(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107452889 A
(43)申请公布日 2017.12.08

(21)申请号 201710355753.8

(22)申请日 2017.05.19

(30)优先权数据
10-2016-0063759 2016.05.24 KR

(71)申请人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道

(72)发明人 南成龙 高盛懋 崔美贞 柳银善

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
H01L 51/52(2006.01)
C08F 20/18(2006.01)

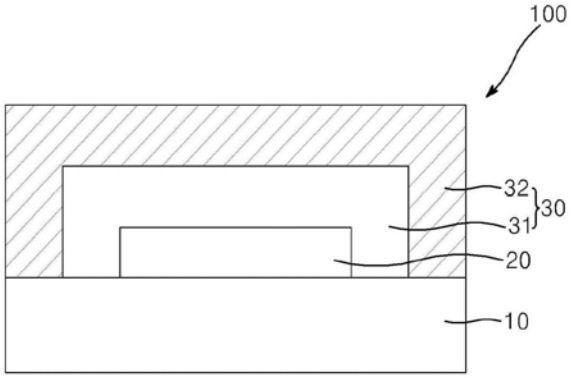
权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

用于封装有机发光器件的组合物和使用其的有机发光显示器

(57)摘要

本发明涉及用于封装有机发光器件的组合物和使用其的有机发光显示器。用于封装的组合物包括(A)基于硅的可光固化单官能单体,(B)可光固化多官能单体,(C)非基于硅的可光固化单官能单体和(D)引发剂,其中(A)基于硅的可光固化单官能单体由化学式1表示。

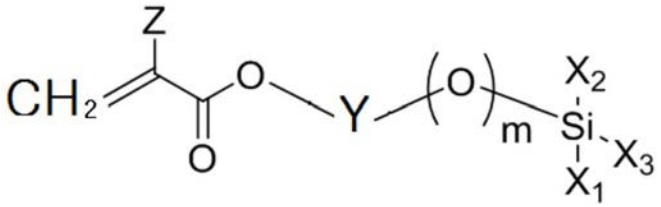


CN 107452889 A

1.一种用于封装有机发光器件的组合物，包括：(A)基于硅的可光固化单官能单体；(B)可光固化多官能单体；(C)非基于硅的可光固化单官能单体；和(D)引发剂，

所述(A)基于硅的可光固化单官能单体由化学式1表示：

〈化学式1〉



其中

X_1、X_2和X_3各自独立地是取代或未取代的C_1～C_{20}烷基基团、取代或未取代的C_1～C_{20}烷基醚基团、取代或未取代的C_3～C_{20}环烷基基团、取代或未取代的C_6～C_{30}芳基基团、取代或未取代的C_3～C_{30}杂芳基基团、取代或未取代的C_7～C_{20}芳烷基基团、取代或未取代的C_1～C_{20}单烷基胺基团或二烷基胺基团、或取代或未取代的C_1～C_{20}烷基硫醚基团、或氢，

X_1、X_2和X_3中至少一种是取代或未取代的C_6～C_{30}芳基基团或取代或未取代的C_7～C_{20}芳烷基基团；

Y是取代或未取代的C_1～C_{20}亚烷基基团、取代或未取代的C_3～C_{20}亚环烷基基团、取代或未取代的C_6～C_{30}亚芳基基团、取代或未取代的C_7～C_{20}芳亚烷基基团、或取代或未取代的C_1～C_{20}单烷基氨基基团；

Z是氢或甲基基团；以及

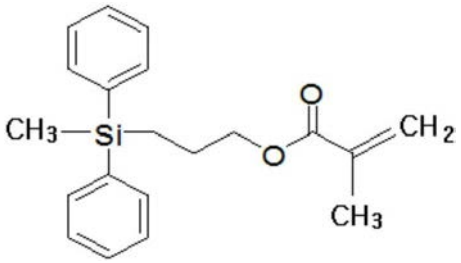
m是0或1的整数。

2.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量，包含：5wt％～50wt％的所述(A)基于硅的可光固化单官能单体；10wt％～60wt％的所述(B)可光固化多官能单体；5wt％～40wt％的所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体；和1wt％～10wt％的所述(D)引发剂。

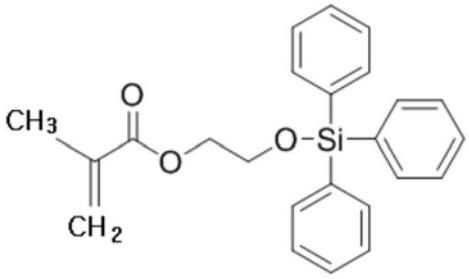
3.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，其中X_1、X_2和X_3各自独立地是取代或未取代的C_1～C_{10}烷基基团、取代或未取代的C_6～C_{12}芳基基团、或取代或未取代的C_7～C_{15}芳烷基基团，以及Y是取代或未取代的C_1～C_{10}亚烷基基团。

4.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，其中所述(A)基于硅的可光固化单官能单体由化学式1-1和化学式1-2中的一种表示：

〈化学式1-1〉



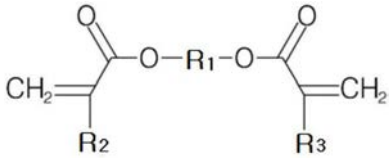
〈化学式1-2〉



。

5.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，其中所述(B)可光固化多官能单体由化学式2表示：

<化学式2>



其中R_1是取代或未取代的C_1～C_{20}亚烷基基团，以及

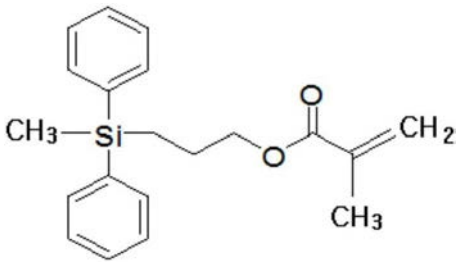
R_2和R_3各自独立地是氢或甲基基团。

6.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，其中所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体包含芳族单(甲基)丙烯酸酯。

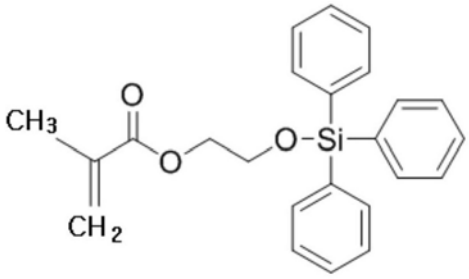
7.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，进一步包含热稳定剂。

8.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，其中所述(A)基于硅的可光固化单官能单体由化学式1-1和化学式1-2中的一种表示，

<化学式1-1>



<化学式1-2>

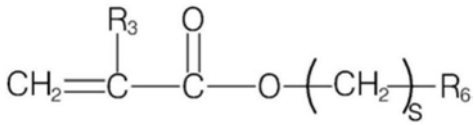


；

所述(B)可光固化多官能单体是具有未取代的C_6～C_{12}亚烷基基团的二(甲基)丙烯酸酯；

所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体由化学式3表示：

<化学式3>



其中

R_3是氢或甲基基团，

s是0～10的整数，以及

R_6是取代或未取代的C_6～C_{50}芳基基团或取代或未取代的C_6～C_{50}芳氧基基团；以及

所述(D)引发剂包括基于磷的引发剂。

9.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，其中所述组合物在25℃±2℃下具有5～50cPs的粘度。

10.根据权利要求1所述的用于封装有机发光器件的组合物，其中所述组合物具有6.5GPa或更小的固化后模量和通过公式2计算的10％或更小的有机阻挡层的等离子体蚀刻率：

〈公式2〉

有机阻挡层的等离子体蚀刻率(％)＝(T1-T2)/T1×100

其中T1是由所述组合物形成的有机阻挡层的初始高度，以及

T2是在ICP功率：2500W，RF功率：300W，DC偏压：200V，Ar流量：50sccm，蚀刻时间：1min，和压力：10mtorr的条件下等离子体处理后的有机阻挡层的高度。

11.一种有机发光显示器，包括：

有机发光二极管；和

形成于所述有机发光二极管上并包含无机阻挡层和有机阻挡层的阻挡叠层，

其中所述有机阻挡层由根据权利要求1～10中任一项所述的用于封装有机发光器件的组合物形成。

用于封装有机发光器件的组合物和使用其的有机发光显示器

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求于2016年5月24日提交于韩国知识产权局的韩国专利申请号10-2016-0063759的权益，其全部公开内容结合于本文中作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于封装有机发光器件的组合物和使用其的有机发光显示器。

背景技术

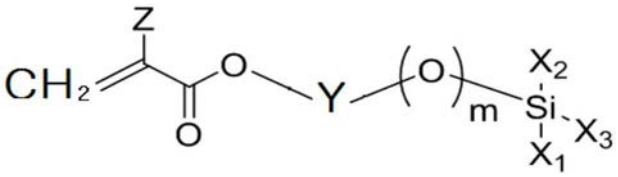
[0004] 有机发光显示器是基于电致发光的自发光显示器(self-emissive display)，并包括有机发光器件。由于所述有机发光器件在与外部水分和/或氧接触时可能会发生发光性能变差，则所述有机发光器件必须用封装组合物封装。所述有机发光器件被封装于包括无机阻挡层和有机阻挡层的多层结构中。无机阻挡层通过等离子体沉积形成，这可以使有机阻挡层被等离子体蚀刻。当蚀刻有机阻挡层时，可能会损坏有机阻挡层的封装功能。因此，有机发光器件可能发生发光特性和可靠性变差。近来，通过用于显示器的膜替代玻璃基板或高硬度基板，本领域已经开发出能够折叠或展开的柔性有机发光显示器。因此，为了确保其柔性，也需要有机阻挡层具有低模量。

[0005] 本发明的背景技术公开于韩国专利公开号2011-0071039 A中。

发明内容

[0006] 根据本发明的一个方面，一种用于封装有机发光器件的组合物包括：(A)基于硅的(硅类，silicon based)可固化单官能单体，(B)可光固化多官能单体，(C)非基于硅的(非硅类，non-silicon based)可光固化单官能单体，和(D)引发剂，其中所述(A)基于硅的可光固化单官能单体由化学式1表示：

[0007] <化学式1>

[0008] 

[0009] (其中X_1，X_2，X_3，Y，Z和m与下面详细描述中定义相同)。

[0010] 根据本发明的另一方面，有机发光显示器包括：有机发光器件；以及形成于有机发光器件上并包括无机阻挡层和有机阻挡层的阻挡叠层(barrier stack)，其中所述有机阻挡层由如上所述的用于封装有机发光二极管的组合物形成。

附图说明

[0011] 图1是根据本发明一个实施方式的有机发光显示器的剖视图。

[0012] 图2是根据本发明另一实施方式的有机发光显示器的剖视图。

具体实施方式

[0013] 参照附图，将会详细描述本发明的实施方式。应当理解的是，本发明可以以不同的方式实施，并不限于以下实施方式。在附图中，为了清楚起见，省略了与所述描述无关的部分。在整个说明书中，相同的组件将由相同的参考数字表示。

[0014] 正如本文所用，所述术语“(甲基)丙烯酰基”可以是指“丙烯酰基”和/或“甲基丙烯酰基”。

[0015] 正如本文中所用，除非另有说明，所述术语“取代的”是指官能团的至少一个氢原子被卤素(例如，F，Cl，Br或I)，羟基，硝基，氰基，亚氨基(＝NH，＝NR，R为C_1～C_{10}烷基)，氨基(-NH_2，-NH(R′)，-N(R″)(R″′)，R′、R″和R″′各自独立地为C_1～C_{10}烷基基团)，脒基，肼基，腙基，羧酸基，C_1～C_{20}烷基，C_6～C_{30}芳基，C_3～C_{30}环烷基，C_3～C_{30}杂芳基，或C_2～C_{30}杂环烷基基团取代。

[0016] 正如本文中所用，所述术语“芳基基团”是指这样的官能团，其中环状取代基的所有元素具有p-轨道并且这些p-轨道是共轭的。所述芳基基团包括单环，非稠合多环或稠合多环官能团。本文中，所述术语“稠合”是指一对碳原子被连续环(contiguous ring)共享。所述芳基基团还包括二联苯基(biphenyl group)，三联苯基或四联苯基，其中至少两个芳基基团通过σ键相互连接。所述芳基基团可以指苯基，萘基，蒽基，菲基，芘基，䓛基(chrysenyl group)等。

[0017] 正如本文中所用，所述术语“杂芳基基团”是指这样的官能团，其中芳基基团含有选自由N，O，S，P和Si组成的组中的1～3个杂原子，以及所述芳基基团中的其它原子是碳。所述杂芳基基团还包括这样的官能团，其中通过σ键直接连接至少两个杂芳基基团。所述杂芳基基团还包括其中至少两个杂芳基基团稠合的官能团。如果所述杂芳基基团稠合，则每个环可以包括如上所述的1～3个杂原子。所述杂芳基基团可以是指，例如，吡啶基，嘧啶基，吡嗪基，哒嗪基，三嗪基，喹啉基，异喹啉基等。更具体而言，所述C_6～C_{30}芳基基团和/或所述C_3～C_{30}杂芳基基团可以是取代或未取代的苯基，取代或未取代的萘基，取代或未取代的蒽基，取代或未取代的菲基，取代或未取代的并四苯基(naphthacenyl)，取代或未取代的芘基，取代或未取代的二联苯基，取代或未取代的对三联苯基，取代或未取代的间三联苯基，取代或未取代的䓛基，取代或未取代的三亚苯基，取代或未取代的苝基，取代或未取代的茚基，取代或未取代的呋喃基，取代或未取代的噻吩基，取代或未取代的吡咯基，取代或未取代的吡唑基(pyrazoyl group)，取代或未取代的咪唑基，取代或未取代的三唑基，取代或未取代的噁唑基，取代或未取代的噻唑基，取代或未取代的噁二唑基，取代或未取代的噻二唑基，取代或未取代的吡啶基，取代或未取代的嘧啶基，取代或未取代的吡嗪基，取代或未取代的三嗪基，取代或未取代的苯并呋喃基，取代或未取代的苯并噻吩基，取代或未取代的苯并咪唑基，取代或未取代的吲哚基，取代或未取代的喹啉基，取代或未取代的异喹啉基，取代或未取代的喹唑啉基，取代或未取代的喹喔啉基，取代或未取代的萘啶基，取代或未取代的苯并噁嗪基，取代或未取代的苯并噻嗪基，取代或未取代的吖啶基，取代或未取代的吩嗪基，取代或未取代的吩噻嗪基，取代或未取代的吩噁嗪基，取代或未取代的二苯并呋喃基，取代或未代的二苯并噻吩基，或它们的组合，但不限于此。

[0018] 正如本文中所用，所述术语“用于封装有机发光器件的组合物”能够由所述“用于

封装的组合物”表示。

[0019] 正如本文中所用，所述术语“由于等离子体所致的有机阻挡层的蚀刻速率”或“等离子体蚀刻率”是指在以下步骤之后由公式2计算的值：测量通过将用于封装有机发光器件的组合物沉积到预定厚度并光固化所述组合物而形成的有机阻挡层的初始高度T1(单位：μm)，然后测量在电感耦合等离子体(inductively coupled plasma)(ICP)功率：2500W，射频(RF)功率：300W，DC偏压：200V，Ar流量：50sccm，蚀刻时间：1分钟，和压力：10mtorr的条件下使用ICP-CVD进行等离子体处理后的有机阻挡层的高度T2(单位：μm)。本文中，所述有机阻挡层的初始高度(T1)可以处于约1μm至约10μm的范围内。由公式2计算的所述值与所述有机阻挡层的等离子体电阻成反比。

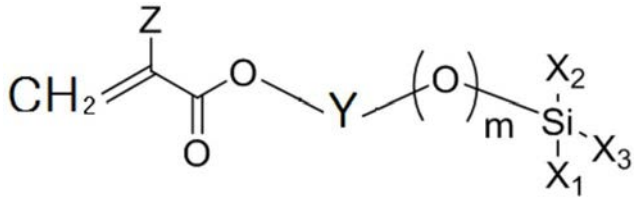
[0020] <公式2>

[0021] 有机阻挡层的等离子体蚀刻率(plasma etching rate of organic barrier layer)(%)＝(T1-T2)/T1×100

[0022] 接着，将会描述根据本发明一个实施方式的用于封装有机发光器件的组合物。

[0023] 根据本发明一个实施方式的用于封装有机发光器件的组合物包括(A)基于硅的可光固化单官能单体，(B)可光固化多官能单体，(C)非基于硅的可光固化单官能单体，和(D)引发剂，其中所述(A)基于硅的可光固化单官能单体可以由化学式1表示：

[0024] <化学式1>

[0025] 

[0026] 其中X_1，X_2，X_3，Y，Z和m与下面的描述中所公开的相同。

[0027] 根据本实施方式的用于封装的组合物能够实现具有良好光固化率、良好固化后光线透射率(post-curing light transmittance)和非常高的等离子体电阻的阻挡层。因此，根据本实施方式的用于封装的组合物能够实现具有被在形成无机阻挡层时使用的等离子体较低蚀刻速度的有机阻挡层，从而改进有机发光器件的可靠性。具体而言，根据本实施方式的用于封装的组合物可以具有约85％或更高的光固化率，例如，约88％～约99％，在约380nm至约800nm波长下约93％或更高，例如，约93.5％至约100％的固化后光透射率。此外，根据所述实施方式的用于封装的组合物可以具有约10％或更少，例如，约8.0％或更少，例如，约0.10％至约7.5％的有机阻挡层的固化后等离子体蚀刻率。在光固化率、光透射率和等离子体蚀刻率的这些范围内，根据所述实施方式的用于封装的组合物能够显著改进所述有机发光器件的可靠性。

[0028] 在一个实施方式中，所述用于封装的组合物可以包含基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量约5重量％(wt％)～约50wt％的所述(A)基于硅的可光固化单官能单体，约10wt％～约60wt％的所述(B)可光固化多官能单体，约5wt％～约40wt％的所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体，和约1wt％～约10wt％的所述(D)引发剂。在该范围内，用于封装的组合物可以确保有待用于柔性有机发光显示器的有机阻挡层的高光固化率，非常高的透光率，低等离子体蚀刻率和低模量。根据所述实施方式的用于封装的组合物可以具有约6.5GPa或更小，具体而言约0.1Gpa～约6.5GPa的固化后模量。在该范围内，所述用于封装的组合物可以

确保在柔性有机发光显示器中使用的良好柔性。正如本文中所用，“模量”是指弹性模量(杨氏模量)。

[0029] 本文中，所述(A)基于硅的可光固化单官能单体，所述(B)可光固化多官能单体，所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体和所述(D)引发剂是不同的化合物并可以单独地或作为它们的混合物使用。

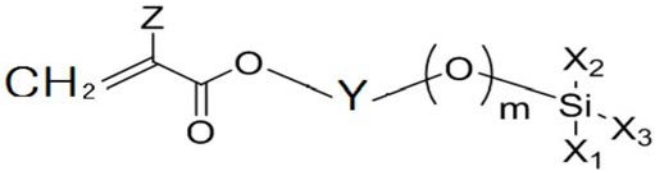
[0030] 下文中，所述(A)基于硅的可光固化单官能单体，所述(B)可光固化多官能单体，所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体和所述(D)引发剂将进行详细描述。

[0031] (A)基于硅的可光固化单官能单体

[0032] 所述(A)基于硅的可光固化单官能单体包括至少一个取代或未取代的C_6～C_{30}芳基基团或至少一个取代或未取代的C_7～C_{30}芳烷基基团，其连接至硅原子。采用所述(A)基于硅的可光固化单官能单体，所述用于封装的组合物能够实现一种显示出非常高的等离子体电阻以提供低等离子体蚀刻率的有机阻挡层。更具体而言，所述(A)基于硅的可光固化单官能单体包括两个或更多个取代或未取代的C_6～C_{30}芳基基团或取代或未取代的C_7～C_{30}芳烷基基团，其每一个都连接至硅原子，以通过显著改进等离子体电阻而进一步降低等离子体蚀刻率。

[0033] 所述(A)基于硅的可光固化单官能单体可以由化学式1表示。

[0034] 〈化学式1〉

[0035] 

[0036] (其中，

[0037] X_1，X_2和X_3各自独立地是取代或未取代的C_1～C_{20}烷基基团，取代或未取代的C_1～C_{20}烷基醚基团，取代或未取代的C_3～C_{20}环烷基基团，取代或未取代的C_6～C_{30}芳基基团，取代或未取代的C_3～C_{30}杂芳基基团，取代或未取代的C_7～C_{20}芳烷基基团，取代或未取代的C_1～C_{20}单烷基胺基团或二烷基胺基团，或取代或未取代的C_1～C_{20}烷基硫醚基团，或氢，

[0038] X_1，X_2和X_3中至少一种是取代或未取代的C_6～C_{30}芳基基团或取代或未取代的C_7～C_{20}芳烷基基团；

[0039] Y是取代或未取代的C_1～C_{20}亚烷基基团，取代或未取代的C_3～C_{20}亚环烷基基团，取代或未取代的C_6～C_{30}亚芳基基团，取代或未取代的C_7～C_{20}芳亚烷基基团，或取代或未取代的C_1～C_{20}单烷基氨基基团；

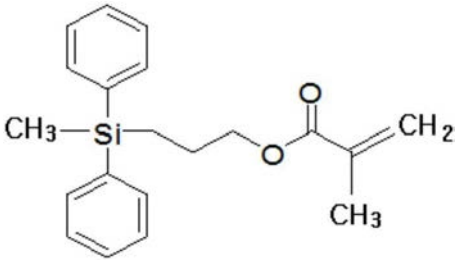
[0040] Z是氢或甲基基团；以及

[0041] m是0或1的整数)。

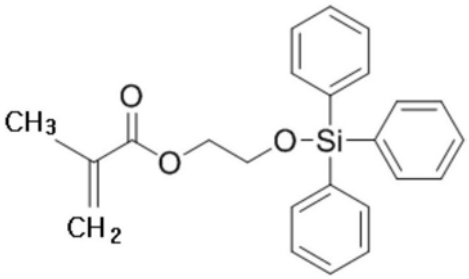
[0042] 具体而言，在化学式1中，X_1，X_2和X_3各自独立地是取代或未取代的C_1～C_{10}烷基基团，取代或未取代的C_6～C_{12}芳基基团，或取代或未取代的C_7～C_{15}芳烷基基团。

[0043] Y可以是取代或未取代的C_1～C_{10}亚烷基基团，具体而言，取代或未取代的C_1～C_5亚烷基基团。更具体而言，所述(A)基于硅的可光固化单官能单体可以由化学式1-1或化学式1-2中至少一种表示。

[0044] 〈化学式1-1〉

[0045] 

[0046] <化学式1-2>

[0047] 

[0048] 所述(A)基于硅的可光固化单官能单体可以按照基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量约5wt％～约50wt％，例如，约15wt％～约30wt％，例如，约5wt％，约6wt％，约7wt％，约8wt％，约9wt％，约10wt％，约11wt％，约12wt％，约13wt％，约14wt％，约15wt％，约16wt％，约17wt％，约18wt％，约19wt％，约20wt％，约21wt％，约22wt％，约23wt％，约24wt％，约25wt％，约26wt％，约27wt％，约28wt％，约29wt％，约30wt％，约31wt％，约32wt％，约33wt％，约34wt％，约35wt％，约36wt％，约37wt％，约38wt％，约39wt％，约40wt％，约41wt％，约42wt％，约43wt％，约44wt％，约45wt％，约46wt％，约47wt％，约48wt％，约49wt％，或约50wt％的量存在。在该范围内，所述用于封装的组合物可以在光固化率和透光率方面提供显著改进，同时降低所述有机阻挡层的等离子体蚀刻率和模量，使之能够用于柔性有机发光显示器中。

[0049] 所述(A)基于硅的可光固化单官能单体可以由市售产品获得，或可以通过典型的方法制备。

[0050] 所述(A)基于硅的可光固化单官能单体和所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体的总量可以按照基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量约10wt％～约60wt％，例如，约10wt％，约11wt％，约12wt％，约13wt％，约14wt％，约15wt％，约16wt％，约17wt％，约18wt％，约19wt％，约20wt％，约21wt％，约22wt％，约23wt％，约24wt％，约25wt％，约26wt％，约27wt％，约28wt％，约29wt％，约30wt％，约31wt％，约32wt％，约33wt％，约34wt％，约35wt％，约36wt％，约37wt％，约38wt％，约39wt％，约40wt％，约41wt％，约42wt％，约43wt％，约44wt％，约45wt％，约46wt％，约47wt％，约48wt％，约49wt％，约50wt％，约51wt％，约52wt％，约53wt％，约54wt％，约55wt％，约56wt％，约57wt％，约58wt％，约59wt％，或约60wt％的量存在。具体而言，所述(A)基于硅的可光固化单官能单体和所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体的总量可以按照约20wt％～约50wt％，或约30wt％～约50wt％的量存在。在该范围内，所述用于封装的组合物能够实现具有适用于柔性显示器中的低等离子体蚀刻率和低固化后模量的有机阻挡层，并具有良好的相容性。

[0051] (B)可光固化多官能单体

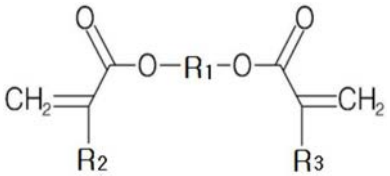
[0052] 所述(B)可光固化多官能单体具有两个可光固化官能团。本文中，所述可光固化官

能团可以是(甲基)丙烯酸酯基团或乙烯基基团。所述(B)可光固化多官能单体可以是不含硅(Si)的非基于硅的可光固化单体。所述(B)可光固化多官能单体能够改进所述用于封装的组合物的光固化率和固化后光透射率。此外,所述(B)可光固化多官能单体在约25℃下具有低粘度从而降低所述用于封装的组合物的粘度。利用所述可光固化多官能单体,所述封装组合物允许在有机发光器件上很容易地形成有机阻挡层或封装所述有机发光器件的无机阻挡层(通过喷墨印刷等)。

[0053] 所述(B)可光固化多官能单体是一种不含芳族基团的基于非芳族的单体,并可以包括含有取代或未取代长链亚烷基的非基于硅的二(甲基)丙烯酸酯。在这种情况下,所述用于封装的组合物允许在有机发光器件上很容易地形成有机阻挡层或封装所述有机发光器件的无机阻挡层(通过沉积等)。

[0054] 具体而言,所述(B)可光固化多官能单体可以包括具有取代或未取代的C_1～C_{20}亚烷基基团的二(甲基)丙烯酸酯。更具体而言,所述(B)可光固化多官能单体可以包括在(甲基)丙烯酸酯基团之间具有未取代的C_1～C_{15}亚烷基基团的二(甲基)丙烯酸酯。本文中,所述亚烷基基团的碳原子数目是指仅仅存在于所述亚烷基基团中排除了所述二(甲基)丙烯酸酯基团的碳原子的碳原子数。在一个实施方式中,所述(B)可光固化多官能单体可以通过化学式2表示:

[0055] <化学式2>

[0056] 

[0057] 其中R_1是取代或未取代的C_1～C_{20}亚烷基基团,以及R_2和R_3各自独立地是氢或甲基基团。

[0058] 采用由化学式2表示的所述(B)可光固化多官能单体,根据本实施方式的所述用于封装的组合物能够进一步改进光固化率并具有低粘度从而允许更容易沉积。例如,在化学式2中,R_1可以是未取代的C_6～C_{12}亚烷基基团。更具体地,所述(B)可光固化多官能单体可以包括己二醇二(甲基)丙烯酸酯,辛二醇二(甲基)丙烯酸酯,壬二醇(甲基)丙烯酸酯,癸二醇二(甲基)丙烯酸酯,十一烷二醇二(甲基)丙烯酸酯和十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯中至少一种。

[0059] 所述(B)可光固化多官能单体可以按照基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量约10wt%～约60wt%,例如,约10wt%,约11wt%,约12wt%,约13wt%,约14wt%,约15wt%,约16wt%,约17wt%,约18wt%,约19wt%,约20wt%,约21wt%,约22wt%,约23wt%,约24wt%,约25wt%,约26wt%,约27wt%,约28wt%,约29wt%,约30wt%,约31wt%,约32wt%,约33wt%,约34wt%,约35wt%,约36wt%,约37wt%,约38wt%,约39wt%,约40wt%,约41wt%,约42wt%,约43wt%,约44wt%,约45wt%,约46wt%,约47wt%,约48wt%,约49wt%,约50wt%,约51wt%,约52wt%,约53wt%,约54wt%,约55wt%,约56wt%,约57wt%,约58wt%,约59wt%,或约60wt%,具体而言,约10wt%～约50wt%,约20wt%～约50wt%,或约30wt%～约50wt%的量存在。在该范围内,所述用于封装的组合物能够实现在光固化率和透光率方面具有改进性能,并具有适用于柔性有机发光显示器的低

等离子体蚀刻率和非常低的模量的有机阻挡层。

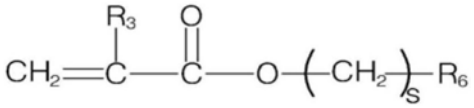
[0060] (C)非基于硅的可光固化单官能单体

[0061] 在所述用于封装的组合物中，所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体能够改进所述用于封装的组合物的光固化率，提高有机阻挡层的透光率，同时降低其等离子体蚀刻率和固化后模量。所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体可以包括不含硅并具有一个可光固化官能团的非基于硅的单官能单体。所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体可以包括具有芳族基团的芳族单(甲基)丙烯酸酯和不含芳族基团的非芳族单(甲基)丙烯酸酯中的至少一种。

[0062] 在一个实施方式中，所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体可以包括具有芳族基团的单(甲基)丙烯酸酯。由于具有芳族基团的单(甲基)丙烯酸酯和所述(A)基于硅的可光固化单官能单体都包括所述芳族基团，则具有芳族基团的所述单(甲基)丙烯酸酯和所述(A)基于硅的可光固化单官能单体在一起用于所述用于封装的组合物中时会表现出进一步改进的相容性。因此，所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体能够进一步改进与所述(A)基于硅的可光固化单官能单体的混溶性。因此，所述用于封装的组合物能够显著降低所述有机阻挡层的等离子体蚀刻率。

[0063] 所述芳族单(甲基)丙烯酸酯可以包括取代或未取代的含芳族基团的单(甲基)丙烯酸酯。本文中，所述术语“芳族基团”是指单环芳香族基团或包含稠合形式等的多环芳族基团，或是指通过σ键将单环芳族基团相互连接的形式。例如，所述芳族基团可以是指取代或未取代的C_6～C_{50}芳基基团，取代或未取代的C_7～C_{50}芳烷基基团，取代或未取代的C_3～C_{50}杂芳基基团和取代或未取代的C_3～C_{50}杂芳烷基基团中的至少一种。更具体而言，所述芳族基团可以包括苯基，二联苯基，三联苯基，四联苯基，萘基，蒽基，菲基，䓛基，三亚苯基，并四苯基(tetracenyl)，芘基，苯并吡基，并五苯基(pentacenyl)，晕苯基，卵苯基(ovalenyl)，心环烯基(corannulenyl)，苄基，吡啶基，吡嗪基，嘧啶基，哒嗪基，三嗪基，喹啉基，异喹啉基，喹喔啉基，吖啶基，喹唑啉基，噌啉基，酞嗪基，噻唑基，苯并噻唑基，异噁唑基，苯并异噁唑基，噁唑基，苯并噁唑基，吡唑基，吲唑基，咪唑基，苯并咪唑基，嘌呤基，噻吩基，苯并噻吩基，呋喃基，苯并呋喃基和异苯并呋喃基中的至少一种。例如，所述芳族单(甲基)丙烯酸酯可以通过化学式3表示：

[0064] <化学式3>

[0065] 

[0066] 其中

[0067] R_3是氢或甲基基团；

[0068] s是0～10的整数；以及

[0069] R_6是取代或未取代的C_6～C_{50}芳基基团，或取代或未取代的C_6～C_{50}芳氧基基团。

[0070] 在一个实施例中，R_6是取代或未取代的C_6～C_{30}芳基基团，或取代或未取代的C_6～C_{30}芳氧基基团。例如，R_6可以是取代或未取代的苯基，二联苯基，萘基，三联苯基，三亚苯基，蒽基或菲基，或它们的氧基(oxy)基团。

[0071] 例如，R_6可以是苯基苯氧基乙基，苯氧基乙基，苄基，苯基，苯基苯氧基，苯氧基，苯

乙基，苯丙基，苯基丁基，甲基苯基乙基，丙基苯乙基，甲氧基苯基乙基，环己基苯基乙基，氯苯乙基，溴苯乙基，甲基苯基，甲基乙基苯基，甲氧基苯基，丙基苯基，环己基苯基，氯苯基，溴苯基，苯基苯基，二联苯基，三联苯基，四联苯基，蒽基，萘基，三亚苯基，甲基苯氧基，乙基苯氧基，甲基乙基苯氧基，甲氧基苯氧基，丙基苯氧基，环己基苯氧基，氯苯氧基，溴苯氧基，二联苯基氧基，三联苯基氧基，四联苯基氧基，蒽氧基，萘氧基或三亚苯基氧基。

[0072] 具体而言，所述芳族单(甲基)丙烯酸酯可以包括2-苯基苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯，苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸苯基酯，苯氧基(甲基)丙烯酸酯，2-乙基苯氧基(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸苄基酯，2-苯基乙基(甲基)丙烯酸酯，3-苯基丙基(甲基)丙烯酸酯，4-苯基丁基(甲基)丙烯酸酯，2-(2-甲基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(3-甲基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-甲基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-丙基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-(1-甲基乙基)苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-甲氧基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-环己基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(2-氯苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(3-氯苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-氯苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-溴苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(3-苯基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，4-(二联苯基-2-基氧基)丁基(甲基)丙烯酸酯，3-(二联苯基-2-基氧基)丁基(甲基)丙烯酸酯，2-(二联苯基-2-基氧基)丁基(甲基)丙烯酸酯，1-(二联苯基-2-基氧基)丁基(甲基)丙烯酸酯，4-(二联苯基-2-基氧基)丙基(甲基)丙烯酸酯，3-(二联苯基-2-基氧基)丙基(甲基)丙烯酸酯，2-(二联苯基-2-基氧基)丙基(甲基)丙烯酸酯，1-(二联苯基-2-基氧基)丙基(甲基)丙烯酸酯，4-(二联苯基-2-基氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯，3-(二联苯基-2-基氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(二联苯基-2-基氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯，1-(二联苯基-2-基氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯，2-(4-苄基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，1-(4-苄基苯基)乙基(甲基)丙烯酸酯，和它们的结构异构体中的至少一种，但不限于此。也就是说，应当理解的是，本文所述的(甲基)丙烯酸酯仅以示例的方式提供，且本发明不限于此。此外，根据本发明的所述(甲基)丙烯酸酯包括对应于结构异构体的所有丙烯酸酯。例如，尽管仅2-苯基乙基(甲基)丙烯酸酯以举例方式提及，但根据本发明的所述(甲基)丙烯酸酯包括所有3-苯基乙基(甲基)丙烯酸酯和4-苯基(甲基)丙烯酸酯。

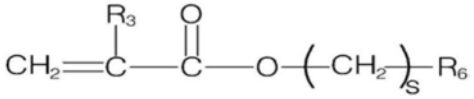
[0073] 所述非芳族单(甲基)丙烯酸酯可以是含有取代或未取代的C_1～C_{20}烷基基团的单(甲基)丙烯酸酯。具体而言，所述非芳族单(甲基)丙烯酸酯可以是含未取代的直链C_1～C_{20}烷基基团的单(甲基)丙烯酸酯，更具体而言，含未取代的直链C_{10}～C_{20}烷基基团的单(甲基)丙烯酸酯。例如，所述非芳族单(甲基)丙烯酸酯可以包括(甲基)丙烯酸癸基酯，(甲基)丙烯酸十一烷基酯，(甲基)丙烯酸月桂基酯，(甲基)丙烯酸十三烷基酯，(甲基)丙烯酸十四烷基酯，(甲基)丙烯酸十五烷基酯，(甲基)丙烯酸十六烷基酯，(甲基)丙烯酸十七烷基酯，(甲基)丙烯酸十八烷基酯，(甲基)丙烯酸十九烷基酯，和(甲基)丙烯酸二十烷基酯(arachidyl (meth)acryalte)中至少一种，但不限于此。

[0074] 所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体可以按照基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量约5wt％～约40wt％，例如，约5wt％，约6wt％，约7wt％，约8wt％，约9wt％，约10wt％，约11wt％，约12wt％，约13wt％，约14wt％，约15wt％，约16wt％，约17wt％，约18wt％，约19wt％，约20wt％，约21wt％，约22wt％，约23wt％，约24wt％，约25wt％，约26wt％，约27wt％，约28wt％，约29wt％，约30wt％，约31wt％，约32wt％，约33wt％，约34wt％，约

35wt％，约36wt％，约37wt％，约38wt％，约39wt％，或约40wt％，例如，约10wt％～约40wt％的量存在。在该范围内，所述用于封装的组合物能够实现在光固化率和透光率方面具有显著改进性能，并具有有待用于柔性有机发光显示器的低等离子体蚀刻率和非常低的模量的有机阻挡层。

[0075] 在一个实施方式中，所述(B)可光固化多官能单体可以是具有未取代的C_6～C_{12}亚烷基基团的二(甲基)丙烯酸酯；所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体可以通过化学式3表示：

[0076] <化学式3>

[0077] 

[0078] (其中R_3是氢或甲基基团，

[0079] s是0～10的整数，以及

[0080] R_6是取代或未取代的C_6～C_{50}芳基基团，或取代或未取代的C_6～C_{50}芳氧基基团)；并且所述(D)引发剂可以包括基于磷(phosphorus based)的引发剂。

[0081] (D)引发剂

[0082] 所述(D)引发剂允许所述有机阻挡层通过固化所述(A)基于硅的可光固化单官能单体，所述(B)可光固化多官能单体和(C)非基于硅的可光固化单官能单体而形成，并且可以包括任何典型的光引发剂，而不限于此。所述(D)引发剂可以包括基于三嗪的，基于苯乙酮的，基于二苯甲酮的，基于噻吨酮的，基于苯偶姻的，基于磷的和基于肟的引发剂中的至少一种，但不限于此。例如，所述基于磷的引发剂可以包括二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦，苄基(二苯基)氧化膦，双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦及它们的混合物。例如，所述基于磷的引发剂能够在根据本发明的所述组合物中在长波长的UV光下表现出更好的引发性能。

[0083] 所述(D)引发剂可以按照基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量约1wt％～约10wt％，具体而言约2wt％～约5wt％的量存在。在该范围内，所述引发剂容许在暴露于光之下充分地光聚合，并能够进一步降低光聚合后剩余的所述未反应引发剂，从而进一步改进所述有机阻挡层的透光率。

[0084] 所述用于封装的组合物可以通过混合所述(A)基于硅的可光固化单官能单体，所述(B)可光固化多官能单体，所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体和所述(D)引发剂而形成。例如，所述用于封装的组合物可以形成为不含溶剂的无溶剂组合物。例如，当所述用于封装的组合物为无溶剂组合物时，wt％是基于所述(A)基于硅的可光固化单官能单体、所述(B)可光固化多官能单体、所述(C)非基于硅的可光固化单官能单体和所述(D)引发剂的总重量。

[0085] 所述用于封装的组合物在25℃±2℃下(23～27℃)可以具有约0～约200cPs，具体而言约100cPs或更低，更具体而言约5～约50cPs，或约7～约30cPs，例如，约5cPs，约6cPs，约7cPs，约8cPs，约9cPs，约10cPs，约11cPs，约12cPs，约13cPs，约14cPs，约15cPs，约16cPs，约17cPs，约18cPs，约19cPs，约20cPs，约21cPs，约22cPs，约23cPs，约24cPs，约25cPs，约26cPs，约27cPs，约28cPs，约29cPs，约30cPs，约31cPs，约32cPs，约33cPs，约34cPs，约35cPs，约36cPs，约37cPs，约38cPs，约39cPs，约40cPs，约41cPs，约42cPs，约43cPs，约

44cPs，约45cPs，约46cPs，约47cPs，约48cPs，约49cPs，或约50cPs的粘度。在该范围内，所述用于封装的组合物容许很容易地形成所述有机阻挡层。在该范围内，有利的是，在形成所述有机阻挡层时能够进行例如沉积和喷墨印刷的方法。

[0086] 所述用于封装的组合物是可光固化组合物，并可以通过在约10mW/cm^2至约500mW/cm^2下UV照射固化约1秒至约100秒，但不限于此。

[0087] 所述用于封装的组合物可以用于封装有机发光器件。具体而言，所述用于封装的组合物可以在其中无机阻挡层和有机阻挡层一个在一个上地依次形成的封装结构中形成有机阻挡层。例如，所述用于封装的组合物能够通过喷墨印刷，沉积等，形成所述有机阻挡层，但不限于此。所述用于封装的组合物可以用于封装装置的构件(member)，具体而言由于周围环境中的气体或液体，例如，大气氧和/或水分和/或水蒸气的渗透，和由于电子产品制作中使用的化学品的渗透而可能会招致质量退化或变差的显示器的构件。装置的构件的实例可以包括照明设备，金属传感器垫，微型盘式激光器(microdisc laser)，电致变色器件(electrochromic device)，光致变色器件(photochromic device)，微机电系统(microelectromechanical system)，太阳能电池，集成电路，电荷耦合器件，发光聚合物，发光二极管等，但不限于此。

[0088] 接着，将描述根据本发明另一实施方式的用于封装有机发光器件的组合物。

[0089] 根据本实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物，除了根据本实施方式的所述用于封装的组合物进一步包括(E)热稳定剂之外，基本上与根据上述实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物相同。因此，根据本实施方式的所述用于封装的组合物能够抑制室温下的粘度变化。与不包括热稳定剂的所述用于封装的组合物相比，根据本实施方式的所述用于封装的组合物能够进一步改进光透射率和光固化率，同时降低所述等离子体蚀刻率。除了所述热稳定剂之外，根据本实施方式的所述用于封装的组合物与根据上述实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物基本相同。因此，下面的描述将仅给出所述热稳定剂的描述。

[0090] 在所述用于封装的组合物中，所述(E)热稳定剂用于在室温下抑制所述用于封装的组合物的粘度变化，并可以包括任何典型的热稳定剂。在一些实施方式中，所述(E)热稳定剂可以是空间位阻酚热稳定剂。具体而言，所述(E)热稳定剂可以包括季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]，硬脂基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯，1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基)异氰脲酸酯，1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯，1,3,5-三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯，季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基羟基苯基)丙酸酯]和三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯中的至少一种，但不限于此。所述(E)热稳定剂可以按照基于(A)、(B)、(C)和(D)的总重量约2,000ppm或更少，具体而言约0.01ppm至约2,000ppm，更具体而言约100ppm至约800ppm的量存在。在此范围内，所述热稳定剂能够进一步改进所述用于封装的组合物在液态下的储存稳定性和可加工性。

[0091] 接着，将会描述根据本发明的一个进一步的实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物。

[0092] 根据本实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物，除了根据本实施方式的所述用于封装的组合物进一步包括所述(F)其它可光固化化合物之外，基本上与根据上述实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物相同。所述(F)其它可光固化单体不同于

上述(A),(B)和(C),并可以包括三官能或更高官能的,例如,三至六官能的(甲基)丙烯酸可光固化单体或其低聚物,含硅的双官能或更高官能的,例如,二至六官能的(甲基)丙烯酸可光固化单体或其低聚物。具体而言,所述(F)其它可光固化化合物可以包括C_3～C_{20}三醇、四醇、五醇或六醇的三(甲基)丙烯酸酯,如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等;C_4～C_{20}四醇、五醇或六醇的四(甲基)丙烯酸酯,如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等;C_4～C_{20}五醇或六醇的五(甲基)丙烯酸酯,如二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等;C_4～C_{20}六醇的六(甲基)丙烯酸酯,如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等,但不限于此。

[0093] 根据本发明的有机发光显示器可以包括由根据本发明的实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物形成的有机阻挡层。具体而言,所述有机发光显示器可以包括有机发光器件;和形成于所述发光器件上并包括无机阻挡层和有机阻挡层的阻挡叠层(barrier stack),其可以由根据本发明实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物形成。因此,所述有机发光显示器能够表现出高可靠性。

[0094] 在根据本发明的所述有机发光显示器中,所述有机阻挡层可以通过喷墨印刷或沉积所述用于封装有机发光器件的组合物而形成。

[0095] 接下来,将参照图1描述根据本发明的一个实施方式的有机发光显示器。图1是根据本发明的一个实施方式的有机发光显示器的横截面视图。

[0096] 参考图1,根据本实施方式的有机发光显示器100包括基板10,形成于所述基板10上的有机发光器件20和形成于所述有机发光器件20上并包括无机阻挡层31和有机阻挡层32的阻挡叠层30,其中所述无机阻挡层31毗邻所述有机发光器件20,而所述有机阻挡层32可以由根据本发明的实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物形成。

[0097] 只要能够在所述基板上形成有机发光器件,则所述基板10就没有特别限制。例如,所述基板10可以由诸如透明玻璃,塑料薄板和硅或金属基板的材料形成。

[0098] 所述有机发光器件20通常用于有机发光显示器中,并且,尽管在图1中未示出,却可以包括第一电极,第二电极和形成于所述第一电极和第二电极之间的有机发光层。此外,所述有机发光层可以具有其中空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层顺序堆叠的结构,但不限于此。

[0099] 所述阻挡叠层30包括无机和有机阻挡层,而所述无机和有机阻挡层由不同的组分构成,从而实现封装所述有机发光器件的相应功能。

[0100] 所述无机阻挡层包括与所述有机阻挡层组分不同的组分,从而补充了所述有机阻挡层的作用。所述无机阻挡层可以由具有优异的透光率和优异的水分和/或氧阻挡性能的无机材料形成。例如,所述无机阻挡层可以包括选自金属;非金属;至少两种金属的化合物或合金;至少两种非金属的化合物或合金;金属、非金属的氧化物或其混合物;金属或非金属的氟化物或其混合物;金属、非金属的氮化物或其混合物;金属、非金属的碳化物或其混合物;金属、非金属的氮氧化物或其混合物;金属、非金属的硼化物或其混合物;金属、非金属的硼氧化物或其混合物;金属,非金属的硅化物或其混合物;和它们的混合物中的至少一种。所述金属或非金属可以包括硅(Si),铝(Al),硒(Se),锌(Zn),锑(Sb),铟(In),锗(Ge),锡(Sn),铋(Bi),过渡金属和镧系金属,但不限于此。具体地,所述无机阻挡层可以是氧化硅(SiO_x),氮化硅(SiN_x),氮氧化硅(SiO_xN_y),硒化锌(ZnSe),氧化锌(ZnO),三氧化锑(Sb_2O_3),

包括氧化铝(Al_2O_3)的铝氧化物(AlO_x),氧化铟(In_2O_3)或氧化锡(SnO_2)。

[0101] 所述无机阻挡层可以通过等离子体方法或真空方法,例如,溅射,化学气相沉积,等离子体化学气相沉积,蒸发,升华,电子回旋共振-等离子体增强化学气相沉积(electron cyclotron resonance-plasma enhanced chemical vapor deposition),或它们的组合进行沉积。

[0102] 所述有机和无机阻挡层交替沉积,从而确保所述无机阻挡层的平滑性能(smoothing property),同时防止一个无机阻挡层扩散到其它无机阻挡层的缺陷。

[0103] 所述有机阻挡层可以通过沉积,喷墨印刷,丝网印刷,旋涂,刮涂或固化所述用于封装有机发光器件的组合物,或它们的组合而形成。

[0104] 例如,所述有机阻挡层可以通过将所述用于封装有机发光二极管的组合物涂覆至约1μm至约50μm的厚度,然后通过约10mW/cm^2至约500mW/cm^2的辐照将所述组合物固化约1秒至约50秒而形成。

[0105] 所述阻挡叠层可以包括任何数量的有机和无机阻挡层。所述有机和无机阻挡层的组合可以随着对氧和/或水分和/或水蒸汽和/或化学品的耐渗透水平而变化。例如,所述有机和无机阻挡层总共形成10层或更少,例如,2层至7层。具体而言,所述有机和无机阻挡层按以下顺序形成共计7层:无机阻挡层/有机阻挡层/无机阻挡层/有机阻挡层/无机阻挡层/有机阻挡层/无机阻挡层。

[0106] 在所述阻挡叠层中,所述有机和无机阻挡层可以交替沉积。这是因为上述组合物由于其性能而对所述有机阻挡层具有影响。因此,所述有机和无机阻挡层能够补充或增强对所述装置的构件的封装。

[0107] 接下来,将参照图2描述根据本发明另一实施方式的有机发光显示器。图2是根据本发明另一实施方式的有机发光显示器的横截面视图。

[0108] 参考图2,根据本实施方式的有机发光显示器200包括基板10,形成于所述基板10上的有机发光器件20和形成于所述有机发光器件20上并包括无机阻挡层31和有机阻挡层32的阻挡叠层30,其中所述无机阻挡层31封装其中接收所述有机发光器件20的内部空间40而所述有机阻挡层32可以由根据本发明的实施方式的所述用于封装有机发光器件的组合物形成。根据本实施方式的所述有机发光显示器200除了所述无机阻挡层不与所述有机发光器件相邻之外与根据上述实施方式的所述有机发光显示器基本相同。

[0109] 在一个实施例中,根据本发明的所述用于封装有机发光器件的组合物可以具有约6.5GPa或更小的固化后模量和约10%或更少的有机阻挡层的等离子体蚀刻率,如通过公式2表示:

[0110] <公式2>

[0111] 有机阻挡层的等离子体蚀刻率(%)=(T1-T2)/T1×100

[0112] 其中T1是由所述用于封装的组合物形成的有机阻挡层的初始高度,T2是所述有机阻挡层在ICP功率:2,500W,RF功率:300W,DC偏压:200V,Ar流量:50sccm,蚀刻时间:1min,压力:10mtorr的条件下的等离子体处理后的高度。

[0113] 虽然图1和图2显示了根据本发明的实施方式的所述有机发光显示器,但柔性有机发光显示器也在本发明的范围内。

[0114] 接着,将参照一些实施例更详细地描述本发明。应当理解的是,这些实施例仅用于

举例说明，而不以任何方式解释为限制本发明。

[0115] 实施例和比较实施例中使用的组分的细节如下。

[0116] (A)基于硅的可光固化单官能单体：(A1)由化学式1-1表示的单体(制备实施例1)，(A2)由化学式1-2表示的单体(制备实施例2)

[0117] (B)可光固化多官能单体：(B1)1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(Sartomer Co.,Ltd.)，(B2)1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(Sartomer Co.,Ltd.)

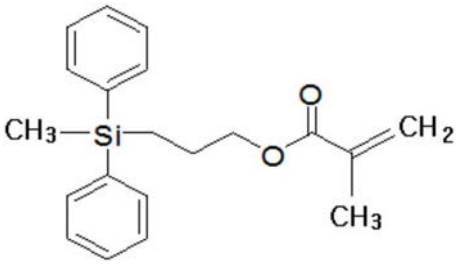
[0118] (C)非基于硅的可光固化单官能单体：(C1)2-苯基苯氧基乙基丙烯酸酯(Hitachi Chemical Co.,Ltd.)，(C2)甲基丙烯酸苄基酯(Hitachi Chemical Co.,Ltd.)

[0119] (D)引发剂：Darocur TPO(BASF)

[0120] 制备实施例1

[0121] 在装有冷却管和搅拌器的1000mL烧瓶中，加入300mL乙酸乙酯，25g甲基(二苯基)硅烷(Gelest Inc.)和40g烯丙醇(Daejung Chemicals&Materials Co.,Ltd.)，然后氮气吹扫30分钟。接着，向其中加入72ppm的铂-碳黑的粉末(Pt-on-carbon black powder)(Aldrich GmbH)，然后将所述烧瓶加热至80℃并搅拌这些组分4小时。通过蒸馏除去所述剩余的溶剂，由此得到化合物。将65.2g所获得的化合物和16g三乙胺顺序加入到300mL二氯甲烷中，接着在0℃下搅拌所述混合物的同时缓慢加入15.3g甲基丙烯酰氯。通过蒸馏除去所述剩余的溶剂，从而获得化学式1-1的化合物，通过HPLC测定纯度为95%。

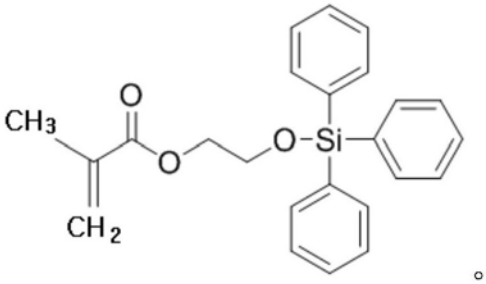
[0122] <化学式1-1>

[0123] 

[0124] 制备实施例2

[0125] 在装有冷却管和搅拌器的2000mL烧瓶中，加入600mL二氯甲烷(Sigma Aldrich Co.,Ltd.)，57.2g甲基丙烯酸2-羟乙酯(Aldrich Co.,Ltd.)和50g三乙胺(Sigma Aldrich Co.,Ltd.)，接着缓慢加入100g三苯基氯硅烷(Gelest)同时在0℃下搅拌这些组分。然后，将所述烧瓶加热至25℃，接着搅拌所述混合物4小时。通过真空蒸馏除去二氯甲烷，从而通过硅胶柱获得124g由化学式1-2表示的化合物，并具有通过HPLC测定的纯度96%。

[0126] <化学式1-2>

[0127] 

。

[0128] 实施例1

[0129] 将19重量份的(A1)，49重量份的(B1)，29重量份的(C1)和3重量份的(D)置于125mL

棕色聚丙烯瓶中，通过振荡器在室温下混合3小时，从而获得封装组合物(25℃下粘度为20～27cPs)。

[0130] 实施例2～实施例6和比较实施例1～比较实施例3

[0131] 除了(A)，(B)，(C)和(D)的种类和/或用量如表1所示改变(单位：重量份)之外，按照与实施例1相同的方式制备封装组合物。

[0132] 对实施例和比较实施例中制备的每种用于封装的组合物进行表1中所列的性能的评价。结果如表1中所示。

[0133] 表1

[0134]

		实施例						比较实施例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
A	A1	19	19	19	-	-	-	-	48	29
	A2	-	-	-	19	19	19	-	-	-
B	B1	49	-	49	49	-	49	68	49	-
	B2	-	49	-	-	49	-	-	-	-
C	C1	29	29	-	29	29	-	29	-	29
	C2	-	-	29	-	-	29	-	-	39
D		3	3	3	3	3	3	3	3	3
模量（GPa，@室温）		6.1	6.3	4.2	5.8	4.9	3.8	11.2	6.5	9.5
光固化率（%）		92.1	90.8	92.5	93.8	94.6	90.2	93.2	89.4	85.4
等离子体蚀刻率（%）		5.8	5.6	6.5	6.2	5.5	6.4	7.6	13.5	7.9

[0135] 正如表1中所示，所述用于封装有机发光器件的组合物能够实现具有高光固化率、低等离子体蚀刻率和低固化后模量的有机阻挡层。

[0136] 因此，本发明提供了能够实现具有等离子体耐受性的有机阻挡层的用于封装有机发光器件的组合物。因此，所述有机发光器件能够改进可靠性。本发明提供用于封装有机发光器件的组合物，其具有高光固化率。因此，所述有机阻挡层具有改进的透光率。本发明提供了用于封装有机发光器件的组合物，其能够实现具有低固化后模量的有机阻挡层从而适用于柔性有机发光显示器中。此外，本发明提供了用于封装有机发光器件的组合物，其允许通过沉积或喷墨印刷很容易地形成有机阻挡层。

[0137] 相反，正如表1中所示，不使用(A)、(B)和(C)中的一种而制备的比较实施例中制备的所述用于封装的组合物具有高模量或高等离子体蚀刻率的问题。

[0138] (1)模量：通过将每一种所述用于封装的组合物喷涂到玻璃基板上，然后通过100mW/cm^{2}的UV照射固化10秒，制备出尺寸为20cm×20cm×3μm(长×宽×厚)的样品。使用Nano Indenter G200(Agilent Inc.)在以下实验模式的条件下以5s负荷→2s保持负荷→5s卸除负荷的方式测量所述样品的模量：压痕模式(使用Berkovitz)，控制模式(control mode)：力控制(force control)，最大力：60μN(0213-TJ：54μN通过100nm位移控制)在室温(25±3℃)下。

[0139] (2)光固化率：使用FT-IR光谱仪(NICOLET 4700，Thermo Co.，Ltd.)根据1635cm^{-1}(C＝C)和1720cm^{-1}(C＝O)附近的吸收峰强度测量所述用于封装的组合物。通过喷雾器将所

述封装组合物涂布于玻璃基板上，接着以100mW/cm^2的UV照射固化10秒，由此制作出尺寸为20cm×20cm×3μm(宽×长×厚)的样品。然后，使用FT-IR光谱仪(NICOLET4700，Thermo Co.，Ltd.)在1635cm^{-1}(C＝C)和1720cm^{-1}(C＝O))附近测量所述固化膜的吸收峰的强度。光固化率由下式计算：

[0140] 〈公式1〉

[0141] 光固化率(%)＝|1-(A/B)|×100

[0142] 其中A是对于所述固化膜测定的1,635cm^{-1}附近的吸收峰的强度与1,720cm^{-1}附近的吸收峰强度的比率，而B是对于所述封装组合物测量的在1635cm^{-1}附近的吸收峰强度与1,720cm^{-1}附近的吸收峰强度的比率。

[0143] (3)等离子体蚀刻率：将所述封装组合物涂布于Si晶片上并光固化从而形成有机阻挡层，接着测定所述有机阻挡层的初始涂层高度(T1，单位：μm)。所述有机阻挡层在ICP功率：2500W，RF功率：300W，DC偏压：200V，Ar流量：50sccm，蚀刻时间：1分钟，压力：10mTorr的条件下进行等离子体处理，接着测定所述有机阻挡层的高度(T2，单位：μm)。通过公式2计算所述有机阻挡层的等离子体蚀刻率：

[0144] 〈公式2〉

[0145] 有机阻挡层的等离子体蚀刻率(%)＝(T1-T2)/T1×100

[0146] 其中T1是所述有机阻挡层的初始高度，T2是等离子体处理后的所述有机阻挡层的高度。

[0147] 应当理解的是，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，本领域技术人员能够作出各种修改，改变，变更和等效的实施方式。

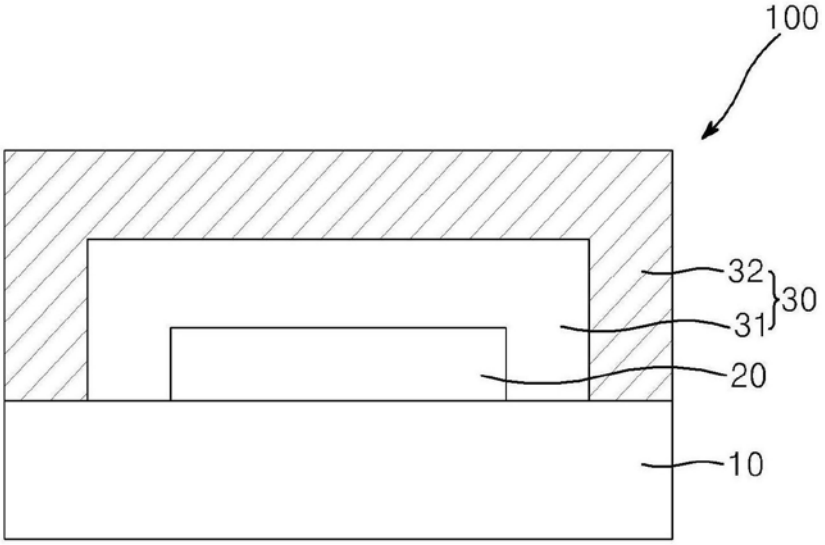


图1

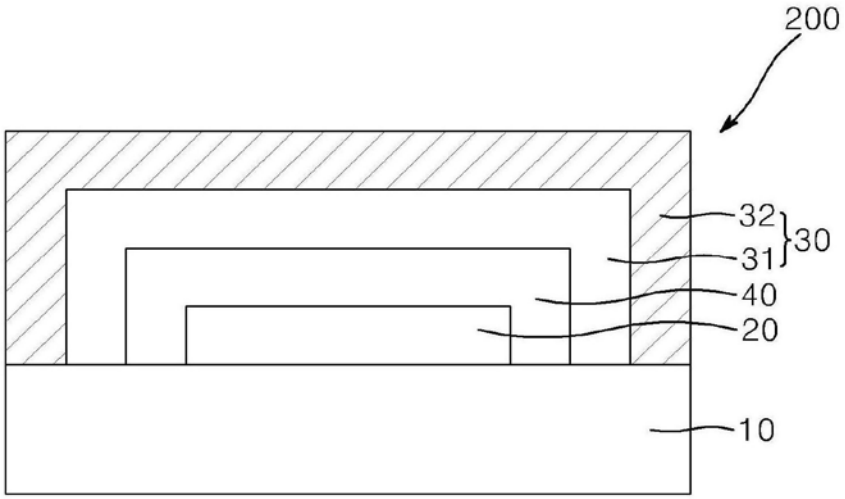
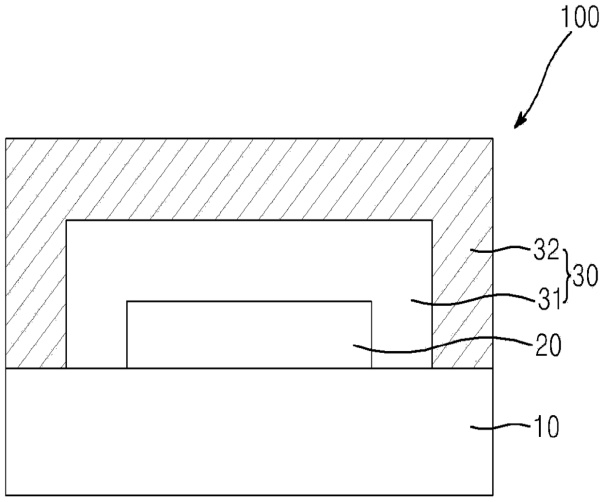


图2

专利名称(译)	用于封装有机发光器件的组合物和使用其的有机发光显示器		
公开(公告)号	CN107452889A	公开(公告)日	2017-12-08
申请号	CN201710355753.8	申请日	2017-05-19
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	南成龙 高盛懋 崔美贞 柳银善		
发明人	南成龙 高盛懋 崔美贞 柳银善		
IPC分类号	H01L51/52 C08F20/18		
CPC分类号	C08F20/18 H01L51/5246 H01L51/5253		
代理人(译)	张英		
优先权	1020160063759 2016-05-24 KR		
其他公开文献	CN107452889B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及用于封装有机发光器件的组合物和使用其的有机发光显示器。用于封装的组合物包括(A)基于硅的可光固化单官能单体，(B)可光固化多官能单体，(C)非基于硅的可光固化单官能单体和(D)引发剂，其中(A)基于硅的可光固化单官能单体由化学式1表示。