



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111164779 B

(45) 授权公告日 2022.12.02

(21) 申请号 201880062751.2

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

(22) 申请日 2018.10.01

公司 11227

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 赵丹 冷永华

申请公布号 CN 111164779 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2020.05.15

H01L 51/52 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 51/56 (2006.01)

10-2017-0127801 2017.09.29 KR

H01L 51/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2020.03.26

JP 2004064007 A, 2004.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

US 5958648 A, 1999.09.28

PCT/KR2018/011618 2018.10.01

US 2003031867 A1, 2003.02.13

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2014306195 A1, 2014.10.16

W02019/066605 K0 2019.04.04

US 2007120469 A1, 2007.05.31

(73) 专利权人 株式会社LG化学

JP 2005131497 A, 2005.05.26

地址 韩国首尔

JP 2008077912 A, 2008.04.03

审查员 丁钰丰

(72) 发明人 崔国铉 金俊衡 禹儒真 俞米林

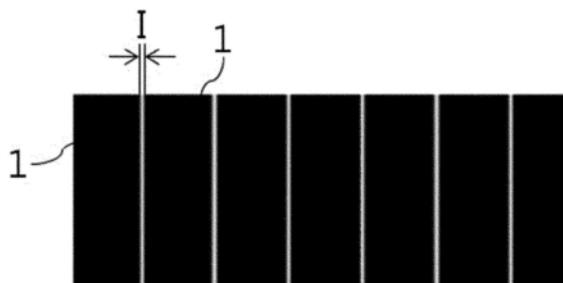
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

用于封装有机电子元件的方法

(57) 摘要

本申请涉及用于封装有机电子元件的方法和有机电子装置，并且提供了这样的用于封装有机电子元件的方法：其能够有效地阻挡从外部引入到有机电子装置中的水分或氧气，封装层的平坦度优异而具有优异的耐久性可靠性，并且提高封装过程的效率。



1. 一种用于封装有机电子元件的方法,所述有机电子元件包括第一电极层、具有至少发光层的有机层、和第二电极层,所述方法包括以下步骤:在其上形成有有机电子元件的基底上施加无溶剂型墨组合物,并以0.5KHz至150KHz的强度向所施加的墨组合物施加振动,其中所述墨组合物包含环氧化合物和具有氧杂环丁烷基的化合物。
2. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述施加振动的步骤在0.001秒至300秒的范围内进行。
3. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述施加墨组合物的步骤在50dpi至1000dpi的范围内进行。
4. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所施加的墨组合物的厚度为2μm至15μm。
5. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述施加墨组合物的步骤包括形成沿一个方向延伸的两个或更多个印刷图案。
6. 根据权利要求5所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述印刷图案由两个或更多个墨组合物点形成,并且所述点的间距在10μm至250μm的范围内。
7. 根据权利要求5所述的用于封装有机电子元件的方法,其中在所述施加墨组合物的步骤之后并且在所述施加振动的步骤之前,在沿一个方向延伸的所述印刷图案之间存在一个或更多个10μm至250μm的间隔。
8. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,还包括使所施加的墨组合物固化的步骤。
9. 根据权利要求8所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述固化步骤包括用光照射所述墨组合物。
10. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,还包括向所施加的墨组合物施加热的步骤。
11. 根据权利要求10所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述施加热的步骤在所施加的墨组合物的固化之前和/或之后进行。
12. 根据权利要求10所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述施加热的步骤在20°C至230°C的范围内进行。
13. 根据权利要求10所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述施加热的步骤进行1分钟至40分钟。
14. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述墨组合物为可光固化组合物。
15. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述墨组合物包含相对于100重量份的所述环氧化合物含量为45重量份至145重量份的所述具有氧杂环丁烷基的化合物。
16. 根据权利要求1所述的用于封装有机电子元件的方法,其中所述墨组合物包含基于氟的表面活性剂。
17. 一种根据权利要求1所述的方法封装的有机电子装置,其中在其上形成有有机电子元件的基底上在墨组合物以包括沿一个方向延伸的第一图案和沿一个方向延伸并与所述第一图案相邻形成的第二图案的有机层的形式固化的状态下,所述有机电子装置的所述第

一图案与所述第二图案之间的凹槽部分的高度h与所述有机层厚度H的比率 $h/H \times 100\%$ 小于30%。

用于封装有机电子元件的方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求基于2017年9月29日提交的韩国专利申请第10-2017-0127801号的优先权的权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本申请涉及用于封装有机电子元件的方法和有机电子装置。

背景技术

[0004] 有机电子装置(OED)意指包括使用空穴和电子产生电荷的交流电的有机材料层的装置,其实例可以包括光伏装置、整流器、变送器(transmitter)和有机发光二极管(OLED)等。

[0005] 与现有的光源相比,有机电子装置的有机发光二极管(OLED)具有更低的功耗和更快的响应速度,并且对于使显示装置或灯饰变薄是有利的。此外,OLED具有优异的空间可用性,由此期望应用于覆盖各种便携式装置、监视器、笔记本和电视的各个领域。

[0006] 在OLED的商业化和应用扩展中,最重要的问题是耐久性问题。OLED中包含的有机材料和金属电极等非常容易被外部因素例如水分氧化。因此,包括OLED的产品对环境因素高度敏感。因此,已经提出了多种方法以有效地阻挡氧气或水分从外部渗透到有机电子装置例如OLED中。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本申请涉及用于封装有机电子元件的方法,本申请提供了这样的用于封装有机电子元件的方法:其能够有效地阻挡从外部引入至有机电子装置的水分或氧气,封装层的平坦度优异而具有优异的耐久性可靠性,并且提高封装过程的效率。

[0009] 技术方案

[0010] 本申请涉及用于封装有机电子元件的方法。封装方法包括在有机电子元件上形成封装层。封装层可以具有与以下将描述的有机层相同的含义,并且可以被封装以覆盖形成在基底上的有机电子元件的整个表面。

[0011] 示例性封装方法可以包括以下步骤:在其上形成有有机电子元件的基底上施加墨组合物,以及向所施加的墨组合物施加振动。上述封装层可以由墨组合物形成。振动的振动强度可以为0.5KHz至150KHz、0.8KHz至145KHz、1KHz至140KHz、7KHz至136KHz、18KHz至128KHz、22KHz至115KHz、28KHz至108KHz或37KHz至100KHz。

[0012] 通过向施加在元件上的墨组合物施加振动,本申请可以形成具有优异的平坦度的封装层,而在由墨组合物印刷的图案与图案之间没有任何空间。在通常的喷墨过程中的情况下,最优选在没有墨喷嘴的脱落(omission)(或堵塞)的情况下进行该过程,但实际上,存在许多喷嘴中的一者或更多者可能引起堵塞的风险,并且这样的喷嘴堵塞导致最终印刷图案

中的缺陷。因此,本申请提供了即使发生喷嘴脱落或堵塞也能够实现优异的可靠性的方法。此外,本申请可以防止在施加墨组合物时由于涂覆喷嘴的堵塞而引起的线遗漏污渍(line omission stain),并且可以除去墨组合物中的微气泡。此外,由于这样的效果,本申请可以防止能够在有机电子元件中出现的暗点(dark spot),并且可以防止由于污渍引起的显示缺陷。

[0013] 在一个实例中,施加振动的步骤可以在0.001秒至300秒、0.005秒至290秒、0.01秒至280秒、1秒至270秒、30秒至260秒、50秒至250秒或150秒至245秒的范围内进行。在上述范围内,本申请可以保持所施加的墨组合物的优异的平坦度并通过降低过程的时间和成本来提高效率。

[0014] 在本申请的一个实施方案中,施加墨组合物的步骤可以在50dpi至1000dpi的范围内进行。即,本申请的墨组合物用作用于喷墨印刷的墨,使得每英寸可以印刷50点至1000点。本申请可以通过调节上述数值来在基底上准确地印刷墨组合物。

[0015] 在一个实例中,所施加的墨组合物的厚度可以为2 μm 至15 μm 或5 μm 至13 μm 。厚度为在形成在装置上的封装层可以充分阻挡水分的同时可以在平坦化过程中实现封装层的优异的平坦度的厚度范围。此外,其可以为在上述振动强度和/或振动时间下实现最佳平坦度的厚度。

[0016] 在此,施加墨组合物的步骤可以包括形成沿一个方向延伸的两个或更多个印刷图案。墨组合物可以通过喷墨印刷形成两个或更多个印刷图案,其中印刷图案可以包括第一印刷图案1)和第二印刷图案1),如图1所示。图1示出了其中虽然在附图中未单独指出,但形成有七个印刷图案的示例性图。

[0017] 在一个实例中,印刷图案可以由两个或更多个墨组合物点形成,其中点的间距可以在10 μm 至250 μm 、12 μm 至230 μm 、15 μm 至180 μm 、18 μm 至140 μm 、22 μm 至110 μm 、或35 μm 至90 μm 的范围内。即,印刷图案1)可以通过收集两个或更多个点来形成,其中点与点之间的间距可以为上述范围。此外,在沿一个方向延伸的印刷图案之间可以存在10 μm 至250 μm 、50 μm 至230 μm 、80 μm 至210 μm 、110 μm 至190 μm 或130 μm 至185 μm 的间隔I)。间隔可以为在施加墨组合物的步骤之后并且在施加振动的步骤之前存在的间隔。在本申请中,由于喷墨印刷的特性,可以形成沿一个方向延伸的两个或更多个印刷图案,并且可以存在形成一个印刷图案所需的点间距。然而,在喷墨过程中,根据涂覆喷嘴的脱落现象,可以存在一个或更多个间隔,并因此本申请通过综合考虑这些特性并调节上述振动强度使得在印刷图案与图案之间不产生空隙空间(间隔)来生产具有优异的耐久性可靠性的封装层。

[0018] 在本申请的一个实施方案中,封装方法还可以包括使所施加的墨组合物固化的步骤。固化步骤可以包括用光照射组合物。在一个实例中,固化可以包括用具有250nm至450nm、300nm至450nm、320nm至425nm、355nm至400nm或380nm至398nm的范围内的任一波长的光以0.3J/cm²至6J/cm²的光量或0.5J/cm²至5J/cm²的光量照射组合物。在使施加在有机电子元件上的墨组合物固化时,当在上述条件下进行固化时,本申请可以防止元件被光损坏。

[0019] 在本申请的一个实施方案中,封装方法还可以包括向所施加的墨组合物施加热的步骤。施加热的步骤可以在所施加的墨组合物的固化之前和/或之后进行。即,施加热的步骤可以在使所施加的墨组合物固化之前进行,或者可以在使其固化之后进行,并且可以在

固化之前和之后进行两次或更多次。此外,在一个实例中,施加热的步骤可以与向所施加的墨组合物施加振动的步骤同时进行,或者可以单独进行。本申请包括在使所施加的墨组合物固化之前或之后将其加热以封装有机电子元件的步骤,由此可以在改善形成在有机电子装置上的封装层的平坦度的同时使由墨组合物产生的排气(out-gas)最小化。通过使排气最小化,本申请可以防止由直接施加在元件上的墨组合物产生的有机电子元件的物理和化学损坏。

[0020] 施加热的步骤可以在20℃至230℃、23℃至200℃、或24℃至164℃的范围内进行。此外,施加热的步骤可以进行1分钟至40分钟、或3分钟至29分钟中的任一时间。通过调节温度或时间,当施加在元件上的墨组合物形成封装层时,本申请可以在实现优异的平坦度的同时减少排气量,并且可以防止元件被加热步骤损坏。

[0021] 在本申请的一个实施方案中,施加热的步骤可以仅在墨组合物的固化之前进行一次,或者可以在固化之前和之后进行两次或更多次。在前者的情况下,施加热的步骤可以在80℃至150℃、88℃至142℃、92℃至137℃或96℃至123℃的范围内进行1分钟至40分钟、或2分钟至35分钟中的任一时间。在后者的情况下,施加热的步骤可以在20℃至110℃、22℃至98℃、23℃至68℃、24℃至58℃、或28℃至37℃的范围内进行1分钟至40分钟、2分钟至35分钟、或6分钟至15分钟中的任一时间。在一个实例中,如果在固化之前的加热温度有些高,则进行墨组合物的部分固化或发生副反应,由此可能难以形成期望物理特性的封装层。在上述步骤之后,可以进行墨组合物的固化,其中在固化步骤之后,其可以在50℃至230℃、55℃至180℃、58℃至178℃、60℃至172℃、62℃至167℃、或75℃至156℃的范围内进行1分钟至40分钟、2分钟至35分钟、或2分钟至20分钟中的任一时间。在一个实例中,用于在固化之后施加热的温度(T2)与用于在固化之前施加热的温度(T1)的比率(T2/T1)可以为1.15至8、1.3至7.8、1.8至7.2、2.1至6.8、2.8至6.3、或3.6至5.8。通过如上根据施加热的时机控制加热温度和/或时间,当施加在元件上的墨组合物形成封装层时,本申请可以在实现优异的平坦度的同时减少排气量,防止元件被加热步骤损坏,并且防止所施加的组合物的一些固化或副反应。

[0022] 在一个实例中,本申请中的封装方法可以包括在上述施加墨组合物的步骤和振动步骤之前,通过诸如真空蒸镀或溅射的方法在基底如(例如作为基底的玻璃或聚合物膜)上形成反射电极或透明电极,并在反射电极上形成有机材料层以形成有机电子元件。有机材料层可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子注入层和/或电子传输层。随后,在有机材料层上进一步形成第二电极。第二电极可以为透明电极或反射电极。

[0023] 本申请的制备方法还可以包括在形成于基底上的第一电极、有机材料层和第二电极上形成无机层的步骤。此后,如上所述,通过将墨组合物施加在基底上来形成封装层(有机层)以覆盖有机电子元件的整个表面。此时,形成有机层的步骤没有特别限制,并且可以使用喷墨印刷、凹版涂覆、旋涂、丝网印刷或反胶版涂覆(reverse offset coating)等的方法将墨组合物施加至基底的顶部。

[0024] 在本申请的一个实施方案中,施加墨组合物的步骤可以包括使用喷墨装置喷射墨组合物。如上所述,喷墨过程可以应用于密封或封装有机电子装置如,例如OLED。

[0025] 在本说明书中,术语“有机电子装置”意指具有在面向彼此的一对电极之间包括使用空穴和电子产生电荷的交流电的有机材料层的结构的制品或装置,其实例可以包括光伏

装置、整流器、变送器和有机发光二极管 (OLED) 等,但不限于此。在本申请的一个实例中,有机电子装置可以为OLED。

[0026] 在本申请的一个实施方案中,墨组合物可以为无溶剂型。此外,墨组合物可以为可光固化组合物。通过使用墨组合物,本申请使通过使用有机溶剂而包含的挥发性有机化合物或离子物质的含量最小化,以使封装过程中的排气量最小化,由此可以确保有机电子装置的可靠性。

[0027] 在本申请中,应用于封装方法的墨组合物的材料没有特别限制,但考虑到本申请的平坦度特性、排气特性、墨铺展性和印刷图案可靠性,其可以具有以下将描述的特定组成,其中特定组成可以通过上述封装方法形成具有优异的耐久性可靠性的封装层。

[0028] 示例性墨组合物可以包含环氧化合物和具有氧杂环丁烷基的化合物。环氧化合物可以为可光固化化合物或热固性化合物。相对于100重量份的环氧化合物,具有氧杂环丁烷基的化合物可以以45重量份至145重量份、48重量份至143重量份、或63重量份至132重量份的范围包含在内。通过控制特定的组成和其含量范围,本申请可以通过喷墨法在有机电子元件上形成有机层,使所施加的墨组合物可以在短时间内具有优异的铺展性,并且可以提供在固化之后具有优异的固化敏感性的有机层。此外,墨组合物可以包含光引发剂。作为如上所述的伴有环氧化合物和含氧杂环丁烷基的化合物的墨组合物,该墨组合物可以实现优异的粘合强度和固化敏感性以及可加工性。

[0029] 在一个实例中,环氧化合物可以具有至少双官能度或更高官能度。即,在化合物中可以存在两个或更多个环氧官能团。通过在密封材料中实现适当的交联度,环氧化合物在高温和高湿度下实现优异的耐热性。

[0030] 在本申请的一个实施方案中,环氧化合物可以包括在其分子结构中具有环状结构的化合物和/或线性或支化的脂族化合物。即,本申请的墨组合物可以包含在其分子结构中具有环状结构的化合物和线性或支化的脂族化合物中的至少一者作为环氧化合物,并且可以一起包含它们。在一个实例中,在其分子结构中具有环状结构的化合物可以在分子结构中具有在3至10、4至8、或5至7的范围内的环构成原子,并且化合物中的环状结构可以以2或更大且10或更小的数存在。当具有环状结构的化合物和线性或支化的脂族化合物一起包含在内时,相对于100重量份的具有环状结构的化合物,线性或支化的脂族化合物可以以如下范围包含在墨组合物中:20重量份或更大、小于205重量份、为23重量份至204重量份、30重量份至203重量份、34重量份至202重量份、40重量份至201重量份、60重量份至200重量份、或100重量份至173重量份。通过控制含量范围,本申请使墨组合物可以在密封有机电子元件的整个表面时具有合适的物理特性,在固化之后具有优异的固化强度,并且还可以一起实现优异的水分屏障特性。

[0031] 在一个实例中,线性或支化的脂族化合物的环氧当量可以在120g/eq至375g/eq、或120g/eq至250g/eq的范围内。通过将脂族化合物的环氧当量控制在上述范围内,本申请可以在改善在密封材料的固化之后的固化完成度的同时防止组合物的粘度变得太高以致使喷墨过程无法进行。

[0032] 在一个实例中,环氧化合物的环氧当量可以在50g/eq至350g/eq、73g/eq至332g/eq、94g/eq至318g/eq、或123g/eq至298g/eq的范围内。此外,具有氧杂环丁烷基的化合物或环氧化合物的重均分子量可以在150g/mol至1,000g/mol、173g/mol至980g/mol、188g/mol

至860g/mol、210g/mol至823g/mol、330g/mol至780g/mol、或350g/mol至500g/mol的范围内。通过将环氧化合物的环氧当量控制为低的或者将具有氧杂环丁烷基的化合物的重均分子量控制为低的，本申请在应用于喷墨印刷时可以实现优异的印刷特性并同时提供水分屏障特性和优异的固化敏感性。在本说明书中，重均分子量可以意指通过GPC(凝胶渗透色谱法)测量的转换为标准聚苯乙烯的值。在本说明书中，环氧当量也是包含一克当量环氧基的树脂的克数(g/eq)，其可以根据JIS K 7236中定义的方法来测量。

[0033] 具有氧杂环丁烷基的化合物的沸点可以在90°C至300°C、98°C至270°C、110°C至258°C、或138°C至237°C的范围内。通过将化合物的沸点控制至上述范围，本申请可以提供即使在喷墨过程中的高温下也可以在实现优异的可印刷性的同时具有对来自外部水分的优异屏障特性的密封材料，并且由于抑制的排气而防止施加至元件的损坏。在本说明书中，除非另有说明，否则沸点可以在1大气压下测量。

[0034] 在一个实例中，在其分子结构中具有环状结构的化合物可以例示为脂环族环氧化合物。例如，所述化合物可以例示为3,4-环氧环己基甲基3',4'-环氧环己烷羧酸酯(EEC)及其衍生物、二环戊二烯二氧化物及其衍生物、乙烯基环己烯二氧化物及其衍生物、或1,4-环己烷二甲醇双(3,4-环氧环己烷羧酸酯)及其衍生物，但不限于此。

[0035] 在一个实例中，只要包含氧杂环丁烷基的化合物具有氧杂环丁烷官能团，结构就没有限制，例如，可以例示来自TOAGOSEI的OXT-221、CHOX、OX-SC、OXT101、OXT121、OXT221或OXT212，或者来自ETERNACOLL的EHO、OXBP、OXTP或OXMA。此外，线性或支化的脂族环氧化合物可以包括脂族缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚或新戊二醇二缩水甘油醚，但不限于此。

[0036] 在本申请的一个实施方案中，墨组合物还可以包含光引发剂。光引发剂可以为阳离子光聚合引发剂。此外，光引发剂可以为吸收200nm至400nm的范围内的波长的化合物。

[0037] 作为阳离子光聚合引发剂，可以使用本领域中已知的材料，例如，其可以包括具有包括芳族锍盐、芳族碘盐、芳族重氮或芳族铵的阳离子部分和包括AsF₆⁻、SbF₆⁻、PF₆⁻、或四(五氟苯基)硼酸根的阴离子部分的化合物。此外，作为阳离子光聚合引发剂，可以使用锍盐或有机金属盐系列的离子化阳离子引发剂或者有机硅烷或潜磺酸系列的非离子化阳离子光聚合引发剂。作为锍盐系列的引发剂，可以例示二芳基碘盐、三芳基锍盐或芳基重氮盐等，作为有机金属盐系列的引发剂，可以例示铁芳烃等，作为有机硅烷系列的引发剂，可以例示邻硝基苄基三芳基甲硅烷基醚、三芳基甲硅烷基过氧化物或酰基硅烷等，作为潜磺酸系列的引发剂，可以例示α-磺酰氧基酮或α-羟甲基安息香磺酸盐(α-hydroxymethylbenzoin sulfonate)等，但不限于此。

[0038] 在一个实例中，本申请的封装组合物可以在上述特定组成中包含包括碘盐或锍盐的光引发剂作为光引发剂，以适用于通过喷墨法密封有机电子元件。虽然根据上述组成的封装组合物直接密封在有机电子元件上，但由于产生的排气量少而可以防止对元件的化学损坏。此外，光引发剂还具有优异的溶解性，其可以适当地应用于喷墨过程。

[0039] 在本申请的一个实施方案中，相对于100重量份的环氧化合物，光引发剂可以以1

重量份至15重量份、2重量份至13重量份、或3重量份至11重量份的量包含在内。

[0040] 在本申请的一个实施方案中,墨组合物还可以包含表面活性剂。墨组合物包含表面活性剂,使得其可以被提供为具有增强的铺展性的液体墨。在一个实例中,表面活性剂可以包含极性官能团。极性官能团可以包括例如羧基、羟基、磷酸根、铵盐、羧酸根、硫酸根或磺酸根。此外,在本申请的一个实施方案中,表面活性剂可以为基于非有机硅的表面活性剂或基于氟的表面活性剂。可以将基于非有机硅的表面活性剂或基于氟的表面活性剂与上述环氧化合物和具有氧杂环丁烷基的化合物一起应用以提供在有机电子元件上的优异涂覆特性。另一方面,在包含极性反应性基团的表面活性剂的情况下,由于其与墨组合物的其他组分具有高亲和性,因此其可以参与固化反应,由此在粘附性方面实现优异的效果。在本申请的一个实施方案中,亲水性基于氟的表面活性剂或基于非有机硅的表面活性剂可以用于改善基材的涂覆特性。

[0041] 具体地,表面活性剂可以为聚合物型或低聚物型基于氟的表面活性剂。作为表面活性剂,可以使用市售的产品,其可以选自来自TEGO的Glide 100、Glide 110、Glide 130、Glide 460、Glide 440、Glide 450或RAD2500,来自DIC(DaiNippon Ink Chemicals)的Megaface F-251、F-281、F-552、F554、F-560、F-561、F-562、F-563、F-565、F-568、F-570和F-571,或者来自Asahi Glass Co.的Surflon S-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141和S-145,来自Sumitomo 3M Ltd.的Fluorad FC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430和FC-4430,或者来自DuPont的Zonyl FS-300、FSN、FSN-100和FS0,来自BYK的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等。

[0042] 相对于100重量份的环氧化合物,表面活性剂可以以0.1重量份至10重量份、0.05重量份至10重量份、0.1重量份至10重量份、0.5重量份至8重量份、或1重量份至4重量份的量包含在内。在上述含量范围内,本申请允许将墨组合物应用于喷墨法,由此形成薄膜有机层。

[0043] 在本申请的一个实施方案中,墨组合物还可以包含光敏剂以补充在300nm或更长的长波长活化能束下的固化特性。光敏剂可以为吸收200nm至400nm的范围内的波长的化合物。

[0044] 光敏剂可以为选自以下的一者或更多者:基于蒽的化合物,例如蒽、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽和2-乙基-9,10-二甲氧基蒽;基于二苯甲酮的化合物,例如二苯甲酮、4,4-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基氨基二苯甲酮、甲基-邻苯甲酰苯甲酸酯、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮和3,3,4,4-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮;基于酮的化合物,例如苯乙酮、二甲氧基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮和丙酮;茋;基于芴的化合物,例如9-芴酮、2-氯-9-芴酮和2-甲基-9-芴酮;基于噻吨酮的化合物,例如噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-氯-4-丙基氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮(ITX)和二异丙基噻吨酮;基于咁吨酮的化合物,例如咁吨酮和2-甲基咁吨酮;基于蒽醌的化合物,例如蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、叔丁基蒽醌和2,6-二氯-9,10-蒽醌;基于吖啶的化合物,例如9-苯基吖啶、1,7-双(9-吖啶基)庚烷、1,5-双(9-吖啶基戊烷)和1,3-双(9-吖啶基)丙烷;二羰基化合物,例如苄基-1,7,7-三甲基-双环[2,2,1]庚烷-2,3-二酮和9,10-菲醌;基于氧化膦的化合物,例如2,4,6-

三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦；基于苯甲酸酯的化合物，例如甲基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯、乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯和2-正丁氧基乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯；氨基增效剂(synergist)，例如2,5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环戊酮、2,6-双(4-二乙基氨基亚苄基)环己酮和2,6-双(4-二乙基氨基亚苄基)-4-甲基-环戊酮；基于香豆素的化合物，例如3,3-羰基乙烯基-7-(二乙基氨基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙基氨基)香豆素、3-苯甲酰基-7-(二乙基氨基)香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基-香豆素和10,10-羰基双[1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H,11H-C1]-[6,7,8-i j]-喹嗪-11-酮；查耳酮化合物，例如4-二乙基氨基查耳酮和4-叠氮亚苄基苯乙酮；2-苯甲酰基亚甲基；和3-甲基-b-萘噻唑啉。

[0045] 相对于100重量份的以下将描述的光引发剂，光敏剂可以以28重量份至40重量份、31重量份至38重量份、或32重量份至36重量份的量包含在内。通过控制光敏剂的含量，本申请可以在实现在期望的波长下的固化敏感性的协同效果的同时防止光敏剂不溶解而降低附接力。

[0046] 本申请的墨组合物还可以包含偶联剂。本申请可以改善墨组合物的固化产物对被粘物的粘附性或固化产物的耐水分透过性。偶联剂可以包括例如基于钛的偶联剂、基于铝的偶联剂、或硅烷偶联剂。

[0047] 在本申请的一个实施方案中，硅烷偶联剂可以具体地包括基于环氧化合物的硅烷偶联剂，例如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基(二甲氧基)甲基硅烷和2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷；基于巯基的硅烷偶联剂，例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷和11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷；基于氨基的硅烷偶联剂，例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷；基于酰脲的硅烷偶联剂，例如3-酰脲丙基三乙氧基硅烷；基于乙烯基的硅烷偶联剂，例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基甲基二乙氧基硅烷；基于苯乙烯基的硅烷偶联剂，例如对苯乙烯基三甲氧基硅烷；基于丙烯酸酯的硅烷偶联剂，例如3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷；基于异氰酸酯的硅烷偶联剂，例如3-异氰酸酯根合丙基三甲氧基硅烷；基于硫化物的硅烷偶联剂，例如双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物和双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物；苯基三甲氧基硅烷；甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷；咪唑硅烷；三嗪硅烷等。

[0048] 在本申请中，相对于100重量份的环氧化合物，偶联剂可以以0.1重量份至10重量份、或0.5重量份至5重量份的量包含在内。在上述范围内，本申请可以通过添加偶联剂来实现改善粘附性的效果。

[0049] 如有必要，本申请的墨组合物可以包含水分吸附剂。术语“水分吸附剂”可以用于通常意指能够通过物理或化学反应等吸附或除去从外部引入的水分或湿气的组分。即，其意指水分反应性吸附剂或物理吸附剂，并且其混合物也是可用的。

[0050] 本申请中可用的水分吸附剂的具体种类没有特别限制，在水分反应性吸附剂的情况下，其可以包括例如金属氧化物、金属盐或五氧化二磷(P_2O_5)等中的一者、或者两者或更

多者的混合物,在物理吸附剂的情况下,可以包括沸石、氧化锆或蒙脱石等。

[0051] 相对于100重量份的环氧化合物,本申请的墨组合物可以以5重量份至100重量份、5重量份至80重量份、5重量份至70重量份、或10重量份至30重量份的量包含水分吸附剂。由于本申请的墨组合物优选将水分吸附剂的含量控制至5重量份或更大,因此本申请可以使墨组合物或其固化产物表现出优异的水分和湿气屏障特性。此外,通过将水分吸附剂的含量控制至100重量份或更小,本申请可以提供薄层封装结构。

[0052] 在一个实例中,如有必要,墨组合物还可以包含无机填料。本申请中可用的填料的具体类型没有特别限制,例如,可以使用粘土、滑石、氧化铝、碳酸钙、二氧化硅等中的一者、或者两者或更多者的混合物。

[0053] 相对于100重量份的环氧化合物,本申请的墨组合物可以包含0重量份至50重量份、1重量份至40重量份、1重量份至20重量份、或1重量份至10重量份的无机填料。通过将无机填料优选控制至1重量份或更多,本申请可以提供具有优异的水分或湿气屏障特性和机械特性的封装结构。此外,通过将无机填料的含量控制至50重量份或更小,本发明可以提供即使在形成为薄层时也表现出优异的水分屏障特性的固化产物。

[0054] 除了上述构成之外,根据本申请的墨组合物可以以不影响本发明的上述效果的范围包含各种添加剂。例如,根据期望的物理特性,墨组合物可以以合适的含量范围包含消泡剂、增粘剂、紫外稳定剂或抗氧化剂等。

[0055] 在一个实例中,墨组合物在室温下例如在15°C至35°C或约25°C下可以为液相。在本申请的一个实施方案中,墨组合物可以呈无溶剂型液相。可以施加墨组合物以密封有机电子元件,具体地,墨组合物可以被施加以密封有机电子元件的整个表面的墨组合物。由于墨组合物在室温下具有液体形式,因此本申请可以通过用喷墨法将组合物施加在元件的侧面上来密封有机电子元件。

[0056] 此外,在本申请的一个实施方案中,如通过来自Brookfield, Inc.的DV-3在25°C的温度、90%的扭矩和100rpm的剪切速率下测量的,墨组合物的粘度可以在50cPs或更小、1cPs至46cPs、3cPs至44cPs、4cPs至38cPs、5cPs至33cPs、或14cPs至24cPs的范围内。通过将组合物的粘度控制在上述范围内,本申请可以通过改善在施加至有机电子元件时的涂覆特性来提供薄层的密封材料。

[0057] 此外,在本申请的一个实施方案中,墨组合物在固化之后在可见光区域中的透光率可以为90%或更大、92%或更大、或者95%或更大。在上述范围内,本申请通过将墨组合物施加至顶部发光型有机电子装置而提供具有高分辨率、低功耗和长寿命的有机电子装置。考虑到上述光学特性,墨组合物可以不包含上述水分吸附剂或无机填料。

[0058] 在一个实例中,本申请的墨组合物与玻璃的接触角可以为30°或更小、25°或更小、20°或更小、或者12°或更小。下限没有特别限制,但可以为1°或3°或更大。通过将接触角调节至30°或更小,本申请可以确保在喷墨涂覆中在短时间内的铺展性,由此形成薄膜的有机层。在本申请中,接触角可以使用静滴(sessile drop)测量法通过将一滴封装组合物施加到玻璃上来测量,其可以为在施加5次之后测量的平均值。

[0059] 本申请还涉及有机电子装置。如图3所示,示例性有机电子装置3可以包括基底31;形成在基底31上的有机电子元件32;和密封有机电子元件32的整个表面的有机层33。有机电子装置可以通过上述封装方法来制造,但不限于此。

[0060] 图2是图1的放大的截面图。在本申请的一个实施方案中,如图2所示,在其上形成有有机电子元件的基底上,在墨组合物以包括沿一个方向延伸的第一图案1和沿一个方向延伸并与第一图案相邻形成的第二图案1的有机层的形式固化的状态下,有机电子装置的第一图案与第二图案之间的凹槽部分的高度h与有机层厚度H的比率 $h/H \times 100\%$ 可以小于30%、小于29%、或者为28%或更小。该比率的下限没有特别限制,其可以为0%、1%或5%。在本说明书中,相邻形成的事实在意指在沿一个方向延伸的第一图案中,其定位成与垂直于沿一个方向延伸的方向的方向接触。因此,第一图案和第二图案的一个方向可以为相同的方向。通过控制上述比率,本申请可以实现由墨组合物形成的封装层的优异的平坦度,并且这样的封装层还可以实现与以下描述的待附接至上部的无机层的优异的附接力。

[0061] 在第一图案和第二图案中,墨组合物通过一个液滴印刷,使得两个或更多个点可以形成线,更具体地,通过一个液滴印刷的墨组合物点可以散布以形成呈在一条直线或一个方向上延伸的矩形的形式的图案,其中图案的形状没有特别限制。在本申请中,第一图案和第二图案可以同时形成或者可以各自单独形成。在本说明书中,第一图案和第二图案是为了将图案与图案区分开而任意指定的名称,这并不意指图案的顺序或数量。

[0062] 在一个实例中,第一图案的形成点与第二图案的形成点之间的间隔可以在 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 至 $430\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 至 $390\mu\text{m}$ 、或 $60\mu\text{m}$ 至 $250\mu\text{m}$ 的范围内。在此,印刷图案的形成点可以意指在喷墨印刷中施加墨组合物点的点。考虑到许多点散布以形成沿一个方向延伸的印刷图案的事实,形成点可以意指第一印刷图案的中心和第二印刷图案的中心,其中中心可以意指在垂直于沿一个方向延伸的方向的方向上的中心。在本说明书中,术语“中心”可以意指基本上的中心,其可以具有 $\pm 10\mu\text{m}$ 、 $\pm 5\mu\text{m}$ 或 $\pm 1\mu\text{m}$ 的误差。此外,术语“垂直”可以意指基本上垂直,其也可以具有 $\pm 10^\circ$ 、 $\pm 5^\circ$ 或 $\pm 1^\circ$ 的误差。

[0063] 在本申请的一个实施方案中,有机电子元件可以包括第一电极层、形成在第一电极层上并且包括至少发光层的有机层、和形成在有机层上的第二电极层。第一电极层可以为透明电极层或反射电极层,第二电极层也可以为透明电极层或反射电极层。更具体地,有机电子元件可以包括形成在基底上的反射电极层、形成在反射电极层上并且包括至少发光层的有机层、和形成在有机层上的透明电极层。

[0064] 在本申请中,有机电子元件可以为有机发光二极管。

[0065] 在一个实例中,根据本申请的有机电子装置可以为顶部发光型,但不限于此,并且可以应用底部发光型。

[0066] 有机电子装置还可以包括用于保护有机电子元件的电极和发光层的无机层。无机层可以为无机保护层。无机层35可以存在于有机电子元件32与上述有机层33之间。无机层可以为通过化学气相沉积(CVD)的保护层,其中作为材料,可以使用已知的无机材料。

[0067] 在本申请的一个实施方案中,有机电子装置还可以包括形成在有机层33上的无机层34。在一个实例中,无机层可以为选自Al、Zr、Ti、Hf、Ta、In、Sn、Zn和Si的一种或更多种金属氧化物、氮化物或氧氮化物。无机层的厚度可以为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 、或 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。在一个实例中,本申请的无机层可以为不含任何掺杂剂的无机材料,或者可以为包含掺杂剂的无机材料。可以掺杂的掺杂剂可以为选自Ga、Si、Ge、Al、Sn、Ge、B、In、Tl、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni的一种或更多种元素,或者元素的氧化物,但不限于此。

[0068] 在一个实例中,有机层的厚度可以在 $2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 、和 $2.8\mu\text{m}$ 至 $9\mu\text{m}$ 的范

围内。本申请可以通过提供具有薄厚度的有机层来提供薄膜有机电子装置。

[0069] 如上所述,本申请的有机电子装置可以包括含有有机层33和无机层34、35的封装结构36,其中封装结构可以包括至少一个或更多个有机层和至少一个或更多个无机层,并且有机层和无机层可以重复层合。例如,有机电子装置可以具有基底/有机电子元件/无机层/(有机层/无机层)n的结构,其中n可以为1至100的范围内的数。

[0070] 在一个实例中,本申请的有机电子装置还可以包括存在于有机层上的覆盖基底。基底和/或覆盖基底的材料没有特别限制,并且可以使用本领域中已知的材料。例如,基底或覆盖基底可以为玻璃、金属基材或聚合物膜。作为聚合物膜,例如,可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚四氟乙烯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚氨酯膜、乙烯-乙酸乙烯酯膜、乙烯-丙烯共聚物膜、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物膜、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物膜或聚酰亚胺膜等。

[0071] 此外,如图4所示,有机电子装置3还可以包括存在于覆盖基底38与其上形成有有机电子元件32的基底31之间的封装膜37。封装膜37可以用作用于附接其上形成有有机电子元件32的基底31和覆盖基底38的用途,其可以为例如在室温下呈固相的压敏粘合剂膜或粘合剂膜,但不限于此。封装膜37可以密封层合在有机电子元件32上的上述有机层和无机层的封装结构36的顶侧。

[0072] 有益效果

[0073] 本申请涉及用于使用墨组合物封装有机电子元件的方法,并且提供了这样的用于封装有机电子元件的方法:其能够有效地阻挡从外部引入到有机电子元件中的水分或氧气,由墨组合物形成的封装层的平坦度优异而具有优异的耐久性可靠性,防止在施加墨组合物时由于涂覆喷嘴的堵塞而引起的线遗漏污渍,并且能够除去墨组合物中的微气泡,由此提高封装过程的效率。

附图说明

[0074] 图1是示出根据本发明的一个实例的印刷图案的平面图。

[0075] 图2是示出根据本发明的一个实例的印刷图案的截面图。

[0076] 图3和图4是示出根据本发明的一个实例的有机电子装置的截面图。

[0077] [附图标记说明]

[0078] 1:印刷图案

[0079] I:间隔

[0080] H:有机层厚度

[0081] h:凹槽部分的高度

[0082] 3:有机电子装置

[0083] 31:基底

[0084] 32:有机电子元件

[0085] 33:有机层

[0086] 34:无机层

[0087] 35:无机层(无机保护层)

[0088] 36:封装结构

[0089] 37:封装膜

[0090] 38:覆盖基底

具体实施方式

[0091] 在下文中,将通过根据本发明的实施例和不符合本发明的比较例更详细地描述本发明,但本发明的范围不受以下实施例限制。

[0092] 墨组合物的制备

[0093] 在室温下分别将作为环氧化合物的脂环族环氧化合物(Celloxide2021P,Daicel Corp.)和脂族环氧化合物(DE200,HAJIN CHEM TECH)、含氧杂环丁烷基的化合物(来自TOAGOSEI的OXT-221)、包含碘¹³¹盐的光引发剂(来自Tetrachem的TTA-UV694,在下文中,UV694)和基于氟的表面活性剂(来自DIC的F552)以23.8:28.7:41.5:5.0:1.0(Celloxide2021P:DE200:OXT-221:UV694:F552)的重量比引入到混合容器中。

[0094] 在混合容器中,使用行星式混合器(Kurabo,KK-250s)制备均匀的墨组合物墨。

[0095] 实施例1

[0096] 使用Unijet UJ-200(Inkjet head-Dimatix 10P1 256)使所制备的墨组合物在其上形成有机电子元件的基底上经受喷墨以形成印刷图案。将墨组合物点的平均间距设定为40μm以形成印刷图案,将印刷图案之间的平均间隔设定为180μm以形成有机层图案。使用振动装置,以40KHz的强度向施加在基底上的印刷图案施加振动0.01秒。

[0097] 使所施加的印刷图案在100℃下经受热处理3分钟。在5%相对湿度条件下用1J/cm²的UV以1000mW/cm²的强度照射墨组合物并固化以制造有机电子装置。

[0098] 实施例2

[0099] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于向所施加的印刷图案施加振动10秒。

[0100] 实施例3

[0101] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于向所施加的印刷图案施加振动40秒。

[0102] 实施例4

[0103] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于向所施加的印刷图案施加振动240秒。

[0104] 实施例5

[0105] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于将振动强度变为100KHz。

[0106] 实施例6

[0107] 以与实施例2中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于将振动强度变为100KHz。

[0108] 实施例7

[0109] 以与实施例3中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于将振动强度变为100KHz。

[0110] 实施例8

[0111] 以与实施例4中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于将振动强度变为100KHz。

[0112] 实施例9

[0113] 在室温下分别将作为环氧化合物的脂环族环氧化合物(Celloxide2021P,Daicel Corp.)和脂族环氧化合物(DE200,HAJIN CHEM TECH)、含氧杂环丁烷基的化合物(来自TOAGOSEI的OXT-221)、包含碘鎓盐的光引发剂(来自Tetrachem的TTA-UV694,在下文中,UV694)和基于氟的表面活性剂(来自DIC的F552)以43.8:28.7:17.5:5.0:1.0(Celloxide2021P:DE200:OXT-221:UV694:F552)的重量比引入到混合容器中。

[0114] 在混合容器中,使用行星式混合器(Kurabo, KK-250s)制备均匀的墨组合物墨。

[0115] 通过如此制备的墨,以与实施例4中相同的方式进行喷墨以封装有机电子元件,并制造有机电子装置。

[0116] 实施例10

[0117] 在室温下分别将作为环氧化合物的脂环族环氧化合物(Celloxide2021P,Daicel Corp.)和脂族环氧化合物(DE200,HAJIN CHEM TECH)、含氧杂环丁烷基的化合物(来自TOAGOSEI的OXT-221)、包含碘鎓盐的光引发剂(来自Tetrachem的TTA-UV694,在下文中,UV694)和有机硅表面活性剂(BYK-3455)以23.8:28.7:41.5:5.0:1.0(Celloxide2021P:DE200:OXT-221:UV694:BYK-3455)的重量比引入到混合容器中。

[0118] 在混合容器中,使用行星式混合器(Kurabo, KK-250s)制备均匀的墨组合物墨。

[0119] 通过如此制备的墨,以与实施例4中相同的方式进行喷墨以封装有机电子元件,并制造有机电子装置。

[0120] 比较例1

[0121] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于在不施加振动的情况下形成印刷图案,然后在0.01秒的等待时间之后照射UV。

[0122] 比较例2

[0123] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于在不施加振动的情况下形成印刷图案,然后在10秒的等待时间之后照射UV。

[0124] 比较例3

[0125] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于在不施加振动的情况下形成印刷图案,然后在40秒的等待时间之后照射UV。

[0126] 比较例4

[0127] 以与实施例1中相同的方式制备有机电子装置,不同之处在于在不施加振动的情况下形成印刷图案,然后在240秒的等待时间之后照射UV。

[0128] 以以下方式评估实施例和比较例中的物理特性。

[0129] 1. 平坦度测量

[0130] 对于实施例和比较例中制备的经固化的有机层,测量并计算第一图案与第二图案之间的凹槽部分的高度h与有机层的厚度H的比率 $h/H \times 100\%$,如图2所示。将有机层的厚度测量为平均厚度。在测量中,使用a台阶仪(Alpha step)(KLA-Tencor)测量厚度H和凹槽部分的高度h。

[0131] [表1]

[0132]

	平坦度 ($h/H \times 100, \%$)
实施例1	26
实施例2	25
实施例3	21
实施例4	9
实施例5	8
实施例6	7
实施例7	5
实施例8	1
实施例9	29
实施例10	29.5
比较例1	40
比较例2	35
比较例3	32
比较例4	30

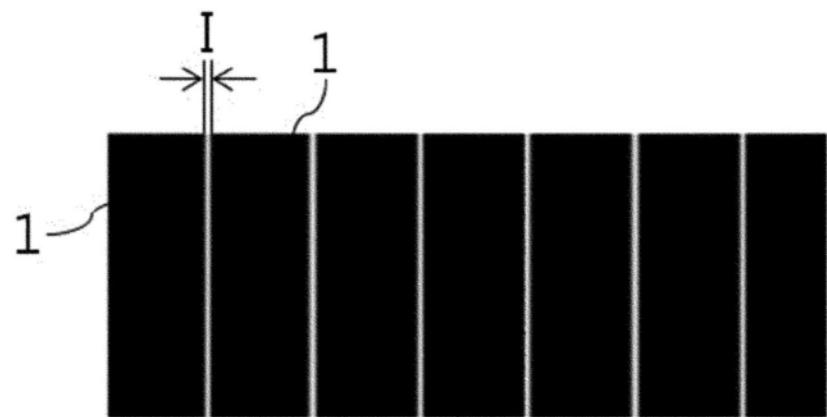


图1

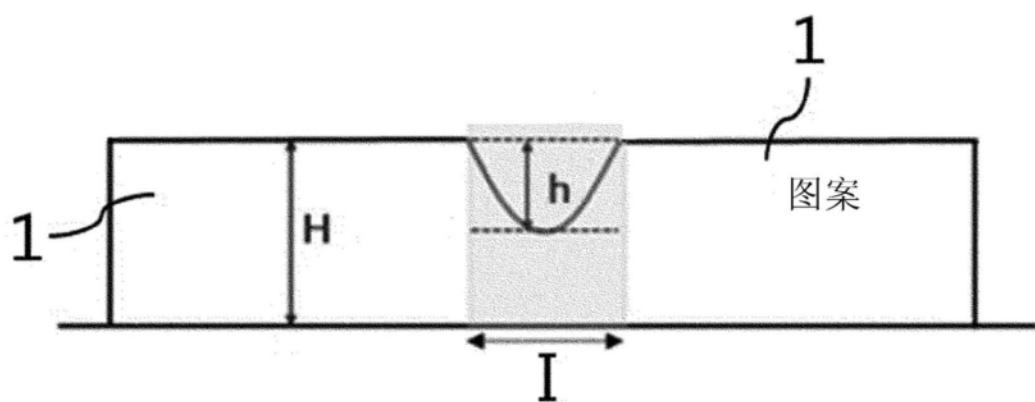


图2

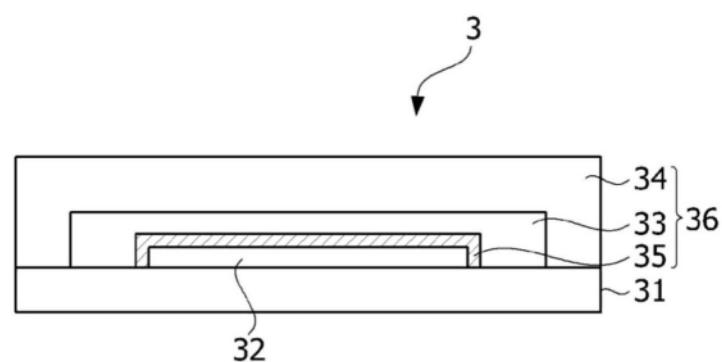


图3

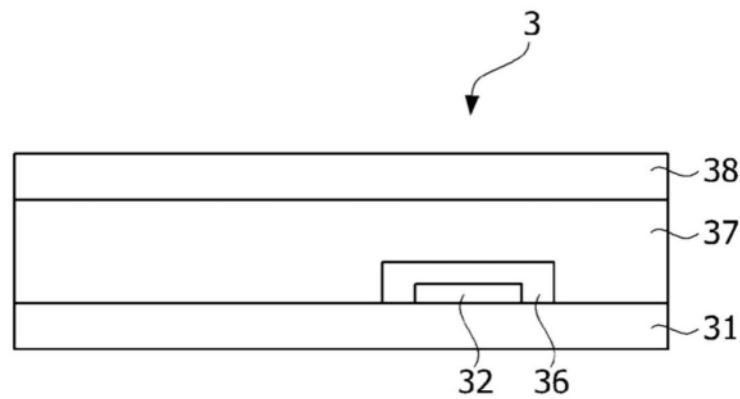


图4