

명세서

발명의 명칭: 밀봉재 조성물

기술분야

- [1] 관련 출원들과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2016년 12월 9일자 한국 특허 출원 제10-2016-0167794호 및 2017년 7월 3일자 한국 특허 출원 제10-2017-0084291호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 출원은 밀봉재 조성물, 이를 포함하는 유기전자장치 및 상기 유기전자장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 유기전자장치(OED; organic electronic device)는 정공 및 전자를 이용하여 전하의 교류를 발생하는 유기 재료층을 포함하는 장치를 의미하며, 그 예로는, 광전지 장치(photovoltaic device), 정류기(rectifier), 트랜스미터(transmitter) 및 유기발광다이오드(OLED; organic light emitting diode) 등을 들 수 있다.
- [6] 상기 유기전자장치 중 유기발광다이오드(OLED: Organic Light Emitting Diode)는 기존 광원에 비하여, 전력 소모량이 적고, 응답 속도가 빠르며, 표시장치 또는 조명의 박형화에 유리하다. 또한, OLED는 공간 활용성이 우수하여, 각종 휴대용 기기, 모니터, 노트북 및 TV에 걸친 다양한 분야에서 적용될 것으로 기대되고 있다.
- [7] OLED의 상용화 및 용도 확대에 있어서, 가장 주요한 문제점은 내구성 문제이다. OLED에 포함된 유기재료 및 금속 전극 등은 수분 등의 외부적 요인에 의해 매우 쉽게 산화된다. 따라서, OLED를 포함하는 제품은 환경적 요인에 크게 민감하다. 이에 따라 OLED 등과 같은 유기전자장치에 대한 외부로부터의 산소 또는 수분 등의 침투를 효과적으로 차단하기 위하여 다양한 방법이 제안되어 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 출원은 외부로부터 유기전자장치로 유입되는 수분 또는 산소를 효과적으로 차단하여 유기전자장치의 수명을 확보할 수 있고, 전면 발광형 유기전자장치의 구현이 가능하며, 잉크젯 방식으로 적용 가능하고, 박형의 디스플레이를 제공할 수 있는 밀봉재 조성물 및 이를 포함하는 유기전자장치를 제공한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 출원은 밀봉재 조성물에 관한 것이다. 상기 밀봉재 조성물은 예를 들면, OLED 등과 같은 유기전자장치를 봉지 또는 캡슐화하는 것에 적용되는 봉지제일

수 있다. 하나의 예시에서, 본 출원의 밀봉재 조성물은 유기전자소자의 전면을 봉지 또는 캡슐화하는 것에 적용될 수 있다. 따라서, 상기 밀봉재 조성물이 캡슐화에 적용된 후에는 유기전자장치의 전면을 밀봉하는 유기층 형태로 존재할 수 있다. 또한, 상기 유기층은 후술하는 보호막 및/또는 무기층과 함께 유기전자소자 상에 적층되어 봉지 구조를 형성할 수 있다.

- [10] 본 출원의 구체예에서, 본 출원은 잉크젯 공정에 적용 가능한 유기전자소자 봉지용 밀봉재 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 비접촉식으로 패터닝이 가능한 잉크젯 프린팅을 이용해 기판에 토출되었을 때, 적절한 물성을 갖도록 설계될 수 있다.
- [11] 본 명세서에서, 용어 「유기전자장치」는 서로 대향하는 한 쌍의 전극 사이에 정공 및 전자를 이용하여 전하의 교류를 발생하는 유기재료층을 포함하는 구조를 갖는 물품 또는 장치를 의미하며, 그 예로는, 광전지 장치, 정류기, 트랜스미터 및 유기발광다이오드(OLED) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 출원의 하나의 예시에서 상기 유기전자장치는 OLED일 수 있다.
- [12] 예시적인 밀봉재 조성물은 에폭시 화합물 및 옥세탄기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 에폭시 화합물은 광경화성 또는 열경화성 화합물일 수 있다. 상기 옥세탄기를 갖는 화합물은 상기 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 45 중량부 내지 145 중량부, 48 중량부 내지 144 중량부, 63 중량부 내지 143 중량부 또는 68 중량부 내지 142 중량부의 범위 내로 포함될 수 있다. 본 명세서 용어 「중량부」는 각 성분 간의 중량 비율을 의미할 수 있다. 본 출원은 상기 조성의 함량 비율을 제어함으로써, 유기전자소자에 잉크젯 방식으로 유기층을 형성할 수 있고, 도포된 밀봉재 조성물은 짧은 시간 내에 우수한 퍼짐성을 가지며, 경화된 후에 우수한 경화 감도를 갖는 유기층을 제공할 수 있다. 또한, 상기 밀봉재 조성물은 요오도늄염을 포함하는 광개시제를 포함할 수 있다. 상기 밀봉재 조성물은 특히, 전술한 특정 함량 비율의 에폭시 화합물 및 옥세탄기 함유 화합물과 함께 잉크 조성물로서 공정성과 함께 우수한 접착 강도 및 경화 감도를 구현할 수 있다.
- [13] 하나의 예시에서, 상기 에폭시 화합물은 적어도 2관능 이상일 수 있다. 즉, 에폭시 관능기가 상기 화합물에 2 이상 존재할 수 있다. 상기 에폭시 화합물은 밀봉재에 적절한 가교도를 구현하여 고온 고습에서의 우수한 내열 내구성을 구현한다.
- [14] 본 출원의 구체예에서, 에폭시 화합물은 분자 구조 내에 환형 구조를 갖는 화합물 및/또는 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 화합물을 포함할 수 있다. 즉, 본 출원의 밀봉재 조성물은 에폭시 화합물로서 분자 구조 내에 환형 구조를 갖는 화합물 및 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 함께 포함할 수도 있다. 하나의 예시에서, 상기 분자 구조 내에 환형 구조를 갖는 화합물은 분자 구조 내에 고리 구성 원자가 3 내지 10, 4 내지 8 또는 5 내지 7의 범위 내일 수 있고 상기 화합물 내에 환형 구조가 2 이상, 10 이하로

존재할 수 있다. 상기 환형 구조를 갖는 화합물 및 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 화합물이 함께 포함될 경우, 상기 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 화합물은 환형 구조를 갖는 화합물 100 중량부에 대하여, 20 중량부 이상, 205 중량부 미만, 23 중량부 내지 204 중량부, 30 중량부 내지 203 중량부, 34 중량부 내지 202 중량부, 40 중량부 내지 201 중량부, 60 중량부 내지 200 중량부 또는 100 중량부 내지 173 중량부의 범위 내로 밀봉재 조성물에 포함될 수 있다. 본 출원은 상기 합량 범위를 제어함으로써, 밀봉재 조성물이 유기전자소자를 전면 밀봉함에 있어서 소자 손상을 방지할 수 있도록 하고, 잉크젯 가능한 적정 물성을 갖게 하며, 경화 후 우수한 경화 강도를 갖게 하고, 또한, 우수한 수분 차단성을 함께 구현할 수 있게 한다..

- [15] 하나의 예시에서, 에폭시 화합물은 50 내지 350g/eq, 73 내지 332g/eq, 94 내지 318g/eq 또는 123 내지 298g/eq의 범위의 에폭시 당량을 가질 수 있다. 또한, 옥세탄기를 갖는 화합물은 중량평균분자량이 150 내지 1,000g/mol, 173 내지 980g/mol, 188 내지 860g/mol, 210 내지 823g/mol 또는 330 내지 780g/mol의 범위 내에 있을 수 있다. 본 출원은 상기 에폭시 화합물의 에폭시 당량을 낮게 제어하거나, 상기 옥세탄기를 갖는 화합물의 중량평균분자량을 낮게 조절함으로써, 밀봉재의 경화 후 경화 완료도를 향상시키면서 조성물의 점도가 지나치게 높아져서 잉크젯 공정이 불가능하게 하는 것을 방지할 수 있고, 동시에 수분 차단성 및 우수한 경화 감도를 제공할 수 있다. 본 명세서에서 중량평균분자량은, GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미한다. 하나의 예시에서, 250 내지 300mm의 길이, 4.5 내지 7.5mm의 내경을 가지는 금속관으로 되어 있는 컬럼에 3 내지 20mm Polystyrene bead로 충전한다. 측정하고자 하는 물질을 THF 용매에 녹인 희석된 용액을 컬럼에 통과시키면 유출되는 시간에 따라 중량평균분자량을 간접적으로 측정 가능하다. 컬럼으로부터 크기 별로 분리되어 나오는 양을 시간별로 Plot하여 검출할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 에폭시 당량은 1그램 당량의 에폭시기를 함유하는 수지의 그램수(g/eq)이며, JIS K 7236에 규정된 방법에 따라서 측정될 수 있다.

- [16] 또한, 옥세탄기를 갖는 화합물은 비점이 90 내지 300°C, 98 내지 270°C, 110 내지 258°C 또는 138 내지 237°C의 범위 내에 있을 수 있다. 본 출원은 상기 화합물의 비점을 상기 범위로 제어함으로써, 잉크젯 공정에서 고온에서도 우수한 인쇄성을 구현하면서 외부로부터 수분 차단성이 우수하고, 아웃 가스가 억제되어 소자에 가해지는 손상을 방지할 수 있는 밀봉재의 제공이 가능하다. 본 명세서에서 비점은 특별히 달리 규정하지 않는 한, 1기압에서 측정된 것일 수 있다.

- [17] 하나의 예시에서, 분자 구조 내에 환형 구조를 갖는 화합물은 지환족 에폭시 화합물이 예시될 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3',4'-에폭시사이클로헥산카복실레이트 (EEC) 및

유도체, 디사이클로펜타디엔 디옥사이드 및 유도체, 비닐사이클로헥센 디옥사이드 및 유도체, 1,4-사이클로헥산디메탄올 비스(3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트) 및 유도체를 예시로 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [18] 하나의 예시에서, 상기 옥세탄기를 포함하는 화합물은 상기 옥세탄 관능기를 갖는 한 그 구조는 제한되지 않으며, 예를 들어, TOAGOSEI사의 OXT-221, CHOX, OX-SC, OXT101, OXT121, OXT221 또는 OXT212, 또는 ETERNACOLL사의 EHO, OXBP, OXTP 또는 OXMA가 예시될 수 있다. 또한, 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 에폭시 화합물은 알리파틱 글리시딜 에테르, 1,4-부탄다이올 디글리시딜 에테르, 에틸렌글라이콜 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산다이올 디글리시딜 에테르, 프로필렌글라이콜 디글리시딜 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 디글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르 또는 네오펜틸글리콜 디글리시딜 에테르를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [19] 본 출원의 구체예에서, 밀봉재 조성물은 요오도늄염을 포함하는 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 광개시제는 양이온 광중합 개시제일 수 있다. 또한, 상기 광개시제는 200nm 내지 400nm 범위의 파장을 흡수하는 화합물일 수 있다.
- [20] 상기 광개시제의 경우 당업계의 공지의 소재를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 요오도늄 또는 방향족 요오도늄을 포함하는 양이온 부와 AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , 또는 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트를 포함하는 음이온 부를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 본 출원의 밀봉재 조성물은 잉크젯 방식으로 유기전자소자를 밀봉하는 용도에 적합하도록, 전술한 특정 조성에 광개시제로서 요오도늄염을 포함하는 광개시제를 포함할 수 있다. 상기 밀봉재 조성물은 전술한 특정 함량 비율의 에폭시 화합물 및 옥세탄기 함유 화합물과 함께 잉크 조성물로서 공정성과 함께 우수한 접착 강도 및 경화 감도를 구현할 수 있다.
- [21] 본 출원의 구체예에서, 상기 광개시제는 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부, 2 내지 13 중량부, 또는 3 내지 11 중량부로 포함될 수 있다. 본 출원은 상기 광개시제 함량 범위를 조절함으로써, 유기전자소자 상에 직접 적용되는 본 출원의 밀봉재 조성물 특성 상 상기 소자에 물리적 화학적 손상을 최소화할 수 있다.
- [22] 본 출원의 구체예에서, 상기 밀봉재 조성물은 계면 활성제를 추가로 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 계면 활성제는 극성 작용기를 포함할 수 있고, 상기 극성 작용기는 계면 활성제의 화합물 구조 말단에 존재할 수 있다. 상기 극성 작용기는 예를 들어, 카르복실기, 히드록시기, 인산염, 암모늄염, 카르복시레이트기, 황산염 또는 술폰산염을 포함할 수 있다. 또한, 본 출원의 구체예에서, 상기 계면 활성제는 비실리콘계 계면 활성제 또는 불소계 계면 활성제일 수 있다. 상기 비실리콘계 계면 활성제 또는 불소계 계면 활성제는,

전술한 에폭시 화합물 및 옥세탄기를 갖는 화합물과 함께 적용되어, 유기전자소자 상에 우수한 코팅성을 제공한다. 한편, 극성 반응기를 포함하는 계면활성제의 경우 전술한 밀봉재 조성물의 다른 성분과의 친화성이 높기 때문에 경화 반응에 참여 가능하고, 이에 따라 부착력 측면에서 우수한 효과를 구현할 수 있다. 본 출원의 구체예에서, 기재에 대한 잉크젯 코팅성을 향상시키기 위해 친수성(hydrophilic) 불소계 계면 활성제 또는 비실리콘계 계면 활성제를 사용할 수 있다.

- [23] 구체적으로, 상기 계면 활성제는 고분자형 또는 올리고머형 불소계 계면활성제일 수 있다. 상기 계면 활성제는 시판품을 사용할 수 있으며, 예를 들면 TEGO사의 Glide 100, Glide110, Glide 130, Glide 460, Glide 440, Glide450 또는 RAD2500, DIC(DaiNippon Ink & Chemicals) 사의 Megaface F-251, F-281, F-552, F554, F-560, F-561, F-562, F-563, F-565, F-568, F-570 및 F-571 또는 아사히 가라스 사의 Surfion S-111, S-112, S-113, S-121, S-131, S-132, S-141 및 S-145 또는 스미토모 스리엠 사의 Fluorad FC-93, FC-95, FC-98, FC-129, FC-135, FC-170C, FC-430 및 FC-4430 또는 듀폰 사의 Zonyl FS-300, FSN, FSN-100 및 FSO 및 BYK사의 BYK-350, BYK-354, BYK-355, BYK-356, BYK-358N, BYK-359, BYK-361N, BYK-381, BYK-388, BYK-392, BYK-394, BYK-399, BYK-3440, BYK-3441, BYKETOL-AQ, BYK-DYNWET 800 등으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [24] 상기 계면 활성제는 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부, 0.05 중량부 내지 10 중량부, 0.1 중량부 내지 10 중량부, 0.5 중량부 내지 8 중량부 또는 1 중량부 내지 4 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내에서, 본 출원은 밀봉재 조성물이 잉크젯 방식에 적용되어 박막의 유기층을 형성할 수 있도록 한다.
- [25] 본 출원의 구체예에서, 상기 밀봉재 조성물은 300nm 이상의 장파장 활성화 에너지 선에서의 경화성을 보완하기 위해 광 증감제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 광 증감제는 200nm 내지 400nm 범위의 파장을 흡수하는 화합물일 수 있다.
- [26] 상기 광 증감제는 안트라센, 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센 등의 안트라센계 화합물; 벤조페논, 4,4-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,4,6-트리메틸아미노벤조페논, 메틸-o-벤조일벤조에이트, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논, 3,3,4,4-테트라(t-부틸퍼옥시카보닐)벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 아세토페논; 디메톡시아세토페논, 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 프로판온 등의 케톤계 화합물; 페릴렌; 9-플로레논, 2-클로로-9-프로레논, 2-메틸-9-플로레논 등의 플로레논계 화합물; 티옥산톤, 2,4-디에틸 티옥산톤, 2-클로로 티옥산톤, 1-클로로-4-프로필옥시 티옥산톤, 이소프로필티옥산톤(ITX), 디이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤계 화합물; 크산톤, 2-메틸크산톤 등의 크산톤계 화합물; 안트라퀴논, 2-메틸

안트라퀴논, 2-에틸 안트라퀴논, t-부틸 안트라퀴논, 2,6-디클로로-9,10-안트라퀴논 등의 안트라퀴논계 화합물; 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 1,5-비스(9-아크리디닐)펜탄, 1,3-비스(9-아크리디닐)프로판 등의 아크리딘계 화합물; 벤질, 1,7,7-트리메틸-비시클로[2,2,1]헵탄-2,3-디온, 9,10-펜안트렌퀴논 등의 디카보닐 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드 등의 포스핀 옥사이드계 화합물; 메틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 2-n-부톡시에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트 등의 벤조에이트계 화합물; 2,5-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로펜타논, 2,6-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 2,6-비스(4-디에틸아미노벤잘)-4-메틸-시클로펜타논 등의 아미노 시너지스트; 3,3-카본닐비닐-7-(디에틸아미노)쿠마린, 3-(2-벤조티아졸일)-7-(디에틸아미노)쿠마린, 3-벤조일-7-(디에틸아미노)쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시-쿠마린, 10,10-카르보닐비스[1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라히드로-1H,5H,11H-C1]-벤조피라노[6,7,8-ij]-퀴놀리진-11-온 등의 쿠마린계 화합물; 4-디에틸아미노 칼콘, 4-아지드벤잘아세토페논 등의 칼콘 화합물; 2-벤조일메틸렌; 및 3-메틸-b-나프토티아졸린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [27] 상기 광 증감제는 광개시제 100 중량부에 대해, 28 중량부 내지 40 중량부, 31 중량부 내지 38 중량부 또는 32 중량부 내지 36 중량부의 범위 내로 포함될 수 있다. 본 출원은 상기 광 증감제의 함량을 조절함으로써, 원하는 과장에서의 경화감도 상승 작용을 구현하면서도, 잉크젯 코팅에서 광 증감제가 용해되지 못하여 부착력을 저하시키는 것을 방지할 수 있다.
- [28] 본 출원의 밀봉재 조성물은 커플링제를 추가로 포함할 수 있다. 본 출원은 밀봉재 조성물의 경화물의 피착체와의 밀착성이나 경화물의 내투습성을 향상시킬 수 있다. 상기 커플링제는, 예를 들어, 티타늄계 커플링제, 알루미늄계 커플링제, 또는 실란 커플링제를 포함할 수 있다.
- [29] 본 출원의 구체예에서, 상기 실란 커플링제로서는, 구체적으로는, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필(디메톡시)메틸실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시계 실란 커플링제; 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란 및 11-머캅토크운데실트리메톡시실란 등의 머캅토크계 실란 커플링제; 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디메톡시메틸실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란,

N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란 및

N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디메톡시메틸실란 등의 아미노계 실란 커플링제; 3-우레이드프로필트리에톡시실란 등의 우레이드계 실란 커플링제, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 및 비닐메틸디에톡시실란 등의 비닐계 실란 커플링제; p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴계 실란 커플링제; 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 아크릴레이트계 실란 커플링제; 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등의 이소시아네이트계 실란 커플링제, 비스(트리에톡시실릴프로필)디설피드, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설피드 등의 설피드계 실란 커플링제; 페닐트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란 등을 들 수 있다.

- [30] 본 출원에서, 커플링제는 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 10 중량부 또는 0.5 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다. 본 출원은 상기 범위 내에서, 커플링제 첨가에 의한 밀착성 개선 효과를 구현할 수 있다.
- [31] 본 출원의 밀봉재 조성물은 필요에 따라, 수분 흡착제를 포함할 수 있다. 용어 「수분 흡착제」는 물리적 또는 화학적 반응 등을 통해, 외부로부터 유입되는 수분 또는 습기를 흡착 또는 제거할 수 있는 성분을 총칭하는 의미로 사용될 수 있다. 즉, 수분 반응성 흡착제 또는 물리적 흡착제를 의미하며, 그 혼합물도 사용 가능하다.
- [32] 본 출원에서 사용할 수 있는 수분 흡착제의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 수분 반응성 흡착제의 경우, 금속산화물, 금속염 또는 오산화인(P_2O_5) 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합물을 들 수 있고, 물리적 흡착제의 경우, 제올라이트, 지르코니아 또는 몬모릴로나이트 등을 들 수 있다.
- [33] 본 출원의 밀봉재 조성물은 수분 흡착제를, 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 100 중량부, 5 내지 80 중량부, 5 중량부 내지 70 중량부 또는 10 내지 30 중량부의 양으로 포함할 수 있다. 본 출원의 밀봉재 조성물은, 바람직하게 수분 흡착제의 함량을 5 중량부 이상으로 제어함으로써, 밀봉재 조성물 또는 그 경화물이 우수한 수분 및 습기 차단성을 나타내도록 할 수 있다. 또한, 본 출원은 수분 흡착제의 함량을 100 중량부 이하로 제어하여, 박막의 봉지 구조를 제공할 수 있다.
- [34] 하나의 예시에서, 밀봉재 조성물은 필요에 따라, 무기 필러를 추가로 포함할 수 있다. 본 출원에서 사용할 수 있는 필러의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 클레이, 탈크, 알루미늄, 탄산칼슘 또는 실리카 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다.
- [35] 본 출원의 밀봉재 조성물은, 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 0 중량부 내지 50 중량부, 1 중량부 내지 40 중량부, 1 중량부 내지 20 중량부, 또는 1 내지 10 중량부의 무기 필러를 포함할 수 있다. 본 출원은, 무기 필러를 바람직하게는 1 중량부 이상으로 제어하여, 우수한 수분 또는 습기 차단성 및 기계적 물성을

가지는 봉지 구조를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 무기 필러 함량을 50 중량부 이하로 제어함으로써, 박막으로 형성된 경우에도 우수한 수분 차단 특성을 나타내는 경화물을 제공할 수 있다.

- [36] 본 출원에 따른 밀봉재 조성물에는 상술한 구성 외에도 전술한 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서, 다양한 첨가제가 포함될 수 있다. 예를 들어, 밀봉재 조성물은 소포제, 점착 부여제, 자외선 안정제 또는 산화 방지제 등을 목적하는 물성에 따라 적정 범위의 함량으로 포함할 수 있다.
- [37] 하나의 예시에서, 상기 밀봉재 조성물은 상온, 예를 들어, 15°C 내지 35°C 또는 약 25°C 에서 액상일 수 있다. 본 출원의 구체예에서, 밀봉재 조성물은 무용제 형태의 액상일 수 있다. 상기 밀봉재 조성물은 유기전자소자를 봉지하는 것에 적용될 수 있고, 구체적으로, 상기 밀봉재 조성물은 유기전자소자의 전면을 봉지하는 것에 적용될 수 있는 잉크 조성물일 수 있다. 본 출원의 밀봉재 조성물은 잉크젯팅 가능할 수 있도록 특정 조성 및 물성을 가질 수 있다.
- [38] 또한, 본 출원의 구체예에서, 밀봉재 조성물은 25°C의 온도, 90%의 토크 및 100rpm의 전단속도에서, 브룩필드사의 DV-3으로 측정된 점도가 50cPs 이하, 1 내지 46 cPs, 3 내지 44 cPs, 4 내지 38cPs, 5 내지 33cPs 또는 14 내지 24cPs의 범위 내일 수 있다. 본 출원은 조성물의 점도를 상기 범위로 제어함으로써, 유기전자소자에 적용되는 시점에서의 잉크젯팅 가능한 물성을 구현할 수 있고, 또한, 코팅성을 우수하게 하여 박막의 봉지재를 제공할 수 있다.
- [39] 하나의 예시에서, 밀봉재 조성물은 경화 후 경화물의 표면 에너지가 5mN/m 내지 45 mN/m, 10 mN/m 내지 40 mN/m, 15 mN/m 내지 35 mN/m 또는 20 mN/m 내지 30 mN/m의 범위 내일 수 있다. 상기 표면 에너지의 측정의 당업계의 공지된 방법으로 측정될 수 있고, 예를 들어, Ring Method 방법으로 측정될 수 있다. 본 출원은 상기 표면 에너지 범위 내에서, 우수한 코팅성을 구현할 수 있다.
- [40] 본 출원의 구체예에서, 표면 에너지(γ_{surface} , mN/m)는 $\gamma_{\text{surface}} = \gamma_{\text{dispersion}} + \gamma_{\text{polar}}$ 로 계산될 수 있다. 하나의 예시에서, 표면 에너지는 물방울형 분석기(Drop Shape Analyzer, KRUSS사의 DSA100제품)를 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 표면 에너지는 측정하고자 하는 밀봉재 조성물을 SiNx 기판에 약 50 μm 의 두께와 4 cm²의 코팅 면적(가로: 2cm, 세로: 2cm)으로 도포하여 봉지막 형성 후(스핀코터), 질소 분위기 하에서 상온에서 약 10 분 정도 건조시킨 후에 1000mW/cm²의 강도로 4000mJ/cm²의 광량을 통해 UV 경화시킨다. 경화 후 상기 막에 표면 장력(surface tension)이 공지되어 있는 탈이온화수를 떨어뜨리고 그 접촉각을 구하는 과정을 5회 반복하여, 얻어진 5개의 접촉각 수치의 평균치를 구하고, 동일하게, 표면 장력이 공지되어 있는 디요오드메탄(diiodomethane)을 떨어뜨리고 그 접촉각을 구하는 과정을 5회 반복하여, 얻어진 5개의 접촉각 수치의 평균치를 구한다. 그 후, 구해진 탈이온화수와 디요오드메탄에 대한 접촉각의 평균치를 이용하여 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법에 의해 용매의 표면 장력에 관한 수치(Strom 값)를 대입하여 표면 에너지를 구할 수 있다.

- [41] 또한, 본 출원의 구체예에서, 상기 밀봉재 조성물은 경화 후 가시광선 영역에서의 광투과도가 90% 이상, 92% 이상 또는 95% 이상일 수 있다. 상기 범위 내에서 본 출원은 밀봉재 조성물을 전면 발광형 유기전자장치에 적용하여, 고해상도, 저소비전력 및 장수명의 유기전자장치를 제공한다. 또한, 본 출원의 밀봉재 조성물은 경화 후 JIS K7105 표준 시험에 따른 헤이즈가 3% 이하, 2% 이하 또는 1% 이하일 수 있고, 하한은 특별히 한정되지 않으나, 0%일 수 있다. 상기 헤이즈 범위 내에서 밀봉재 조성물은 경화 후 우수한 광학 특성을 가질 수 있다. 본 명세서에서, 전술한 광투과도 또는 헤이즈는 상기 밀봉재 조성물을 유기층으로 경화한 상태에서 측정된 것일 수 있고, 상기 유기층의 두께를 $2\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 중 어느 한 두께일 때 측정된 광학 특성일 수 있다. 본 출원의 구체예에서, 상기 광학 특성을 구현하기 위해, 전술한 수분 흡착제 또는 무기 필러는 포함하지 않을 수 있다.
- [42] 하나의 예시에서, 본 출원의 밀봉재 조성물은 경화 후 측정되는 휘발성 유기화합물의 양이 50ppm미만일 수 있다. 본 명세서에서 상기 휘발성 유기화합물을 아웃 가스라고 표현할 수 있다. 상기 휘발성 유기화합물은 상기 밀봉재 조성물을 경화시킨 후, 경화물 샘플을 퍼지트랩(Purge & Trap)-기체 크로마토그래피/질량 분석법을 이용하여 110°C 에서 30분 동안 유지한 후, 측정할 수 있다. 상기 측정은 Purge&Trap sampler(JAI JTD-505III)-GC/MS(Agilent 7890b/5977a)기기를 사용하여 측정된 것일 수 있다.
- [43] 하나의 예시에서, 본 출원의 밀봉재 조성물은 유리에 대한 접촉각이 30° 이하, 25° 이하, 20° 이하 또는 12° 이하일 수 있다. 하한은 특별히 제한되지 않으나, 1° 또는 3° 이상일 수 있다. 본 출원은 상기 접촉각을 30° 이하로 조절함으로써, 잉크젯 코팅에서의 짧은 시간 내에 퍼짐성을 확보할 수 있고, 이에 따라 얇은 막의 유기층을 형성할 수 있다. 본 출원에서 상기 접촉각은 Sessile Drop 측정 방법을 사용하여, 유리 상에 상기 밀봉재 조성물을 한 방울 도포하여 측정된 것일 수 있으며, 5회 도포 후 평균값을 측정된 것일 수 있다.
- [44] 본 출원은 또한, 유기전자장치에 관한 것이다. 예시적인 유기전자장치(3)는 도 1에 도시된 바와 같이, 기판(31); 상기 기판(31) 상에 형성된 유기전자소자(32); 및 상기 유기전자소자(32)의 전면을 봉지하고, 전술한 밀봉재 조성물을 포함하는 유기층(33)을 포함할 수 있다.
- [45] 본 출원의 구체예에서, 유기전자소자는 제 1 전극층, 상기 제 1 전극층 상에 형성되고 적어도 발광층을 포함하는 유기층 및 상기 유기층상에 형성되는 제 2 전극층을 포함할 수 있다. 상기 제 1 전극층은 투명 전극층 또는 반사 전극층일 수 있고, 제 2 전극층 또한, 투명 전극층 또는 반사 전극층일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기전자소자는 기판 상에 형성된 반사 전극층, 상기 반사 전극층 상에 형성되고 적어도 발광층을 포함하는 유기층 및 상기 유기층상에 형성되는 투명 전극층을 포함할 수 있다.
- [46] 본 출원에서 유기전자소자(23)는 유기발광다이오드일 수 있다.

- [47] 하나의 예시에서, 본 출원에 따른 유기전자장치는 전면 발광(top emission)형일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 배면 발광(bottom emission)형에 적용될 수 있다.
- [48] 상기 유기전자장치는 유기전자소자의 전극 및 발광층을 보호하는 보호막(35)을 추가로 포함할 수 있다. 상기 보호막 (35)은 무기 보호막일 수 있다. 상기 보호막은 화학 기상 증착(CVD, chemical vapor deposition)에 의한 보호층일 수 있고, 그 소재는 하기 무기층과 동일하거나 상이할 수 있고, 공지의 무기물 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 보호막은 실리콘 나이트라이드(SiNx)를 사용할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 보호막으로 사용되는 실리콘 나이트라이드(SiNx)를 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 두께로 증착할 수 있다.
- [49] 본 출원의 구체예에서, 유기전자장치(3)는 상기 유기층(33) 상에 형성된 무기층(34)을 추가로 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 무기층은 Al, Zr, Ti, Hf, Ta, In, Sn, Zn 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물, 질화물 또는 산질화물일 수 있다. 상기 무기층의 두께는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 또는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 또는 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 하나의 예시에서, 본 출원의 무기층은 도판트가 포함되지 않은 무기물이거나, 또는 도판트가 포함된 무기물일 수 있다. 도핑될 수 있는 상기 도판트는 Ga, Si, Ge, Al, Sn, Ge, B, In, Tl, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소 또는 상기 원소의 산화물일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [50] 하나의 예시에서, 상기 유기층의 두께는 $2\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $2.5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, $2.8\mu\text{m}$ 내지 $9\mu\text{m}$ 의 범위내일 수 있다. 본 출원은 유기층의 두께를 얇게 제공하여 박막의 유기전자장치를 제공할 수 있다.
- [51] 본 출원의 유기전자장치(3)는 전술한 유기층(33) 및 무기층(34)을 포함하는 봉지 구조를 포함할 수 있고, 상기 봉지 구조는 적어도 하나 이상의 유기층 및 적어도 하나 이상의 무기층을 포함하며, 유기층 및 무기층이 반복하여 적층될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기전자장치는 기판/유기전자소자/보호막/(유기층/무기층) n 의 구조를 가질 수 있고 상기 n 은 1 내지 100의 범위 내의 수일 수 있다. 도 1은 n 이 1일 때를 예시적으로 나타낸 단면도이다.
- [52] 하나의 예시에서, 본 출원의 유기전자장치(3)는 상기 유기층(33) 상에 존재하는 커버 기판을 추가로 포함할 수 있다. 상기 기판 및/또는 커버 기판의 소재는 특별히 제한되지 않고 당업계의 공지의 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 기판 또는 커버 기판은 유리, 금속 기재 또는 고분자 필름일 수 있다. 고분자 필름은 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리테트라플루오르에틸렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리부텐 필름, 폴리부타디엔 필름, 염화비닐 공중합체 필름, 폴리우레탄 필름, 에틸렌-비닐 아세테이트 필름, 에틸렌-프로필렌 공중합체 필름, 에틸렌-아크릴산 에틸 공중합체 필름, 에틸렌-아크릴산 메틸 공중합체 필름 또는 폴리이미드 필름 등을 사용할 수

있다.

- [53] 또한, 본 출원의 유기전자장치(3)는, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 커버 기관(38)과 상기 유기전자소자(32)가 형성된 기관(31) 사이에 존재하는 봉지 필름(37)을 추가로 포함할 수 있다. 상기 봉지 필름(37)은 유기전자소자(32)가 형성된 기관(31)과 상기 커버 기관(38)을 부착하는 용도로 적용될 수 있고, 예를 들어, 접착 필름 또는 접착 필름일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 봉지 필름(37)은 유기전자소자(32) 상에 적층된 전술한 유기층 및 무기층의 봉지 구조(36)의 전면을 밀봉할 수 있다.
- [54] 또한, 본 출원은 유기전자장치의 제조방법에 관한 것이다.
- [55] 하나의 예시에서, 상기 제조방법은 유기전자소자(32)가 형성된 기관(31) 상에 전술한 밀봉재 조성물이 상기 유기전자소자(32)의 전면을 밀봉하도록 적용하여 유기층(33)을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [56] 상기에서, 유기전자소자(32)는 기관(31)으로서, 예를 들어, 글라스 또는 고분자 필름과 같은 기관(31) 상에 진공 증착 또는 스퍼터링 등의 방법으로 반사 전극 또는 투명 전극을 형성하고, 상기 반사 전극 상에 유기재료층을 형성하여 제조될 수 있다. 상기 유기재료층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층 및/또는 전자 수송층을 포함할 수 있다. 이어서, 상기 유기재료층 상에 제 2 전극을 추가로 형성한다. 제 2 전극은 투명 전극 또는 반사 전극일 수 있다.
- [57] 본 출원의 제조 방법은 상기 기관(31) 상에 형성된 제 1 전극, 유기 재료층 및 제 2 전극 상에 무기층(35)을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 그런 뒤, 상기 기관(31) 상에 상기 유기전자소자(32)를 전면 커버하도록 전술한 유기층(33)을 적용한다. 이때, 상기 유기층(33)을 형성하는 단계는 특별히 한정되지 않으며, 상기 기관(31)의 전면에 전술한 밀봉재 조성물을 잉크젯 인쇄(Inkjet), 그라비아 코팅(Gravure), 스펀 코팅, 스크린 프린팅 또는 리버스 오프셋 코팅(Reverse Offset) 등의 공정을 이용할 수 있다.
- [58] 상기 제조방법은 또한; 상기 유기층에 광을 조사하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에서는 유기전자장치를 봉지하는 유기층에 대해 경화 공정을 수행할 수도 있는데, 이러한 경화 공정은 예를 들면, 가열 챔버 또는 UV 챔버에서 진행될 수 있으며, 바람직하게는 UV 챔버에서 진행될 수 있다.
- [59] 하나의 예시에서, 전술한 밀봉재 조성물을 도포하여, 전면 유기층을 형성한 후에, 상기 조성물에 광을 조사하여 가교를 유도할 수 있다. 상기 광을 조사하는 것은 250nm 내지 450nm 또는 300nm 내지 450nm 영역대의 파장범위를 갖는 광을 0.3 내지 6 J/cm²의 광량 또는 0.5 내지 5 J/cm²의 광량으로 조사하는 것을 포함할 수 있다.
- [60] 또한, 본 출원의 제조 방법은 상기 유기층(33) 상에 무기층(34)을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 무기층을 형성하는 단계는, 당업계의 공지된 방법이 사용될 수 있고, 전술한 바와 같이 화학 기상 증착(CVD, chemical vapor deposition)에 의해 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [61] 본 출원은 외부로부터 유기전자장치로 유입되는 수분 또는 산소를 효과적으로 차단하여 유기전자장치의 수명을 확보할 수 있고, 전면 발광형 유기전자장치의 구현이 가능하며, 잉크젯 방식으로 적용 가능하고, 박형의 디스플레이를 제공할 수 있는 밀봉재 조성물 및 이를 포함하는 유기전자장치를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [62] 도 1 및 2는 본 발명의 하나의 예시에 따른 유기전자장치를 나타내는 단면도이다.
- [63] [부호의 설명]
- [64] 3: 유기전자장치
- [65] 31: 기판
- [66] 32: 유기전자소자
- [67] 33: 유기층
- [68] 34: 보호막
- [69] 35: 무기층
- [70] 36: 봉지 구조
- [71] 37: 봉지 필름
- [72] 38: 커버 기판

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [73] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[74] 실시예 1

- [75] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE200), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(Tetrachem사의 TTA-UV694, 이하, UV694) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 23.8:28.7:37.5:5.0:1.0 (Celloxide2021P:DE200:OXT-221:UV694:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입하였다.

- [76] 상기 혼합용기를 Planetary mixer (구라보, KK-250s)를 이용하여 균일한 밀봉재 조성물 잉크를 제조하였다.

[77] 실시예 2

- [78] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE201), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-212), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(UV694) 및 불소계 계면 활성제 (3M사의 FC-4430)를 각각 29.4:10.2:50.4:5.0:1.0 (Celloxide2021P:DE201:OXT-212:UV694:FC-4430)의 중량비율로 혼합용기에

투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[79] 실시예 3

[80] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE203), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(UV694) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 12.4:24.8:46.8:10.0:1.0 (Celloxide2021P:DE203:OXT-221:UV694:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[81] 실시예 4

[82] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2081) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE203), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(BASF사의 Irgacure 250, 이하, I250) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 24.8:24.2:40.9:5.0:1.0 (Celloxide2081:DE203:OXT-221:I250:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[83] 실시예 5

[84] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 3000) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE207), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(I250) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 30.0:7.2:52.8:5.0:1.0 (Celloxide3000:DE207:OXT-221:I250:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[85] 실시예 6

[86] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE203), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(UV694) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 37.5:7.0:45.5:5.0:1.0 (Celloxide2021P:DE203:OXT-221:UV694:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[87] 실시예 7

[88] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2081P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE203), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(UV694) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 20.0:41.0:29.0:5.0:1.0 (Celloxide2081P:DE203:OXT-221:UV694:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[89] **비교예 1**

[90] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE213), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-121), 설포늄염 함유 광개시제(BASF사의 Irgacure PAG 290, 이하, I290) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 2.3:23.4:64.3:5.0:1.0 (Celloxide2021P:DE213:OXT-121:I290:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입하였다.

[91] 상기 혼합용기를 Planetary mixer (구라보, KK-250s)를 이용하여 균일한 밀봉제 조성물 잉크를 제조하였다.

[92] **비교예 2**

[93] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE201), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 설포늄염 함유 광개시제(Tetrachem사의 TTA-UV692, 이하, UV692) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 23.8:30.0:36.2:5.0:1.0 (Celloxide2021P:DE201:OXT-221:UV692:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉제 조성물을 제조하였다.

[94] **비교예 3**

[95] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE201), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-212), 설포늄염 함유 광개시제(BASF사의 GSID26-1) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 29.4:10.2:50.4:5.0:1.0 (Celloxide2021P:DE201:OXT-212:GSID26-1:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉제 조성물을 제조하였다.

[96] **비교예 4**

[97] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE207), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-212), 비이온계 광개시제(BASF사의 Irgacure PAG 103, 이하, PAG103) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 29.4:10.2:50.4:5.0:1.0 (Celloxide2021P:DE207:OXT-212:PAG103:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉제 조성물을 제조하였다.

[98] **비교예 5**

[99] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE207), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-212), 비이온계 광개시제(BASF사의 CGI725) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 29.4:10.2:50.4:5.0:1.0

(Celloxide2021P:DE207:OXT-212:CGI725:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[100] **비교예 6**

[101] 상온에서 에폭시 화합물로서 지환족 에폭시 화합물 (Daicel사 Celloxide 2021P) 및 지방족 에폭시 화합물 (HAJIN CHEM TECH사, DE203), 옥세탄기 함유 화합물 (TOAGOSEI사의 OXT-221), 요오도늄염을 포함하는 광개시제(UV694) 및 불소계 계면 활성제 (DIC사의 F552)를 각각 12.5:7.3:66.7:5.0:1.0

(Celloxide2021P:DE203:OXT-221:UV694:F552)의 중량비율로 혼합용기에 투입한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 밀봉재 조성물을 제조하였다.

[102] 실시예 및 비교예에서의 물성은 하기의 방식으로 평가하였다.

[103] **1. 점도 측정**

[104] 실시예 및 비교예에서 제조한 밀봉재 조성물의 점도를 Brookfield사 점도계로서 DV-3를 사용하여 하기와 같이 측정하였다.

[105] 상기 제조된 밀봉재 조성물에 대해서, 25°C의 온도, 90%의 토크 및 100 rpm의 전단속도 조건에서 점도를 측정하였다. 구체적으로, 브룩필드 점도계의 Cone/plate 방식을 사용하여 시료를 0.5ml 주입하여 점도를 측정하였다.

[106] **2. 경화 감도 측정**

[107] 실시예 및 비교예에서 제조한 밀봉재 조성물을 1000mW/cm²의 강도로 1J/cm²의 UV를 조사한 후에 밀봉재의 tack free time을 측정하였다. 우선, 밀봉재 조성물을 스핀코팅하여 두께 10 μ m로 도포하고 경화시킨다. 경화 직후 밀봉재의 표면을 만졌을 때 tacky감이 사라지고 밀봉재의 묻어 나옴이 없을 때까지의 시간을 tack free time으로 정의하여 측정한다. 상대습도가 5%, 25% 및 50%일 때를 나누어 측정하였다. 상기 tack free time이 1초 미만인 경우 ⊙, 1분 미만인 경우 O, 5분 이상인 경우 △, 30분 이상인 경우 X로 분류하였다.

[108] **3. 상부 부착력 측정**

[109] 실시예 및 비교예에서 제조한 밀봉재 조성물을 LCD 글래스에 5 μ m의 두께로 스핀 코팅하였다. 상기 코팅된 밀봉재 조성물에 대해 5%의 상대습도 조건에서 1000mW/cm²의 강도로 1J/cm²의 UV를 조사를 진행하였다. STABLE MICRO SYSTEMS사의 texture analyser로서 TA-/XT/PLUS를 사용하여 접착강도를 측정하였다. 상기 접착 강도는 ASTM D-3330 표준 규격에 따라 측정하였다. 상기 측정은 10회 측정하였으며, 측정 값에 측정 오차가 있어, 구간별로 rage를 설정하여 표 1에 표기하였다.

[110] **4. 하부 접착 강도**

[111] 실시예 및 비교예에서 제조한 밀봉재 조성물을 LCD 글래스에 5 μ m의 두께로 스핀 코팅하였다. 상기 코팅된 밀봉재 조성물에 대해 5%의 상대습도 조건에서 1000mW/cm²의 강도로 1J/cm²의 UV를 조사를 진행하였다. 상기 경화된 밀봉재 조성물에 대하여, ASTM D3359 규격에 따라 Cross cut test를 진행하였다.

[112] 구체적으로, Nichiban Tape CT-24 (폭 2cm)을 사용하였으며, 시편을 1 mm의

간격으로 가로 및 세로 방향으로 각각 11줄씩 칼로 그어서 가로와 세로가 각각 1 mm인 100개의 정사각형 격자를 형성하였다. 그 후, Nichiban사의 CT-24 접착 테이프를 상기 재단면에 부착한 후 떼어낼 때에, 함께 떨어지는 면의 상태를 측정하여 하기 기준으로 평가하였다.

[113] <크로스-해치 접착력 평가 기준>

[114] 5B: 떨어진 면이 없는 경우

[115] 4B: 떨어진 면이 총 면적 대비 5% 이내인 경우

[116] 3B: 떨어진 면이 총 면적 대비 5% 초과, 15% 이내인 경우

[117] 2B: 떨어진 면이 총 면적 대비 15% 초과, 35% 이내인 경우

[118] 1B: 떨어진 면이 총 면적 대비 35% 초과, 65% 이내인 경우

[119] 0B: 떨어진 면이 총 면적 대비 60% 초과인 경우

[120] [표1]

	점도(cPs)	경화감도			상부 부착력(gf/inch)	하부 부착력
		5%RH	25%RH	50%RH		
실시예 1	33.6	⊙	⊙	⊙	900~1000	5B
실시예 2	21.8	⊙	⊙	⊙	700~800	5B
실시예 3	17	⊙	⊙	O	800~900	4B
실시예 4	35.8	⊙	⊙	O	800~900	5B
실시예 5	10.9	⊙	⊙	O	700~800	5B
실시예 6	70	⊙	⊙	⊙	700~800	5B
실시예 7	46	⊙	⊙	⊙	800~900	4B
비교예 1	90.3	⊙	△	△	500~600	3B
비교예 2	33.8	O	△	X	200~300	2B
비교예 3	21.8	△	X	X	100~200	2B
비교예 4	21.8	△	△	X	100~200	2B
비교예 5	21.8	O	△	X	200~300	1B
비교예 6	14.2	△	X	X	100~200	0B

청구범위

- [청구항 1] 에폭시 화합물, 상기 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 45 중량부 내지 145 중량부의 범위 내인 옥세탄기를 갖는 화합물 및 요오도늄염을 포함하는 광개시제를 포함하는 밀봉재 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 에폭시 화합물은 적어도 2관능 이상인 밀봉재 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 에폭시 화합물은 분자 구조 내에 환형 구조를 갖는 화합물 및/또는 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 화합물을 포함하는 밀봉재 조성물.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 분자 구조 내에 환형 구조를 갖는 화합물은 분자 구조 내에 고리 구성 원자가 3 내지 10의 범위 내인 밀봉재 조성물.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서, 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 화합물은 환형 구조를 갖는 화합물 100 중량부에 대하여, 20 중량부 이상, 205 중량부 미만의 범위 내로 포함되는 밀봉재 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 에폭시 화합물은 50 내지 350g/eq의 범위 내의 에폭시 당량을 가지는 밀봉재 조성물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 옥세탄기를 갖는 화합물은 비점이 90 내지 300°C의 범위 내에 있는 밀봉재 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 옥세탄기를 갖는 화합물은 중량평균분자량이 150 내지 1,000g/mol의 범위 내에 있는 밀봉재 조성물.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 광개시제는 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부로 포함되는 밀봉재 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 계면 활성제를 추가로 포함하는 밀봉재 조성물.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 계면 활성제는 극성 작용기를 포함하는 밀봉재 조성물.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서, 계면 활성제는 불소계 화합물을 포함하는 지용 밀봉재 조성물.
- [청구항 13] 제 10 항에 있어서, 계면 활성제는 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 10 중량부로 포함되는 밀봉재 조성물.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서, 조성물은 무용제 형태의 잉크 조성물인 밀봉재 조성물.
- [청구항 15] 제 1 항에 있어서, 25°C의 온도, 90%의 토크 및 100rpm의 전단속도에서, 브룩필드사의 DV-3으로 측정된 점도가 50cPs 이하인 밀봉재 조성물.
- [청구항 16] 기관; 기관 상에 형성된 유기전자소자; 및 상기 유기전자소자의 전면을 봉지하고, 제 1 항에 따른 밀봉재 조성물을 포함하는 유기층을 포함하는 유기전자장치.
- [청구항 17] 유기전자소자가 형성된 기관의 상에, 제 1 항의 밀봉재 조성물이 상기 유기전자소자의 전면을 밀봉하도록 적용하여 유기층을 형성하는 단계를 포함하는 유기전자장치의 제조 방법.

[청구항 18] 제 17 항에 있어서, 유기층을 형성하는 단계는 잉크젯 인쇄, 그라비아 코팅, 스핀 코팅, 스크린 프린팅 또는 리버스 오프셋 코팅을 포함하는 유기전자장치의 제조 방법.

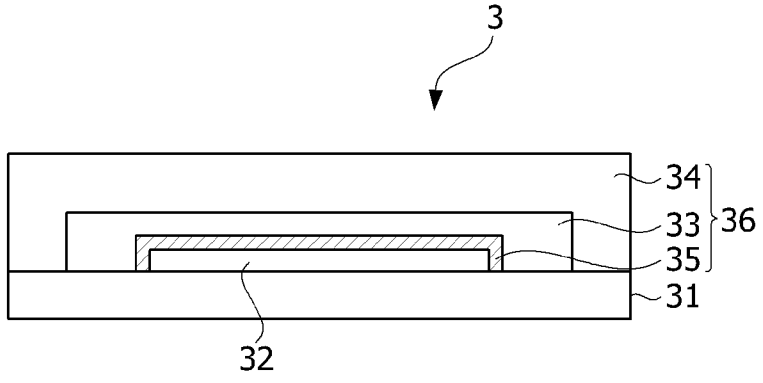
요약서

본 출원은 밀봉재 조성물 및 이를 포함하는 유기전자장치에 관한 것으로서, 외부로부터 유기전자장치로 유입되는 수분 또는 산소를 효과적으로 차단하여 유기전자장치의 수명을 확보할 수 있고, 전면 발광형 유기전자장치의 구현이 가능하며, 잉크젯 방식으로 적용 가능하고, 박형의 디스플레이를 제공할 수 있는 밀봉재 조성물을 제공한다.

[대표도]

도 1

[도1]



[도2]

