



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0010344
(43) 공개일자 2019년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0067 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0093003
(22) 출원일자 2017년07월21일
심사청구일자 2018년08월20일

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

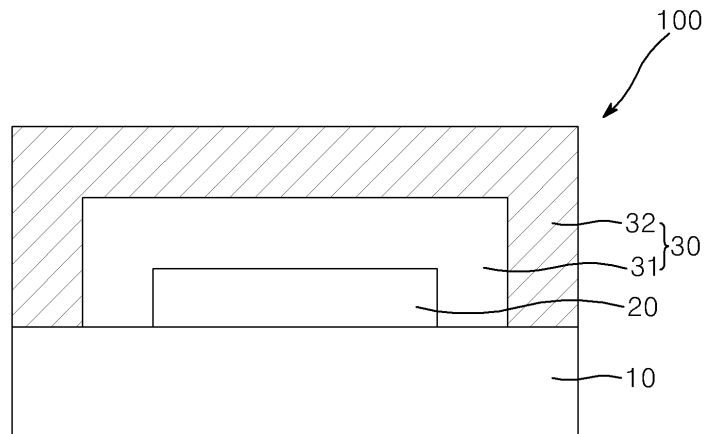
전체 청구항 수 : 총 12 항

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

(57) 요약

인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제를 포함하는 유기발광소자 봉지용 조성물 및 이로부터 제조된 유기발광소자 표시장치가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/5237 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

고성민

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이범진

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제를 포함하는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

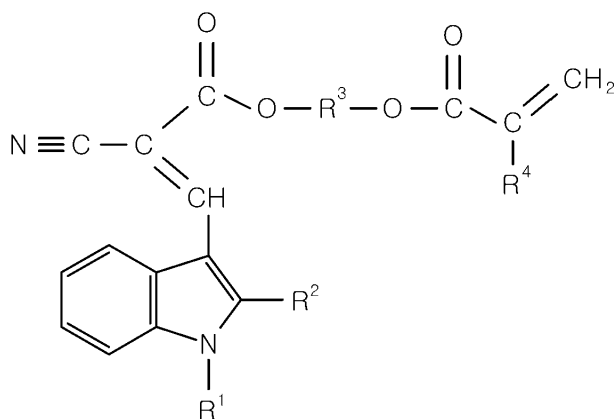
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 인돌계 광경화성 모노머는 시아노($C\equiv N$)기 결합된 비닐기를 갖는 인돌기를 갖는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 인돌계 광경화성 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기,

R^2 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기,

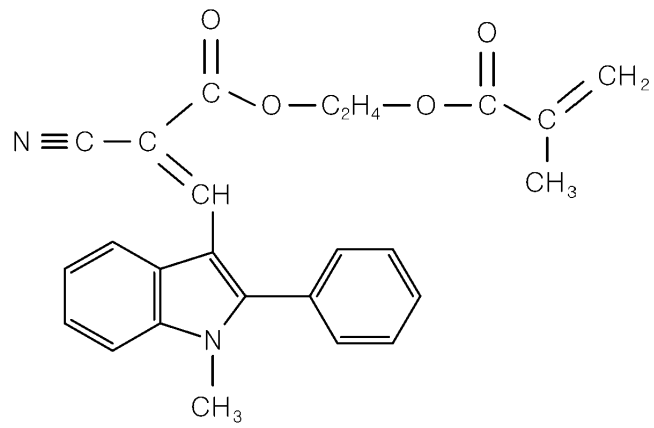
R^3 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬렌옥시기,

R^4 는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기이다).

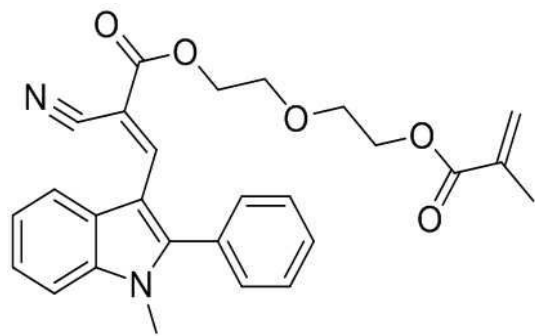
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 인돌계 광경화성 모노머는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-4 중 어느 하나로 표시되는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

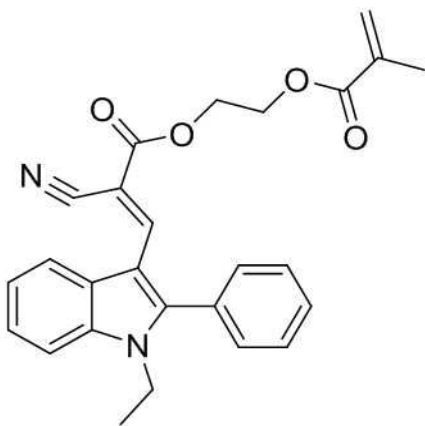
<화학식 1-1>



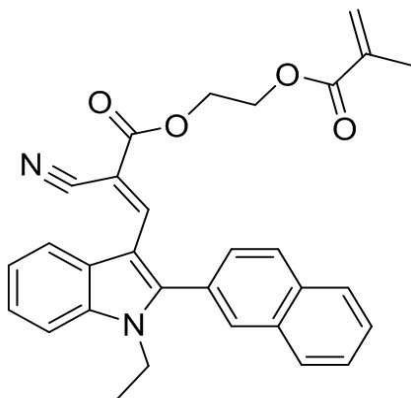
<화학식 1-2>



<화학식 1-3>



<화학식 1-4>



청구항 5

제1항에 있어서, 상기 인돌계 광경화성 모노머는 상기 인돌계 광경화성 모노머, 상기 비-인돌계 광경화성 모노머 및 상기 개시제의 총합 중 1중량% 내지 10중량%로 포함되는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비-인돌계 광경화성 모노머는 단관능 모노머와 다관능 모노머의 혼합물을 포함하는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

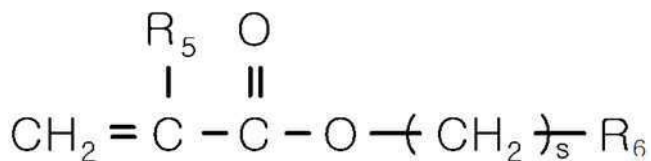
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단관능 모노머는 (B1)방향족계 모노(메트)아크릴레이트 단독 또는, (B1)방향족계 모노(메트)아크릴레이트와 (B2)비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트의 혼합물인 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, (B1)방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물:

<화학식 2>



(상기 화학식 2에서,

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).

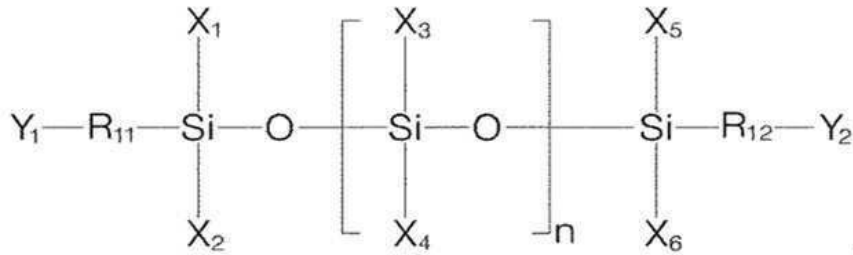
청구항 9

제6항에 있어서, 상기 다관능 모노머는 (C1)비-실리콘계 디(메트)아크릴레이트 단독 또는 (C1)비-실리콘계 디(메트)아크릴레이트와 (C2)실리콘계 디(메트)아크릴레이트의 혼합물인 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 (C2)실리콘계 디(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 4로 표시되는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물:

<화학식 4>



(상기 화학식 4에서,

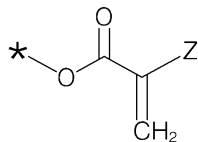
R_{11} , R_{12} 는 동일하거나 또는 다르고, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌에테르기, $-N(R')-R''-$ ($*$ 는 원소의 연결 부위, R' 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, R'' 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-20의 알킬렌기), 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7-30의 아릴알킬렌기, 또는 $-O-R''-$ (이때, $*$ 는 원소의 연결 부위, R'' 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-20의 알킬렌기)이고,

$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 는 동일하거나 또는 다르고, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬에테르기, $-N(R')(R'')$ (이때, $*$ 는 원소의 연결 부위, R' 및 R'' 은 동일하거나 다르고, 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기), 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬술폰아이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7-30의 아릴알킬기이고,

$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 중 하나 이상은 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기이고,

Y_1, Y_2 는 동일하거나 다르고, 하기 화학식 5이고,

<화학식 5>



(상기 화학식 5에서,

$*$ 는 원소의 연결 부위이고, Z 는 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기이다).

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 인돌계 광경화성 모노머, 상기 비-인돌계 광경화성 모노머 및 상기 개시제의 총합 중 상기 인돌계 광경화성 모노머 1중량% 내지 10중량%, 상기 비-인돌계 광경화성 모노머 50중량% 내지 98중량%, 상기 개시제 1중량% 내지 40중량%를 포함하는 것인, 유기발광소자 봉지용 조성물.

청구항 12

유기발광소자, 및

상기 유기 발광소자 위에 형성되고 무기 장벽층과 유기 장벽층을 포함하는 장벽 스택을 포함하고,

상기 유기 장벽층은 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성된 유기발광소자 표시장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광소자 봉지용 조성물 및 이로부터 제조된 유기발광소자 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기발광소자 표시장치는 발광형의 표시장치로, 유기발광소자를 포함한다. 유기발광소자는 외부의 수분 또는 산소와 접하게 되면 발광 특성이 떨어질 수 있어서, 유기발광소자는 봉지용 조성물로 봉지되어야 한다. 유기발광소자는 무기 장벽층과 유기 장벽층이 순서대로 형성된 다층 구조로 봉지화되고 있다. 무기 장벽층은 플라즈마에 의한 증착으로 형성되는데, 플라즈마에 의해 유기 장벽층이 식각될 수 있다. 이러한 식각은 유기 장벽층의 봉지 기능에 손상을 줄 수 있고, 이로 인해 유기발광소자는 발광 특성이 떨어지고, 신뢰성이 떨어질 수 있다.

[0004] 한편, 유기발광소자 표시장치는 그 사용을 고려할 때 UV 등을 포함하는 외광에 노출될 수밖에 없다. 유기발광소자는 장기적인 UV 노출에 의해 유기발광물질이 손상되어 변색이 일어날 수 있고 수명이 짧아질 수 있다. 따라서, 유기발광소자를 봉지하는 봉지용 조성물이 UV를 차단할 수 있다면 유기발광소자의 UV에 의한 손상을 막을 수 있다.

[0005] 이와 관련하여, 한국공개특허 제2011-0071039호는 유기발광소자의 실링 방법을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 파장 420nm 이하의 UV를 효율적으로 차단하여 유기발광소자의 손상을 억제하고 유기발광소자의 수명을 연장시킬 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 플라즈마에 대한 강한 내성을 가져 유기발광소자의 신뢰성을 향상시키는 유기 장벽층을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 광경화율이 높은 유기 장벽층을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물은 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 유기발광소자 표시장치는 유기발광소자, 및 상기 유기 발광소자 위에 형성되고 무기 장벽층과 유기 장벽층을 포함하는 장벽 스택을 포함하고, 상기 유기 장벽층은 상기 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 파장 420nm 이하의 UV를 효율적으로 차단하여 유기발광소자의 손상을 억제하고 유기발광소자의 수명을 연장시킬 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.

[0015] 본 발명은 플라즈마에 대한 강한 내성을 가져 유기발광소자의 신뢰성을 향상시키는 유기 장벽층을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.

[0016] 본 발명은 광경화율이 높은 유기 장벽층을 구현할 수 있는 유기발광소자 봉지용 조성물을 제공하였다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명 일 실시예의 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.

도 2는 본 발명 다른 실시예의 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 본 명세서에서, “(메트)아크릴”은 아크릴 및/또는 메타아크릴을 의미할 수 있다.

[0021] 본 명세서에서, “치환된”은 별도의 정의가 없는 한, 본 발명의 작용기 중 하나 이상의 수소 원자가, 할로젠(F, Cl, Br 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 이미노기(=NH, =NR, R은 탄소수 1-10의 알킬기이다), 아미노기(-NH₂, -NH(R'), -N(R'')(R''')), R', R'', R'''은 각각 독립적으로 탄소수 1-10의 알킬기이다), 아미디노기, 히드라진 또는 히드라존기, 카복시기, 탄소수 1-20의 알킬기, 탄소수 6-30의 아릴기, 탄소수 3-30의 시클로알킬기, 탄소수 3-30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2-30의 헤테로시클로알킬기로 치환되는 것을 의미할 수 있다.

[0022] 본 명세서에서 “아릴기”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. 이때, 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. 아릴기는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기(phenanthrenyl), 피레닐(pyrenyl)기, 크리세닐(chrysenyl)기 등을 의미할 수 있다.

[0023] 본 명세서에서 “알킬렌옥시기”는 1개 이상의 알킬렌기와 1개 이상의 산소가 연결되어 있는 작용기를 모두 포함할 수 있다. 예를 들면 (알킬렌기-산소)_n-알킬렌기, (알킬렌기-산소-알킬렌)_n-알킬렌기, 알킬렌기-산소, 또는 -(산소-알킬렌기)_n-(이상, n은 1 내지 10의 정수)를 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명 일 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물은 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제를 포함할 수 있다. 인돌계 광경화성 모노머를 포함함으로써 파장 420nm 이하, 바람직하게는 410nm 이하에서의 광 투과율을 낮춤으로써 자외선에 의한 유기발광소자의 손상을 최소화하여 유기발광소자의 수명을 높일 수 있다. 인돌계 광경화성 모노머를 포함함으로써 플라즈마에 대한 강한 내성을 가져 유기발광소자의 수명과 신뢰성을 향상시킬 수 있는 유기 장벽층을 구현할 수 있다. 인돌계 광경화성 모노머는 광경화성 작용기를 함유함으로써 상기 비-인돌계 광경화성 모노머와 경화될 수 있어 광경화율이 개선될 수 있다. 인돌계 광경화성 모노머 없이 광경화성 작용기가 없는 인돌계 자외선 흡수제를 포함하는 유기발광소자 봉지용 조성물은 미반응 분자의 존재로 인한 아웃가스의 발생, 패널 신뢰성 저하 등의 문제가 있을 수 있다.

[0025] 본 발명에서, 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제는 서로 다른 화합물이다. 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머, 개시제에 대해 상세히 설명한다.

인돌계 광경화성 모노머

[0027] 인돌계 광경화성 모노머는 인돌 작용기와 광경화성 작용기를 갖는다. 바람직하게는 인돌 작용기에는 시아노(C≡N)기 결합된 비닐기가 결합되어 있다.

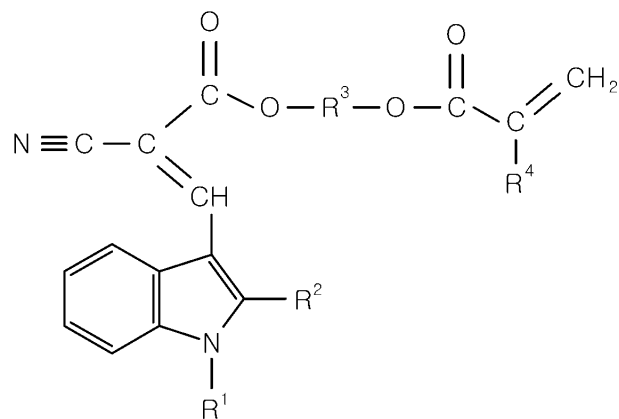
[0028] 인돌계 광경화성 모노머는 파장 420nm 이하, 바람직하게는 410nm 이하, 가장 바람직하게는 405nm 이하의 광을 흡수함으로써 해당 파장에서의 광 투과율을 낮추어 유기발광소자 특히 청색 발광소자의 손상을 억제할 수 있다. 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물을 경화시켜 형성된 경화물은 파장 420nm 이하, 바람직하게는 410nm, 가장 바람직하게는 405nm에서의 광 투과율이 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 더 바람직하게는 10% 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 유기발광소자의 손상을 충분히 억제할 수 있다. 상기 파장 범위에서 광을 흡수할 수

있는 다수의 흡수제가 알려져 있다. 그러나, 본 발명의 인돌계 광경화성 모노머를 사용하였을 때 상기 과장 범위에서 광 투과율이 현저하게 낮았으며, 하기 상술되는 내플라즈마성도 얻을 수 있다. 또한, 상기 개시제로 광 개시제 사용시 UV를 조사하여 봉지용 조성물을 경화시키는데 UV 흡수를 방해하지 않아서 봉지용 조성물의 광경화율을 충분히 높일 수 있다. 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물의 광경화율은 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상이 될 수 있다. 상기 범위에서, 경화 후 경화 수축 응력이 낮아 쉬프트가 발생되지 않은 층을 구현하여 소자의 봉지 용도로 사용할 수 있다.

[0029] 인돌계 광경화성 모노머는 내플라즈마성이 우수한 유기장벽층을 형성할 수 있어서 유기발광소자의 수명과 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물을 경화시켜 형성된 경화물은 플라즈마 식각률이 7% 이하가 될 수 있다. 상기 범위에서, 유기장벽층에 무기장벽층 형성시 유기장벽층의 플라즈마에 의한 식각을 막아 유기발광소자의 신뢰성을 높일 수 있다.

[0030] 일 구체예에서, 인돌계 광경화성 모노머는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0031] <화학식 1>



[0032]

[0033] (상기 화학식 1에서, R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기,

[0034] R²는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기,

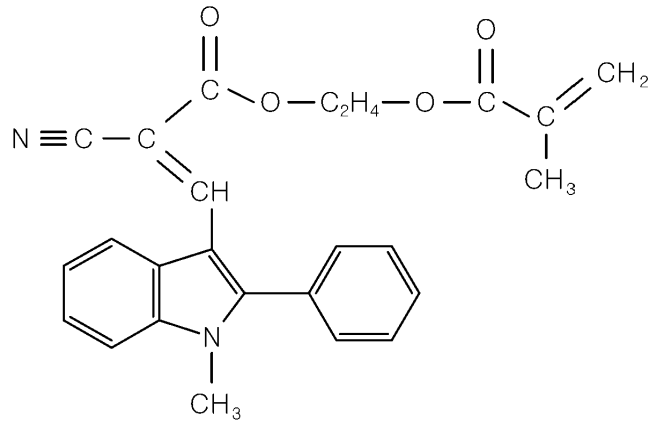
[0035] R³은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬렌옥시기,

[0036] R⁴는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기이다).

[0037] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 바람직하게는 R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기가 될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R²는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C18의 아릴기, 바람직하게는 R²는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C12의 아릴기가 될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R³은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬렌옥시기로서 (알킬렌기-산소)n-알킬렌기(n은 1 내지 10의 정수)가 될 수 있다.

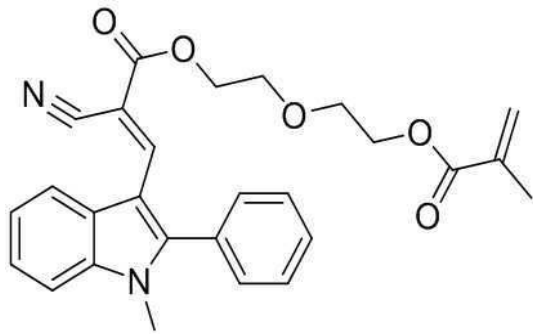
[0038] 구체적으로, 화학식 1의 모노머는 하기 <화학식 1-1> 내지 <화학식 1-4> 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

[0039] <화학식 1-1>



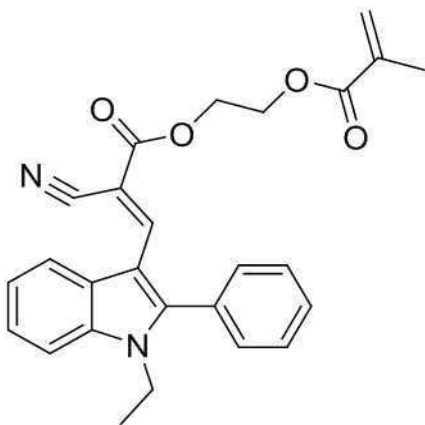
[0040]

[0042] <화학식 1-2>



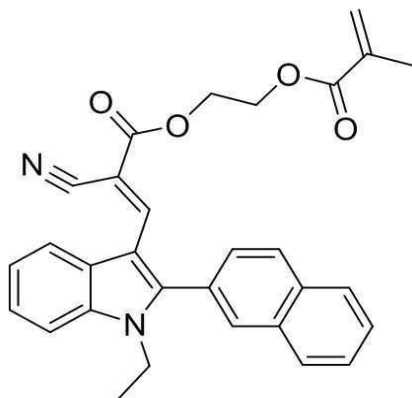
[0043]

[0044] <화학식 1-3>



[0045]

[0046] <화학식 1-4>



[0047]

[0048]

화학식 1의 모노머는 본 발명의 제조예 1에 기재된 방법에 따라 시중에서 판매중인 반응물질을 이용하여 제조할 수 있다.

[0049]

인돌계 광경화성 모노머는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 1중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 1 중량 % 내지 7 중량%, 보다 바람직하게는 2중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 상기 과장 범위에서 광 투과율을 낮추어 유기발광소자의 손상을 막고 내플라즈마성을 높일 수 있다.

[0050]

비-인돌계 광경화성 모노머

[0051]

비-인돌계 광경화성 모노머는 상기 인돌계 광경화성 모노머를 제외한 광경화성 모노머를 포함할 수 있다. 비-인돌계 광경화성 모노머는 인돌기를 함유하지 않는 비-인돌계이고, 광경화성 작용기(예를 들면 (메트)아크릴레이트기, 비닐기 등)를 갖는 모노머를 의미할 수 있다.

[0052]

비-인돌계 광경화성 모노머는 단관능 모노머, 다관능 모노머, 또는 이들의 혼합물이 될 수 있다. 본 명세서에서 "단관능 모노머"는 1개의 광경화성 작용기를 갖는 모노머를 의미할 수 있다. 본 명세서에서 "다관능 모노머"는 2개 이상 바람직하게는 2개 내지 6개의 광경화성 작용기를 갖는 모노머를 의미할 수 있다. 바람직하게는 비-인돌계 광경화성 모노머는 단관능 모노머와 다관능 모노머의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0053]

단관능 모노머는 유기발광소자 봉지용 조성물에 포함되어, 봉지용 조성물의 광경화율을 높일 수 있다. 또한, 단관능 모노머는 유기장벽층의 광 투과율을 높이고 봉지용 조성물의 점도를 낮출 수 있다.

[0054]

단관능 모노머는 (B1)방향족기를 갖는 방향족계 모노(메트)아크릴레이트, (B2)방향족기를 갖지 않는 비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 단관능 모노머는 (B1)방향족계 모노(메트)아크릴레이트 단독일 수 있다. 바람직하게는, 단관능 모노머는 (B1)방향족계 모노(메트)아크릴레이트와 (B2)비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트의 혼합물일 수 있다.

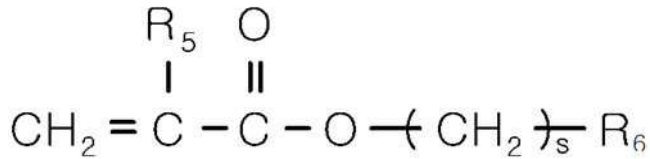
[0055]

(B1)방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 방향족기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 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. 단, 방향족기는 인돌기를 포함하지 않는 비-인돌계이다. 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, 퀴녹살리닐, 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.

[0056]

예를 들면, 방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0057] <화학식 2>



[0058]

[0059] (상기 화학식 2에서,

[0060] 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).

[0061] 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, 메톡시페닐옥시기, 프로필페녹시기, 시클로헥실페녹시기, 클로로페녹시기, 브로모페녹시기, 비페닐옥시기, 터페닐옥시(terphenyloxy)기, 쿼터페닐옥시(quarterphenyloxy)기, 안트라센일옥시(anthracenyloxy)기, 나프탈렌일옥시(naphthalenyloxy)기, 트리페닐렌일옥시(triphenylenyloxy)기가 될 수 있다.

[0062] 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.

[0063] 구체적으로, 화학식 2에서 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.

[0064] (B1)방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 10중량% 내지 50중량%, 예를 들면 15중량% 내지 40중량%, 예를 들면 15중량% 내지 35중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 내플라즈마성을 상승시키는 효과가 있을 수 있다.

[0065] (B2)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(메

트)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.

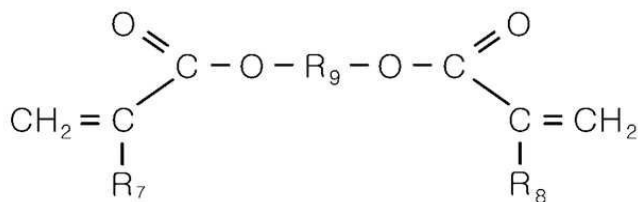
[0066] (B2)비-방향족계 모노(메트)아크릴레이트는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 0중량% 내지 30중량%, 예를 들면 0중량% 내지 20중량%, 예를 들면 0.1중량% 내지 20중량%로 포함될 수 있다.

[0067] 단관능 모노머는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 10중량% 내지 60중량%, 예를 들면 15중량% 내지 55중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 조성물의 점도를 낮추고, 접착력을 증가시키는 효과가 있을 수 있다.

[0068] 다관능 모노머는 유기발광소자 봉지용 조성물에 포함되어, 봉지용 조성물의 광경화율을 높일 수 있다. 다관능 모노머로 디(메트)아크릴레이트, 트리(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타(메트)아크릴레이트, 헥사(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 다관능 모노머로 디(메트)아크릴레이트를 포함한다. 디(메트)아크릴레이트는 (C1)디(메트)아크릴레이트 단독 또는 (C1)디(메트)아크릴레이트와 (C2)디(메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0069] (C1)디(메트)아크릴레이트는 실리콘(Si)이 없는 비-실리콘계로서, (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. 예를 들면, 디(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다:

[0070] <화학식 3>



[0071] (상기 화학식 3에서,
[0072]

[0073] R₇, R₈는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기,

[0074] R₉는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬렌기이다).

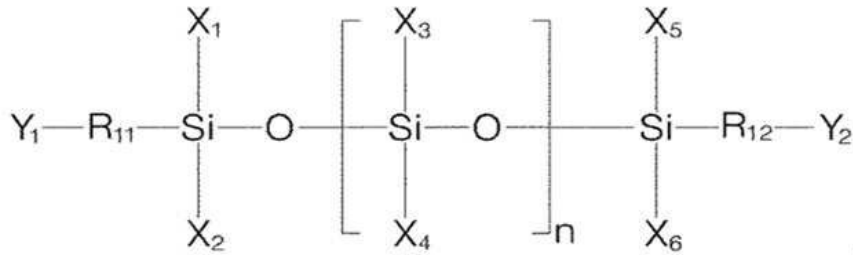
[0075] 예를 들어, 상기 화학식 3에서 R₉는 비치환된 C8 내지 C12의 알킬렌기가 될 수 있다. 더 구체적으로, 디(메트)아크릴레이트는 옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 노난디올디(메트)아크릴레이트, 데칸디올디(메트)아크릴레이트, 운데칸디올디(메트)아크릴레이트, 도데칸디올디(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0076] (C1)디(메트)아크릴레이트는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 10중량% 내지 70중량%, 바람직하게는 30중량% 내지 70중량%, 더 바람직하게는 40중량% 내지 65중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 크로스링킹 밀도를 증가시켜 막의 강도를 상승시키는 효과가 있을 수 있다.

[0077] (C2)디(메트)아크릴레이트는 실리콘(Si)을 갖는 실리콘계 디(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 봉지용 조성물은 디(메트)아크릴레이트로서 상기 비-실리콘계 디(메트)아크릴레이트와 실리콘계 디(메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함함으로써 조성물의 점도를 낮추고, 경화수축율을 낮추는 효과가 더 있을 수 있다.

[0078] (C2)디(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다:

[0079] <화학식 4>



[0080]

[0081] (상기 화학식 4에서,

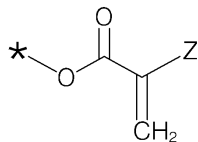
[0082] R_{11} , R_{12} 는 동일하거나 또는 다르고, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌에테르기, $-N(R')-R''-$ ($*$ 는 원소의 연결 부위, R' 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, R'' 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-20의 알킬렌기), 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7-30의 아릴알킬렌기, 또는 $-O-R''-$ ($*$ 는 원소의 연결 부위, R'' 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-20의 알킬렌기)이고,

[0083] $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 는 동일하거나 또는 다르고, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬에테르기, $-N(R')(R'')$ ($*$ 는 원소의 연결 부위, R' 및 R'' 은 동일하거나 다르고, 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기), 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬술폰아이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7-30의 아릴알킬기이고,

[0084] $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 중 하나 이상은 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기이고,

[0085] Y_1, Y_2 는 동일하거나 다르고, 하기 화학식 5이고,

[0086] <화학식 5>



[0087]

[0088] (상기 화학식 5에서,

[0089] $*$ 는 원소의 연결 부위이고, Z 는 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기이다)

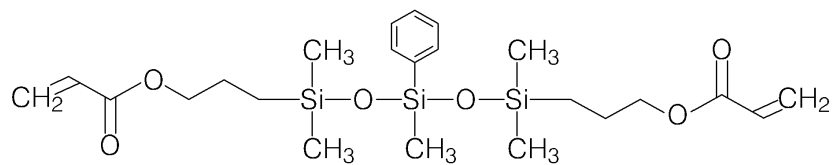
[0090] n 은 0-30의 정수이거나, n 의 평균값은 0-30이다).

[0091] 상기 "단일결합"은 Si와 Y_1 이 어떠한 원소도 개재되지 않고 직접적으로 연결(Y_1-Si)되거나, Si와 Y_2 가 어떠한 원소도 개재되지 않고 직접적으로 연결($Si-Y_2$)된 것을 의미한다.

[0092] 구체적으로, R_{11}, R_{12} 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 단일 결합일 수 있다. 구체적으로, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 중 하나 이상은 탄소수 6 내지 10의 아릴기일 수 있다. 더 구체적으로, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 중 1개, 2개, 3개 또는 6개는 탄소수 6 내지 10의 아릴기일 수 있다. 보다 구체적으로, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 페닐기, 또는 나프틸기이고, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 중 1개, 2개, 3개 또는 6개는 페닐기 또는 나프틸기가 될 수 있다. n 은 1 내지 5의 정수가 될 수 있다.

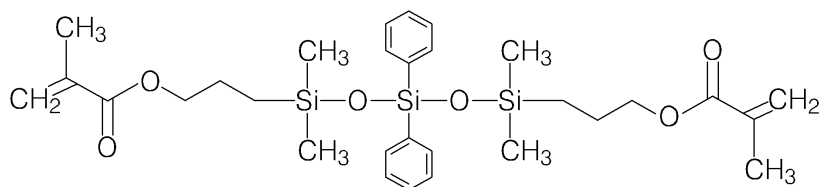
[0093] 구체적으로, (C2)디(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 4-1 내지 4-6 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

[0094] <화학식 4-1>



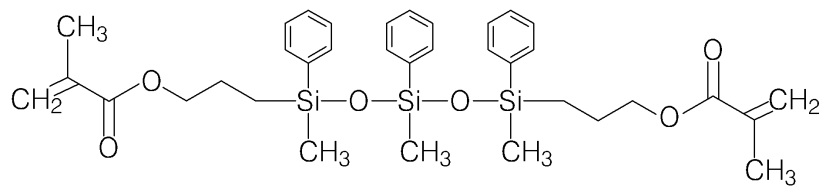
[0095]

[0096] <화학식 4-2>



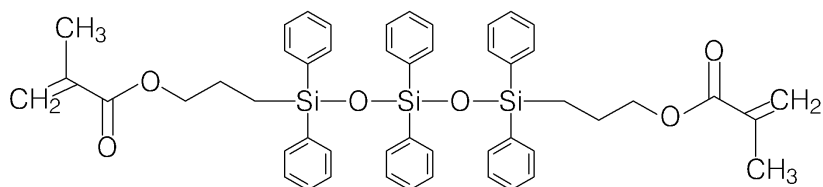
[0097]

[0098] <화학식 4-3>



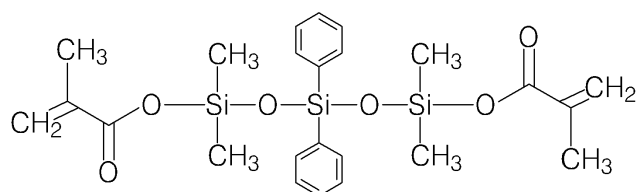
[0099]

[0100] <화학식 4-4>



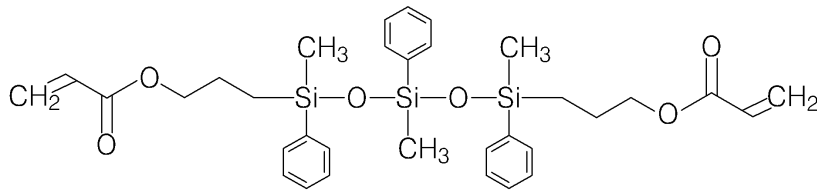
[0101]

[0102] <화학식 4-5>



[0103]

[0104] <화학식 4-6>



[0105]

[0106] (C2)디(메트)아크릴레이트는 분자량이 100 내지 2000g/mol, 구체적으로 200 내지 1000g/mol이 될 수 있다. 상기 범위에서 증착 특성이 좋고, 플라즈마에 의한 식각률이 낮은 유기 장벽층을 구현할 수 있다.

[0107] (C2)디(메트)아크릴레이트는 통상의 방법으로 제조하거나, 상업적으로 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들면, (C2)디(메트)아크릴레이트는 하나 이상의 실리콘 연결된 아릴기를 갖는 실록산 화합물과 탄소수를 연장시키는 화합물(예:알릴 알코올)을 반응시키고, (메트)아크릴로일클로라이드를 반응시켜 제조될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 또는, (C2)디(메트)아크릴레이트는 하나 이상의 실리콘 연결된 아릴기를 갖는 실록산 화합물과 (메트)아크릴로일클로라이드를 반응시켜 제조될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0108] (C2)디(메트)아크릴레이트는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 0중량% 내지 30중량%, 바람직하게는 0.1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0109] 트리(메트)아크릴레이트는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 등을 포함하는 탄소수 3-20의, 트리올, 테트라올, 펜타올 또는 헥사올의 트리(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 테트라(메트)아크릴레이트는 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 등을 포함하는 탄소수 4-20의, 테트라올, 펜타올 또는 헥사올의 테트라(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 펜타(메트)아크릴레이트는 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등을 포함하는 탄소수 4-20의, 펜타올 또는 헥사올의 펜타(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 헥사(메트)아크릴레이트는 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등을 포함하는 탄소수 4-20의 헥사올의 헥사(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0110] 다관능 모노머는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 10중량% 내지 80중량%, 예를 들면 20중량% 내지 80중량%, 40중량% 내지 80중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 크로스링킹 밀도를 증가시켜 막의 강도를 상승시키는 효과가 있을 수 있다.

[0111] 비-인돌계 광경화성 모노머는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총합 중 50중량% 내지 98중량%, 바람직하게는 90중량% 내지 95중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 상기 파장 범위에서 광 투과율을 낮추어 유기발광소자의 손상을 막고 내플라즈마성을 높일 수 있다.

[0112] 비-인돌계 광경화성 모노머는 단관능 모노머: 다관능 모노머를 1:0.5 내지 1.10의 중량비, 바람직하게는 1:0.5 내지 1:5의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 범위에서, 유기장벽층의 경화율을 높이고 점도를 적정 범위로 하여 도포성을 높일 수 있다.

[0113] 개시제

[0114] 개시제는 광경화성 반응을 수행할 수 있는 통상의 광중합 개시제를 제한없이 포함할 수 있다. 예를 들면, 광중합 개시제는 트리아진계, 아세토펜계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 벤조인계, 인계, 옥심계 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0115] 인계로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 벤질(디페닐)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. 개시제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함될 수 있다.

[0116] 개시제는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총중량 기준으로 상기 유기발광소자 봉지용 조성물 중1중량% 내지 40중량%, 구체적으로 1중량% 내지 10중량%, 1중량% 내지 9중량%, 1중량% 내지 8중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 노광시 광중합이 충분히 일어날 수 있고, 광중합 후 남은 미반응 개시제로 인하여 투과율이 저하되는 것을 막을 수 있다.

- [0117] 유기발광소자 봉지용 조성물은 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제를 혼합하여 형성할 수 있다. 예를 들면, 유기발광소자 봉지용 조성물은 용제를 포함하지 않는 무용제 타입으로 형성할 수 있다. 예를 들어, 유기발광소자 조성물이 무용제 타입인 경우, 중량%는 인돌계 광경화성 모노머, 비-인돌계 광경화성 모노머 및 개시제의 총중량에 기초한다.
- [0118] 유기발광소자 봉지용 조성물은 광경화형 조성물로서, UV 파장에서 10 내지 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 에서 1초 내지 50초 동안 조사에 의해 경화될 수 있다.
- [0119] 유기발광소자 봉지용 조성물은 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 점도가 7 내지 50cps가 될 수 있다. 상기 범위에서 봉지용 조성물의 증착이 가능할 수 있다.
- [0120] 유기발광소자 봉지용 조성물은 유기발광소자를 봉지하는데 사용될 수 있다. 구체적으로 무기 장벽층과 유기 장벽층이 순차로 형성되는 봉지 구조에서 유기 장벽층을 형성할 수 있다. 특히, 유기발광소자 봉지용 조성물은 플렉시블(flexible) 유기발광소자 표시장치에 사용될 수 있다.
- [0121] 유기발광소자 봉지용 조성물은 장치용 부재 특히 디스플레이 장치용 부재로서 주변 환경의 기체 또는 액체, 예를 들면 대기 중의 산소 및/또는 수분 및/또는 수증기와 전자제품으로 가공시 사용된 화학물질의 투과에 의해 분해되거나 불량이 될 수 있는 장치용 부재의 봉지 용도로도 사용될 수 있다. 예를 들면, 장치용 부재는 조명 장치, 금속 센서 패드, 마이크로디스크 레이저, 전기변색 장치, 광변색장치, 마이크로전자기계 시스템, 태양전지, 집적 회로, 전하 결합 장치, 발광 중합체, 발광 다이오드 등이 될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0122] 본 발명의 유기발광소자 표시장치는 본 발명 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성된 유기 장벽층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기발광소자 표시장치는 유기발광소자, 및 유기 발광소자 위에 형성되고 무기 장벽층과 유기 장벽층을 포함하는 장벽 스택을 포함하고, 유기 장벽층은 본 발명 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다. 그 결과, 유기발광소자 표시장치의 신뢰성이 좋을 수 있다.
- [0123] 이하, 도 1을 참고하여 본 발명 일 실시예의 유기발광소자 표시장치를 설명한다. 도 1은 본 발명 일 실시예의 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.
- [0124] 도 1을 참조하면, 본 발명 일 실시예의 유기발광소자 표시장치(100)는 기판(10), 기판(10) 위에 형성된 유기발광소자(20), 및 유기발광소자(20) 위에 형성되고 무기 장벽층(31)과 유기 장벽층(32)을 포함하는 장벽 스택(30)을 포함하고, 무기 장벽층(31)은 유기발광소자(20)와 접촉하는 상태로 되어 있고, 유기 장벽층(32)은 본 발명 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다.
- [0125] 기판(10)은 유기발광소자가 형성될 수 있는 기판이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 투명 유리, 플라스틱 시트, 실리콘 또는 금속 기판 등과 같은 물질로 이루어질 수 있다.
- [0126] 유기발광소자(20)는 유기발광소자 표시장치에서 통상적으로 사용되는 것으로 도 1에서 도시되지 않았지만, 제1전극, 제2전극, 제1전극과 제2전극 사이에 형성된 유기발광막을 포함하고, 유기발광막은 홀 주입층, 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층이 순차적으로 적층된 것일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0127] 장벽 스택(30)은 유기 장벽층과 무기 장벽층을 포함하고, 유기 장벽층과 무기 장벽층은 각각 층을 구성하는 성분이 서로 달라 각각 유기발광소자 봉지 기능을 구현할 수 있다.
- [0128] 무기 장벽층은 유기 장벽층과 성분이 상이함으로써, 유기 장벽층의 효과를 보완할 수 있다. 무기 장벽층은 광투과성이 우수하고, 수분 및/또는 산소 차단성이 우수한 무기 소재로 형성될 수 있다. 예를 들면, 무기 장벽층은 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, 무기 장벽층은 실리콘 산화물(SiO_x), 실리콘 질화물(SiN_x), 실리콘 산소 질화물(SiO_xNy), ZnSe , ZnO , Sb_2O_3 , Al_2O_3 등을 포함하는 AlO_x , In_2O_3 , SnO_2 가 될 수 있다.
- [0129] 무기 장벽층은 플라즈마 공정, 진공 공정, 예를 들면 스퍼터링, 화학기상증착, 플라즈마화학기상증착, 증발, 승화, 전자사이클로트론공명-플라즈마증기증착 및 이의 조합으로 증착될 수 있다.
- [0130] 유기 장벽층은 무기 장벽층과 교대로 증착시, 무기 장벽층의 평활화 특성을 확보하고, 무기 장벽층의 결함이 또

다른 무기 장벽층으로 전파되는 것을 막을 수 있다.

[0131] 유기 장벽층은 본 발명 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물의 코팅, 증착, 경화 등의 조합에 의해 형성될 수 있다. 예를 들면, 유기발광소자 봉지용 조성물을 1 μ m 내지 50 μ m 두께로 코팅하고, 10 내지 500mW/cm²에서 1초 내지 50초 동안 조사하여 경화시킬 수 있다.

[0132] 장벽 스택은 유기 장벽층과 무기 장벽층을 포함하되, 유기 장벽층과 무기 장벽층의 총 개수는 제한되지 않는다. 유기 장벽층과 무기 장벽층의 총 개수는 산소 및/또는 수분 및/또는 수증기 및/또는 화학 물질에 대한 투과 저항성의 수준에 따라 변경할 수 있다. 예를 들면, 유기 장벽층과 무기 장벽층의 총 개수는 10층 이하, 예를 들면 2 내지 7층이 될 수 있고, 구체적으로 무기 장벽층/유기 장벽층/무기 장벽층/유기 장벽층/무기 장벽층/유기 장벽층/무기 장벽층의 순서로 7층으로 형성될 수 있다.

[0133] 장벽 스택에서 유기 장벽층과 무기 장벽층은 교대로 증착될 수 있다. 이는 상술한 조성물이 갖는 물성으로 인해 생성된 유기 장벽층에 대한 효과 때문이다. 이로 인해, 유기 장벽층과 무기 장벽층은 장치에 대한 봉지 효과를 보완 또는 강화할 수 있다.

[0134] 이하, 도 2를 참고하여 본 발명 다른 실시예의 유기발광소자 표시장치를 설명한다. 도 2는 본 발명 다른 실시예의 유기발광소자 표시장치의 단면도이다.

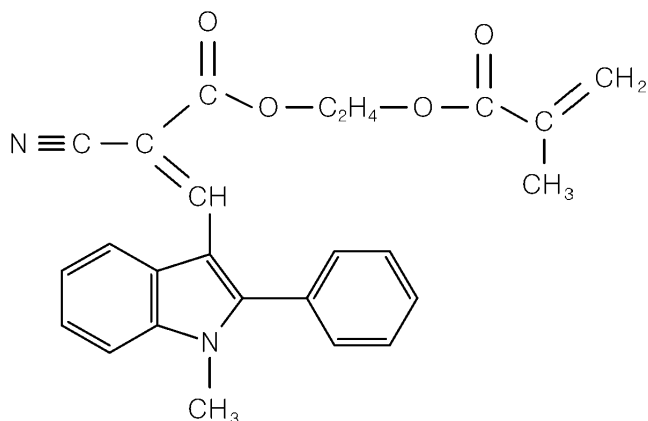
[0135] 도 2를 참조하면, 본 발명 다른 실시예의 유기발광소자 표시장치(200)는 기판(10), 기판(10) 위에 형성된 유기 발광소자(20), 및 유기발광소자(20) 위에 형성되고 무기 장벽층(31)과 유기 장벽층(32)을 포함하는 장벽 스택(30)을 포함하고, 무기 장벽층(31)은 유기발광소자(20)가 수용된 내부 공간(40)을 봉지하고, 유기 장벽층(32)은 본 발명 실시예의 유기발광소자 봉지용 조성물로 형성될 수 있다. 무기 장벽층이 유기발광소자와 접촉하지 않은 점을 제외하고는 본 발명 일 실시예의 유기발광소자 표시장치와 실질적으로 동일하다.

[0137] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 자세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0138] 제조예 1: 인돌계 광경화성 모노머의 제조

[0139] 하기 화학식 1-1의 화합물을 제조하였다.

[0140] <화학식 1-1>



[0141]

[0142] 단계 1: 냉각관과 dean stark, 교반기를 구비한 1000ml 플라스크에 시아노아세트산 200g을 넣고, 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트 320g, 톨루엔 600ml, 진한 황산 3g(대정화금 사)을 넣고 30분 동안 질소 퍼징한 후 160℃로 가열하며 물을 제거한다. 증류를 통하여, 2-(2-cyanoacetoxy)ethyl methacrylate (분자량:197.19g/mol)를 HPLC 순도 96%로 얻었다. (¹H NMR: δ 6.12, s, 1H; δ 5.62, s, 1H; δ 4.45, m, 2H; δ 4.38, m, 2H; δ 3.01, s, 2H; δ 1.94, s, 3H)

[0143] 단계 2: 냉각관과 교반기를 구비한 500ml 플라스크에 KOH 15.2g, 아이오도메탄 38g, 2-phenyl 1H-Indole-3-carboxaldehyde 50g, DMF(디메틸포름아미드) 150g을 넣고 상온에서 12h 교반한다. 증류를 통하여 용매를 제거하

여 1-methyl 2-phenyl 1H-Indole-3-carboxaldehyde(분자량:235.28g/mol)를 HPLC 순도 96%로 얻었다. (^1H NMR: δ 9.76, s, 1H; δ 8.46, m, 1H; δ 7.59, m, 3H; δ 7.52, m, 2H; δ 7.42, m, 3H; δ 3.79, s, 3H)

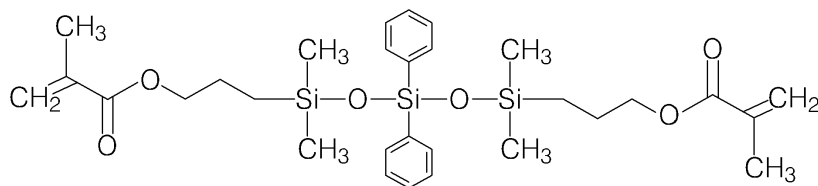
[0144] 단계 3: 냉각관과 교반기를 구비한 500ml 플라스크에 단계 2에서 수득한 1-methyl 2-phenyl 1H-Indole-3-carboxaldehyde 21g과 단계 1에서 수득한 2-(2-cyanoacetoxy)ethyl methacrylate 21.2g, 피페리딘 2.3g, 피리딘 230g을 넣고 상온에서 12h교반한다. 증류를 통하여 용매를 제거한 후 에탄올로 재결정하여 <화학식 1-1>(분자량:414.45g/mol)를 HPLC 순도 98%로 얻었다. (^1H NMR: δ 8.46, m, 1H; δ 8.17, s, 1H; δ 7.59, m, 3H; δ 7.42, m, 5H; δ 6.15, s, 1H; δ 5.62, s, 1H; δ 4.51, m, 2H; δ 4.42, m, 2H; δ 3.75, s, 3H; δ 1.96, s, 3H)

[0146] **제조예 2: 실리콘계 디(메트)아크릴레이트의 제조**

[0147] 냉각관과 교반기를 구비한 1000ml 플라스크에 에틸아세테이트 300ml를 넣고, 3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산 21g과 알릴 알콜 (allyl alcohol)43g(대정화금 사)을 넣고 30분 동안 질소 퍼징한 후, Pt on carbon black powder(Aldrich사) 72ppm을 추가한 후, 플라스크 내 온도를 80℃로 올린 후 4시간 동안 교반하였다. 잔류 용매를 증류로 제거하였다. 얻어진 화합물 71.5g을 디클로로메탄 300ml에 넣고, 트리에틸아민 39g을 추가하고, 0℃에서 교반하면서 메타아크릴로일클로라이드 30.2g을 천천히 첨가하였다. 잔류 용매를 증류로 제거하여, 하기 화학식 4-2의 화합물(분자량:584.92g/mol)을 HPLC 순도 96%로 얻었다.

[0148] (^1H NMR: δ 7.52, m, 6H; δ 7.42, m, 4H; δ 6.25, d, 2H; δ 6.02, dd, 2H; δ 5.82, t, 1H; δ 5.59, d, 2H; δ 3.86, m, 4H; δ 1.52, m, 4H; δ 0.58, m, 4H; δ 0.04, m, 12H)

[0149] <화학식 4-2>



[0150] 실시예와 비교예에서 사용한 성분의 구체적인 사양은 다음과 같다.

[0151]

[0152] (A)인돌계 광경화성 모노머: 제조예 1의 광경화성 모노머

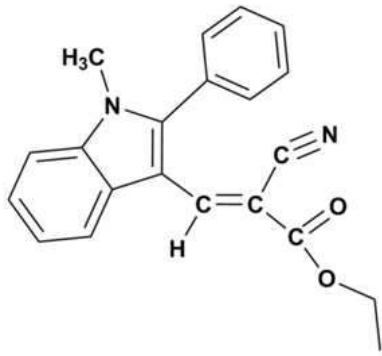
[0153] (B)비-인돌계 광경화성 모노머: (B1)2-페닐페녹시아크릴레이트(M1142, 미원), (B2)라우릴아크릴레이트(Sartomer 사)

[0154] (C)비-인돌계 광경화성 모노머: (C1)1,2-도데칸디아올디아크릴레이트(Sartomer사), (C2)제조예 2의 모노머

[0155] (D)개시제: Darocur TPO(BASF사)(인계 개시제)

[0156] (E)UV 흡수제: BONARSORB(하기 화학식 6)

[0157] <화학식 6>



[0158]

[0159] 실시예 1

[0160] (A) 제조예 1의 광경화성 모노머 3중량부, (B1) 2-페닐페녹시아크릴레이트 33중량부, (C1) 1,2-도데칸다올디아크릴레이트 61중량부, (D)개시제 3중량부를 125ml 갈색 폴리프로필렌 병에 넣고, 셰이커를 이용하여 3시간 동안 실온에서 혼합하여 봉지용 조성물을 제조하였다.

[0162] 실시예 2 내지 실시예 5와 비교예 1 내지 비교예3

[0163] 실시예 1에서 각 성분의 함량을 하기 표 1(단위:중량부)과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 봉지용 조성물을 제조하였다.

[0164] 실시예와 비교예에서 제조한 봉지용 조성물에 대해 하기 표 1의 물성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0165] (1)점도: 실시예와 비교예의 봉지용 조성물에 대해 25℃에서 점도 측정기 LV DV-II Pro(Brookfield사)로 스피들 번호(No. spindle) 40으로 측정하였다.

[0166] (2)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 10초동안 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.

[0167] <식 1>

[0168] 광경화율(%)= |1-(A/B) | x 100

[0169] (상기 식1에서, A는 경화된 필름에 대해 1720cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도에 대한 1635cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도의 비이고,

[0170] B는 봉지용 조성물에 대해 1720cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도에 대한 1635cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크의 강도의 비이다).

[0171] (3)플라즈마 식각률: 봉지용 조성물을 Si웨이퍼에 증착 및 광경화시켜 유기 장벽층을 형성하였다. 광경화시켜 유기봉지층의 초기 증착 높이(T1, 단위:μm)를 측정하였다. ICP power: 2500W, RE power: 300W, DC bias:200V, Ar flow: 50sccm, etching time: 1min, pressure: 10mtorr에서 유기 장벽층에 ICP CVD (BMR Technology社)를 이용하여 유도결합(ICP) 플라즈마를 처리한 후 유기 장벽층의 높이(T2, 단위:μm)를 측정하였다. 식 2에 의해 플라즈마에 의한 유기 장벽층의 식각률을 계산하였다. 상기 유기 장벽층의 높이(두께)는 FE-SEM Hitachi High Technologies Corporation社 에 의해 측정하였다.

[0172] <식 2>

[0173] 플라즈마에 의한 유기 장벽층의 식각률(%) = (T1-T2)/T1 x 100

[0174] (4)광투과율: 봉지용 조성물을 N₂ 조건에서 UV 경화시켜 두께 10 μ m의 필름을 제조하고, 필름에 대해 Lambda950(Perkin Elmer사)로 파장 405nm에서 광 투과율을 측정하였다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
A		3	3	3	5	2	0	0	0
B	B1	33	33	19	32	33	34	20	34
	B2	0	20	0	0	0	0	0	0
C	C1	61	41	47	60	62	63	48	62
	C2	0	0	28	0	0	0	29	0
D		3	3	3	3	3	3	3	3
E		0	0	0	0	0	0	0	1
점도 (cps, @25℃)		21.2	15.2	22.6	21.8	21.0	20.1	21.4	21.3
광경화율(%)		91.2	92.3	92.5	92.0	92.3	91.5	92.4	90.2
플라즈마 식각률(%)		6.1	6.2	6.8	6.1	6.2	6.2	7.1	7.8
광 투과율 (%, @405nm)		7.2	7.9	7.6	2.1	9.7	99	99	21

[0176] 상기 표 1에서와 같이, 본 발명의 유기발광소자 봉지용 조성물은 파장 420nm 이하의 광 투과율이 낮았으며, 플라즈마에 대한 식각률이 낮았으며, 광경화율도 높았다.

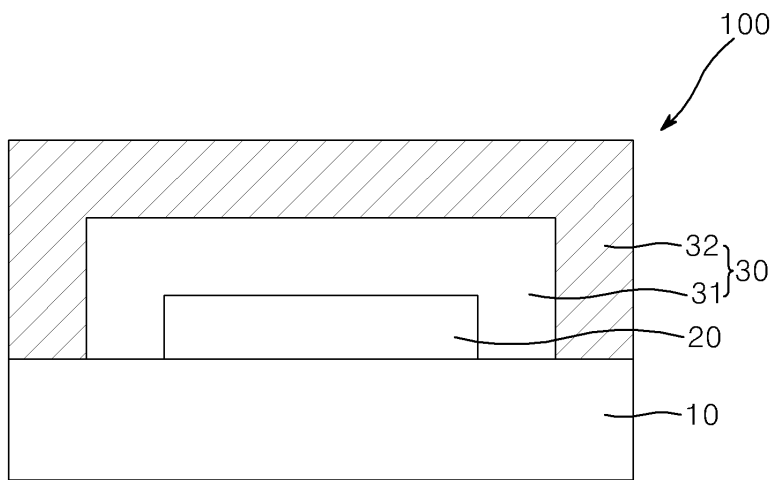
[0177] 그러나, 본 발명의 인돌계 광경화성 모노머를 함유하지 않은 비교예 1, 비교예 2는 파장 420nm 이하의 광 투과율이 높았으며, 비교예 2는 플라즈마에 대한 식각률도 높았다.

[0178] 또한, 본 발명의 인돌계 광경화성 모노머와 실질적으로 유사한 인돌계 작용기를 갖는 UV 흡수제를 포함하는 비교예 3은 용해도 문제로 1% 이상 사용이 불가하며 1% 사용시 420nm 이하의 광 투과율이 높았으며 플라즈마 식각률도 높은 문제점이 있었다.

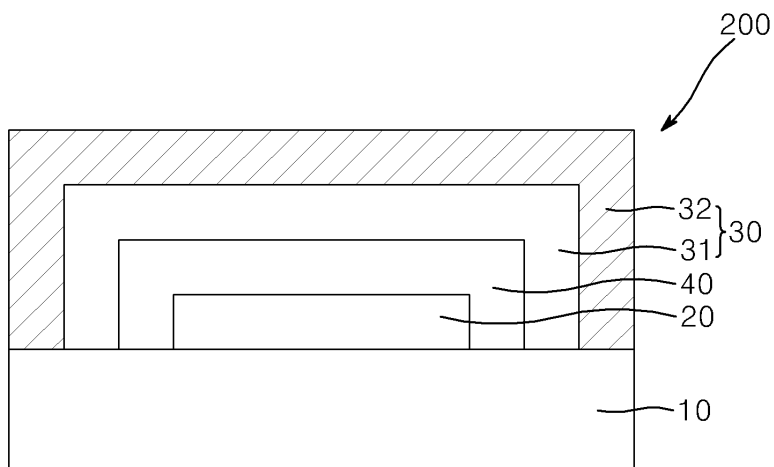
[0180] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

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	KR1020190010344A	公开(公告)日	2019-01-30
申请号	KR1020170093003	申请日	2017-07-21
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	남성룡 최미정 고성민 이범진		
发明人	남성룡 최미정 고성민 이범진		
IPC分类号	H01L51/00 C09K11/06 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0067 C09K11/06 H01L51/0059 H01L51/5237 C09K2211/1029 H01L51/00 H01L51/52		
其他公开文献	KR102126045B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种用于封装有机发光器件的组合物，所述组合物包括基于吡啉的光可固化单体，基于非吡啉的光可固化单体和引发剂，以及由其制造的有机发光显示装置。

