

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6592005号
(P6592005)

(45) 発行日 令和1年10月16日 (2019. 10. 16)

(24) 登録日 令和1年9月27日 (2019. 9. 27)

(51) Int. Cl.

F I

H05B 33/04 (2006.01)

H05B 33/04

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

A

H01L 27/32 (2006.01)

H01L 27/32

C08F 220/20 (2006.01)

C08F 220/20

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 2/48

請求項の数 12 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-563158 (P2016-563158)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月9日 (2015. 4. 9)
 (65) 公表番号 特表2017-523549 (P2017-523549A)
 (43) 公表日 平成29年8月17日 (2017. 8. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/003581
 (87) 国際公開番号 W02015/163612
 (87) 国際公開日 平成27年10月29日 (2015. 10. 29)
 審査請求日 平成30年3月12日 (2018. 3. 12)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0048899
 (32) 優先日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0049888
 (32) 優先日 平成27年4月8日 (2015. 4. 8)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 514278061
 サムスン エスディアイ カンパニー, リ
 ミテッド
 SAMSUNG SDI CO., LTD
 .
 大韓民国, 17084, キョンギード, ヨ
 ンインーシ, キフンーク, コンセーロ 1
 50-20
 150-20, Gongse-ro, G
 iheung-gu, Yongin-si
 , Gyeonggi-do 17084,
 Republic of Korea
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子封止用組成物及びこれを用いて製造された有機発光素子表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

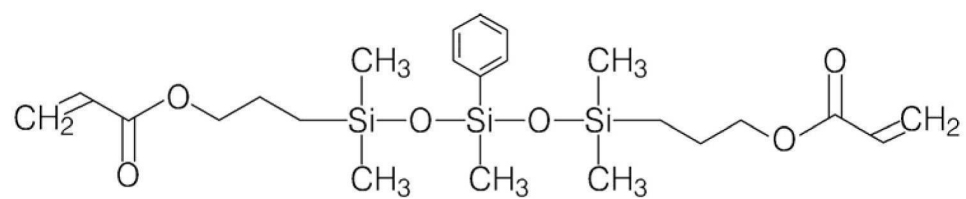
【請求項 1】

- (A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレートを約10重量%～約70重量%、
 (B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートを約20重量%～約70重量%、
 (C) モノ(メタ)アクリレートを約5重量%～約40重量%、及び
 (D) 開始剤を約1重量%～約10重量%

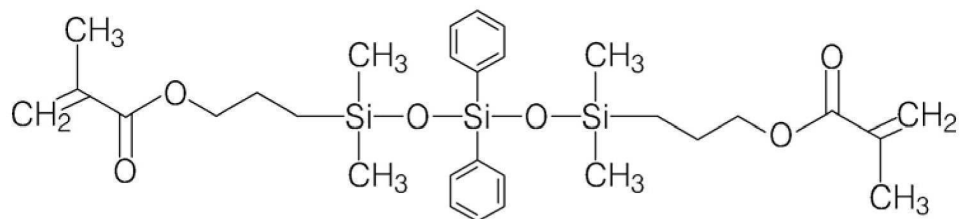
で含み、前記(B)シリコン系ジ(メタ)アクリレートは下記の化学式3～8のうちの
 いずれか一つで表示されるものである、有機発光素子封止用組成物。

【化 1】

< 化学式 3 >

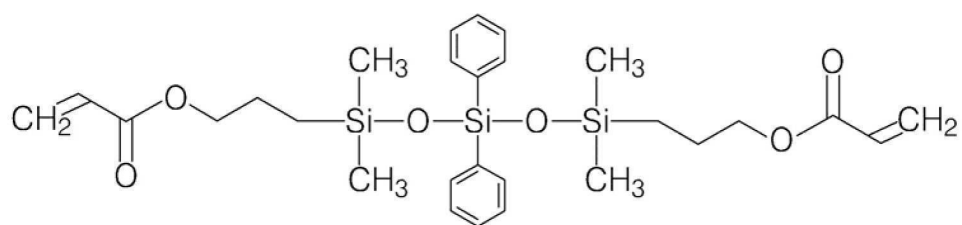


< 化学式 4 >



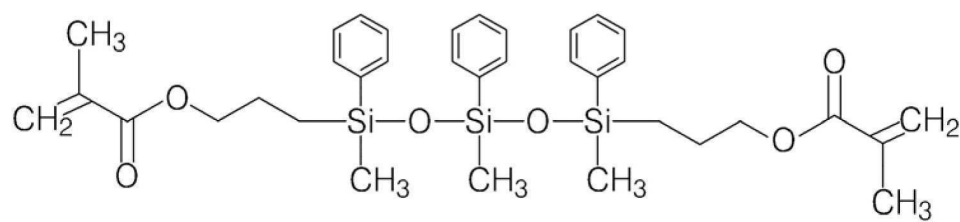
10

< 化学式 5 >



20

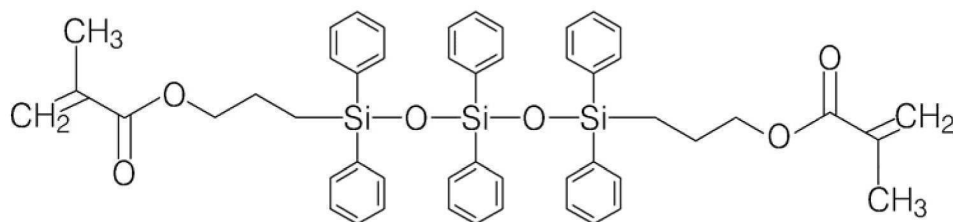
< 化学式 6 >



30

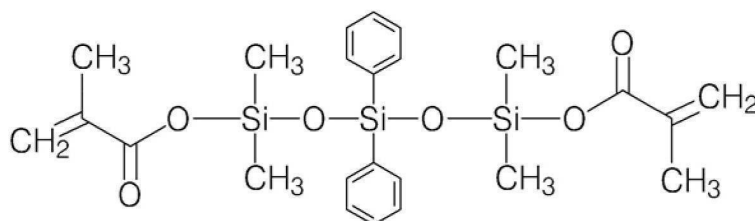
【化 2】

< 化学式 7 >



10

< 化学式 8 >



20

【請求項 2】

(A)、(B)、(C) 及び (D) の総重量を基準にして、
 前記 (A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレートを約 10 重量% ~ 約 50 重量%、
 前記 (B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートを約 20 重量% ~ 約 70 重量%、
 前記 (C) モノ(メタ)アクリレートを約 5 重量% ~ 約 40 重量%、及び
 前記 (D) 開始剤を約 1 重量% ~ 約 10 重量%
 で含む、請求項 1 に記載の有機発光素子封止用組成物。

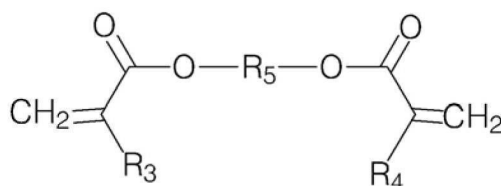
【請求項 3】

前記 (A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、下記の化学式 2 で表示されるものである、請求項 1 または 2 に記載の有機発光素子封止用組成物。

30

【化 3】

< 化学式 2 >



(前記化学式 2 において、

40

R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、水素又はメチル基で、

R_5 は、置換又は非置換の C1 ~ C20 のアルキレン基である。)

【請求項 4】

前記 (C) モノ(メタ)アクリレートは非シリコン系モノ(メタ)アクリレートである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子封止用組成物。

【請求項 5】

前記 (C) モノ(メタ)アクリレートは芳香族系モノ(メタ)アクリレートを含むものである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子封止用組成物。

【請求項 6】

前記 (C) モノ(メタ)アクリレートは非芳香族系モノ(メタ)アクリレートを含むも

50

のである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子封止用組成物。

【請求項 7】

前記有機発光素子封止用組成物は熱安定剤をさらに含むものである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子封止用組成物。

【請求項 8】

前記熱安定剤は、前記 (A)、(B)、(C)、及び (D) の総重量に対して約 0.01 ppm ~ 約 2,000 ppm で含まれるものである、請求項 7 に記載の有機発光素子封止用組成物。

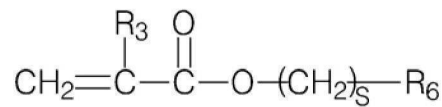
【請求項 9】

前記 (A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、C1 ~ C20 のアルキレン基を有するジ(メタ)アクリレートを含み、

前記 (C) モノ(メタ)アクリレートは下記の化学式 9 で表示され、

【化 4】

< 化学式 9 >



(前記化学式 9 において、

R₃ は、水素又はメチル基で、

s は 0 ~ 10 の整数で、

R₆ は、置換又は非置換の C6 ~ C50 のアリール基、又は置換又は非置換の C6 ~ C50 のアリールオキシ基である。)

前記 (D) 開始剤はリン系開始剤を含むものである、請求項 7 または 8 に記載の有機発光素子封止用組成物。

【請求項 10】

25 ± 2 で粘度が約 5 cps ~ 約 50 cps である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子封止用組成物。

【請求項 11】

有機発光素子と、前記有機発光素子の上に形成され、無機バリア層及び有機バリア層を含むバリアスタックと、を含み、

前記有機バリア層は、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項の有機発光素子封止用組成物で形成される、有機発光素子表示装置。

【請求項 12】

前記有機バリア層は、インクジェット法又は蒸着法を用いて前記有機発光素子封止用組成物で形成される、請求項 11 に記載の有機発光素子表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子封止用組成物及びこれを用いて製造された有機発光素子表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子表示装置は、電界発光現象を用いて自ら光を出す表示装置であって、有機発光素子を含む。有機発光素子は、外部の水分及び/又は酸素と接すると発光特性が低下し得る。そのため、有機発光素子は、封止用組成物で封止されなければならない。有機発光素子は、無機バリア層と有機バリア層が順次形成された多層構造で封止されている。このとき、有機バリア層は、無機バリア層をプラズマ蒸着で形成する過程によってエッチン

グが行われてもよい。この場合、有機バリア層はエッチングによって封止機能が損なわれることがある。これによって、有機発光素子は発光特性が低下し、信頼性が低下することがある。

【 0 0 0 3 】

本発明の背景技術は、韓国公開特許第 2 0 1 1 - 0 0 7 1 0 3 9 号に開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 韓国公開特許第 2 0 1 1 - 0 0 7 1 0 3 9 号

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、耐プラズマ性に優れた有機バリア層を実現することができ、有機発光素子の信頼性を向上できる有機発光素子封止用組成物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

本発明の他の目的は、光透過率と光硬化率の高い有機バリア層を実現することができる、有機発光素子封止用組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、蒸着法又はインクジェット法などの方法で有機バリア層の形成が容易である、有機発光素子封止用組成物を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 7 】

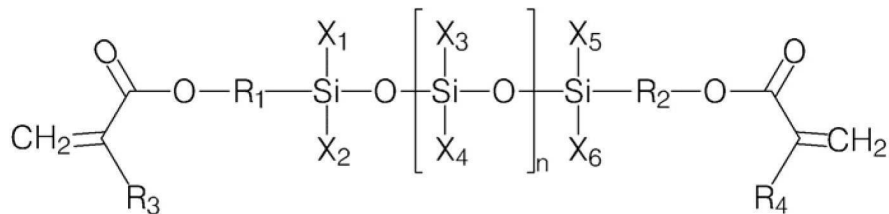
本発明の有機発光素子封止用組成物は、(A) 非シリコン系ジ(メタ) アクリレートを約 1 0 重量 % ~ 約 7 0 重量 %、(B) シリコン系ジ(メタ) アクリレートを約 2 0 重量 % ~ 約 7 0 重量 %、(C) モノ(メタ) アクリレートを約 5 重量 % ~ 約 4 0 重量 %、及び(D) 開始剤を約 1 重量 % ~ 約 1 0 重量 % で含み、前記(B) シリコン系ジ(メタ) アクリレートは、下記の化学式 1 で表示されてもよい。

【 0 0 0 8 】

【 化 1 】

< 化学式 1 >

30



【 0 0 0 9 】

(前記化学式 1 において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、及び n は、下記の発明の詳細な説明で説明した通りである。)

本発明の有機発光素子表示装置は、有機発光素子と、前記有機発光素子の上に形成され、無機バリア層及び有機バリア層を含むバリアスタックとを含み、前記有機バリア層は、本発明の有機発光素子封止用組成物で形成されてもよい。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、耐プラズマ性を有する有機バリア層を実現できる有機発光素子封止用組成物を提供し、これを通じて、有機発光素子の信頼性を向上させた。

【 0 0 1 1 】

本発明は、光硬化率が高い有機発光素子封止用組成物を提供し、これを通じて、有機バリア層の光透過率が向上した。

【 0 0 1 2 】

50

また、本発明は、蒸着法又はインクジェット法などの方法で有機バリア層の形成が容易である、有機発光素子封止用組成物を提供した。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施例に係る有機発光素子表示装置の断面図である。

【図2】本発明の他の実施例に係る有機発光素子表示装置の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

添付の図面を参考にして、実施例によって本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳細に説明する。本発明は、様々な異なる形態に実現されてもよく、ここで説明する実施例に限定されない。図面において、本発明を明確に説明するために説明と関係のない部分は省略し、明細書全体を通じて同一又は類似する構成要素に対しては同一の図面符号を付した。

【0015】

本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及び/又はメタアクリルを意味する。

【0016】

本明細書において、「置換された」は、別途の定義がない限り、官能基の一つ以上の水素原子がハロゲン(例えば、F、Cl、Br又はI)、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、イミノ基(=NH、=NR、RはC1~C10のアルキル基)、アミノ基(-NH₂、-NH(R')、-N(R'')(R'''))(R'、R''、R'''は、それぞれ独立してC1~C10のアルキル基)、アミジノ基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、カルボン酸基、C1~C20のアルキル基、C6~C30のアリール基、C3~C30のシクロアルキル基、C3~C30のヘテロアリール基、C2~C30のヘテロシクロアルキル基に置換されることを意味する。

【0017】

本明細書において、「アリール(aryl)基」は、環状の置換基のすべての元素がp-オービタルを有しており、これらp-オービタルが共役(conjugation)を形成している官能基を意味する。アリール基は、モノサイクリック、非融合型ポリサイクリック又は融合型ポリサイクリック官能基を含む。ここで、融合は、各炭素原子が隣接したペアを分有する環状を意味する。アリール基は、2以上のアリール基がシグマ結合を通じて連結された形態であるビフェニル基、テルフェニル基、又はクアテルフェニル基なども含む。アリール基は、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基(phenanthrenyl)、ピレニル(pyrenyl)基、クリセニル(chrysenyl)基などを意味し得る。

【0018】

本明細書において、「ヘテロアリール(heteroaryl)基」は、アリール基内にN、O、S、P及びSiからなる群から選ばれるヘテロ原子を1個~3個含有し、残りは炭素である官能基を意味する。ヘテロアリール基は、2以上のヘテロアリール基がシグマ結合を通じて直接連結されたものも含む。ヘテロアリール基は、2以上のヘテロアリール基が互いに融合されたものも含む。ヘテロアリール基が融合されたものである場合、それぞれの環ごとに前記ヘテロ原子を1個~3個含んでもよい。前記ヘテロアリール基は、例えば、ビリジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基などを意味し得る。

【0019】

より具体的に、C6~C30アリール基及び/又はC3~C30ヘテロアリール基は、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のナフチル基、置換又は非置換のアントラセニル基、置換又は非置換のフェナントリル基、置換又は非置換のナフタセニル基、置換又は非置換のピレニル基、置換又は非置換のビフェニル基、置換又は非置換のp-テルフェニル基、置換又は非置換のm-テルフェニル基、置換又は非置換のクリセニル基、置換

10

20

30

40

50

又は非置換のトリフェニレニル基、置換又は非置換のフェニレニル基、置換又は非置換のインデニル基、置換又は非置換のフラニル基、置換又は非置換のチオフェニル基、置換又は非置換のピロリル基、置換又は非置換のピラゾリル基、置換又は非置換のイミダゾリル基、置換又は非置換のトリアゾリル基、置換又は非置換のオキサゾリル基、置換又は非置換のチアゾリル基、置換又は非置換のオキサジアゾリル基、置換又は非置換のチアジアゾリル基、置換又は非置換のピリジル基、置換又は非置換のピリミジニル基、置換又は非置換のピラジニル基、置換又は非置換のトリアジニル基、置換又は非置換のベンゾフラニル基、置換又は非置換のベンゾチオフェニル基、置換又は非置換のベンズイミダゾリル基、置換又は非置換のインドリル基、置換又は非置換のキノリニル基、置換又は非置換のイソキノリニル基、置換又は非置換のキナゾリニル基、置換又は非置換のキノキサリニル基、置換又は非置換のナフチリジニル基、置換又は非置換のベンズオキサジニル基、置換又は非置換のベンズチアジニル基、置換又は非置換のアクリジニル基、置換又は非置換のフェナジニル基、置換又は非置換のフェノチアジニル基、置換又は非置換のフェノキサジニル基、置換又は非置換のジベンゾフラニル基、又は置換又は非置換のジベンゾチオフェニル基、又はこれらの組み合わせであってもよいが、これらに制限されない。

10

【0020】

本明細書において、「有機発光素子封止用組成物」は、単純に「封止用組成物」と表記されてもよい。

【0021】

本明細書において、「プラズマによる有機バリア層のエッチング率」又は「プラズマエッチング率」は、有機発光素子封止用組成物を所定の厚さで蒸着及び光硬化させることによって形成された有機バリア層の初期高さ（ T_1 、単位： μm ）を測定し、前記有機バリア層にICP-CVDを用いてICP（inductively coupled plasma）電力：2500W、RF（radio frequency）電力：300W、DCバイアス：200V、Ar flow：50sccm、エッチング時間：1min、圧力：10mtorrでプラズマを処理した後の有機バリア層の高さ（ T_2 、単位： μm ）を測定し、下記の式2によって計算された値である。このとき、前記有機バリア層の初期高さ（ T_1 ）は約1 μm ～約10 μm になってもよい。下記の式2によって計算された値が低いほど、有機バリア層の耐プラズマ性に優れることを意味する。

20

【0022】

30

【数1】

<式2>

プラズマによる有機バリア層のエッチング率（%）＝ $(T_1 - T_2) / T_1 \times 100$

【0023】

以下、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物を説明する。

【0024】

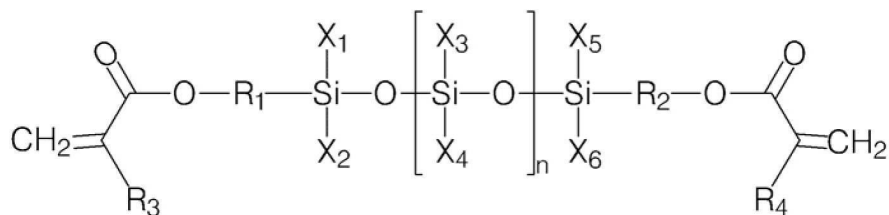
本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、（A）非シリコン系ジ（メタ）アクリレート（約10重量%～約70重量%）、（B）シリコン系ジ（メタ）アクリレートを約20重量%～約70重量%、（C）モノ（メタ）アクリレートを約5重量%～約40重量%、及び（D）開始剤を約1重量%～約10重量%で含み、（B）シリコン系ジ（メタ）アクリレートは、下記の化学式1で表示されてもよい。

40

【0025】

【化 2】

< 化学式 1 >



【 0 0 2 6 】

10

(前記化学式 1 において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、及び n は後で説明する。)

本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレート、前記化学式 1 の (B) シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(C) モノ(メタ)アクリレート、及び (D) 開始剤を含んでもよい。また、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレート、前記化学式 1 の (B) シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(C) モノ(メタ)アクリレート、及び (D) 開始剤を上記した特定含量で含む。これを通じて、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物の光硬化率が著しく向上し得る。また、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、硬化後の光透過率に優れ、耐プラズマ性が著しく高い有機バリア層を実現することができる。これを通じて、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、無機バリア層の形成時に使用されるプラズマによるエッチング率が低い有機バリア層を実現することができ、その結果、有機発光素子の信頼性を高めることができる。

20

【 0 0 2 7 】

具体的に、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、光硬化率が約 88% 以上、例えば約 88% ~ 約 99% であってもよい。また、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、硬化後、波長 380 nm ~ 700 nm で光透過率が約 93% 以上、例えば約 93.5% ~ 約 100% であってもよい。また、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、硬化後、プラズマによる有機バリア層のエッチング率が約 20% 以下、例えば約 17% 以下、例えば約 0.1% ~ 約 20% になってもよい。前記光硬化率、光透過率及びプラズマによる有機バリア層のエッチング率の範囲で、本発明の一実施例に係る封止用組成物は、有機発光素子の信頼性を著しく高めることができる。

30

【 0 0 2 8 】

一具体例において、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、(A)、(B)、(C) 及び (D) の総重量を基準にして、(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは約 10 重量% ~ 約 50 重量% で含まれ、(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは約 20 重量% ~ 約 70 重量% で含まれ、(C) モノ(メタ)アクリレートは約 5 重量% ~ 約 40 重量% で含まれ、(D) 開始剤は約 1 重量% ~ 約 10 重量% で含まれてもよい。

【 0 0 2 9 】

40

本明細書において、(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(C) モノ(メタ)アクリレート、及び (D) 開始剤はそれぞれ別個の化合物である。

【 0 0 3 0 】

以下、(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(C) モノ(メタ)アクリレート、及び (D) 開始剤について詳細に説明する。

【 0 0 3 1 】

(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレート

(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、シリコン(silicon、Si)を

50

含まず、(メタ)アクリレート基を2個有する光硬化性モノマーである。これを通じて、封止用組成物は、光硬化率が向上し、硬化後の光透過率が高くなり得る。また、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、25 で粘度が低いので封止用組成物の粘度を低下させ得る。これを通じて、封止用組成物は、インクジェット法などの方法で有機発光素子又は有機発光素子を封止する無機バリア層上に有機バリア層を容易に形成させることができる。

【0032】

(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、芳香族基を含まない非芳香族系であって、置換又は非置換の長鎖のアルキレン基を含む非シリコン系ジ(メタ)アクリレートを含んでもよい。この場合、封止用組成物は、蒸着などの方法で、有機発光素子又は有機発光素子を封止する無機バリア層上に有機バリア層を形成しやすい。

10

【0033】

具体的に、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、置換又は非置換のC1～C20のアルキレン基を有するジ(メタ)アクリレートであってもよい。より具体的に、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリレート基間に非置換のC1～C15のアルキレン基を有するジ(メタ)アクリレートを含んでもよい。このとき、アルキレン基の炭素数は、ジ(メタ)アクリレート基にある炭素を除いたアルキレン基自体にある炭素数のみを意味する。

【0034】

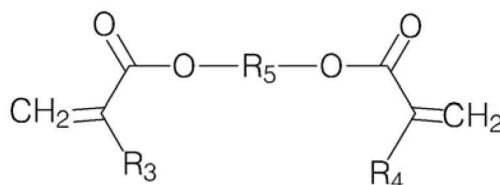
一具体例において、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、下記の化学式2で表示されてもよい。

20

【0035】

【化3】

<化学式2>



30

【0036】

(前記化学式2において、

R₃、R₄は、それぞれ独立して水素又はメチル基で、

R₅は、置換又は非置換のC1～C20のアルキレン基である。)

本発明の有機発光素子封止用組成物は、前記化学式2で表示される(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートを含むことによって、光硬化率をさらに高めることができ、粘度が低いため蒸着などがさらに容易になり得る。

【0037】

例えば、前記化学式2において、R₅は、非置換のC8～C12のアルキレン基であってもよい。より具体的に、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ウンデカンジオールジ(メタ)アクリレート、及びドデカンジオールジ(メタ)アクリレートのうち一つ以上を含んでもよい。

40

【0038】

(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、有機発光素子封止用組成物中に単独又は2種以上混合して使用されてもよい。

【0039】

(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、(A)、(B)、(C)、及び(D)の総重量を基準にして約10重量%～約70重量%で含まれてもよい。一例として、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、(A)、(B)、(C)及び(D)の総重量

50

を基準にして約 10 重量% ~ 約 50 重量% 又は約 35 重量% ~ 約 48 重量% で含まれてもよい。前記範囲内であれば、封止用組成物の光硬化率が向上し、光透過率が高く、プラズマエッチング率が低い有機バリア層を実現することができる。

【0040】

(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレート

(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、シリコン原子に連結された少なくとも 1 個以上の置換又は非置換の C6 ~ C30 のアリール基又は置換又は非置換の C2 ~ C30 のヘテロアリール基を含む。これを通じて、有機発光素子封止用組成物は、プラズマに対する耐性が著しく高いので、プラズマエッチング率が低い有機バリア層を実現することができる。

10

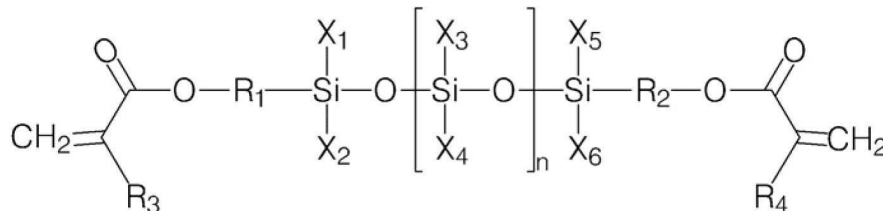
【0041】

(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、下記の化学式 1 で表示されてもよい。

【0042】

【化 4】

< 化学式 1 >



20

【0043】

(前記化学式 1 において、

R₁、R₂ は、互いに独立して、単結合、置換又は非置換の C1 ~ C20 のアルキレン基、置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキレンエーテル基、* - N(R') - (R'') - * (* は元素の連結部位、R' は水素、又は置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキル基、R'' は置換又は非置換の C1 ~ C20 のアルキレン基)、置換又は非置換の C6 ~ C30 のアリーレン基、置換又は非置換の C7 ~ C30 のアリーラルキレン基、又は * - (R') - O - ** (このとき、* は、化学式 1 において O に対する連結部位、** は、化学式 1 において Si に対する連結部位、R' は、置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキレン基) で、

30

X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ は、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン、シアノ基、置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキル基、置換又は非置換の C1 ~ C30 のヘテロシクロアルキル基、置換又は非置換の C3 ~ C30 のシクロアルキル基、置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキルエーテル基、* - N(R') (R'') (* は元素の連結部位、R' 及び R'' は、それぞれ独立して水素又は置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキル基)、置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキルスルフィド基、置換又は非置換の C6 ~ C30 のアリーレン基、置換又は非置換の C2 ~ C30 のヘテロアリーレン基、又は置換又は非置換の C7 ~ C30 のアリーラルキル基で、

40

X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、及び X₆ のうちの一つ以上は、置換又は非置換の C6 ~ C30 のアリーレン基、又は置換又は非置換の C2 ~ C30 のヘテロアリーレン基で、

R₃、R₄ は、それぞれ独立して、水素又はメチル基で、

n は、0 ~ 30 の整数であるか、または平均値が 0 ~ 30 である。))

前記「単結合」は、化学式 1 において Si と O とが直接に連結されていること (Si - O) を意味する。

【0044】

具体的に、前記化学式 1 において、R₁、R₂ は、互いに独立して、単結合、置換又は非置換の C1 ~ C20 のアルキレン基、又は置換又は非置換の C1 ~ C30 のアルキレンエーテル基になってもよい。具体的に、前記化学式 1 において、X₁、X₂、X₃、X₄

50

、 X_5 、 X_6 は、それぞれ独立して水素、置換又は非置換のC1～C30のアルキル基、置換又は非置換のC3～C30のシクロアルキル基、置換又は非置換のC1～C30のアルキルエーテル基、置換又は非置換のC6～C30のアリール基、置換又は非置換のC2～C30のヘテロアリール基、又は置換又は非置換のC7～C30のアリールアルキル基で、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、及び X_6 のうち一つ以上は、置換又は非置換のC6～C30のアリール基であってもよい。

【0045】

より具体的に、化学式1において、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して単結合、又は置換又は非置換のC1～C20のアルキレン基であってもよい。この場合、プラズマエッチング率を低下させるという効果がさらにあり得る。

10

【0046】

より具体的に、化学式1において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 は、それぞれ独立して、置換又は非置換のC1～C10のアルキル基、又は置換又は非置換のC6～C10のアリール基で、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、及び X_6 のうちの一つ以上は、置換又は非置換のC6～C10のアリール基であってもよい。より具体的に、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 は、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、フェニル基、ビフェニル基、又はナフチル基であってもよく、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、及び X_6 のうち1個、2個、3個又は6個はフェニル基又はナフチル基であってもよい。この場合、プラズマエッチング率を低下させる効果がさらにあり得る。

20

【0047】

より具体的に、 n は、1～5の整数であってもよい。この場合、プラズマエッチング率を低下させる効果がさらにあり得る。

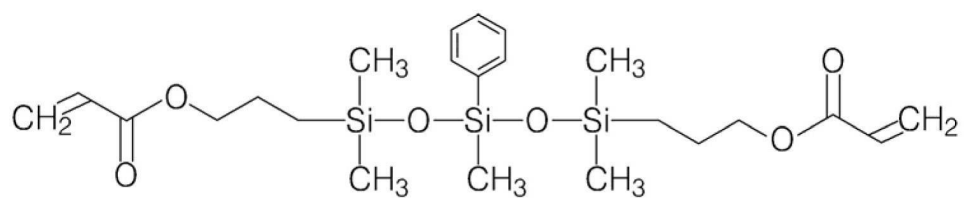
【0048】

より具体的に、(B)シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、下記の化学式3～8のうちのいずれか一つで表示されてもよい。

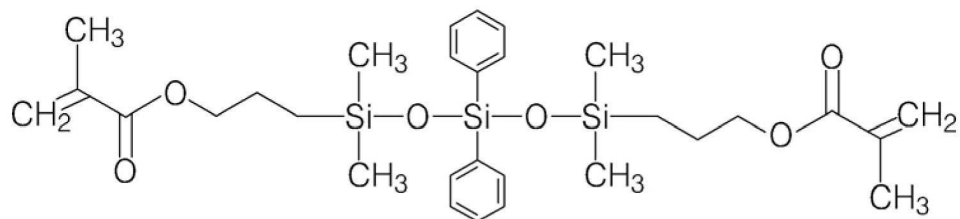
【0049】

【化 5 - 1】

< 化学式 3 >

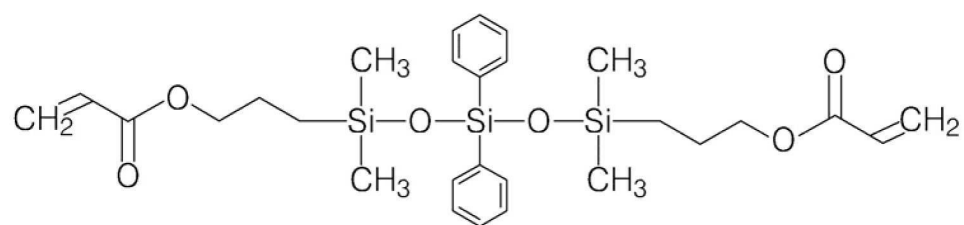


< 化学式 4 >



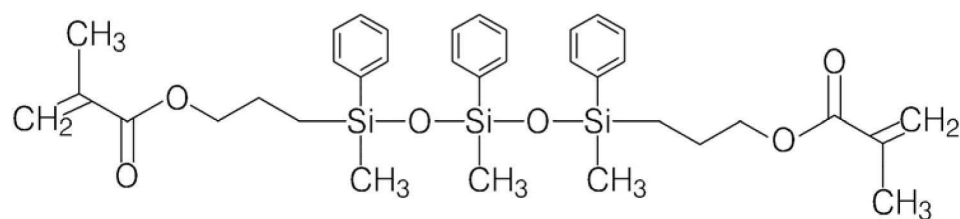
10

< 化学式 5 >



20

< 化学式 6 >

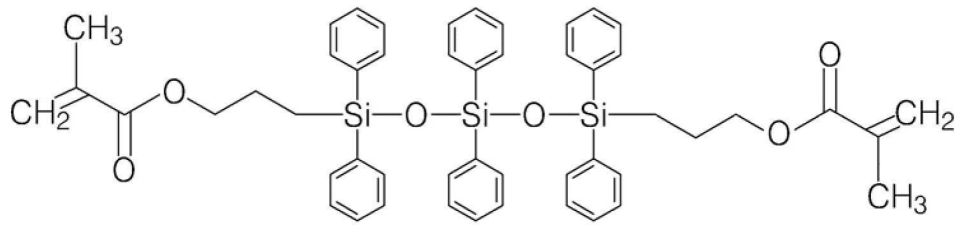


30

【 0 0 5 0 】

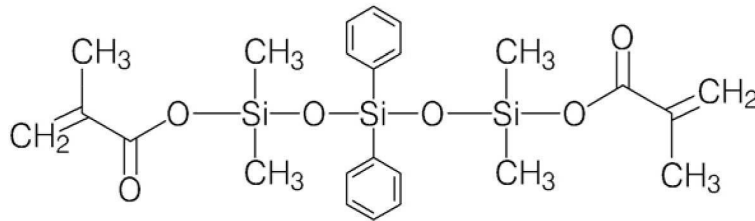
【化 5 - 2】

< 化学式 7 >



10

< 化学式 8 >



【 0 0 5 1】

(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、単独又は2種以上混合して有機発光素子封止用組成物に含まれてもよい。

20

【 0 0 5 2】

(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、(A)、(B)、(C)、及び(D)の総重量を基準にして約20重量%～約70重量%で含まれてもよい。例えば、(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、(A)、(B)、(C)、及び(D)の総重量を基準にして約25重量%～約45重量%で含まれてもよい。前記範囲で、封止用組成物の光硬化率を高めることができる。また、前記範囲で、有機バリア層の光透過率を高め、プラズマエッチング率を低下させ得る。

【 0 0 5 3】

(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレートと(B) 前記化学式1のシリコン系ジ(メタ)アクリレートの総和は、(A)、(B)、(C)、及び(D)の総重量を基準にして約50重量%～約90重量%、具体的に約60重量%～約90重量%で含まれてもよい。前記範囲で、プラズマエッチング率が低い有機バリア層を実現することができる。

30

【 0 0 5 4】

(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは通常の方法で製造してもよい。例えば、(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、置換又は非置換のC6～C30のアリール基又は置換又は非置換のC2～C30のヘテロアリール基が一つ以上のシリコン原子と連結されたシロキサン化合物と炭素鎖を延長させる化合物(例えば、アリールアルコール)を反応させた後、(メタ)アクリロイルクロリドを反応させて製造されてもよいが、これに制限されない。又は、(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、置換又は非置換のC6～C30のアリール基、又は置換又は非置換のC2～C30のヘテロアリール基が一つ以上のシリコン原子と連結されたシロキサン化合物と(メタ)アクリロイルクロリドを反応させて製造されてもよいが、これに制限されない。

40

【 0 0 5 5】

(C) モノ(メタ)アクリレート

(C) モノ(メタ)アクリレートは、有機発光素子封止用組成物に含まれ、封止用組成物の光硬化率を高めることができる。また、(C) モノ(メタ)アクリレートは、有機バリア層の光透過率を高めると同時に、プラズマエッチング率も低下させ得る。

【 0 0 5 6】

(C) モノ(メタ)アクリレートは、シリコンを含まない非シリコン系モノ(メタ)ア

50

クリレートを含んでもよい。

【0057】

(C)モノ(メタ)アクリレートは、芳香族基を有する芳香族系モノ(メタ)アクリレート、及び芳香族基を有さない非芳香族系モノ(メタ)アクリレートのうち一つ以上を含んでもよい。

【0058】

(C)モノ(メタ)アクリレートは、単独又は2種以上混合して含まれてもよい。(C)モノ(メタ)アクリレートのうち芳香族系モノ(メタ)アクリレートは、単独又は2種以上混合して含まれてもよい。(C)モノ(メタ)アクリレートのうち非芳香族系モノ(メタ)アクリレートは、単独又は2種以上混合して含まれてもよい。

10

【0059】

一具体例において、(C)モノ(メタ)アクリレートは、芳香族基を有するモノ(メタ)アクリレートを含んでもよい。芳香族基を有するモノ(メタ)アクリレートと上述した(B)シリコン系ジ(メタ)アクリレートは、いずれも芳香族基を有しており、これらを共に使用する場合、有機発光素子封止用組成物内の相溶性が特に優れる。これによって、(C)モノ(メタ)アクリレートと、上述した(B)シリコン系ジ(メタ)アクリレートとの混和性をさらに高めることができる。この場合、封止用組成物は、有機バリア層のプラズマエッチング率を著しく低下させるという効果がさらに優れたものとなり得る。

【0060】

芳香族系モノ(メタ)アクリレートは、置換又は非置換の芳香族基を有するモノ(メタ)アクリレートを含んでもよい。このとき、「芳香族基」は、単一環(monocyclic)、融合された(fused)形態、または単一環がシグマ結合で連結された形態などを含む多環(polycyclic)芳香族基を意味する。例えば、芳香族基は、置換又は非置換のC6~C50のアリール基、置換又は非置換のC7~C50のアリールアルキル基、置換又は非置換のC3~C50のヘテロアリール基、及び置換又は非置換のC3~C50のヘテロアリールアルキル基のうちの一つ以上を意味し得る。より具体的に、芳香族基は、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、クアテルフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、クリセニル、トリフェニレニル、テトラセニル、ピレニル、ベンゾピレニル、ペンタセニル、コロネニル、オバレニル、コランヌレニル、ベンジル、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、トリアジニル、キノリニル、イソキノリニル、キノキサリニル、アクリジニル、キナゾリニル、シンノリニル、フタラジニル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、イソオキサゾリル、ベンズイソオキサゾリル、オキサゾリル、ベンズオキサゾリル、ピラゾリル、インダゾリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、フリニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、フラニル、ベンゾフラニル、及びイソベンゾフラニルのうちの一つ以上であってもよい。

20

30

【0061】

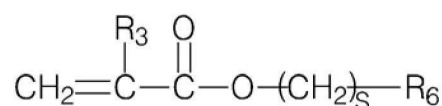
例えば、芳香族系モノ(メタ)アクリレートは、下記の化学式9で表示されてもよい。

【0062】

【化6】

<化学式9>

40



【0063】

(前記化学式9において、

R₃は、水素又はメチル基で、

sは、0~10の整数で、

R₆は、置換又は非置換のC6~C50のアリール基、又は置換又は非置換のC6~C

50

50のアリールオキシ基である。))

例えば、 R_6 は、フェニルフェノキシエチル基、フェノキシエチル基、ベンジル基、フェニル基、フェニルフェノキシ基、フェノキシ基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、メチルフェニルエチル基、プロピルフェニルエチル基、メトキシフェニルエチル基、シクロヘキシルフェニルエチル基、クロロフェニルエチル基、ブromoフェニルエチル基、メチルフェニル基、メチルエチルフェニル基、メトキシフェニル基、プロピルフェニル基、シクロヘキシルフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フェニルフェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、クアテルフェニル基、アントラセニル基、ナフタレニル基、トリフェニレニル基、メチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、メトキシフェニルオキシ基、プロピルフェノキシ基、シクロヘキシルフェノキシ基、クロロフェノキシ基、ブromoフェノキシ基、ビフェニルオキシ基、テルフェニルオキシ基、クアテルフェニルオキシ基、アントラセニルオキシ基、ナフタレニルオキシ基、またはトリフェニレニルオキシ基であってもよい。

【0064】

具体的に、芳香族系モノ(メタ)アクリレートは、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、2-エチルフェノキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、3-フェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-フェニルブチル(メタ)アクリレート、2-(2-メチルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-メチルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-メチルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-プロピルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-(1-メチルエチル)フェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-メトキシフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-シクロヘキシルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-クロロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-クロロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-クロロフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ブromoフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-フェニルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、1-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、1-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、1-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ベンジルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、1-(4-ベンジルフェニル)エチル(メタ)アクリレート及びこれらの構造異性体のうちの一つ以上を含んでもよいが、これらに制限されることはない。すなわち、本発明で言及した(メタ)アクリレートは、一例に該当するものに過ぎなく、これに限定されることはない。なお、本発明は、構造異性体の関係にあるアクリレートをすべて含む。例えば、本発明の一例として2-フェニルエチル(メタ)アクリレートのみが言及されているとしても、本発明は、3-フェニルエチル(メタ)アクリレート、4-フェニル(メタ)アクリレートをすべて含む。

【0065】

非芳香族系モノ(メタ)アクリレートは、置換又は非置換のC1~C20のアルキル基を有するモノ(メタ)アクリレートであってもよい。具体的に、非芳香族系モノ(メタ)アクリレートは、非置換の直鎖型のC1~C20のアルキル基を有するモノ(メタ)アクリレートであってもよく、より具体的には、非置換の直鎖型のC10~C20のアルキル基を有するモノ(メタ)アクリレートであってもよい。例えば、非芳香族系モノ(メタ)

アクリレートは、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、及びアラキジル（メタ）アクリレートのうちの一つ以上を含んでもよいが、これらに制限されない。

【 0 0 6 6 】

（ C ）モノ（メタ）アクリレートは、（ A ）、（ B ）、（ C ）、及び（ D ）の総重量を基準にして約 5 重量 % ～ 約 4 0 重量 % で含まれてもよい。例えば、（ C ）モノ（メタ）アクリレートは、（ A ）、（ B ）、（ C ）、及び（ D ）の総重量を基準にして約 5 重量 % ～ 約 3 0 重量 % で含まれてもよい。前記範囲内であれば、封止用組成物の光硬化率を高めることができる。また、有機バリア層の光透過率を高め、プラズマエッチング率をさらに低下させ得る。

10

【 0 0 6 7 】

（ D ）開始剤

（ D ）開始剤は、（ A ）非シリコン系ジ（メタ）アクリレート、（ B ）シリコン系ジ（メタ）アクリレート、及び（ C ）モノ（メタ）アクリレートを硬化させることによって有機バリア層を形成させるものであって、通常の光重合開始剤を制限なく含むことができる。

【 0 0 6 8 】

20

（ D ）開始剤は、トリアジン系開始剤、アセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、チオキサントン系開始剤、ベンゾイン系開始剤、リン系開始剤、及びオキシム系開始剤のうちの一つ以上を含んでもよいが、これらに制限されない。例えば、リン系開始剤としては、ジフェニル（ 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ）ホスフィンオキシド、ベンジル（ジフェニル）ホスフィンオキシド、ビス（ 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル ）（ 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル ）ホスフィンオキシド又はこれらの混合物であってもよい。例えば、リン系開始剤を使用する場合、本発明の組成物において、長波長の UV でより良い開始性能を示すことができる。

【 0 0 6 9 】

（ D ）開始剤は、単独又は 2 種以上混合して有機発光素子用封止用組成物に含まれてもよい。

30

【 0 0 7 0 】

（ D ）開始剤は（ A ）、（ B ）、（ C ）、及び（ D ）の総重量を基準にして約 1 重量 % ～ 約 1 0 重量 % で含まれてもよい。前記範囲内であれば、封止用組成物は、露光時に光重合が十分に起こり得る。また、光重合後に残った未反応開始剤を減少させ、有機バリア層の光透過率をさらに向上させることができる。具体的に、（ D ）開始剤は、（ A ）、（ B ）、（ C ）、及び（ D ）の総重量を基準にして約 2 重量 % ～ 約 5 重量 % で含まれてもよい。

【 0 0 7 1 】

有機発光素子封止用組成物は、（ A ）非シリコン系ジ（メタ）アクリレート、（ B ）シリコン系ジ（メタ）アクリレート、（ C ）モノ（メタ）アクリレート及び（ D ）開始剤を混合して形成してもよい。例えば、有機発光素子封止用組成物は、溶剤を含まない無溶剤タイプで形成してもよい。例えば、有機発光素子組成物が無溶剤タイプである場合、重量 % は、（ A ）非シリコン系ジ（メタ）アクリレート、（ B ）シリコン系ジ（メタ）アクリレート、（ C ）モノ（メタ）アクリレート、及び（ D ）開始剤の総重量に基づく。

40

【 0 0 7 2 】

有機発光素子封止用組成物は、シリコン（ Si ）が全体の有機発光素子封止用組成物の中に約 1 0 重量 % ～ 約 5 0 重量 % で含まれてもよい。前記範囲内であれば、封止用組成物においては、有機バリア層のプラズマエッチング率を低下させるという効果がさらに得ることができる。

50

【0073】

有機発光素子封止用組成物は、 25 ± 2 (23 ~ 27) で粘度が約0 c p s ~ 約200 c p s、具体的に約100 c p s以下、より具体的に約5 c p s ~ 約50 c p s、約5 c p s ~ 約40 c p s又は約5 c p s ~ 約30 c p sになってもよい。前記範囲内であれば、有機発光素子封止用組成物は、有機バリア層の形成を促進することができる。また、前記範囲内であれば、有機バリア層の形成の時、蒸着法、インクジェット法などの方法を行うのに有利になり得る。

【0074】

有機発光素子封止用組成物は、光硬化組成物であって、約10 mW / c m² ~ 約500 mW / c m² で約1秒 ~ 約100秒間のUV照射によって硬化されてもよいが、これに制限されない。

10

【0075】

有機発光素子封止用組成物は、有機発光素子を封止するのに使用されてもよく、具体的に、無機バリア層と有機バリア層とが順次形成される封止構造で有機バリア層を形成してもよい。例えば、有機発光素子封止用組成物は、蒸着法、インクジェット法などの方法で有機バリア層を形成してもよいが、これに制限されない。

【0076】

有機発光素子封止用組成物は、装置用部材、特にディスプレイ装置用部材の封止用途にも使用可能である。前記部材は、周辺環境の気体又は液体、例えば、電子製品を加工するときに使用された化学物質や大気中の酸素及び／又は水分及び／又は水蒸気の透過によって、分解されたり不良になり得る装置用部材であってもよい。前記封止用組成物は、例えば、照明装置、金属センサパッド、マイクロディスクレーザ、電気変色装置、光変色装置、マイクロ電子機械システム、太陽電池、集積回路、電荷結合装置、発光重合体、発光ダイオードなどの装置用部材の封止構造にも使用可能であるが、これらに制限されない。

20

【0077】

以下、本発明の他の実施例に係る有機発光素子封止用組成物を説明する。

【0078】

本発明の他の実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(B)シリコン系ジ(メタ)アクリレート、(C)モノ(メタ)アクリレート、(D)開始剤及び(E)熱安定剤を含み、前記(B)シリコン系ジ(メタ)アクリレートは前記化学式1で表示され、(A)、(B)、(C)及び(D)の総重量を基準にして、(A)非シリコン系ジ(メタ)アクリレートは約10重量% ~ 約70重量%で含まれ、(B)シリコン系ジ(メタ)アクリレートは約20重量% ~ 約70重量%で含まれ、(C)モノ(メタ)アクリレートは約5重量% ~ 約40重量%で含まれ、(D)開始剤は約1重量% ~ 約10重量%で含まれてもよい。

30

【0079】

その結果、本発明の他の実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、封止用組成物の常温での粘度変化を抑制することができる。本発明の他の実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、熱安定剤を含まない封止用組成物に比べて光透過率と光硬化率をさらに高め、プラズマエッチング率をさらに低下させることができる。本発明の他の実施例に係る有機発光素子封止用組成物は、熱安定剤をさらに含む点を除いては、本発明の一実施例に係る有機発光素子封止用組成物と同一である。以下では、熱安定剤に対してのみ説明する。

40

【0080】

(E)熱安定剤は、封止用組成物に含まれ、封止用組成物の常温での粘度変化を抑制するものであって、通常の熱安定剤を制限なく使用可能であるが、(E)熱安定剤としては、立体障害がある(stERICALLY HINDERED)フェノール系熱安定剤を使用してもよい。

【0081】

具体的に、(E)熱安定剤は、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ステアリル-3-(3

50

、5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5 - トリス (2, 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - t - ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、ペンタエリトリールテトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチルヒドロキシフェニル) プロピオネート]、及びトリス (4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレートのうちの一つ以上を含んでもよいが、これらに制限されない。

【0082】

(E) 熱安定剤は、(A)、(B)、(C)、及び(D)の総重量に対して約2000 ppm以下、具体的に約0.01 ppm～約2000 ppm、より具体的に約100 ppm～約800 ppmで含まれてもよい。前記範囲内であれば、熱安定剤は、封止用組成物の液相状態の貯蔵安定性と工程性をさらに良好にすることができる。

【0083】

本発明の有機発光素子表示装置は、本発明の実施例に係る有機発光素子封止用組成物で形成された有機バリア層を含んでもよい。具体的に、有機発光素子表示装置は、有機発光素子と、有機発光素子の上に形成され、無機バリア層及び有機バリア層を含むバリアスタックとを含み、有機バリア層は、本発明の実施例に係る有機発光素子封止用組成物で形成されてもよい。その結果、有機発光素子表示装置は優れた信頼性を有することができる。

【0084】

本発明の有機発光素子表示装置において、有機バリア層は、有機発光素子封止用組成物のインクジェット法又は蒸着法で形成されたものであってもよい。

【0085】

以下、図1を参考にして本発明の一実施例に係る有機発光素子表示装置を説明する。図1は、本発明の一実施例に係る有機発光素子表示装置の断面図である。

【0086】

図1を参照すると、本発明の一実施例に係る有機発光素子表示装置100は、基板10と、基板10上に形成された有機発光素子20と、有機発光素子20上に形成され、無機バリア層31及び有機バリア層32を含むバリアスタック30とを含み、無機バリア層31は有機発光素子20と接触する状態となっており、有機バリア層32は、本発明の各実施例に係る有機発光素子封止用組成物で形成されてもよい。

【0087】

基板10は、有機発光素子が形成され得る基板であれば特に制限されなく、例えば、透明ガラス、プラスチックシート、シリコン又は金属基板などの材料からなってもよい。

【0088】

有機発光素子20は、通常、有機発光素子表示装置で使用されるものであって、図1に示していないが、第1電極、第2電極、及び第1電極と第2電極との間に形成された有機発光膜を含み、有機発光膜は、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層が順次積層されたものであってもよいが、これに制限されない。

【0089】

バリアスタック30は有機バリア層及び無機バリア層を含み、有機バリア層と無機バリア層とは、それぞれ層を構成する成分が互いに異なり、それぞれ有機発光素子封止機能を実現することができる。

【0090】

無機バリア層は、有機バリア層とは異なる成分を有することによって、有機バリア層の効果を補完することができる。無機バリア層は、光透過性に優れ、水分及び/又は酸素遮断性に優れた無機素材で形成されてもよい。例えば、無機バリア層は、金属、非金属、金属間化合物又は合金、非金属間化合物又は合金、金属又は非金属の酸化物、金属又は非金属のフッ化物、金属又は非金属の窒化物、金属又は非金属の炭化物、金属又は非金属の酸素窒化物、金属又は非金属のホウ素化合物、金属又は非金属の酸素ホウ素化合物、金属又は非金属のシリサイド、又はこれらの混合物であってもよい。金属又は非金属は、シリコン(

10

20

30

40

50

Si)、アルミニウム(Al)、セレンウム(Se)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、インジウム(In)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、転移金属、ランタン族金属などであってもよいが、これらに制限されない。具体的に、無機バリア層は、シリコン酸化物(SiO_x)、シリコン窒化物(SiN_x)、シリコン酸素窒化物(SiO_xN_y)、 ZnSe 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 などを含む AlO_x 、 In_2O_3 、 SnO_2 であってもよい。

【0091】

無機バリア層は、プラズマ工程、または真空工程、例えば、スパッタリング、化学気相蒸着、プラズマ化学気相蒸着、蒸発、昇華、電子サイクロトロン共鳴・プラズマ蒸気蒸着またはその組み合わせで蒸着されてもよい。

10

【0092】

有機バリア層は、無機バリア層と交互に蒸着するとき、無機バリア層の平滑化特性を確保し、無機バリア層の欠陥が他の無機バリア層に伝播されることを防止することができる。

【0093】

有機バリア層は、本発明の実施例に係る有機発光素子封止用組成物の蒸着、インクジェットプリント、スクリーン印刷、スピンドコーティング、ブレードコーティング、硬化単独又はこれらの組み合わせによって形成されてもよい。例えば、有機発光素子封止用組成物を約 $1\mu\text{m}$ ～約 $50\mu\text{m}$ の厚さにコートし、約 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ ～約 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ で約1秒～約100秒間照射することによって硬化させてもよい。

20

【0094】

バリアスタックは、有機バリア層及び無機バリア層を含み、有機バリア層と無機バリア層の総層数は制限されない。有機バリア層と無機バリア層の総層数は、酸素及び/又は水分及び/又は水蒸気及び/又は化学物質に対する透過抵抗性の水準によって変更可能である。例えば、有機バリア層と無機バリア層の総層数は10層以下、例えば2層～7層になってもよく、具体的に、無機バリア層/有機バリア層/無機バリア層/有機バリア層/無機バリア層/有機バリア層/無機バリア層の順に7層に形成されてもよい。

【0095】

バリアスタックにおいて、有機バリア層と無機バリア層とは交互に蒸着されてもよい。これは、上述したように、組成物の物性によって生成された有機バリア層に対する効果があるためである。これにより、有機バリア層と無機バリア層とは、装置に対する封止効果を補完又は強化することができる。

30

【0096】

以下、図2を参考にして、本発明の他の実施例に係る有機発光素子表示装置を説明する。図2は、本発明の他の実施例に係る有機発光素子表示装置の断面図である。

【0097】

図2を参照すると、本発明の他の実施例に係る有機発光素子表示装置200は、基板10と、基板10上に形成された有機発光素子20と、有機発光素子20上に形成され、無機バリア層31及び有機バリア層32を含むバリアスタック30とを含み、無機バリア層31は、有機発光素子20が収容された内部空間40を封止し、有機バリア層32は、本発明の各実施例に係る有機発光素子封止用組成物で形成されてもよい。本発明の他の実施例に係る有機発光素子表示装置200は、無機バリア層が有機発光素子と接触しない点を除いては、本発明の一実施例に係る有機発光素子表示装置と実質的に同一である。

40

【0098】

以下、本発明の好ましい実施例を通じて本発明の構成及び作用をより詳細に説明する。但し、これは、本発明の好ましい例示として提示されたものであって、如何なる意味でも、これによって本発明が制限されると解釈することはできない。

【0099】

製造例1

冷却管と攪拌機とを備えた1000mlのフラスコに、エチルアセテート300mlを

50

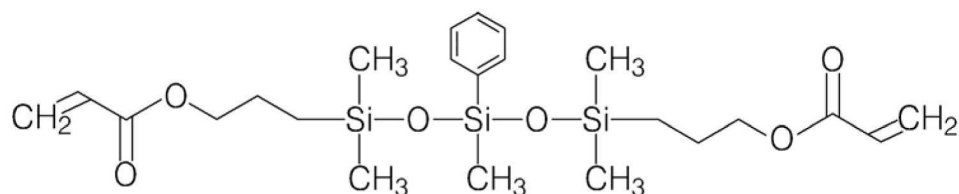
入れて、3 - フェニル - 1 , 1 , 3 , 5 , 5 - ペンタメチルトリシロキサン (G e l e s t 社) 2 5 g と、アリアルアルコール (a l l y l a l c o h o l) 4 3 g (大井化金社) とを入れて、3 0 分間窒素置換した。その後、混合物に白金 - カーボンクラック (P t - o n - c a r b o n b l a c k) パウダー (A l d r i c h 社) 7 2 p p m を追加し、フラスコ内の温度を 8 0 に上げた後で 4 時間攪拌した。残留溶媒を蒸留で除去することによって化合物を得た。得られた化合物 7 1 . 5 g をジクロロメタン 3 0 0 m l に入れ、これにトリエチルアミン 3 9 g を追加し、0 で攪拌しながらアクリロイルクロリド (a c r y l o y l c h l o r i d e) 3 4 . 3 g を徐々に添加した。残留溶媒を蒸留で除去し、下記の化学式 3 のモノマー (分子量 : 5 2 2 . 8 5 g / m o l) を H P L C 純度 9 7 % で得た。 (^1H NMR : δ 7 . 6 1、m、3 H ; δ 7 . 1 2、m、2 H ; δ 6 . 2 5、d、2 H ; δ 6 . 0 2、dd、2 H ; δ 5 . 8 2、t、1 H ; δ 5 . 5 9、d、2 H ; δ 3 . 8 7、m、4 H ; δ 1 . 5 4、m、4 H ; δ 0 . 5 8、m、4 H ; δ 0 . 0 2、m、1 5 H)

10

【 0 1 0 0 】

【 化 7 】

< 化学式 3 >



20

【 0 1 0 1 】

製造例 2

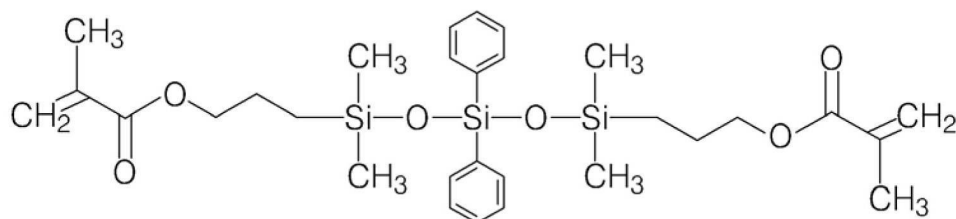
製造例 1 において、3 - フェニル - 1 , 1 , 3 , 5 , 5 - ペンタメチルトリシロキサン 2 5 g の代わりに 3 , 3 - ジフェニル - 1 , 1 , 5 , 5 - テトラメチルトリシロキサン 2 1 g を使用し、アクリロイルクロリド 3 4 . 3 g の代わりにメタアクリロイルクロリド 3 0 . 2 g を使用したことを除いては、同一の方法で下記の化学式 4 のモノマー (分子量 : 5 8 4 . 9 2 g / m o l) を H P L C 純度 9 6 % で得た。 (^1H NMR : δ 7 . 5 2、m、6 H ; δ 7 . 4 2、m、4 H ; δ 6 . 2 5、d、2 H ; δ 6 . 0 2、dd、2 H ; δ 5 . 8 2、t、1 H ; δ 5 . 5 9、d、2 H ; δ 3 . 8 6、m、4 H ; δ 1 . 5 2、m、4 H ; δ 0 . 5 8、m、4 H ; δ 0 . 0 4、m、1 2 H)

30

【 0 1 0 2 】

【 化 8 】

< 化学式 4 >



40

【 0 1 0 3 】

製造例 3

製造例 1 において、3 - フェニル - 1 , 1 , 3 , 5 , 5 - ペンタメチルトリシロキサン 2 5 g の代わりに 3 , 3 - ジフェニル - 1 , 1 , 5 , 5 - テトラメチルトリシロキサン 2 1 g を使用したことを除いては、同一の方法で下記の化学式 5 のモノマー (分子量 : 6 4 6 . 9 9 g / m o l) を H P L C 純度 9 4 % で得た。 (^1H NMR : δ 7 . 6 1、m、6 H ; δ 7 . 1 2、m、4 H ; δ 6 . 2 5、d、2 H ; δ 6 . 0 2、dd、2 H ; δ 5 . 8 2、t、2 H ; δ 3 . 8 7、m、4 H ; δ 1 . 5 4、m、4 H ; δ 0 . 5 8、m、4 H

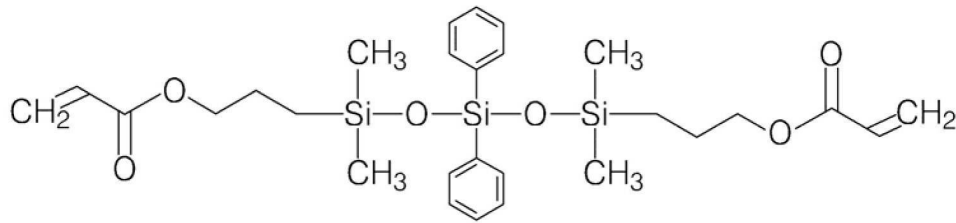
50

; $\delta 0.02$ 、m、 12H)

【0104】

【化9】

<化学式5>



10

【0105】

実施例と比較例で使用した成分の具体的な仕様は、次の通りである。

【0106】

(A) 非シリコン系ジ(メタ)アクリレート: (A1) 1, 12 - ドデカンジオールジメタクリレート (Sartomer 社)、(A2) 1, 10 - デカンジオールジメタクリレート (新中村 社)

(B) シリコン系ジ(メタ)アクリレート: (B1) 製造例1のモノマー、(B2) 製造例2のモノマー、(B3) 製造例3のモノマー

(C) モノ(メタ)アクリレート: (C1) HRI-07 (大林化学)、(C2) ベンジルメタクリレート (TCI 社)、(C3) ラウリルアクリレート (Aldrich 社)

20

(D) 開始剤: Darocur TPO (BASF 社)

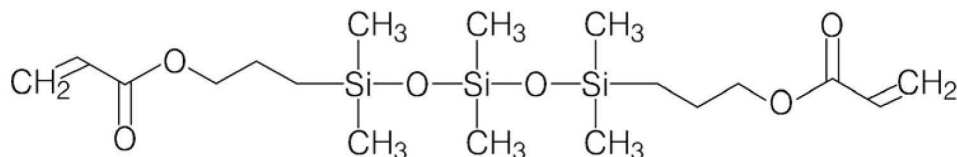
(E) 熱安定剤: IRGANOX 1010 (BASF 社)

(F) 下記の化学式10のモノマー (分子量: 460.78 g/mol 、信越社、X-22-164)

【0107】

【化10】

<化学式10>



30

【0108】

実施例1

(A1) 47.8 重量部、(B1) 28.7 重量部、(C1) 19.2 重量部、(D) 4.3 重量部を125 ml の褐色ポリプロピレン瓶に入れ、シェーカーを用いて3時間室温で混合することによって封止用組成物(25 で粘度が 21 cps)を製造した。

40

【0109】

実施例2 ~ 実施例13と比較例1 ~ 比較例4

実施例1において、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の種類及び/又は含量を下記の表1(単位: 重量部)のように変更したことを除いては、実施例1と同一の方法で封止用組成物を製造した。

【0110】

比較例5

実施例1において(B1)製造例1のモノマー28.7重量部の代わりに(F)モノマー28.7重量部を使用したことを除いては、実施例1と同一の方法で封止用組成物を製造した。

50

【 0 1 1 1 】

実施例と比較例で製造した封止用組成物に対して下記の表 1 の物性を測定し、その結果を表 1 と表 2 に示した。

【 0 1 1 2 】

【表 1】

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
A	A1	47.8	47.8	38.8	38.8	47.8	48.5	38.25	38.8	—	—	—	47.8	47.8
	A2	—	—	—	—	—	—	—	—	38.3	38.3	38.3	—	—
B	B1	28.7	28.7	38.8	29.1	—	—	—	—	28.7	—	—	—	—
	B2	—	—	—	—	28.7	29.1	38.25	29.1	—	28.7	—	28.7	—
	B3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28.7	—	40.2
C	C1	19.2	19.2	19.5	29.1	19.2	19.5	19.2	29.1	28.7	28.7	28.7	—	—
	C2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.2	7.7
D		4.3	4.3	2.9	3.0	4.3	2.9	4.3	3.0	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
E(ppm)		—	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
F		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
光硬化率 (%)		94.7	95.7	95.9	94.2	95.4	95.4	96.2	95.2	96.4	95.2	94.7	95.3	96.6
光透過率 (%)		93.5	93.7	93.8	94.6	94.2	94.2	94.6	94.4	95.2	96.1	95.8	94.8	95.2
フラスマエ ッチンク率 (%)		11.5	11.5	11.1	10.9	7.5	7.6	7.3	7.2	9.8	6.5	6.8	15.8	14.2

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

【表 2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
A	A1	76.7	67.0	67.0	67.0	47.8
	A2	—	—	—	—	—
B	B1	16	28.7	—	—	—
	B2	—	—	—	—	—
	B3	—	—	—	—	—
C	C1	3	—	—	—	19.2
	C2	—	—	28.7	—	—
	C3	—	—	—	28.7	—
D		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
E(ppm)		—	750	750	750	—
F		—	—	—	—	28.7
光硬化率(%)		92.5	94.2	93.5	92.4	89.5
光透過率(%)		91.5	90.4	87.5	86.5	91.8
プラズマエッチング率(%)		23.5	22.1	32.5	38.7	25.5

10

【0114】

20

前記表 1 のように、本発明の有機発光素子封止用組成物は、光硬化率と光透過率が高く、プラズマに対するエッチング率が低い有機バリア層を実現することができた。

【0115】

その一方、前記表 2 のように、本発明の有機発光素子封止用組成物のうち（A）、（B）、（C）の含量範囲から逸脱する比較例 1 においては、プラズマエッチング率が高いという問題があった。また、（B）及び（C）のうちのいずれか一つを含まない比較例 2～4 においても、プラズマエッチング率が高いという問題があった。また、シリコン系ジ（メタ）アクリレートを含むとしても、アリール基がないシリコン系ジ（メタ）アクリレートを含む比較例 5 においてもプラズマエッチング率が高いという問題があった。

【0116】

30

<物性評価方法>

（1）光硬化率：封止用組成物に対して FT-IR（NICOLET 4700、Thermo 社）を使用して 1635 cm^{-1} 付近（C=C）、 1720 cm^{-1} 付近（C=O）での吸収ピークの強度を測定した。ガラス基板上に封止用組成物をスプレーで塗布し、 100 mW/cm^2 で 10 秒間 UV 照射して硬化させ、 $20\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ （横×縦×厚さ）の試験片を得た。硬化されたフィルムを分取し、FT-IR（NICOLET 4700、Thermo 社）を用いて 1635 cm^{-1} 付近（C=C）、 1720 cm^{-1} 付近（C=O）での吸収ピークの強度を測定した。光硬化率は、下記の式 1 によって計算した。

【0117】

40

【数 2】

<式 1>

$$\text{光硬化率（％）} = |1 - (A/B)| \times 100$$

【0118】

（前記式 1 において、A は、硬化されたフィルムにおいて 1720 cm^{-1} 付近での吸収ピークの強度に対する 1635 cm^{-1} 付近での吸収ピークの強度の比で、

B は、封止用組成物において 1720 cm^{-1} 付近での吸収ピークの強度に対する 1635 cm^{-1} 付近での吸収ピークの強度の比である。）

（2）光透過率：封止用組成物を N_2 環境下で UV 硬化させることによって厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを製造し、フィルムに対して $\text{Lambda}950$ （Perkin Elme

50

r社)で可視光領域波長550nmにおける光透過率を測定した。

【0119】

(3) プラズマエッチング率：封止用組成物を所定の厚さで蒸着及び光硬化させ、有機封止層の蒸着高さ(T1、1μm～10μm)を測定した。IC電力：2500W、RF電力：300W、DCバイアス：200V、Ar flow：50sccm、エッチング時間：1min、圧力：10mtorrで有機バリア層にプラズマを処理した後、有機バリア層の高さ(T2、単位：μm)を測定した。式2によってプラズマによる有機バリア層のエッチング率を計算した。

【0120】

【数3】

10

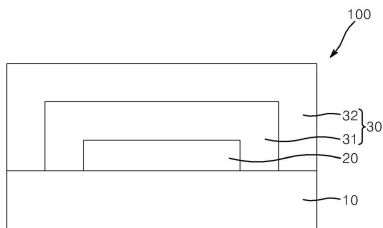
<式2>

プラズマによる有機バリア層のエッチング率(%) = (T1 - T2) / T1 × 100

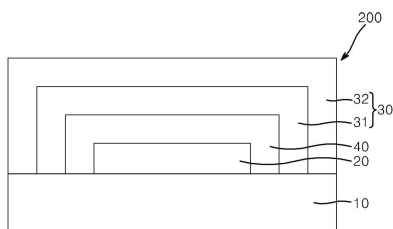
【0121】

本発明の単純な変形及び変更は、この分野の通常の知識を有する者によって容易に実施することができ、このような変形や変更は、いずれも本発明の領域に含まれるものと見なすことができる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 L 23/29 (2006.01)		H 0 1 L 23/30	F
H 0 1 L 23/31 (2006.01)		H 0 1 L 23/32	
H 0 1 L 23/32 (2006.01)		G 0 9 F 9/30	3 6 5
G 0 9 F 9/30 (2006.01)			

(72)発明者 ナム, ソン - リョン
大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - ロ 5 6

(72)発明者 イ, チ - イョン
大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - ロ 5 6

(72)発明者 ハ, キョン - チン
大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - ロ 5 6

(72)発明者 コ, スン - ミン
大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - ロ 5 6

(72)発明者 ユ, ハン - スン
大韓民国, 4 3 7 - 7 1 1 キョンギ - ド, イワン - シ, コサン - ロ 5 6

審査官 辻本 寛司

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 3 / 0 2 3 6 6 8 1 (U S , A 1)
中国特許出願公開第1 0 1 7 4 7 8 6 0 (C N , A)
国際公開第2 0 1 3 / 1 6 5 6 3 7 (W O , A 1)
特開2 0 0 9 - 2 5 6 4 9 3 (J P , A)
中国特許出願公開第1 0 3 7 2 4 5 1 9 (C N , A)
韓国公開特許第1 0 - 2 0 1 4 - 0 0 3 4 8 8 2 (K R , A)
韓国公開特許第1 0 - 2 0 1 4 - 0 0 0 4 9 0 5 (K R , A)
特開2 0 1 4 - 0 0 1 3 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 5 B	3 3 / 0 4
C 0 8 F	2 / 4 8
C 0 8 F	2 2 0 / 2 0
G 0 9 F	9 / 3 0
H 0 1 L	2 3 / 2 9
H 0 1 L	2 3 / 3 1
H 0 1 L	2 3 / 3 2
H 0 1 L	2 7 / 3 2
H 0 1 L	5 1 / 5 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于密封有机发光元件的组合物和使用该组合物制造的有机发光元件显示装置		
公开(公告)号	JP6592005B2	公开(公告)日	2019-10-16
申请号	JP2016563158	申请日	2015-04-09
[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)	三星公司Esudiai，有限的		
当前申请(专利权)人(译)	三星公司Esudiai，有限的		
[标]发明人	ナムソンリョン イチイヨン ハキョンチン コスンミン ユハンスン		
发明人	ナム,ソン-リョン イ,チ-イヨン ハ,キョン-チン コ,スン-ミン ユ,ハン-スン		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H01L27/32 C08F220/20 C08F2/48 H01L23/29 H01L23/31 H01L23/32 G09F9/30		
CPC分类号	C08F222/1006 C08F230/08 H01L51/5256 C08F222/102 C08F220/301 C08L33/10		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A H01L27/32 C08F220/20 C08F2/48 H01L23/30.F H01L23/32 G09F9/30.365		
优先权	1020140048899 2014-04-23 KR 1020150049888 2015-04-08 KR		
其他公开文献	JP2017523549A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6592005号 (P6592005)
用于封装有机发光二极管的组合物和使用该组合物制造的有机发光二极管显示器。用于封装的组合物包括：约10重量%至约70重量%的 (A) 非硅基二 (甲基) 丙烯酸酯；和 (B) 基于硅的二 (甲基) 丙烯酸二 (甲基) 酯的约20重量%至约70重量%； (C) 单 (甲基) 丙烯酸酯的约5重量%至约40重量%；和约1wt%至约10wt%的 (D) 引发剂，其中 (B) 硅基二 (甲基) 丙烯酸酯由式1表示。	(45) 発行日 令和1年10月16日 (2019. 10. 16)	(24) 登録日 令和1年9月27日 (2019. 9. 27)	
	(51) Int. Cl. H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01) C08F 220/20 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)	F I H05B 33/04 H05B 33/14 H01L 27/32 C08F 220/20 C08F 2/48	A
	(21) 出願番号 特願2016-563158 (P2016-563158) (86) (22) 出願日 平成27年4月9日 (2015. 4. 9) (65) 公表番号 特表2017-523549 (P2017-523549A) (43) 公表日 平成29年8月17日 (2017. 8. 17) (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/003581 (87) 国際公開番号 W02015/163612 (87) 国際公開日 平成27年10月29日 (2015. 10. 29) (87) 審査請求日 平成30年3月12日 (2018. 3. 12) (31) 優先権主張番号 10-2014-0048899 (32) 優先日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23) (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR) (31) 優先権主張番号 10-2015-0049888 (32) 優先日 平成27年4月8日 (2015. 4. 8) (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)	(73) 特許権者 514278061 サムスン エスディアイ カンパニー, リミテッド SAMSUNG SDI CO., LTD. 大韓民国, 17084, キョンギド, ヨンインシ, キフンク, コンセロ 150-20 150-20, Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17084, Republic of Korea (74) 代理人 110000671 八田国際特許業務法人	請求項の数 12 (全 25 頁) 最終頁に続く 最終頁に続く
	(54) 【発明の名称】 有機発光素子封止用組成物及びこれを用いて製造された有機発光素子表示装置		