, R_1, R_2 는 동일하거나 또는 다르고, 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬렌기이고, 바

람직하게는, 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 더 바람직하게는 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기가 될 수 있다. 이때, 상기 아릴렌기는 상술한 아릴기에서 수소가 탈락된 2가 형태의 작용기를 의미한다. 바람직하게는, R₁, R₂는 페닐렌기, 나프탈레닐기 등이 될 수 있다.

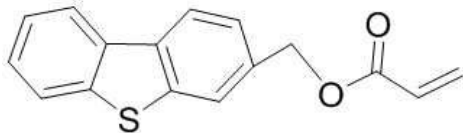
[0072] R₁, R₂는 상기 화학식 1 중 S와 연결되어 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 불포화된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 작용기를 형성할 수도 있다. 이때, 불포화된 모노시클릭 작용기는 황을 포함하고 불포화 결합을 갖는 모노시클릭 작용기일 수 있다. 불포화된 폴리시클릭 작용기는 황을 포함하는 융합형 폴리시클릭 작용기로서, 탄소 원자들이 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리 형태를 의미한다. 예를 들면, 상기 불포화된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 작용기는 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 나프토티오펜기, 벤조나프토티오펜기, 디나프토티오펜기 등이 될 수 있다. 이때 벤조(b)나프토(2,3-d)티오펜기, 벤조(b)나프토(2,1-d)티오펜기, 벤조(b)나프토(1,2-d)티오펜기 등과 같이, 인접한 고리 간의 결합이 서로 다른 이성질체 형태도 모두 포함할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1의 광경화성 모노머는 나프틸렌티오기, 페닐티오기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 나프토티오펜기[naphthothiophenyl], 벤조나프토티오펜기 또는 디나프토티오펜기 모이어티를 갖는, 모노(메트)아크릴레이트 또는 디(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0073] 구체적으로, R₃, R₄는 동일하거나 다르고, 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 바람직하게는 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 더 바람직하게는 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기 등이 될 수 있다. R₃이 단일결합인 경우 X와 R₁이 직접적으로 연결된 것을 의미한다. R₄가 단일결합인 경우 Y와 R₂가 직접적으로 연결된 것을 의미한다.

[0074] 화학식 1의 광경화성 모노머는 굴절률이 1.55 이상, 바람직하게는 1.55 이상 1.70 이하, 1.55 이상 1.65 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 조성물의 굴절률이 1.55 이상으로 확보될 수 있다.

[0075] 구체적으로, 화학식 1의 광경화성 모노머는 페닐티오에틸(메트)아크릴레이트, 나프탈레닐티오에틸(메트)아크릴레이트, 2-프로페노익산 3-디벤조티에닐메틸 에스테르(하기 화학식 1-1) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0076] <화학식 1-1>



[0077]

[0078] 화학식 1의 광경화성 모노머는 상업적으로 시판되는 제품을 포함할 수도 있고, 당업자에게 알려진 통상의 방법으로 제조하여 사용할 수도 있다.

[0079] 화학식 1의 광경화성 모노머는 (A), (B), (C)의 총 중량을 기준으로, 30중량% 내지 85중량%, 구체적으로 35중량% 내지 85중량%, 40중량% 내지 85중량%, 45중량% 내지 85중량%, 50중량% 내지 85중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 봉지용 조성물의 굴절률이 높아져 휘도 상승을 기대할 수 있다.

[0080] **(B)비-황계 광경화성 모노머**

[0081] 비-황계 광경화성 모노머는 황(S)을 포함하지 않고, 광경화성 작용기를 1개 이상 갖는 광경화성 모노머를 포함할 수 있다. 또한, 비-황계 광경화성 모노머는 점도가 낮아 봉지용 조성물의 점도가 높아지는 것을 막을 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물은 광경화율이 향상될 수 있고, 잉크젯 프린팅 등의 방법으로 유기발광소자 또는 유기발광소자를 봉지하는 무기막 상에 유기막이 용이하게 형성되도록 할 수 있으며, 유기막 제조를 위한 공정성을 높일 수 있다.

[0082] 비-황계 광경화성 모노머는 1관능, 2관능, 3관능, 4관능, 5관능, 6관능의 광경화성 모노머 단독 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 비-황계 광경화성 모노머는 2종 이상의 혼합물을 포함함으로써 점도가 10cps 내지 30cps인 봉지용 조성물의 제조를 용이하게 할 수 있고 광경화율도 동시에 높일 수 있다.

[0083] 일 구체예에서, 비-황계 광경화성 모노머는 2관능 광경화성 모노머를 사용할 수 있다.

[0084] 다른 구체예에서, 비-황계 광경화성 모노머는 1관능 광경화성 모노머와 2관능 광경화성 모노머의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 혼합물 중 1관능 광경화성 모노머: 2관능 광경화성 모노머의 중량비는 1:0.1 내지 1:2, 바람직하게는 1:0.3 내지 1:1.5이 될 수 있다. 상기 범위에서, 점도가 10cps 내지 30cps인 봉지용 조성물의 제조를 용이하게 할 수 있고 광경화율도 동시에 높일 수 있다.

[0085] 1관능의 광경화성 모노머는 유기발광소자 봉지용 조성물에 포함되어, 봉지용 조성물의 광경화율을 높일 수 있다. 또한, 1관능의 광경화성 모노머는 유기막의 광투과율을 높임과 동시에, 봉지용 조성물의 점도를 낮출 수 있다.

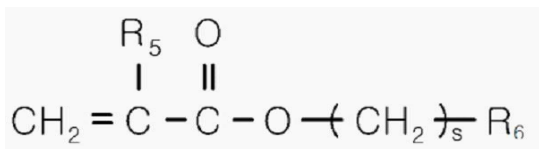
[0086] 1관능의 광경화성 모노머는 황을 포함하지 않는, 비-황계 모노(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 모노(메트)아크릴레이트는 방향족기를 갖지 않는 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트, 방향족기를 갖는 방향족계 모노(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 1관능의 광경화성 모노머는 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트일 수 있다.

[0087] 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트일 수 있다. 구체적으로, 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 비치환된 직쇄형의 C1 내지 C20의 알킬기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트, 더 구체적으로는 비치환된 직쇄형의 C10 내지 C20의 알킬기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트가 될 수 있다. 예를 들면, 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 데실(메트)아크릴레이트, 운데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트, 펜타데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트, 헵타데실(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트, 노나데실(메트)아크릴레이트, 아라키딜(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0088] 방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 방향족기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 방향족기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트는 전술한 상기 화학식 1의 모노머와 동일하게 모두 방향족기를 가지고 있어, 함께 사용할 경우 유기발광소자 봉지용 조성물 내 상용성이 우수하다. 방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 이때 '방향족기'는 단일환(monocyclic) 또는 융합된(fused) 형태 등을 포함하는 다환의(polycyclic) 방향족기를 의미하거나, 단일환이 시그마결합으로 연결된 형태를 의미한다. 예를 들면 방향족기는, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C50의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C50의 헤테로아릴알킬기 중 하나 이상을 의미할 수 있다. 더욱 구체적으로, 방향족기는 페닐, 비페닐, 터페닐, 쿼터페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트레닐, 크리세닐, 트리페닐레닐, 테트라세닐, 피레닐, 벤조피레닐, 펜타세닐, 코로네닐, 오발레닐, 코르아놀레닐, 벤질, 피리디닐, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴놀살리닐, 아크리디닐, 퀴나졸리닐, 신노리닐, 프탈라지닐, 티아졸릴, 벤조티아졸릴, 이속사졸릴, 벤즈이속사졸릴, 옥사졸릴, 벤즈옥사졸릴, 피라졸릴, 인다졸릴, 이미다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 퓨리닐, 티오펜일, 벤조티오펜일, 푸라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐 중 하나 이상이 될 수 있다.

[0089] 예를 들면, 방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다:

[0090] <화학식 3>



[0091]

[0092] (상기 화학식 3에서,

[0093] R₅은 수소 또는 메틸기이고, s는 0 내지 10의 정수이고, R₆은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50의 아릴옥시기이다).

[0094] 예를 들면, R₆은 페닐페녹시에틸기, 페녹시에틸기, 벤질기, 페닐기, 페닐페녹시기, 페녹시기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기, 메틸페닐에틸기, 프로필페닐에틸기, 메톡시페닐에틸기, 시클로헥실페닐에틸기, 클로로페닐에틸기, 브로모페닐에틸기, 메틸페닐기, 메틸에틸페닐기, 메톡시페닐기, 프로필페닐기, 시클로헥실페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 페닐페닐기, 바이페닐기, 터페닐(terphenyl)기, 쿼터페닐(quarterphenyl)기, 안트라센일(anthracenyl)기, 나프탈렌일기, 트리페닐레닐기, 메틸페녹시기, 에틸페녹시기, 메틸에틸페녹시기, 메톡시

페닐옥시기, 프로필페녹시기, 시클로헥실페녹시기, 클로로페녹시기, 브로모페녹시기, 비페닐옥시기, 터페닐옥시(terphenyloxy)기, 쿼터페닐옥시(quarterphenyloxy)기, 안트라센일옥시(anthracenyloxy)기, 나프탈렌일옥시(naphthalenyloxy)기, 트리페닐렌일옥시(triphenylenyloxy)기가 될 수 있다.

[0095] 구체적으로, 방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 2-페닐페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 페녹시(메트)아크릴레이트, 2-에틸페녹시(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-페닐에틸(메트)아크릴레이트, 3-페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-페닐부틸(메트)아크릴레이트, 2-(2-메틸페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(3-메틸페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-메틸페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-프로필페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-(1-메틸에틸)페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-메톡시페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-사이클로헥실페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(2-클로로페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(3-클로로페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-클로로페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-브로모페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(3-페닐페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 4-(비페닐-2-일옥시)부틸(메트)아크릴레이트, 3-(비페닐-2-일옥시)부틸(메트)아크릴레이트, 2-(비페닐-2-일옥시)부틸(메트)아크릴레이트, 1-(비페닐-2-일옥시)부틸(메트)아크릴레이트, 4-(비페닐-2-일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 3-(비페닐-2-일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 2-(비페닐-2-일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 1-(비페닐-2-일옥시)프로필(메트)아크릴레이트, 4-(비페닐-2-일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 3-(비페닐-2-일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(비페닐-2-일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 1-(비페닐-2-일옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-벤질페닐)에틸(메트)아크릴레이트, 1-(4-벤질페닐)에틸(메트)아크릴레이트 또는 이들의 구조이성질체 중 하나 이상을 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 즉, 또한, 본 발명에서 언급된 (메트)아크릴레이트는 일 예에 해당할 뿐 이로 한정되는 것은 아니며, 더욱이 본 발명은 구조이성질체 관계에 있는 아크릴레이트를 모두 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 일 예로 2-페닐에틸(메트)아크릴레이트만 언급되어 있더라도, 본 발명은 3-페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-페닐(메트)아크릴레이트를 모두 포함한다.

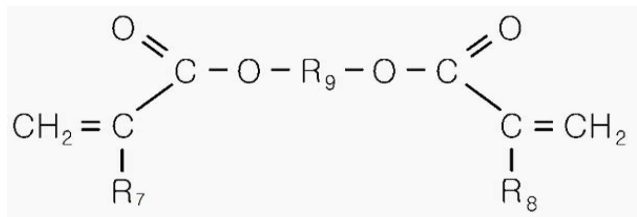
[0096] 구체적으로, 화학식 3에서 s는 1 내지 5의 정수, R₆은 치환되거나 비치환된 페닐페녹시기, 치환되거나 비치환된 페닐페닐티올기, 치환되거나 비치환된 비페닐페녹시기, 치환되거나 비치환된 터페닐페녹시기가 될 수 있으며, 치환되거나 비치환된에서 치환체는 중수소, C1~10알킬기, C1~C10알콕시기, C6~18의 아릴기, C3~18의 헤테로아릴기, 또는 티올기일 수 있다.

[0097] 모노(메트)아크릴레이트는 (A), (B), (C)의 총 중량을 기준으로, 0중량% 내지 40중량%, 구체적으로 0중량% 내지 30중량%, 1중량% 내지 30중량%, 5중량% 내지 30중량%, 5중량% 내지 25중량%, 0중량% 내지 25중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 점도가 10cps 내지 30cps인 봉지용 조성물의 제조를 용이하게 할 수 있고 광경화율도 동시에 높일 수 있다.

[0098] 2관능의 광경화성 모노머는 유기발광소자 봉지용 조성물에 포함되어, 봉지용 조성물의 광경화율을 높일 수 있다. 2관능의 광경화성 모노머는 치환 또는 비치환된 장쇄의 알킬렌기를 포함하는 비-황계 디(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0099] 구체적으로, 비-황계 디(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴레이트기 사이에, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬렌기 바람직하게는 비치환된 C1 내지 C15의 알킬렌기를 갖는 디(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 이때, 알킬렌기의 탄소수는 디(메트)아크릴레이트 기에 있는 탄소를 제외한 알킬렌기 자체에 있는 탄소수만을 의미한다. 일 구체예에서, 비-황계 디(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다:

[0100] <화학식 4>



[0101] (상기 화학식 4에서,
[0102]

[0103] R₇, R₈는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기,

- [0104] R₉는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬렌기이다).
- [0105] 예를 들어, 상기 화학식 4에서 R₉는 비치환된 C8 내지 C12의 알킬렌기가 될 수 있다. 더 구체적으로, 비-황계 디(메트)아크릴레이트는 옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 노난디올디(메트)아크릴레이트, 데칸디올디(메트)아크릴레이트, 운데칸디올디(메트)아크릴레이트, 도데칸디올디(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0106] 디(메트)아크릴레이트는 (A),(B),(C)의 총 중량을 기준으로, 0중량% 내지 40중량%, 구체적으로 1중량% 내지 40중량%, 5중량% 내지 40중량%, 5중량% 내지 35중량%, 5중량% 내지 30중량%, 5중량% 내지 25중량%, 5중량% 내지 20중량%, 5중량% 내지 15중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 점도가 10cps 내지 30cps인 봉지용 조성물의 제조를 용이하게 할 수 있고 광경화율도 동시에 높일 수 있다.
- [0107] 3관능의 광경화성 모노머는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 변성트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0108] 4관능의 광경화성 모노머는 디글리세린 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0109] 5관능의 광경화성 모노머는 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등을 포함할 수 있다.
- [0110] 6관능의 광경화성 모노머는 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0111] 바람직하게는, 비-황계 광경화성 모노머는 디(메트)아크릴레이트, 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 비-황계 광경화성 모노머는 디(메트)아크릴레이트, 또는 디(메트)아크릴레이트와 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 조성물의 광경화율을 높일 수 있고, 본원발명의 점도를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0112] 비-황계 광경화성 모노머는 (A),(B),(C)의 총 중량을 기준으로, 10중량% 내지 65중량%, 구체적으로 10중량% 내지 60중량%, 10중량% 내지 55중량%, 10중량% 내지 50중량%, 10중량% 내지 45중량%, 10중량% 내지 40중량%, 10중량% 내지 35중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 점도가 10cps 내지 30cps인 봉지용 조성물의 제조를 용이하게 할 수 있고, 광경화율도 동시에 높일 수 있으며, 플라즈마 식각률을 낮출 수 있고, 비점착성의 유기막을 구현할 수 있다.
- [0113] **(C)개시제**
- [0114] 개시제는 경화성 화합물을 경화시켜 유기막을 형성하게 하는 것으로, 통상의 광중합 개시제를 제한 없이 포함할 수 있다.
- [0115] 개시제는 트리아진계 개시제, 아세토페논계 개시제, 벤조페논계 개시제, 티오크산톤계 개시제, 벤조인계 개시제, 인계 개시제, 옥심계 개시제 중 하나 이상을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 인계 개시제로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 벤질(디페닐)포스핀 옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 옥시드 또는 이들의 혼합물이 될 수 있다. 예를 들어, 인계 개시제를 사용할 경우 본 발명의 조성물에서 장파장의 UV에서 더 좋은 개시 성능을 보일 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함될 수 있다.
- [0116] 개시제는 (A),(B),(C)의 총 중량을 기준으로, 1중량% 내지 10중량%, 구체적으로 2중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 봉지용 조성물의 노광 시 광중합이 충분히 일어날 수 있다.
- [0117] **열안정제**
- [0118] 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물은 열안정제를 더 포함할 수 있다. 그 결과, 봉지용 조성물의 상온에서의 점도 변화를 억제할 수 있다. 열안정제는 봉지용 조성물에 포함되어 봉지용 조성물의 상온에서의 점도 변화를 억제하는 것으로, 통상의 열안정제를 제한 없이 사용할 수 있지만, 열안정제는 입체 장애가 있는(sterically hindered) 페놀성 열안정제를 사용할 수 있다. 구체적으로, 열안정제는 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 스테아릴-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-히드록시-4-tert-부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸

히드록시페닐)프로피오네이트], 트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 열안정제는 (A),(B),(C)의 총 중량에 대해 2000ppm 이하, 구체적으로 0.01ppm 내지 2000ppm, 더 구체적으로 100ppm 내지 800ppm으로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열 안정제는 봉지용 조성물의 액상 상태의 저장안정성과 공정성을 더욱 좋게 할 수 있다.

- [0119] 본 발명의 봉지용 조성물은 용제를 포함하지 않는 무용제 타입일 수 있다.
- [0120] 본 발명의 봉지용 조성물은 제한되지 않지만, 입자를 포함하지 않는, 무입자형일 수 있다. 특히, 본 발명의 봉지용 조성물은 고굴절률의 입자를 포함하지 않더라도 본원발명의 굴절률을 충분히 만족할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 봉지용 조성물은 광경화 조성물로서, UV 파장에서 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서 1초 내지 100초 동안 조사에 의해 경화될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 경화는 1회 이상 반복될 수 있다. UV는 특별히 제한되지 않지만, UV LED 램프에 의해 조사될 수 있다.
- [0122] 본 발명의 봉지용 조성물은 경화후 비점착성의 유기막을 형성할 수 있다. 따라서, 봉지층 형성시 무기막과 유기막의 봉지층 형성을 용이하게 할 수 있다.
- [0123] 본 발명의 봉지용 조성물은 경화 후 굴절률이 1.55 이상, 구체적으로 1.55 내지 1.70, 1.55 내지 1.60인 유기막을 형성할 수 있다. 상기 범위에서, 휘도 상승 효과가 있을 수 있다.
- [0124] 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물은 유기발광소자를 봉지하는데 사용될 수 있다. 구체적으로 무기막과 유기막이 순차로 형성되는 다층의 봉지막에서 유기막을 형성할 수 있다. 예를 들면, 유기발광소자 봉지용 조성물은 증착, 잉크젯 프린팅, 그라비아 코팅, 다이 코팅, 립 코팅, 스핀 코팅, 스핀 코팅, 바람직하게는 잉크젯 프린팅 등의 방법으로 유기막을 형성할 수 있다.
- [0125] 이하, 본 발명의 유기발광소자 표시장치를 설명한다.
- [0126] 본 발명의 유기발광소자 표시장치는 본 발명 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성된 유기막을 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기발광소자 표시장치는 유기발광소자, 및 유기 발광소자 위에 형성되고 하나 이상의 무기막과 하나 이상의 유기막을 포함하는 박막 봉지층을 포함하고, 유기막은 본 발명 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다. 그 결과, 유기발광소자 표시장치는 정면 및/또는 측면에서 휘도가 높을 수 있고, 플라즈마에 의한 유기발광소자의 손상을 막을 수 있고, 외부의 수분 및/또는 산소에 의한 유기발광소자의 손상을 막을 수 있다.
- [0127] 박막 봉지층은 무기막과 유기막이 교대로 형성된 구조를 포함할 수 있다. 무기막과 유기막의 총 개수는 10층 이하, 예를 들면 2층 내지 7층이 될 수 있다. 구체적으로 무기막/유기막/무기막의 3층 구조, 무기막/유기막/무기막/유기막의 4층 구조, 또는 무기막/유기막/무기막/유기막/무기막의 5층 구조로 형성될 수 있다.
- [0128] 무기막은 유기막과 성분이 상이함으로써, 유기막의 효과를 보완할 수 있다. 무기막은 광투과성이 우수하고, 수분 및/또는 산소 차단성이 우수한 무기 소재로 형성될 수 있다. 예를 들면, 무기막은 금속, 비금속, 금속간 화합물 또는 합금, 비금속간 화합물 또는 합금, 금속 또는 비금속의 산화물, 금속 또는 비금속의 불화물, 금속 또는 비금속의 질화물, 금속 또는 비금속의 탄화물, 금속 또는 비금속의 산소질화물, 금속 또는 비금속의 붕소화물, 금속 또는 비금속의 산소붕소화물, 금속 또는 비금속의 실리사이드, 또는 이들의 혼합물이 될 수 있다. 금속 또는 비금속은 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 셀레늄(Se), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 전이금속, 란타늄 금속, 등이 될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, 무기막은 실리콘 산화물(SiO_x), 실리콘 질화물(SiN_x), 실리콘 산소 질화물(SiO_xN_y), ZnSe , ZnO , Sb_2O_3 , Al_2O_3 등을 포함하는 AlO_x , In_2O_3 , SnO_2 가 될 수 있다. 무기막은 플라즈마 공정, 진공 공정, 예를 들면 스퍼터링, 화학기상증착, 플라즈마화학기상증착, 증발, 승화, 전자사이클로트론공명-플라즈마증기증착 및 이의 조합으로 증착될 수 있다. 무기막 하나의 두께는 특별히 한정되지는 않지만 100\AA 내지 2000\AA 가 될 수 있다. 상기 범위에서, 광투과성이 우수하고, 수분 또는 산소 차단성이 우수한 봉지 효과가 있을 수 있다. 무기막은 광산란성 효과를 높이기 위해, 상기 실리콘계 입자, 산화알루미나, 산화티탄, 산화지르코늄 중 하나 이상을 더 포함할 수도 있다.
- [0129] 유기막 하나의 굴절률은 1.55 이상, 구체적으로 1.55 내지 1.70, 1.55 내지 1.60가 될 수 있다. 상기 범위에서, 휘도 상승 효과가 있을 수 있다. 유기막 하나의 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $35\mu\text{m}$ 가 될 수 있다. 상기 범위에서, 색 개선 효과가 있을 수 있다.
- [0130] 이하, 도 1을 참고하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자 표시장치를 설명한다. 도 1은 본 발명의 일

실시예에 따른 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.

- [0131] 도 1을 참고하면, 유기발광소자 표시장치(100)는 기판(18); 기판(18) 위에 형성되고, 소스 전극(30), 게이트 전극(28) 및 드레인 전극(32)을 포함하는 구동 트랜지스터부(T2); 구동 트랜지스터부(T2) 상에 형성되고, 드레인 전극(32)과 연결되는 제1화소 전극(22), 유기발광층(24) 및 제2화소 전극(26)을 포함하는 유기발광소자(L1); 제2 화소전극(26) 위에 형성되는 덮개막(27); 덮개막(27) 위에 형성되는 박막 봉지층(20)을 포함하고, 박막 봉지층은 교대로 적층되는 무기막(201)(203)과 유기막(202)을 포함하고, 유기막(202)은 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다. 무기막(201)과 무기막(203)은 조성 또는 두께가 다를 수 있다. 그러나, 무기막(201)과 무기막(203)이 서로 동일한 경우도 본 발명의 범위에 포함될 수 있다.
- [0132] 이하, 도 2를 참고하여 본 발명 다른 실시예의 유기발광소자 표시장치를 설명한다. 도 2는 본 발명 다른 실시예의 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.
- [0133] 도 2를 참조하면, 유기발광소자 표시장치(100')는 기판(18); 기판(18) 위에 형성되고, 소스 전극(30), 게이트 전극(28) 및 드레인 전극(32)을 포함하는 구동 트랜지스터부(T2); 구동 트랜지스터부(T2) 상에 형성되고, 드레인 전극(32)과 연결되는 제1화소 전극(22), 유기발광층(24) 및 제2화소 전극(26)을 포함하는 유기발광소자(L1); 제2 화소전극(26) 위에 형성되는 덮개막(27); 덮개막(27) 위에 형성되는 박막 봉지층(20')을 포함하고, 박막 봉지층(20')은 교대로 적층되는 무기막(201)(203)과 유기막(202)(204)을 포함하고, 유기막(202)(204)은 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다. 유기막(204)이 더 형성된 점을 제외하고는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광표시장치와 실질적으로 동일하다.
- [0134] 도 2는 유기막(202)과 유기막(204)이 모두 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성된 경우를 도시한 것이다. 그러나, 유기막(202)과 유기막(204) 중 어느 하나는 통상의 유기발광소자 봉지용 조성물 예를 들면, 상기 실리콘계 입자를 포함하지 않거나, 또는 상기 실리콘계 입자 대신에 산화지르코늄, 산화티탄, 산화알루미나 중 하나 이상을 포함하거나, 또는 상기 평균입경을 벗어나는 실리콘계 입자를 포함할 수도 있다.
- [0136] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [0137] 하기 실시예와 비교예에서 사용된 성분의 구체적인 사양은 다음과 같다.
- [0138] (A)화합식 1의 광경화성 모노머
- [0139] (A1)2-프로페노익산 3-디벤조티에닐메틸 에스테르(HRI-84, 대림화학)
- [0140] (A2)2-나프탈레닐티오에틸 아크릴레이트(HRI-02, 대림화학)
- [0141] (A3)페닐티오에틸 아크릴레이트(PT-011, 한농화학)
- [0142] (B)비-황계 광경화성 모노머
- [0143] (B1)1,12-도데칸디올 디아크릴레이트(Sartomer)
- [0144] (B2)라우릴 아크릴레이트(Sartomer)
- [0145] (B3)2-페닐페녹시 아크릴레이트(M1142, 미원)
- [0146] (C)개시제
- [0147] 인계 개시제(Darocur TPO, BASF)
- [0148] (D)방향족기가 없는 황계 광경화성 모노머
- [0149] 2-Propenoic acid 1,2-ethanediylbis(thio-2,1-ethanediyl) ester(CAS Registry Number 124274-89-1)
- [0150] **실시예 1**
- [0151] (A-1) 70중량부, (A-3) 9중량부, (B-1) 9중량부, (B-2) 9중량부, (C)3중량부를 혼합하여 100중량부의 무용제의 유기발광소자 봉지용 조성물을 제조하였다.

[0153] 실시예 2 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 5

[0154] 실시예 1에서 해당 성분의 함량을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 무용제의 유기발광소자 봉지용 조성물을 제조하였다.

[0155]

표 1

[0156]

		실시예					비교예				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A)	(A1)	70	64	-	-	-	-	-	20	-	-
	(A2)	-	-	50	64	69	-	-	-	-	-
	(A3)	9	19	19	-	14	-	-	-	-	-
(B)	(B1)	9	14	14	9	14	63	59	58	9	9
	(B2)	9	-	14	24	-	-	19	19	9	9
	(B3)	-	-	-	-	-	34	19	-	79	-
(C)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	79
총합		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0158] 실시예와 비교예의 유기발광소자 봉지용 조성물에 대해 하기 표 2의 물성을 평가하였다.

[0159] <물성평가방법>

[0160] (1)점도: 실시예와 비교예의 봉지용 조성물에 대해 25℃에서 점도 측정기 LV DV-II Pro(Brookfield사)로 스펀들 번호(No. spindle) 40으로 측정하였다.

[0161] (2)굴절률: 실시예와 비교예의 봉지용 조성물에 대해 25℃에서 아베 굴절기(Abbe refractometer) Abbe5로 측정하였다.

[0162] (3)광경화율: 봉지용 조성물에 대하여 FT-IR(NICOLET 4700, Thermo사)을 사용하여 1635cm⁻¹ 부근(C=C), 1720cm⁻¹ 부근(C=O)에서의 흡수 피크의 강도를 측정한다. 유리 기판 위에 봉지용 조성물을 스프레이로 도포하고 100mW/cm²으로 10초 동안 조사하여 UV 경화시켜, 20cm x 20cm x 3μm(가로 x 세로 x 두께)의 시편을 얻는다. 경화된 필름을 분취하고, FT-IR(NICOLET 4700, Thermo사)를 이용하여 1635cm⁻¹ 부근(C=C), 1720cm⁻¹ 부근(C=O)에서의 흡수 피크의 강도를 측정한다. 광경화율은 하기 식 1에 따라 계산한다.

[0163] <식 1>

[0164] 광경화율(%)= |1-(A/B)| x 100

[0165] (상기 식 1에서, A는 경화된 필름에 대해 1720cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도에 대한 1635cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도의 비이고,

[0166] B는 봉지용 조성물에 대해 1720cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도에 대한 1635cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도의 비이다).

[0167] (4)플라즈마 식각률: 봉지용 조성물을 소정의 두께로 증착 및 광경화시켜 유기 봉지층의 증착 높이(T1, 1μm~10 μm)를 측정하였다. ICP power: 2500W, RF power: 300W, DC bias: 200V, Ar flow: 50sccm, etching time: 1min, pressure: 10mtorr에서 유기 봉지층에 플라즈마를 처리한 후 유기 봉지층의 높이(T2, 단위:μm)를 측정하였다. 하기 식 2에 의해 플라즈마에 의한 유기 봉지층의 식각률을 계산하였다.

[0168] <식 2>

[0169] 플라즈마에 의한 유기 봉지층의 식각률(%) = (T1-T2)/T1 x 100

[0170] (5)상대 휘도: 실시예와 비교예의 봉지용 조성물을 스핀코팅 방법으로 유기막을 제조하였다. 유기발광소자가 형성된 패널에 상기 제조한 유기막을 부착하였다. 패널의 정면을 0° 로 하고, EZcontrast(Eldim사)를 이용하여 0° 에서 휘도(luminance)값을 얻었다. 비교예 1의 휘도값을 C, 해당 실시예 또는 비교예에서 구한 휘도값을 D라고 하였다. 상대휘도는 D/C x 100으로 계산하였다. 상대휘도가 높을수록 휘도가 높음을 의미한다. 상대휘도가 105% 이상이 될 때 휘도가 높다고 볼 수 있다.

[0171] (6)잉크젯 프린팅시 유기막 형성 평가: 실시예와 비교예의 유기발광소자 봉지용 조성물을 Unijet사의 Omnijet 100 잉크젯 프린터를 사용하여 프린팅하였다. 500dpi, 길이 x 폭(50mm x 50mm) 면적으로 패턴 인쇄 후 유기막 형성 모양을 관찰하였다. 핀홀이 발생하지 않고 잉크젯에 의해 유기막이 잘 형성된 경우 ok로 평가하였다.

표 2

	실시예					비교예				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
점도 (cps)	18.2	19.8	14.8	16.1	19.5	19.8	14.8	12.6	82.1	12.5
굴절률	1.57	1.57	1.55	1.55	1.57	1.50	1.48	1.50	1.57	1.49
광경화율 (%)	90.2	91.5	90.9	92.5	89.8	89.8	88.6	90.2	89.1	88.5
플라즈마 식각률 (%)	6.0	5.7	6.1	5.8	6.2	6.2	9.8	6.1	6.2	10.5
상대휘도 (%)	111	108	106	106	112	100	97	101	95	102
잉크젯 프린팅시 유기막 형성 여부	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	잉크젯 프린팅 불가	핀홀 발생

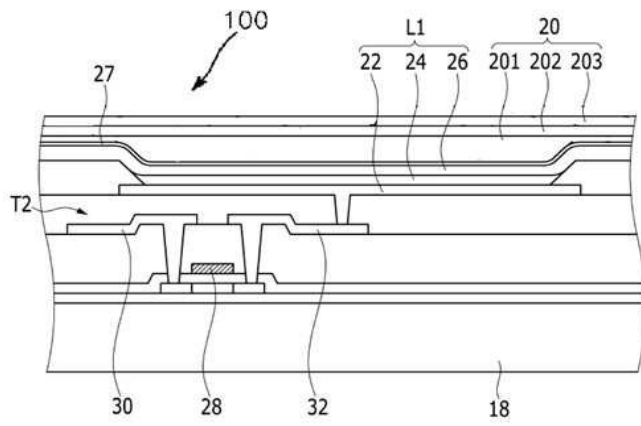
[0174] 상기 표 2에서와 같이, 본 발명의 봉지용 조성물은 정면 및/또는 측면에서 휘도를 높일 수 있고, 점도가 특정 범위를 가져 유기막 형성이 용이하고 유기막과 무기막이 교대로 적층된 봉지층 형성을 용이하게 하는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다. 또한, 플라즈마 식각률이 낮은 유기막을 구현할 수 있고, 광 경화율이 높은 광경화성이고, 외부의 수분 및/또는 산소의 침투를 차단하여 유기발광소자의 신뢰성을 높일 수 있는 유기막을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.

[0175] 반면에, 본 발명의 화학식 1의 광경화성 모노머를 포함하지 않는 비교예 1 내지 2, 4 내지 5는 굴절률 또는 점도가 본 발명의 범위에 들지 않아서 잉크젯팅이 불가하거나 상대 휘도가 낮았다. 또한, 본 발명의 화학식 1의 광경화성 모노머, 비-황계 광경화성 모노머 및 개시제를 포함하더라도 굴절률이 본 발명의 범위에 들지 않는 비교예 3 역시 상대 휘도가 낮았다.

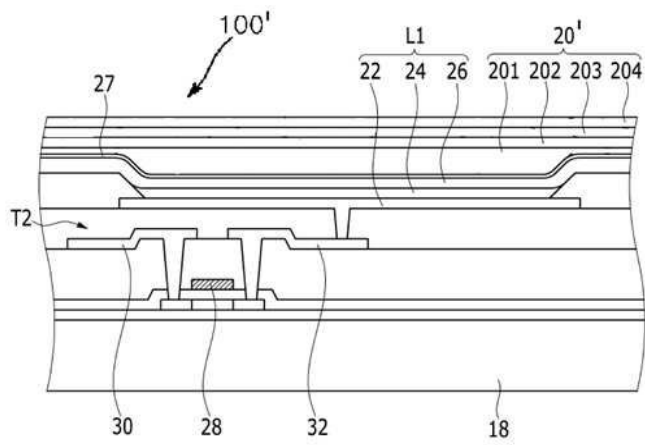
[0177] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	用于封装有机发光器件的组合物和用于由其制造的有机发光器件的显示器件		
公开(公告)号	KR1020180053177A	公开(公告)日	2018-05-21
申请号	KR1020160150641	申请日	2016-11-11
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	NAM SEONG RYONG 남성룡 LEE JI YEON 이지연 CHOI MI JEONG 최미정 KO SUNG MIN 고성민 LEE BUM JIN 이범진		
发明人	남성룡 이지연 최미정 고성민 이범진		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5275 H01L51/5253 H01L51/0036 H01L51/00 H01L51/52		
其他公开文献	KR102008184B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种用于封装有机发光器件的组合物，其包含1.55或更高的折射率，25°C下10cps至30cps的粘度，包含(A)式1的可光固化单体，(B)非硫光固化单体，和(C)引发剂，并且提供包括由其形成的有机膜的有机发光显示装置。 专利公开10-2018-0053177

