



등록특허 10-2108867



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월12일  
(11) 등록번호 10-2108867  
(24) 등록일자 2020년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08K 3/22* (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)  
*H01L 51/52* (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
*C08K 3/22* (2013.01)  
*C08L 33/06* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7004417  
(22) 출원일자(국제) 2013년07월16일  
심사청구일자 2018년07월16일  
(85) 번역문제출일자 2015년02월17일  
(65) 공개번호 10-2015-0038183  
(43) 공개일자 2015년04월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/065012  
(87) 국제공개번호 WO 2014/012931  
국제공개일자 2014년01월23일  
(30) 우선권주장  
12177006.9 2012년07월19일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020060010737 A\*  
KR1020090077801 A\*  
US20050146544 A1  
WO2002046323 A2  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 최홍석

(54) 발명의 명칭 수분 제거총용 방사선 경화성 조성물, 및 이의 제조 방법

**(57) 요 약**

(A) 금속 산화물 입자들; (B) 적어도 하나의 광개시제, 바람직하게는 라디칼 광개시제, 또는 이들의 모든 혼합물; (C) 2 초과의 ClogP, 바람직하게는 4 초과의 ClogP, 더욱 바람직하게는 5 초과의 ClogP를 가지는 적어도 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분, 또는 이들의 모든 혼합물; (D) 바람직하게는 20°C에서 40 mPa · s 미만의 점도를 가지는 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 희석제 성분, 또는 이들의 모든 혼합물; (E) 3 이상의 작용가, 바람직하게는 3 또는 4의 작용가를 가지는 적어도 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분, 또는 이들의 모든 혼합물을 포함하는 방사선 경화성 수지 조성물은, 예를 들어, 유기 광전기 디바이스 또는 유기 광전자 디바이스, 예를 들어 유기 발광 다이오드(OLED)의 제작을 위한 다층 장벽 스택에서 유리하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류  
*H01L 51/5253* (2013.01)  
*C08L 2203/206* (2013.01)

(72) 발명자  
**헤르카오위 초우바이르**  
스위스 체하-4123 알슈빌 산드베크 63

---

**벨바크라 자카리아**

프랑스 애프-68000 콜마르 아브뉘 드 파리 47에이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

방사선 경화성 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물은

- (A) 금속 산화물 입자들;
- (B) 적어도 하나의 광개시제, 또는 라디칼 광개시제, 또는 이들의 임의의 혼합물;
- (C) 2 초파의 ClogP, 또는 4 초파의 ClogP, 또는 5 초파의 ClogP를 가지는 적어도 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분, 또는 이들의 임의의 혼합물;
- (D) 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 희석제 성분, 또는 이들의 임의의 혼합물;
- (E) 3 이상의 작용가(functionality), 또는 3 또는 4의 작용가를 가지는 적어도 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분, 또는 이들의 임의의 혼합물; 및
- (F) 폴리부타디엔 아크릴레이트 또는 폴리부타디엔 메타크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 또는 실리콘 메타크릴레이트, 또는 2몰(mole) 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 또는 이들의 임의의 혼합물

을 포함하고, 여기서 상기 금속 산화물 입자들 (A)는 10 내지 1000 nm의 평균 입자 직경을 나타내는 알칼리 토금속 산화물 입자이고, 상기 금속 산화물 입자들 (A)의 그룹으로부터 운모는 제외되는, 방사선 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 입자들 (A)가 CaO, BaO 및/또는 MgO 입자들인, 방사선 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 입자들 (A)가 15 내지 500 nm, 또는 20 내지 350 nm, 또는 50 내지 250 nm의 평균 입자 직경을 나타내는, 방사선 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 어떠한 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 또는 폴리에틸렌 글리콜(PEG) (메트)아크릴레이트도 포함하지 않는, 방사선 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 20°C에서 500 mPa · s 미만, 또는 200 mPa · s 미만, 또는 100 mPa · s 미만의 점도를 나타내고/나타내거나 60°C에서 29일 초파, 또는 43일 초파의 가사 시간(pot life)을 나타내는, 방사선 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 성분 (F)가 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기들을 나타내는, 방사선 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

성분 (D)가 2 초파의 ClogP를 나타내고/거나,

성분 (E)가 1 초파의 ClogP를 나타내고/거나,

성분 (F)가 4 초파의 ClogP, 또는 6 또는 7 초파의 ClogP를 나타내는, 방사선 경화성 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항, 제2항, 제3항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가, 화학식  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 의 디올의 1,n-디올 디(메트)아크릴레이트(여기서, n은 3 초과, 또는 6 초과, 또는 10 초과이다)인, 방사선 경화성 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항, 제2항, 제3항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물이, 경화 후에, 투명하고/하거나, 40 °C에서 90%의 상대습도에서 80시간 동안 보관 후 수지의 초기 중량의 2% 미만의 수분 흡수를 나타내는, 방사선 경화성 수지 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 적어도

- (A) 1 내지 30 중량%의  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  및/또는  $\text{MgO}$  입자들(성분 A);
- (B) 0.1 내지 10 중량%의 광개시제 B;
- (C) 30 내지 80 중량%의 성분 C;
- (D) 5 내지 40 중량%의 일작용성 (메트)아크릴레이트 희석제 성분 D;
- (E) 3 이상의 작용가를 가지는 5 내지 30 중량%의 (메트)아크릴레이트 성분 E; 그리고 임의로
- (F) 0.1 내지 30 중량%의 성분 F

를 포함하는, 방사선 경화성 수지 조성물.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 적어도

- (A) 4 내지 20 중량%의  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  및/또는  $\text{MgO}$  입자들(성분 A);
- (B) 0.1 내지 5 중량%의 광개시제 B;
- (C) 40 내지 70 중량%의 성분 C;
- (D) 10 내지 30 중량%의 일작용성 (메트)아크릴레이트 희석제 성분 D;
- (E) 3 이상의 작용가를 가지는 7 내지 20 중량%의 (메트)아크릴레이트 성분 E; 그리고 임의로
- (F) 0.3 내지 25 중량%의 성분 F

를 포함하는, 방사선 경화성 수지 조성물.

**청구항 12**

다음 단계들:

- h) 성분들 C, D, E, 및 임의로 F를 함께 혼합하고 교반하여, 혼합물 h를 생성시키고, 이를 임의로 건조시키는 단계;
- i) 상기 생성된 혼합물 h에 임의로 탈수된 산화 칼슘, 산화 바륨 및/또는 산화 마그네슘(성분 A)을 혼입하여 혼합물 i를 수득하는 단계;
- j) 상기 생성된 혼합물 i를, 상기 산화 칼슘, 산화 바륨 및/또는 산화 마그네슘 입자들의 평균 직경을 감소시키기 위해, 밀링(milling) 및/또는 그라인딩(grinding)하여, 혼합물 j를 생성시키는 단계;
- k) 상기 생성된 혼합물 j에 광개시제 B를 첨가하여 혼합물 k를 수득하는 단계

를 포함하는, 제1항, 제2항, 제3항, 제6항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항에 따른 방사선 경화성 수지 조성물의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 밀링 단계 j) 동안, CaO, BaO 및/또는 MgO 입자의 평균 입자 직경을 10 내지 1000 nm 범위로, 또는 15 내지 500 nm 범위로, 또는 20 내지 350 nm 또는 50 내지 250 nm의 범위로 감소시키고/감소시키거나, 상기 생성된 방사선 경화성 수지 조성물 k가 1000 중량ppm 미만의 수분 함량을 나타내는, 방사선 경화성 수지 조성물의 제조방법.

**청구항 14**

다음 단계들:

- m) 제1 무기층(32)을 침착시키는 단계;
- n) 상기 제1 무기층(32)에 제1항, 제2항, 제3항, 제6항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항에 따른 방사선 경화성 수지 조성물의 제1 유기층(34)을 침착시키는 단계;
- o) 상기 제1 유기층(34)을 자외선(UV) 방사선에 노광시켜, 상기 제1 유기층(34)을 고화시키고, 수분 제거 특성을 나타내는 투명층을 제조하는 단계;
- p) 상기 고화된 제1 유기층(34)에 금속 산화물 입자들을 포함하지 않는 방사선 경화성 수지 조성물의 제2 유기층(36)을 도포하는 단계;
- q) 상기 제2 유기층(36)을 UV 방사선에 노광시켜, 상기 제2 유기층(36)을 고화시키고 평탄화 특성을 나타내는 투명층을 제조하는 단계;
- r) 상기 고화된 제2 유기층(36)에 제2 무기층(38)을 침착시키는 단계

를 포함하는, 수분 및 산소의 침투 및 확산에 대항하는 다층 장벽 스택(multi layer barrier stack: 30)의 제조 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 제1 유기층(34)은 10 내지 100 마이크로미터, 또는 20 내지 80 마이크로미터의 두께를 나타내고/나타내거나 제2 유기층(36)은 10 내지 100 마이크로미터의, 또는 20 내지 80 마이크로미터의 두께를 나타내는, 다층 장벽 스택(30)의 제조방법.

**청구항 16**

다음 단계들:

- 광전기 소자(opto-electric element) 및/또는 광전기층(10)을 제공하는 단계,
  - 제14항의 방법에 따라 생성된 다층 장벽 스택(30)을 포함하는 봉지재(encapsulation)를 제공하는 단계
- 를 포함하는, 광전기 디바이스(opto-electric device)의 제조방법.

**청구항 17**

제14항에 따른 방법에 의하여 얻어진, 다층 장벽 스택(30).

**청구항 18**

제16항에 따른 방법에 의하여 얻어진, 광전기 디바이스.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은, 유기 광전기 디바이스(opto-electric device) 또는 유기 광전자 디바이스(opto-electronic device), 예를 들어 유기 발광 다이오드(OLED)의 제조에서 사용될 수 있는, 예를 들어, 다층 장벽 스택(multilayer barrier stack)에 유리하게 사용되는 수분 제거층용 방사선 경화성 또는 광경화성 조성물에 관한 것이다.

[0002] 추가로, 본 발명은, 방사선 경화성 조성물 또는 광경화성 조성물, 수분 제거층, 다층 장벽 스택 및 유기 광전기 디바이스 또는 OLED 그 자체의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경기술

[0003] 습기 민감성 소자, 예를 들어 유기 LED(소분자 및 중합체 기반 모두), OPV, CI(G)S 태양 전지의, 주변 대기에 대한 노출은 소자 성능의 손실을 야기한다. OLED의 경우, 수분 또는 다른 산화성 물질들의 침투는, 주로 캐소드의 산화에 기인하는 효율의 손실을 초래하는, 활성 유기층의 열화를 초래하여 소자의 국부적 고장을 초래할 수 있다. 수분 침투는 양측으로부터, 애노드측으로부터 또는 캐소드측으로부터 유래할 수 있다. 최근의 첨단 OLED는, 기판으로서의 유리 및 캐소드측에 봉지(encapsulation)하기 위한 유리 또는 금속 리드(lid)를 사용함에 의해 수분의 침투로부터 보호된다. 통상적으로, 캡슐화는 가장자리들에서 접착제로 붙이는(glued) 커버 리드(cover lid)를 사용하여 이루어진다. 흡습제(getter)는 접착제(glue)를 통하여 침투할 수 있는 수분을 소진하는데에 사용된다. 이러한 봉지 방법은 값비싸고, 대면적 디바이스, 특히 가요성(flexible) 디바이스에 있어서 실용적이지 못하다. 가요성 디바이스의 제조를 가능케 할 수 있으면서도 더욱 비용 효율적인 대안은, 기판으로서 작용하도록 플라스틱 호일 상에 적층될 수 있으며 최종 봉지물로서 사용될 수 있는 박막 장벽의 사용이다. 이러한 종류의 장벽과 관련된 사안들을 이해하기 위해, OLED 내로의 수분의 침투 메카니즘에 관한 간략한 설명을 기술한다.

[0004] OLED 디바이스의 캐소드는, 상대적으로 두꺼운 Al층으로 덮인 얇은(1 내지 50 nm) 층인 Ba층(중합체 LED) 또는 LiF층(소분자 OLED)으로 가장 자주 구성된다. 알루미늄은, 그 대부분이 입자들에 의해 유발된 핀홀(pinhole)들을 포함한다는 사실만 아니라면, 수분에 대한 훌륭한 장벽일 것이다. 이러한 입자들은 다양한 원인으로부터 비롯되고 이들의 존재는, 실제적으로는 방지하기 어렵다. 주변 대기로부터의 수분은 캐소드층 내의 핀홀을 통하여 침투할 것이다. 캐소드-중합체 계면에서의 금속의 산화는, 디바이스의 작동 동안 캐소드로부터 중합체로의 전자 주입을 방지하여, 그 결과 발광이 없는 국부 스팟, 예를 들어 밝은 전계발광 배경 중의 블랙 스팟(black spot)을 도입시킨다. 블랙 스팟들의 발생은 핀홀로부터의 수분의 확산 속도에 의하여 측정된다. 생성된 원형 스팟의 면적은 시간 경과에 따라 선형적으로 증가한다. 블랙 스팟의 형성 및 성장은 쉘프 효과(shelf effect)이며, 즉, 상기 과정을 진행하는데에 전류 또는 전압이 필요하지 않다. 무기 장벽층이 OLED의 상부에 도포될 때, 입자들의 대부분이 뒤덮여, 블랙 스팟들의 수에서 상응하는 감소가 야기된다. 그래도 남아있는 블랙 스팟 밀도는 모든 실질적 응용에 있어서 여전히 너무나 크다. 장벽층 두께의 증가는 핀홀 밀도를 거의 감소시키지 않는다. 일단 상기와 같은 층에 핀홀이 존재하면, 동일 재료를 더 침착하는 동안 핀홀이 전파되는 경향이 있다.

[0005] 그래프(Graff) 등은 문헌[참조: "Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation", J. of Applied Physics, Vol. 96, Nr. 4, pp. 1840-1849]에서, 유기층들을 갖는 장벽 스택에 의하여 핀홀의 성장을 저해하는 최근의 일반적인 전략을 서술한다. 이러한 방식으로, 후속 장벽 층들에서의 핀홀들이 탈커플링되어 주변 대기로부터 디바이스의 캐소드로의 수분 이동을 위한 구불구불한 경로를 야기한다. 상이한 화학적 조성물의 다른 층들, 예를 들어, 상이한 무기 재료들의 다른 층들도 이러한 목적을 위해 사용된다. 그래프 등은 0.1 내지 3  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 지니는 중합체 탈커플링 층들의 사용을 조사하고, 훨씬 더 얇은 중합체 탈커플링 층들이 추가적인 개선을 야기할 수 있음을 제안하였다.

[0006] US2009289549A는, 유기층과 무기층이 반복되는 방식으로 교대로 스택킹되고, 적어도 하나의 습기 흡수층 또는 수분 제거층이 다층 보호층내에 개재된 다층 보호 장벽 스택이 제공된 OLED 디스플레이를 서술한다. 특히, US2009289549A는, 상기 다층 보호층이, 제1 무기층, 습기 흡수층(수분 제거층), 유기층 및 제2 무기층을 이러한 순서대로 포함하는 하나의 양태를 서술한다. 상기 습기 흡수층의 존재는, 광전기 소자로의 수분 침투를 추가로 감소시킨다. 상기 습기 흡수층은, 유기 금속 화합물 용액으로부터 형성되며, 금속 또는 금속 산화물과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 습기 흡수층은 3 내지 50 nm 범위의 두께를 가질 수 있다. US2009289549A에서, 상기 습기 흡수층과 제2 무기층 사이의 상기 유기층이 상기 습기 흡수층의 두께보다 더 큰 두께를 지닐 수 있음이 언급되었다. 상기 인용된 US 특허는, 상기 두께가 어느 정도로 더 커야 하는지에 대해 보다 구체적으로 개시하고 있지는 않지만, 참조되는 도면은 상기 제2 유기층이 약 2 내지 3배 더 두꺼울 것을 제안한다.

[0007] 광전기 디바이스를 위한 적합한 습기 흡수층 또는 수분 제거층의 침착 및 제조가, 화학의 관점으로부터 그리고 요구되는 물리적 성질의 관점으로부터, 이례적인 기술적 어려움을 드러냈다. 광전기 디바이스 및 OLED의 산업

적 제조에 의해 요구되는 모든 물리적, 기계적, 광학적 및 가공상의 요건을 충족시키는 적합한 재료를 현재까지 찾지 못했다.

[0008] 예를 들어, 산화 칼슘은, 흡습성이 강하고, 특히 습기가 디바이스 수명을 감소시키는 전자 인클로저(enclosure)에서 습기 흡수체 및 탈수제로서 유용하다. 하지만, 광전기 응용 분야에서의 취급 관점에서, 상이한 기관들 상에 상이한 두께들로 코팅 또는 프린팅되어 경화될 수 있는 균질하고 안정한 액체의 형태의 산화 칼슘이 제공될 필요가 있을 것이다. 특히 개별 레이아웃을 제조하기 위한 그리고 주문형 프린팅을 위한, 몇몇 광전기 응용 분야에서의 가공의 관점에서, 잉크젯 프린팅, 밸브젯 프린팅, 및 액체 분배 방법을 통하여 경화성 잉크로서의 흡습성 재료를 침착시킬 수 있어야 할 필요가 있을 것이다. 그라비어(gravure) 프린팅을 통한 패턴화를 위해, 상기 잉크의 점도는 20°C에서 200 mPa·s 미만이어야만 하며, 플렉소(flexo) 프린팅을 위해, 상기 잉크의 점도는 20°C에서 500 mPa·s 미만이어야만 한다. 이들은 롤 투 롤(roll to roll) 프린팅 기술들 중에서 선호된다. 수분 제거 특성을 나타내는 중간 점도 및 낮은 점도의 수지들을 이용하는 것이 필요할 수도 있다.

## 발명의 내용

[0009] 본 발명의 목적은, 안정하고 유동적이어서, 예를 들어, 잉크젯/밸브젯 프린팅을 통하여 또는 그라비어 및 플렉소 프린팅을 통하여 쉽게 분배되거나 프린팅 될 수 있는, 수분 제거층을 제조하기 위한 산화물 입자들을 포함하는 광경화성 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 추가의 목적은, 단순하고, 빠른 그리고 경제적으로 실현 가능한 상기 광경화성 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 추가의 목적은, 단순하고, 빠르고, 경제적으로 실현 가능하고 그리고 광전기 디바이스 및 광전기 응용 분야에 적합한 수분 제거층의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 추가의 목적은, 발광 소자, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)가 매우 오랜 시간 동안 습기 및 수분으로부터 보호되어 유지되고, 대기 물질에 대한 개선된 장벽을 나타내게 하는, 단순하고, 빠르고, 경제적으로 실현 가능한 발광 디바이스 또는 광전기 디바이스, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 첫 번째 양상에 따라,

[0014] (A) 금속 산화물 입자들;

[0015] (B) 적어도 하나의 광개시제, 바람직하게는 라디칼 광개시제 또는 이들의 모든 혼합물;

[0016] (C) 2 초파의 ClogP, 바람직하게는 4 초파의 ClogP, 더욱 바람직하게는 5 초파의 ClogP 값을 가지는 적어도 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분, 또는 이들의 모든 혼합물;

[0017] (D) 바람직하게는 20°C에서 40 mPa·s 미만의 점도를 가지는 적어도 하나의 일작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 희석제 성분, 또는 이들의 모든 혼합물;

[0018] (E) 3 이상의 작용가(functionality), 바람직하게는 3 또는 4의 작용가를 가지는 적어도 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분, 또는 이들의 모든 혼합물

[0019] 을 포함하고, 이때 상기 (A) 금속 산화물 입자들의 그룹으로부터 운모는 제외되는, 방사선 경화성, 바람직하게는 광경화성 수지 조성물이 제공된다.

[0020] 이러한 광경화성 수지 조성물들은, 놀라울 정도로 안정적이고 유동적이며, 잉크젯/밸브젯 프린팅을 통하여 또는 그라비어 및 플렉소 프린팅을 통하여 쉽게 분배되거나 프린팅될 수 있는 수분 제거 코팅을 제조하기에 놀라울 정도로 매우 적합하다. 경화 후, 이들은, 이례적인 수분 제거 특성 및 투명성에 의하여, 그리고 이례적으로 긴 수명에 의하여 특정 지위지는 수분 제거 코팅을 발생시킨다. 따라서, 이들은, 광전기 디바이스 또는 발광 디바이스, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)용 수분 제거층의 제조에 놀라울 정도로 매우 적합하다.

[0021] 금속 산화물 입자들은 입자 응집체(aggregate) 또는 입자 집합체(agglomerate)일 수도 있다.

[0022] 금속 산화물(예를 들어 CaO)의 가수 분해 및 수소 결합을 통한 응집 가능성을 피하기 위해, 상기 경화성 매트릭스는 바람직하게는 낮은 수분 함량 - 1,000 (중량)ppm 미만을 나타낸다. 이러한 이유로, 상승되는 내부 수분 양을 방지하기 위해 바람직하게는 높은 소수성을 지닌 화합물이 사용된다. 소수성을 위한 좋은 지표는, ClogP,

즉, 옥탄올/수분 분배 계수의 계산된 로그(logarithm)이다. 상대적으로 높은 ClogP 값은 재료의 상대적으로 높은 소수성을 나타낸다. 본 발명의 목적을 위해, 적어도 2의 ClogP 값을 가지는 유기 재료가 특히 적합하다. 상기 ClogP 값은 잘 알려진 파라미터이며, 주어지는 분자 구조에 대한 지식으로부터 그 주어진 모든 분자용에 대해 계산될 수 있다. 이 계산을 수행하는 상업적으로 구매가능한 다수의 컴퓨터 프로그램이 있다. 본 발명의 경우, Actelion의 자사 물질 등록 시스템(in-house substance registration system)의 통합 부분인 Osiris Property Explorer(<http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/>)가 사용되었다. 상기 알고리즘은, 원자 유형에 기반한 모든 원자의 기여도, 원자 연결 지수 및 화학 결합을 합산하는 충분 시스템으로서 실행되었다. 추가로, 상기 경화성 매트릭스는, 바람직하게는, 상기 금속 산화물 또는 CaO 입자들의 첨가 전에 활성화된 4A 분자체 상에서 건조된다.

[0023] ClogP에 대한 정의 및 계산 방식은 링크[참조: [http://en.wikipedia.org/wiki/Partition\\_coefficient](http://en.wikipedia.org/wiki/Partition_coefficient)], 문헌[참조: Leo A, Hansch C, and Elkins D (1971) "Partition coefficients and their uses" *Chem Rev* 71 (6), 525-616; Sangster, James (1997) *Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry*, Vol. 2 of *Wiley Series in Solution Chemistry* Chichester, John Wiley & Sons Ltd. pp. 178; Hansch, Corwin Leo A (1979) *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology* New York, John Wiley & Sons Ltd. pp. 178; Leo, Albert, Hoekman DH, Hansch C (1995) *Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants* Washington, DC, American Chemical Society]에서 찾을 수 있다.

[0024] 유동성으로 되기 위하여, 그리고 특히, 매우 낮은 점도의 수지(프린팅 온도에서 30 mPa · s 미만)를 요구하는 잉크젯 가능한 잉크를 제조하기 위하여, 일작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 희석제 성분(D)이 사용되며, 상기 금속 산화물 또는 칼슘 산화물 농도는, 바람직하게는 50 중량% 미만, 그리고 더욱 바람직하게는 20 중량% 미만이다.

[0025] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 광개시제는 라디칼 광개시제이다.

[0026] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 금속 산화물 입자들은 알칼리 토금속 산화물 입자들, 바람직하게는 CaO, BaO 및/또는 MgO 입자들이며, 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 15 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 350 nm, 또는 50 내지 250 nm의 평균 입자 직경을 나타내는 입자들이다.

[0027] 상기 평균 입자 직경은, 동적 광산란 기술을 사용하여 계산된다. 사용되는 기구는 입자 크기 측정용 Non Invasive Back Scatter 방식으로 조작되는 Malvern Zetasizer Nano ZS이다. 동적 광산란(광자 상관 분광학 또는 준탄성 광산란으로도 알려져 있다)이 브라운 운동을 측정하고, 이를 Stokes-Einstein 방정식을 사용하여 입자들 크기와 상관시킨다. 상기 동적 광산란은, 레이저를 사용하는 입자 조광, 및 산란광 내의 강도 변동 분석에 의하여 조작된다.

[0028] 본 발명에서 사용된 평균 입자 직경 측정 방법에 대한 상세한 사항은 링크[참조: [http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic\\_light\\_scattering](http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering)], 문헌[참조: Berne, B.J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, Courier Dover Publications (2000) ISBN 0-486-41155-9]에서 찾을 수 있다.

[0029] 상기 금속 산화물 또는 CaO 입자들 크기는, 특히 저점도 수지에 대하여, 침강 속도를 최대로 감소시키기 위해, 바람직하게는 나노미터 범위이다. 나노미터 범위는, 산화 칼슘 미립자가 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 15 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 350 nm, 더욱 바람직하게는 50 내지 250 nm의 평균 입자 크기(용적 기준)를 가지는 것을 의미한다. 또한, 노즐 막힘을 피하기 위하여, 그리고 높은 광 투과도의 수지를 제조하기 위하여 잉크젯 프린팅과 같은 공정에 대해 작은 입자 크기가 매우 바람직하다. 문제는, 산화 칼슘 입자들이 고온 공정(>500°C)에서 건조 또는 제조되고, 그 결과, 강력하게 집합된다는 것이다. 밀링(milling)/그라인딩(grinding) 공정은, 응집체를 나노 크기로 미분화시키기 위해서 수행되어야만 한다. 매우 작은 밀링 볼을 사용하여 나노 크기에 도달할 수 있음은 그라인딩 산업으로부터 공지되어 있다. 본 발명자들의 공정에서, 0.3 내지 0.4 nm 직경의 밀링 볼이 사용되었다. 50 μm 또는 100 μm와 같이 더 작은 볼은, 특히 투명 경화성 수지를 제조하는 데에 더욱 적절할 것이다.

[0030] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 광경화성 수지 조성물은 어떠한 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 또는 폴리에틸렌 글리콜(PEG) (메트)아크릴레이트도 포함하지 않는다.

[0031] 금속 산화물 또는 CaO 복합체 형성 및 수소결합 가능한 성분들은, CaO 입자들의 군집(clumping) 및 더 이상 유동하지 않는 고체형 겔의 점진적 형성(단 몇 시간만 소요된다)을 피하기 위하여, 바람직하게는 피하거나, 매우

낮은 부하량으로 사용되어야만 한다. 상기 현상은, 표면적 증가로 인해 입자들 크기가 감소함에 따라 악화된다. 따라서, 바람직하게는, 우레탄 아크릴레이트 빌딩 블록, PEG(폴리에틸렌 글리콜) 빌딩 블록, 알콕실화된 (메트)아크릴레이트, 산 또는 알코올 작용기를 가지는 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트로 작용화된 폴리올은 피한다.

[0032] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 광경화성 수지 조성물은 20°C에서 500 mPa · s 미만, 바람직하게는 200 mPa · s 미만, 더욱 바람직하게는 100 mPa · s 미만을 나타내고/나타내거나 60°C에서 29일보다 더 장기간의, 바람직하게는 43일보다 더 장기간의 가사 시간을 나타낸다.

[0033] 특정 온도에서의 가사 시간은, 이 시간 이후에는, 수지 제작 시 측정된 수지 점도의 초기 값의 20%로 수지 점도가 증가하는 시간으로 정의된다.

[0034] 상기 점도는 Haake RS 80 회전 점도계를 사용하여 측정되었다. 이러한 유형의 점도계는, 해당 유체 속에서의 샤프트 회전에 대한 저항을 측정함에 의하여 직접적으로 절대 점도를 측정한다. 상기 점도계는, 회전 샤프트에 부착된 콘(cone)으로 구성된다. 상기 콘이 상기 유체 속으로 침지되고 일정한 속도로 회전된다. 상기 콘을 회전시키기 위해 필요한 토크를 측정한 다음, 유체 점도와 상관시킨다.

[0035] 본 발명자들의 점도 측정을 위해 사용된 상기 콘 유형은, 2° 각도를 갖고 35 mm 직경이었으며, 속도는 100 s<sup>-1</sup>에 맞춰졌고, 측정 온도는 20°C로 맞춰졌다.

[0036] 상기 점도를 측정하기 위해 사용된 방법에 대한 상세한 사항[참조: [http://en.wikipedia.org/wiki/Rotational\\_viscometers](http://en.wikipedia.org/wiki/Rotational_viscometers)] 및 상기 사용된 점도계의 조작 설명서에서 찾을 수 있다.

[0037] 분배 가능하고 프린팅 가능한 잉크(예를 들어, 그라비어 및 플렉소 프린팅을 통하여)를 제조하기 위해, 상기 점도는 20°C에서 500 mPa · s 미만이어야 하며, 분배 가능한 잉크를 제조하기 위해서는 바람직하게는 250 mPa · s 미만이어야만 한다. 상기 경화성 수지는, 잉크젯 가능한 잉크를 제조하기 위해서는, 20°C에서 60 mPa · s 미만의 점도를 우선적으로 가진다.

[0038] 비유동성 시스템은, 저점도 제형을 요구하는 프린팅 기술, 예를 들어 잉크젯, 벨브젯, 그라비어 및 플렉소 프린팅 또는 분배 기술을 통하여는 공정 작업을 전혀 할 수 없다.

[0039] 흡습제 스티커(getter sticker)는, 액상 수지 침착에 비해 고속인 대량 생산에 실용적이지 않다.

[0040] 고 점성 페이스트를 사용하여 높은 정확도로 얇은 코팅을 제작하는 것은 매우 어려운 일이다. 낮은 균전(levelling) 속도로 인하여, 점성 페이스트에 의해서는 제한된 코팅 속도가 얻어진다.

[0041] 따라서, 본 발명 덕분에, 선행 기술에 따르면 상상할 수도 없었던, 수분 제거 재료 응용 분야에서의 극적인 이점이 얻어진다.

[0042] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따르면, 상기 광경화성 수지 조성물은,

[0043] (F) 폴리부타디엔 아크릴레이트 또는 폴리부타디엔 메타크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 또는 실리콘 메타크릴레이트, 또는 2-몰 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 또는 이들의 모든 혼합물도 포함하며, 이에 의해 상기 성분 (F)는, 바람직하게는 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기들을 나타낸다.

[0044] 주요 성분들은 바람직하게는, 바람직하게는, PEG, 산 작용기들 또는 알코올 작용기들 부재의, 폴리부타디엔 (메트)아크릴레이트, 실리콘 (메트)아크릴레이트, 및 다른 (메트)아크릴레이트 빌딩 블록들로부터 선택된다.

[0045] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면,

[0046] 성분 (D)는 2 초과의 ClogP를 나타내고,

[0047] 성분 (E)는 1 초과의 ClogP를 나타내고,

[0048] 및/또는 성분 (F)는 4 초과의 ClogP, 바람직하게는 6 또는 7 초과의 ClogP를 나타낸다.

[0049] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 성분 C는, 화학식 HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH의 디올의 1,n-디올 디(메트)아크릴레이트(여기서, n은 3 초과, 바람직하게는 6 초과, 더욱 바람직하게는 10 초과이다)이다.

[0050] 본 발명의 유리한 양태에 따르면, 경화 후에, 상기 광경화성 수지 조성물이 투명하며, 바람직하게는, 20 마이크

로미터 두께의 필름으로서의 상기 경화된 수지가 600 nm에서 >90%의 광투과율을 나타내고/나타내거나 40°C에서 90% 상대습도 하에 80시간 동안 보관 후 상기 수지의 초기 중량의 2% 미만의 수분 흡수를 나타낸다.

본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 수지 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 적어도

(A) 1 내지 30 중량%의 CaO, BaO 및/또는 MgO 입자들 (성분 A);

(B) 0.1 내지 10 중량%의 광개시제 B;

(C) 바람직하게는 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기들을 나타내는, 30 내지 80 중량%의 성분 C;

(D) 5 내지 40 중량%의 일작용성 (메트)아크릴레이트 희석제 성분 D;

(E) 3 이상의 작용가를 가지는 5 내지 30 중량%의 (메트)아크릴레이트 성분 E; 그리고 임의로

(F) 0.1 내지 30 중량%의 성분 F

를 포함한다.

본 발명의 가장 바람직한 양태에 따르면, 상기 수지 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 적어도

(A) 4 내지 20 중량%의 CaO, BaO 및/또는 MgO 입자들 (성분 A);

(B) 0.1 내지 5 중량%의 광개시제 B;

(C) 바람직하게는 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기들을 나타내는 40 내지 70 중량%의 성분 C;

(D) 10 내지 30 중량%의 일작용성 (메트)아크릴레이트 희석제 성분 D;

(E) 3 이상의 작용가를 가지는 7 내지 20 중량%의 (메트)아크릴레이트 성분 E; 그리고 임의로

(F) 0.3 내지 25 중량%의 성분 F

를 포함한다.

본 발명의 두 번째 양상에 따라,

h) 성분들 C, D, E, 그리고 임의로 F를 함께 혼합하고 교반하여, 혼합물 h를 생성시키고, 이를 임의로 건조시키는 단계;

i) 상기 생성된 혼합물 h에 임의로 탈수된 산화 칼슘, 산화 바륨 및/또는 산화 마그네슘(성분 A)을 혼입하여 혼합물 i를 수득하는 단계;

j) 상기 생성된 혼합물 i를, 상기 산화 칼슘, 산화 바륨 및/또는 산화 마그네슘 입자들의 평균 직경을 감소시키기 위해, 바람직하게는 무수 질소 하에서 비드 밀링을 통하여 밀링 및/또는 그라인딩하여 혼합물 j를 생성시키는 단계;

k) 상기 생성된 혼합물 j에 광개시제 B를 첨가하여 혼합물 k를 수득하고, 이를 바람직하게는, 무수 질소 대기 하에서 교반하는 단계

를 포함하는, 본 발명에 따른 광경화성 수지의 제조방법이 제공된다:

상기 방법은, 본 발명에 따른 광경화성 수지가 한 단계(one step)의 밀링 공정을 사용하고 어떠한 용매의 사용도 없이 제조될 수 있고, 따라서 상기 수지의 제조가 단순하고, 빠르고, 저렴하며 실제적이라는 이례적이고 놀라운 이점을 나타낸다.

용매 증발을 위한 또는 경화를 위한 용매의 사용 및/또는 가열 단계의 사용은, 건조제가 도포되는 시스템에 적합하지 않을 수 있다. 예를 들어, 건조제 층을 열 민감성 기판, 예를 들어 OLED에 침착시킬 때 가열 단계가 매우 중요한 쟁점(critical issue)일 수 있다. 용매 잔류물이 매트릭스 내에 포획되어 상기 시스템을 오염시킬 수 있다.

수지 분배에 앞서 용매 내 CaO의 분산은 제조 공정에 비용을 추가시킨다. 게다가, 이는 환경친화적이지 않다.

사용 직전 CaO 나노입자들의 혼입은, 값비싸고 전문 지식을 요구하는 분산 장비를 갖출 것을 고객에게 요구한다. 간단한 혼합 단계는, CaO 입자들을 나노미터 스케일로 분산시키기에 충분치 않을 것이다.

- [0077] 많은 수의 제조 단계들은, 습도로 인한 CaO 입자의 오염의 위험성을 증가시키고, 그 결과로서 수분 제거 특성의 손실의 위험성을 증가시킨다.
- [0078] 본 발명에 따른 광경화성 조성물을 제조하기 위한 방법은 놀랍게도 상기 모든 문제와 쟁점을 해결한다.
- [0079] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따르면, 밀링 단계 j) 동안, CaO, BaO 및/또는 MgO 입자들의 평균 입자 직경이 10 내지 1000 nm 범위, 바람직하게는 15 내지 500 nm 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 350 nm, 또는 50 내지 250 nm의 범위로 감소하며, 제조된 광경화성 수지 k는 1000 중량ppm 미만의 수분 함량을 나타낸다.
- [0080] 바람직하게는, CaO 가수분해를 피하고 수소 결합을 통한 응집 가능성을 피하기 위해, 10 ppm(by mol) 이하의 수분 함량을 가지는 불활성 기체를 사용하는 불활성 대기 하에서 상기 CaO 분말을 상기 수지와 함께 사용하여 건조시키고, 처리하고(handled), 밀링한다. 상기 액상 경화성 매트릭스에서, 상기 산화 칼슘 미립자들은 우선적으로 5 중량% 미만의 수산화 칼슘 함량 및 1 중량% 미만의 탄산 칼슘 함량을 나타낸다.
- [0081] 상기 성분들 모두는 밀링 공정 동안의 상 분리를 피하기에 적합해야만 한다.
- [0082] 본 발명의 세 번째 양상에 따라, 다음 단계들:
- [0083] m) 바람직하게는 50 내지 300 nm의 두께를 나타내는 제1 무기층(32), 바람직하게는 질화 규소 또는 산화 규소를 침착시키는 단계;
- [0084] n) 상기 제1 무기층(32)에, 바람직하게는 잉크젯 프린팅을 통하여, 본 발명에 따른 광경화성 수지의 또는 본 발명에 따른 방법으로 생성된 광경화성 수지의 제1 유기층(34)을 침착시키는 단계;
- [0085] o) 상기 제1 유기층(34)을 자외선(UV) 방사선에 노광시켜, 상기 제1 유기층(34)을 고화시키고, 수분 제거 특성을 나타내는 투명 층을 제조하는 단계;
- [0086] p) 상기 고화된 제1 유기층(34)에, 바람직하게는 잉크젯 프린팅을 통하여, 금속 산화물 입자들을 포함하지 않는 광경화성 수지의 제2 유기층(36)을 도포하는 단계;
- [0087] q) 상기 제2 유기층(36)을 UV 방사선에 노광시켜, 상기 제2 유기층(36)을 고화시키고, 평탄화 특성을 나타내는 투명 층을 제조하는 단계;
- [0088] r) 상기 고화된 제2 유기층(36)에, 바람직하게는 50 내지 300 nm의 두께를 나타내는 제2 무기층(38)을, 바람직하게는 질화 규소 또는 산화 규소를 침착시키는 단계
- [0089] 를 포함하는, 수분 및 산소의 침투 및 확산에 대항하는 다층 장벽 스택(30)의 제조방법이 제공된다.
- [0090] 상기 제1 유기층(34)은, 유리하게는 10 내지 100 마이크로미터의, 바람직하게는 20 내지 80 마이크로미터의 두께를 나타낸다.
- [0091] 상기 제2 유기층(36)은, 유리하게는 10 내지 100 마이크로미터의, 바람직하게는 20 내지 80 마이크로미터의 두께를 나타낸다.
- [0092] 본 발명의 네 번째 양상에 따라, 다음 단계들:
- [0093] - 광전기 소자 및/또는 광전기 층(10)을 제공하는 단계,
- [0094] - 본 발명에 따른 방법에 따라 제조된 다층 장벽 스택(30)을 포함하는 봉지재를 제공하는 단계
- [0095] 를 포함하는 광전기 디바이스, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)의 제조 방법이 제공된다.
- [0096] 본 발명의 다섯 번째 양상에 따라, 본 발명에 따른 방법에 의해 또는 본 발명에 따른 수지에 의해 얻어진 다층 장벽 스택(30) 또는 광전기 디바이스, 특히 OLED가 제공된다.
- [0097] 상기 유기 광전기 디바이스 또는 OLED는 유리하게는
- [0098] - 광전기 소자,
- [0099] - 대기 물질에 대항하여 상기 광전기 소자를 보호하기 위한 보호 인클로저를 포함하고,
- [0100] 상기 보호 인클로저는 다층화된 보호층을 포함하거나, 또는 상기 보호 인클로저는, 제1 무기층, 금속 산화물을 포함하는 제1 유기층, 흡습제 재료를 함유하지 않는 제2 유기층 및 제2 무기층을 기재된 순서대로 스태킹한 다층 장벽 스택을 포함한다. 상기 제1 유기층은 본 발명에 따른 수지 또는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 제조

된다. 상기 금속 산화물은, 바람직하게는 CaO, BaO 또는 MgO 입자들이며, 4 내지 20 wt% 범위의 밀도를 가지는 나노미터 크기의 입자들로서 상기 제1 유기층에 유리하게 분포된다. 상기 제2 유기층은 유리하게는 10 내지 100 마이크로미터 범위의 두께를 가진다.

[0101] 이후 본원 명세서에서 나노입자들로 나타내는 나노미터 크기의 입자들은, 100 nm 미만의 치수를 가지는 입자들로 이해된다. 4 내지 20 wt% 범위의 밀도를 가지는 나노입자들로서 분포된 상기 흡습제 재료는, OLED의 제1 유기층 내의 습기의 효율적인 결합을 허용한다. 전형적인 양태에서, 상기 밀도는 5 내지 10 wt% 범위, 예를 들어 5 wt%이다.

[0102] 원래의 흡습제 입자들의 작은 크기에도 불구하고, 이들 입자들은 다양한 마이크로미터의 크기를 갖는 클러스터(cluster)를 형성하는 경향이 있다. 흡습제 입자들의 밀링이 작은 평균 클러스터 크기를 가지는 분포를 야기하여 상기 입자들을 포함하는 상기 층이, 양호한 투명도를 나타내며, 예를 들어, OLED의 제조에 사용될 수 있다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다. 투명도는, 유기 광전기 디바이스 또는 OLED에 사용되는 필름에 필요한 물리학적 특성이다. 이러한 작은 평균 클러스터 크기에도 불구하고, 큰 클러스터들의 존재가 완전히 배제될 수 없는 것으로 나타났다. 따라서, 제1 유기층 상에, 0.1 내지 3  $\mu\text{m}$  범위의 통상적인 두께를 가지는 제2 유기층을 도포할 때, 이들 클러스터들이 제2 유기층을 뚫고 돌출될 수 있으며, 상기 클러스터들의 표면에서의 상기 입자들은 상기 무기층 내의 결합들을 유발하는 경향이 있다. 따라서 제2 유기층은, 유리하게는 통상적으로 도포되는 두께보다 상당히 더 큰 두께를 가진다. 상기 제1 및 제2 무기층이 제1 및 제2 유기층을 봉지하여 습기의 측면 침입이 방지된다.

[0103] 바람직한 양태에서, 제2 유기층의 두께는 적어도 20  $\mu\text{m}$ 이다. 이는 제조 공정에서의 공차가 제2 유기층의 두께의 변화를 유발할지라도, 나머지 두께가, 최소 10  $\mu\text{m}$ 로 요구되는 두께보다 더 두껍다는 이점을 나타낸다. 가요성 제품(flexible product)을 위해, 제2 유기층의 두께는 100  $\mu\text{m}$  미만인 것이 바람직하다. 전형적인 양태에서, 제2 유기층은 약 70  $\mu\text{m}$ 의 두께를 나타낸다.

[0104] 하나의 양태에서, 상기 제1 유기층은 10 내지 100  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 가진다. 상당히 더 큰 두께, 예를 들어 200  $\mu\text{m}$  초과의 두께가 가요성 제품에 바람직하지 못한 반면, 상당히 더 작은 두께, 예를 들어 5  $\mu\text{m}$  미만의 두께는, 불충분한 흡습제 능력(capacity)을 나타낼 것이다.

[0105] 하나의 양태에서, 흡습제 입자들은 알칼리 토금속 산화물의 입자들이다. 알칼리 토금속 산화물, 특히 CaO는 수분의 매우 효율적인 결합을 허용한다.

[0106] 하나의 양태에서, 상기 광전기 소자는, 캐소드와 애노드 사이에 배치된 광전기층을 가지는 OLED이며, 상기 캐소드는 다층화된 보호층과 대향한다. 상기 OLED의 캐소드측은 습기에 대해 가장 취약한 부분이며, 다층 보호층은 이에 대향하여 효율적이고 여전히 투명한 보호를 제공한다. 상기 OLED의 반대편에, 또 다른 보호층, 예를 들어, 금속 호일이 배치될 수 있다. 상기 금속 호일은 캐소드 또는 애노드에 대한 전도체로서 작용할 수도 있다. 또 다른 양태에서, 광전기 소자는, 상기 기술된 것과 같은 다층화된 보호층 또는 스택을 양측에 가진다.

[0107] 설명한 바와 같이, 상기 제1 유기층은 본 발명에 따른 광경화성 수지의 경화에 의해 제조된다.

[0108] 상기 설명된 유기 광전기 디바이스 또는 OLED의 제조를 위한 상기 광경화성 수지의 사용 이점은, 상기 수지가, 안정적이고 유동성이며, 조절되는 두께를 가지는 박막 형태로 쉽게 도포될 수 있다는 점이다. 경화 시간은, 광경화에 의하여 거의 즉각적이며, 층들은 이례적인 수분 제거 특성 및 투명도를 갖도록 제조될 수 있다.

[0109] 수지의 성분

[0110] 본 발명에 따른 광경화성 수지는 성분 (A), (B), (C), (D), (E) 및 임의로, (F)를 포함한다:

[0111] (A) 금속 산화물 입자들

[0112] 흡습제의 기능을 가지는 금속 산화물 입자들은 유리하게는 CaO, BaO 또는 MgO 입자들, 바람직하게는 CaO 나노입자들이다.

[0113] 다른 흡습제 재료들도 사용될 수도 있다. 이 목적을 위한 특히 적합한 다른 알칼리 토금속 산화물은, 산화 바륨(BaO), 산화 마그네슘(MgO) 및 산화 스트론튬(SrO)이다. 하나의 예로, 스트램(Strem)으로부터 아래 사양을 갖는 MgO 나노 분말(카탈로그 Nr.12-1400)을 얻을 수 있다: 비표면적(BET):  $\geq 230 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 진밀도: 3.2 g/cc; 미소결정 크기:  $\leq 8 \text{ nm}$ ; 평균 응집 크기: 3.3  $\mu\text{m}$ ; 평균 공극 직경: 50 Å; 강열 감량:  $\leq 8 \%$ ; 총 공극 용적:  $\geq$

0.2 cc/g; 습기 함량: ≤1%; 벌크 밀도: 0.6 g/cc; Mg 함량(금속 기준): ≥95%.

[0114] (B) 광개시제

[0115] 추가로, 광경화성 조성물은 적어도 하나의 광개시제, 바람직하게는 자유 라디칼 광개시제를 포함한다.

[0116] 상기 자유 라디칼 광개시제는, 라디칼 광중합 개시에 통상적으로 사용되는 것들로부터 선택될 수 있다. 자유 라디칼 광개시제의 예는, Irgacure ®369, 벤조인, 예를 들어 벤조인, 벤조인 에테르, 예를 들어, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 페닐 에테르, 및 벤조인 아세테이트; 아세토페논, 예를 들어, 아세토페논, 2,2-디메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 및 1,1-디클로로아세토페논; 벤질 케탈, 예를 들어, 벤질 디메틸케탈 및 벤딜 디에틸 케탈; 안트라퀴논, 예를 들어, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-3급부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 및 2-아밀안트라퀴논; 트리페닐포스핀; 벤조일포스핀 옥사이드, 예를 들어, 2,4,6-트리메틸벤조아-디페닐포스핀 옥사이드(루시린 TPO); 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스파네이트; 비스아실포스핀 옥사이드; 벤조페논, 예를 들어, 벤조페논 및 4,4'-비스(N,N'-디메틸아미노)벤조페논; 티오크산톤 및 크산톤; 아크리딘 유도체들; 페나진 유도체들; 퀴녹살린 유도체들; 1-페닐-1,2-프로판디온 2-0-벤졸 옥심; 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-프로필)케톤(Irgacure ® 2959); 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로파논; 1-아미노페닐 케톤 또는 1-하이드록시 페닐 케톤, 예를 들어, 1-하이드록시사이클로헥실 케톤, 2-하이드록시이소프로필 페닐 케톤, 페닐 1-하이드록시이소프로필 케톤, 및 4-이소프로필페닐 1-하이드록시이소프로필 케톤, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0117] 종합 개시제의 함량은, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 7 중량%이다.

[0118] (C) >2의 ClogP를 가지는 (메트)아크릴레이트

[0119] 또한, 상기 광경화성 조성물은, 2 초파의 ClogP, 바람직하게는 4 초파의 ClogP, 더욱 바람직하게는 5 초파의 ClogP를 가지는 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분 또는 이들의 모든 혼합물을 포함한다.

[0120] 상기 (메트)아클릴레이트의 예는, CD262(=1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트)이며, 폴리올 및 에틸렌성 불포화 카복실산으로 구성되는 메타크릴레이트는 폴리올 및 에틸렌성 불포화 카복실산으로 각각 구성된 디에스테르 단량체, 예를 들어, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,7-헵탄디올 디아크릴레이트, 1,7-헵탄디올 디메타크릴레이트, 1,8-옥탄디올 디아크릴레이트, 1,8-옥탄디올 디메타크릴레이트, 1,9-노난디올 디아크릴레이트, 1,9-노난디올 디메타크릴레이트, 1,10-데칸디올 디아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디메타크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디아크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트, 1,14-테트라데칸디올 디아크릴레이트, 1,14-테트라데칸디올 디메타크릴레이트 등을 포함한다.

[0121] (D) 일작용성 (메트)아크릴레이트 희석제

[0122] 또한, 상기 광경화성 조성물은, 바람직하게는 낮은 점도, 예를 들어, 20°C에서 40 mPa · s 미만을 갖는 일작용성 아크릴레이트 또는 일작용성 메타크릴레이트 희석제 성분, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0123] 상기 일작용성 (메트)아크릴레이트의 구체적인 예는, CHMA, CD421A, 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 3급-옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소아밀 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소스테아릴 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 4-n-부틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 보닐 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 디글리콜 (메트)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-클로로에틸 (메트)아크릴레이트, 4-브로모부틸 (메트)아크릴레이트, 부톡시메틸 (메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸 (메트)아크릴레이트, 알록시메틸 (메트)아크릴레이트, 알록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 (메트)아크릴레이트, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 (메트)아크릴레이트, 4-부틸페닐 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 2,3,4,5-테트라메틸페닐 (메트)아크릴레이트, 4-클로로페닐 (메트)아크릴레이트, 페녹시메틸 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 글리시딜옥시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜옥시프로필 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트

트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 (메트)아크릴레이트, 트리메틸실릴프로필 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노메틸 에테르 (메트)아크릴레이트, 올리고에틸렌 옥사이드 모노메틸 에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트, 올리고에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트, 올리고에틸렌 옥사이드 모노알킬 에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노알킬 에테르 (메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥사이드 모노알킬 에테르 (메트)아크릴레이트, 올리고프로필렌 옥사이드 모노알킬 에테르 (메트)아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸숙신산, 2-메틸아크릴로일옥시헥사하이드로프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸-2-하이드록시프로필 프탈레이트, 부톡시디에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 트리플루오로에틸 (메트)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, EO-변성 폐놀 (메트)아크릴레이트, EO-변성 크레졸 (메트)아크릴레이트, EO-변성 노닐페놀 (메트)아크릴레이트, PO-변성 노닐페놀 (메트)아크릴레이트, 및 EO-변성 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

**[0124] (E) ≥3의 작용가를 가지는 (메트)아크릴레이트**

또한, 상기 광경화성 조성물은, 3 이상의 작용가를, 바람직하게는 3 또는 4의 작용가를 가지는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 성분, 또는 이들의 모든 혼합물을 포함한다.

3작용성 (메트)아크릴레이트의 구체적인 예는, SR351, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 알릴렌 옥사이드-변성 트리(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리스((메트)아크릴로일옥시프로필)에테르, 이소시아누르산의 알킬렌-변성 트리(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 프로피오네이트 트리(메트)아크릴레이트, 트리스((메트)아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 하이드록시피발릴 알데하이드-변성 디메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로록실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 및 에톡실화된 글리세린 트리아크릴레이트를 포함한다.

4작용성 (메트)아크릴레이트의 구체적인 예는, 웬타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 프로피오네이트 테트라(메트)아크릴레이트, 및 에톡실화된 웬타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트를 포함한다.

5작용성 (메트)아크릴레이트의 구체적인 예는, 소르비톨 웬타(메트)아크릴레이트, 및 디웬타에리트리톨 웬타(메트)아크릴레이트를 포함한다.

6작용성 (메트)아크릴레이트의 구체적인 예는, 디웬타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 포스파젠의 알킬렌 옥사이트-변성 헥사(메트)아크릴레이트, 및 카프롤اكتون-변성 디웬타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트를 포함한다.

**[0130] (F) 추가적인 (메트)아크릴레이트**

또한, 상기 광경화성 조성물은, 폴리부타디엔 아크릴레이트 또는 폴리부타디엔 메타크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 또는 실리콘 메타크릴레이트, 또는 2-몰 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 또는 이들의 모든 혼합물을 임의로 포함할 수 있고, 이에 의해 상기 성분(F)가 바람직하게는 2개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 나타낸다.

상기 (메트)아크릴레이트의 예는, 폴리부타디엔 (메트)아크릴레이트와 같은 폴리디엔 (메트)아크릴레이트, 사토머(Sartomer)로부터의 SR307 및 CN301로서의 폴리부타디엔 디(메트)아크릴레이트, 폴리이소프렌 디아크릴레이트 등과 같은 폴리디엔 디(메트)아크릴레이트, SR348L로서의 2몰 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트와 같은 2몰 알콕실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, CN9800과 같은 실리콘 (메트)아크릴레이트 및 실리콘 디(메트)아크릴레이트이다.

바람직하게는, 본 발명의 조성물은, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜(PEG) (메트)아크릴레이트를 포함하지 않아야만 한다. 상기 화합물들은, 필름의 수분 제거 특성을 훼손할 수 있으며, CaO 나노입자와 반응할 수 있다.

흡습제 입자들의 분산성을 증가시키기 위해, 유기 매트릭스 속에 분산제가 첨가될 수 있다. 상기 분산제는, 저분자량 유기 분산제, 고분자량 유기 분산제, 저분자량 유기/무기 복합 분산제, 고분자량 유기/무기 복합 분산제, 유기/무기 산 등일 수 있다. 상기 분산제는, 예를 들어, 응집을 피함에 의해, 유기층에 흡습제 입자들

을 균일하게 분산시키는 역할을 하며, 따라서 수 nm로 유지하는 흡습제 입자들의 크기를 최소화하여, 투명한 습기 흡수층을 제작한다.

[0135] 상기 광경화성 조성물은, 추가적으로 다른 성분들, 예를 들어, 안정화제, 변성제, 강인화제, 소포제, 균전제, 중점제, 난연제, 항산화제, 안료, 염료, 충전제, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0136] 본 발명의 몇몇 양상은 도면에 더욱 상세하게 설명되어 있다.

도 1은 본 발명의 하나의 양상에 따른 광전기 디바이스의 첫 번째 양태의 단면을 상세하게 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0137] 성분

[0138] 표 I은, 본 발명에 따른 광경화성 조성물 제조에 사용되는 성분 A, B, C, D, E 및 F를 서술한다.

[0139] 수지의 제조

[0140] 원료들-광개시제는 제외-을 함께 혼합하고, 25°C에서 340 rpm으로 1시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 4A 분자체 상에서 24시간 동안 건조(분자체는 150°C에서 진공 하에서 2시간 동안 건조시켰다)시킨 후, 무수 CaO 분말과의 혼합 전에 여과하였다.

[0141] 상기 CaO 입자들은, 스트렘 케미칼스(Strem Chemicals)(카탈로그 #20-1400)로부터 얻어지며, 다음의 제품 사양을 지닌다: 비표면적(BET):  $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 벌크 밀도: 0.5 g/cc; 미소결정 크기:  $\leq 40 \text{ nm}$ ; 진밀도: 3.3 g/cc; 평균 공극 직경: 165Å; 평균 응집 크기: 4  $\mu\text{m}$ ; 총 공극 용적:  $\geq 0.1 \text{ cc/g}$ ; Ca 함량(금속 기준): >99.8 %. 입자 크기 분포는 동적 광산란 장비(DLS), Malvern Instruments의 Zetasizer Nano를 사용하여 측정하였다. 입자 크기 분포는, 약 60 nm에서 제1 최대치를, 약 550 nm에서 제2 피크를, 그리고 약 5  $\mu\text{m}$ 에서 제3 피크를 가지는 3-형 분포(three-modal distribution)였다.

[0142] CaO를 공기 중에서 900°C에서 1시간 동안 탈수한 후, 200°C까지 천천히 냉각시키고, 경화성 매트릭스로의 혼입 전에 무수 질소로 충전된 인클로저로 신속하게 옮기고, 여기에서 최종적으로 실온까지 냉각시켰다. SEM 사진들로부터 분명하듯, 상기 CaO 입자들은 하소 공정 후에도, 심지어 전에도, 강력히 응집되어, 입자들이 최대 10 마이크로미터 크기로 응집한다. 상기 SEM 사진들은, 나노미터 스케일로 입자들을 작게 만들기 위하여 밀링/그라인딩 단계를 수행할 필요성을 강조한다.

[0143] 산화 칼슘 순도를 측정하기 위해, 수산화 칼슘 함량 및 탄산 칼슘 함량을 열중량 분석법(TGA measurements and elemental analyses)을 통하여 측정하였다. 정량 분석은 연소시에 수행되었다. 사용된 측정 방법은 링크[참조: [http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoogravimetric\\_analysis](http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoogravimetric_analysis)] 또는 문헌[참조: Mansfield, E.; Kar, A.; Quinn, T. P.; Hooker, S. A. (2010). "Quartz Crystal Microbalances for Microscale Thermogravimetric Analysis". Analytical Chemistry 82 (24)]에서 확인할 수 있다. 탄산 칼슘은 고온(750°C 초과)에서 산화 칼슘으로 분해되며, 수산화 칼슘은 400°C 초과에서 산화 칼슘으로 분해된다. 건조 공정 이후 98% 초과의 순도가 얻어진다.

[0144] (0.1 mm 캡 셀이 장착된 Dynomill KDL 장비에서의)밀링 공정에 0.3 내지 0.4 mm의 이트륨 안정화된 산화 지르코늄 밀링 비드 85 (용적)%로 충전된 스틸 밀링 챔버를 사용하였다. 상기 밀링 장비를, 혼합물의 재순환을 허용하는 반응기에 연결하고, 전체 시스템을 이것을 습기로부터 보호된 상태로 유지하기 위한 무수 질소 유동 하에 배치하였다. 반응기를 냉각시키기 위하여, 그리고 밀링 공정 동안 밀링 챔버 온도를 21°C( $\pm 3^\circ\text{C}$ )로 유지하기 위하여 저온 유지 장치가 사용되었다. 상기 재순환 및 밀링은, 목적하는 입자 크기에 도달하면 정지하였다.

[0145] 실시예 18(표 2에서 F 18)의 경우, 250 ml 산화 지르코늄 보울(bowl)과 10 mm 직경의 산화 지르코늄 밀링 볼을 사용하는 Retch PM100 볼 밀링 장비를 사용하여, 무수 질소 하에서 2시간 동안 경화성 매트릭스 내의 CaO 입자들을 진탕시켰다.

[0146] 비드 밀링을 통하여 밀링된 수지를, Malvern Instruments사의 Zeta Sizer Nano ZS를 사용하는 입자들 크기 분포의 측정을 위하여 경화성 매트릭스(광개시제 부재)로 100배 희석하였다. 다른 크기들의 입자들의 "브라운 운

동"으로부터 초래되는 신호에 의해 응집 현상들이 간섭받았기 때문에, 입자들 크기 분포 측정들이 안정한 수지들에 대해서만 이루어졌다.

[0147] 제형 제조를 완료하기 위해, 밀링 공정 이후 경화성 매트릭스에 광개시제를 첨가하고, 상기 조성물을 실온에서 340 rpm으로 1시간 동안 교반하였다-모든 과정들은 무수 질소 대기하에서 수행되었다. 광개시제를 첨가하는 것은, 이것이 동적 광산란을 통한 입자들 크기 측정 동안의 문제: 레이저 노출 동안 수지의 경화가 일어날 수 있는 문제를 초래할 수 있기에, 밀링 공정 이후에 첨가하였다.

[0148] 실시예

표 II a 및 표 II b는 광경화성 수지(실시예 F1-F20)의 조성물을 나타낸다.

[0150] 상기 성분의 ClogP를 나타내었다.

[0151] 20°C에서의 수지의 점도-제조 직후에 측정함-를 나타내었다.

[0152] 25°C 및 60°C에서의, 수지의 안정성 및 60°C에서 4일 후의 외관을 나타내었다. 수지가 29일 초과의, 바람직하게는 43일 초과의 60°C에서의 가사 시간을 가지면, 이것은 수지의 점도 증가가 수지의 초기 점도에 비해 20% 미만임을 의미하며, 수지는 안정한 것으로 여겨진다. 동시에, 고체형 젤의 형성 또는 입자의 침강은 검출되지 않았다.

[0153] 상기 안정성 요건들을 충족시키고, 경화 후 양호한 투명도를 나타내는 수지들은, 광전기 디바이스, 특히 OLED용 수분 제거층 생성에 유리하게 사용될 수 있다.

[0154] 표 II a 및 표 II b는 또한, 생성된 조성물의 측정된 평균 입자 직경(z) 및 다분산도(PDI)를 나타낸다.

[0155] 표 II로부터, 본 발명의 조성물 F1, F3, F15, F16, F17, F19 및 F20만이 필수 안정성 요건들을 충족시키고, 이들 조성물만이 광전기 디바이스, 특히 OLED용 수분 제거층을 생성시키는데에 적합하다는 것이 분명해진다. 상기 조성물들은 60°C에서 4일 후 백색 액체의 외관을 나타내고, 경화 이후 투명해진다. 이들은 25°C 및 60°C에서 안정하며, 100 mPa · s 미만의 초기 점도에 의해 유동성이다.

[0156] 상기 조성물들에서, 성분 A는 CaO 나노입자, 성분 B는 Irgacure 369, 성분 C는 CD262, 성분 D는 CHMA 또는 CD421A, 성분 E는 SR351, 성분 F는 SR348L, CN9800, CN301 또는 SR307이다.

[0157] 표 II는, 본 발명의 조성물이 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜(PEG) (메트)아크릴레이트를 포함하지 않음을 나타낸다. 상기 화합물들은, 필름의 수분 제거 특성을 훼손할 수 있으며, CaO 나노입자와 반응할 수 있다. 실제로, 상기 화합물들에 의해 생긴 부정적(negative) 효과들이 표 II의 본 발명이 아닌 실시예에 의해 예시되어있다.

[0158] 상기 언급된 본 발명의 광경화성 조성물들은, 습기 보호용 및 산소 민감성 디바이스, 예를 들어, 유기 LED, OPV, CIGS 태양 전지, 액정 디스플레이, 전기 영동성 디스플레이, 전기 변색성 디스플레이, 박막 배터리 등 용으로 사용되는 다층 박막 장벽 스택을 위한 수분 제거층 생성에 매우 적합하다.

[0159] 상기 본 발명의 광경화성 조성물들은, 수지 내로의 CaO 입자들의 첨가 전의, CaO 입자들의 전처리의 필요 없이, 제조 공정이 한 단계로 수행되는 이점을 나타낸다.

[0160] 경화성이고 프린팅 가능한 잉크는, 프린팅되는 전자 응용, 예를 들어, 유기 발광 다이오드, 리튬 이온 배터리 등의 제작에 상당히 이익이 되는 본 발명의 광경화성 조성물을 사용하여 제조될 수 있다. 증발시켜야 할 용매가 없기 때문에, 건조 단계 또는 가열 단계가 불필요하며, 따라서 본 발명의 수지의 도포 동안 민감성 전자 디바이스가 손상되지 않는다.

[0161] 상기 본 발명의 광경화성 조성물은, 수 일 또는 수 개월 동안 안정하게 유지되는 액상 일정분 시스템으로서 공급될 수 있다.

[0162] 상기 본 발명의 광경화성 조성물들은, 이들이 탈수에서 불활성인 모든 수산화 칼슘 및 탄산 칼슘을 거의 포함하지 않기 때문에, 상승된 탈수력을 지닌 유동성이고 경화성인 잉크를 제공한다.

[0163] CaO 입자들은 나노 스케일로 밀링되기 때문에, 이례적으로 높은 광학적 투과율을 가지는 경화성 잉크가 제조될 수 있다.

[0164] 실시예 20의 수지에 대한 시험 결과

[0165] 실시예 20의 경화되지 않은 액상 수지는 표 III에 나타낸 물리적 성질을 나타낸다:

[0166] 표 III

성질	단위	값
외관		백색, 저점도 액체
표면 장력	mN/m	22 내지 25°C에서 28.7 내지 31.6 (2회 시험, 2매취)
굴절률	24.2 °C	1.475 (2회 시험, 2매취)
밀도 (ISO1183-3)	g/cm <sup>3</sup>	0.998 내지 0.999 (2매취, 각각 2회 시험)
점도@20°C	mPa s	40 내지 50
점도@60°C	mPa s	9 내지 13
대표적인 입자 직경-z 평균	nm	150 내지 350
입자 크기 분포-PDI		≤ 0.3
5시간 동안 1mbar에서의 탈기	중량%	≤ 0.2 (2회 시험, 2매취)

[0167]

상기 경화되지 않은 액상 수지는 4 개월 초과의 가사 시간을 나타낸다(점도 증가 ≤20%).

[0169]

실시예 20의 수지를, 저습도(<30 ppm) 조건에서 잉크젯 프린팅에 의해 10 내지 40 μm 두께로 질화 규소 기판상에 도포한 후, 무산소(<20 ppm) 및 저습도(<30 ppm) 조건 하에서 UV(자외선) 파장 범위 250 내지 400 nm에서 1 J/cm<sup>2</sup>의 UV 선량으로 (LED 경화에 의해)경화하였다.

[0170]

표 IV는 얻어진 경화된 필름(UV 노광, 1 J/cm<sup>2</sup>)의 측정된 물리적 및 기계적 성질들을 나타낸다.

[0171]

표 IV

측정	시험 방법	값
박막에 대한 20°C에서의 E 모듈러스(50 내지 100 μm)	DMTA <sup>1</sup> 을 통한 비ISO(Non-ISO)	1.3-1.5 GPa (2회 시험, 2매취)
박막에 대한 60°C에서의 E 모듈러스(50 내지 100 μm)	DMTA <sup>1</sup> 을 통한 비ISO	590-690 MPa (2회 시험, 2매취)
박막에 대한 100°C에서의 E 모듈러스(50 내지 100 μm)	DMTA <sup>1</sup> 을 통한 비ISO	230-282 MPa (2회 시험, 2매취)
박막에 대한 120°C에서의 E 모듈러스(50 내지 100 μm)	DMTA <sup>1</sup> 을 통한 비ISO	158-186 MPa (2회 시험, 2매취)
굴절률	23.9°C-100 μm 필름	1.51 (2회 시험, 2매취)
UV-가시광선 투과율(400, 600, 800 nm)	UV-가시광선 분광법-20 μm	81%, 97%, 99% (2회 시험, 2매취)
경도	유리에 대한 24°C/40% RH-20 μm연필 경도	1H-2H (2회 시험, 2매취)
평균 표면 거칠기	프로필로메트리-1.5 mm 주사길이-20 μm 팀 반경	Ra ≤ 10 nm (1회 시험, 1매취)
표면 에너지	얇은 방울 방법	합: 42 내지 45 mN/m (2회 시험, 2매취) 극성: 0.00 내지 0.02 mN/m 분산: 42 내지 45 mN/m
포화 상태에서의 수분 흡수(WU)	40°C/90% RH	2% ≥ WU ≥ 1.8%

<sup>1</sup>동적 열 분석 측정(DMTA)은 점성 분석기 Metravib VA-3000 상에서 수행되었다. 모듈러스, 경하중, 1Hz 주파수, 15 μm 벤위 하에서 -30°C로부터 150°C까지 3°C/분 속도의 열 스캐닝(x2) 동안의 장력으로 기록되었다. 기록된 값들은 제1 스캐닝에 부합한다.

[0172]

[0173]

포화 상태에서의 수분 흡수(WU)는, 40°C 및 습도 90% RH에서 80시간 이후의 습기 흡수에 의한 중량 증가(%)로서 측정되었다. 상기 에이징(aging) 시간 후에 중량 증가의 포화에 도달하였다. 상기 에이징 시간 후의 시험편의 중량의 증가는 시험편의 초기 중량의 1.8 내지 2%를 구성한다.

[0174]

표 IV는, 얻어진 기계적 성질, 특히 탄성 모듈러스, 얻어진 광학적 성질, 특히 광 투과율, 및 얻어진 낮은 수분 흡수가, 생성된 필름을 광전기 디바이스용 수분 제거층으로서 매우 적합하게 만드는 것을 입증한다.

[0175]

광전기 디바이스의 제조

[0176]

아래에서, 재료들, 방법들, 및 예들은 예시적일 뿐이며, 제한할 것을 의도하지 아니한다.

[0177]

소자 또는 층이 다른 소자 또는 층 "상"에 존재하거나, 다른 소자 또는 층에 "연결됨" 또는 "커플링됨"을 언급할 때, 소자 또는 층이 직접적으로 상기 다른 소자 또는 층 상에 존재할 수 있거나 상기 다른 소자 또는 층에 연결되거나 또는 커플링될 수 있거나 개재 소자들 또는 층들이 존재할 수 있는 것으로 이해되어야 할 것이다.

이에 반해, 하나의 소자가 다른 소자 또는 층의 "위에 직접적으로 존재함", 다른 소자 또는 층에 "직접적으로 연결됨" 또는 다른 소자 또는 층에 "직접적으로 커플링됨"을 언급할 때는, 개재 소자들 또는 개재 층들이 존재하지 않는다.

[0178] 도 1은, 본 발명의 다층화된 보호 장벽 스택을 포함하는 본 발명의 광전기 디바이스의 단면을 도식적으로 도시한다.

[0179] 도 1에 도시된 유기 광전기 디바이스는, 광전기 소자를 대기 물질, 특히 수증기로부터 보호하기 위한 보호 인클로저로 둘러싸인 광전기 소자(10)를 포함한다. 상기 보호 인클로저는 다층화된 보호층 또는 장벽 스택(30)을 포함하고, 여기서, 제1 무기층(32), 금속 산화물을 포함하는 제1 유기층(34), 흡습제 물질을 포함하지 않는 제2 유기층(36) 및 제2 무기층(38)이 차례로 순서로 도포된다. 도시된 양태에서, 다층 보호층(30)은 추가의 유기층(40)을 가진다.

[0180] 상기 유기층의 재료는, 바람직하게는 낮은 비 수증기 투과율(low specific water vapor transmission rate) 및 높은 소수성을 나타낸다.

[0181] 상기 제1 유기층(34)은 본 발명에 따른 광경화성 수지의 경화 또는 본 발명에 따른 방법에 의하여 생성되었다. 특히, 조성물 F20이 실험적으로 사용되었다.

[0182] 상기 금속 산화물은 제1 유기층(34)에 나노미터 크기의 입자들로서 4 내지 20 wt% 범위의 밀도로 분산된다. 상기 제2 유기층(36)은 10 내지 100 마이크로미터 범위의 두께를 가진다.

[0183] 도시된 양태에서, 상기 금속 산화물은 알칼리 토금속 산화물이다. 특히, 선택된 알칼리 토금속 산화물은 산화칼슘이다.

[0184] 설명되는 바와 같이, 상기 제1 유기층(34)에 실험적으로 사용된 유기 재료는, 경화되는 본 발명의 조성물, 특히 수지 조성물 F20이다. 상기 제2 유기층(36) 및 추가의 유기층(40)은, 본 발명에 따른 광경화성 수지이지만, 어떠한 금속 산화물, CaO, BaO 또는 MgO 입자들도 포함하지 않는 광경화성 수지의 경화에 의하여 얻어질 수 있다. 따라서 상기 수지는, 본 발명의 수지와 동일하기는 하지만 어떠한 흡습제 입자도 포함하지 않는 조성물을 나타낸다. 상기 제2 유기층(36)(평탄화층)의 기능은, 수분 또는 산소로부터 보호하는 것이 아니고, 어떠한 도를 도록 허용하지 않는, 평평하고 매끈한 표면을 생성시키는 것이며, 이러한 표면 위에는 모든 불연속성으로부터 완전히 자유로운 질화 규소 또는 산화 규소의 연속적인 저항성 박층이 생성될 수 있다. 특히, F20에 상응하지만 어떠한 CaO 입자의 첨가도 없는 수지 조성물을, 제2 유기층(36)의 생성에 실험적으로 사용하였다.

[0185] 상기 유기층은, 스판 코팅(spin coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 키스-코팅(kiss coating), 핫-멜트 코팅(hot-melt coating), 스프레이 코팅 등과 같은 모든 종류의 코팅 기술에 의하여, 그리고 모든 종류의 프린팅 기술, 예를 들어, 잉크젯 프린팅, 그라비어 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅, 스크린 프린팅, 회전 스크린 프린팅 등에 의하여 도포될 수 있다.

[0186] 상기 유기층(36)은 또한 예를 들어, 잉크젯 프린팅에 의하여 침착될 수 있다. 상기 제2 유기층(36)에, 제1 유기층에 사용된 유기 수지와 동일하지만 모든 금속 산화물 입자는 제외한 유기 수지가 사용되었다. 다르게는, 금속 산화물 입자를 포함하지 않는 다른 광경화성 수지가 사용될 수 있다.

[0187] 경화 또는 건조는, 순수하거나, 또는 광민감성 또는 열민감성 라디칼 개시제와 적절히 제형화된 습윤 재료에, UV광, 가시광, 적외선광 또는 열, E-빔, 감마선 또는 상기 서술된 것들의 모든 조합으로 조사항에 의해 실험적으로 발생할 수도 있다.

[0188] 상기 제1 및 제2 유기층 둘 다를, Dymax Flood Lamp에 의한 방사선에 의해 90초 동안 출력 밀도  $33\text{mW/cm}^2$ 에서 실험적으로 경화하였다.

[0189] 상기 무기층(들)(32, 38)은, 금속 산화물, 질화 금속 및 탄화 금속을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 모든 세라믹에 의하여 형성될 수 있다. 따라서, 적합한 재료는 예를 들어, 질화 규소, 산화 규소( $\text{SiO}_2$ ), 산화 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 산화 티타늄( $\text{TiO}_2$ ), 산화 인듐( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), 산화 주석( $\text{SnO}_2$ ), 산화 인듐 주석( $\text{ITO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ ), SiC, 질화산화 규소( $\text{SiON}$ ) 및 이들의 조합들이다.

[0190] 상기 무기층(들)(32 및 38)은 최대  $10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 의 수증기 투과율을 가진다. 상기 무기층(들)은 실제로 상기

유기층들에 비해 상당히 더 얇다. 상기 무기층들은 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 100 내지 300 nm 범위의 두께를 가진다. 10 nm 미만의 두께를 가지는 무기층은 실제로 불충분한 장벽 특성을 나타낸다. 제조 공정이 제품의 품질에 대해 영향을 주지 않는 비교적 큰 공차 내에서의 적어도 100 nm의 두께를 가지는 무기층의 침착이 바람직하다. 가요성 제품에서, 상기 무기층의 두께는 바람직하게는 300 nm를 초과하지 않는다. 1000 nm 초과의 두께는 상기 무기층의 장벽 특성을 추가로 개선하지 못하는 한편, 침착 공정의 지속 시간이 경제적으로 매력적이지 못하다.

[0191] 실험적으로 제작된 광전기 디바이스에서, 상기 제1 및 제2 무기층(32, 38)은 150 nm의 두께를 가지는 질화 규소층이다. 상기 제1 유기층(34)은, 본 발명에 따른 수지(F20)의 매트릭스에 매립된 5 wt% CaO 입자를 포함하며, 약 80 μm의 두께를 가진다.

[0192] 상기 제2 유기층(36)은, 금속 산화물 입자를 포함하지 않는 본 발명에 따른 수지(F20)의 층이며, 약 70 μm의 두께를 가진다. 다층 보호층(30)의 최상층을 형성하는 추가의 유기층(40)도, 금속 산화물 입자들을 포함하지 않고 약 50 μm의 두께를 갖는 본 발명에 따른 수지(F20)의 층이다.

[0193] 도 1에 도시한 바와 같이, 실제로 상기 무기층들(32, 38)은 결합들(32a, 38a), 예를 들어 핀홀을 나타낸다. 상기 유기층들(34 및 36)은, 광전기 소자(10)에로의 대기 물질의 유동을 감소시키기 위해, 상기 층들(32 및 38)의 핀홀들을 탈커플링시키는 역할을 한다. 나노미터 크기의 금속 산화물 입자를 포함하는 상기 제1 유기층(34)은, 제2 무기층(38)을 통해 유동하는 상기 물질들의 상당 부분을 포획한다. 적어도 10 μm의 두께를 가진 제2 유기층(36)은, 제2 무기층(38)을 손상시킬 수 있는 이러한 금속 산화물 입자들의 클러스터들을 방지한다.

[0194] 도시된 양태에서, 제2 유기층(36)은 제1 유기층(34)을 넘어 측 방향으로 연장된다.

[0195] 도시된 양태에서, 다층화된 보호층(30)은 추가의 유기 재료의 최상층(40)을 나타낸다.

[0196] 상기 무기층들(32, 38)은, 상기 유기층들(34, 36)을 넘어 연장되어, 상기 유기층들(34, 36)의 봉지재를 형성하여, 상기 유기층들(34, 36) 내로의 대기 물질의 측면 침투도 방지한다.

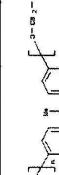
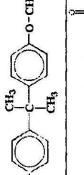
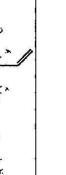
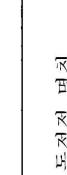
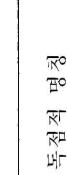
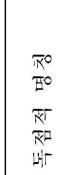
[0197] 상기 제1 유기층(34)은 광전기 소자(10)에 의해 한정되는 영역을 완전히 뒤덮는다. 또한, 상기 제2 유기층(36)은 제1 유기층(34)의 영역을 넘어 측 방향으로 연장된다. 특히, 제2 유기층(36)은 이의 전체 둘레에 걸쳐 제1 유기층(34)의 영역을 넘어 측 방향으로 연장된다.

[0198] 상기 무기층들(32, 38)의 측면 치수는, 광전기 소자(10), 및 유기층들(34, 36)을 넘어 연장된다. 특히, 상기 무기층들(32, 38)은 상기 유기층들(34, 36)을 봉지한다. 상기 다층 보호층(30)(장벽 스택)은 상기 광전기 소자(10)의 보호 봉지재의 일부를 형성한다. 상기 봉지재는, 충분한 장벽 특성을 가지는 추가적인 다층 보호층 또는 다른 유형의 층, 예를 들어 유리 플레이트, 금속 호일 등을 포함할 수 있다.

[0199] 상기 기재된 양태에서, 광전기 소자(10)는 OLED이다. 상기 OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 발광층을 가진다. 상기 디바이스가 금속 기판을 갖는 경우, 후자는 전극으로서 작용할 수 있다. 개선된 기능성을 위하여, OLED는 일반적으로 추가적인 기능성 층들, 예를 들어, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 전자 주입층 등을 가진다.

[0200] 본 발명이 OLED를 언급하여 구체적으로 설명될지라도, 본 발명은 다른 광전기 소자를 가지는 광전기 디바이스, 예를 들어, 전기 변색성 소자, 또는 광기전 디바이스에 동등하게 적용될 수 있다.

[0201] 본원 명세서에 사용된 것과 같은, 상기 용어들 "포함하다(comprises, includes), 포함하는(comprising, including), 가지다(has), 가지는(having) 또는 이들의 다른 변형은 비배타적인 포함을 포괄하는 것으로 의도된다.

상품명	원료화학식	화학구조	CAS 번호	구조식
CD262	Sartomer 1,12-도데칸디올 디메타크릴레이트	도체자 명칭		
SR351	Sartomer 트리페닐올프로필 메타크릴레이트	15625-89-5		
CHMMA	BASF 사이클로헥실 메타크릴레이트	101-43-9		
SR348C	Sartomer 3-풀 디메타크릴레이트	A 부여제자 없음		
SR348L	Sartomer 2-풀 디메타크릴레이트	A 부여제자 없음		
SR307	Sartomer 풀리(부타디엔) 디아크릴레이트	부여제자 없음		
CN301	Sartomer 풀리(부타디엔) 디메타크릴레이트	부여제자 없음		
CN981	Sartomer 지방주 디아크릴레이트	/		
Art resin 106S30B	Huntsman 아크릴레이트와 글리콜 아크릴레이트의 혼합물	독점적 명칭		
Genomer 4205	Rahn 지방주 메타크릴레이트	부여제자 없음		



[0205]

표 II a

원료	ClogP	F1 (wt%)	F2 (wt%)	F3 (wt%)	F4 (wt%)	F5 (wt%)
건조제						
CaO		5	5	5	5	5
(메트)아크릴레이트						
CD262	6.38	48.45	48.45	48.45	48.45	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	9.12	9.12
CHMA	2.71	20	20	20	20	20
SR348L	>4	16.44				
SR348C	>4		16.44			
CN9800	>2			16.44		
CN981	CD				16.44	
Art resin 106S30B	CD					16.44
Genomer 4205	CD					
FIT 852	>3					
SR480	4.58					
SR610	<1					
Ebecryl 210	CD					
광개시제						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
총합		100	100	100	100	100
공정		비드 밀링	비드 밀링	비드 밀링	비드 밀링	비드 밀링
20°C에서의 점도 (mPa · s)		26 내지 27	23 내지 24	19 내지 20	34	58
25°C에서의 혼화성		OK	OK	OK	OK	OK
25°C에서의 안정성		>43일 – <20% 점도 증가	>43일 – <20% 점도 증가	>43일 – <20% 점도 증가	1 내지 2일 – 고체형 겔 형성	1 내지 2일 – 고체형 겔 형성
60°C에서의 안정성		>43일 – <20% 점도 증가	4일 – PS	>43일 – <20% 점도 증가	1일 – 고체형 겔 형성	1일 – 고체형 겔 형성
60°C에서 4일 후의 외관		백색 액체	PS+기저층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	백색 액체	고체형 겔 형성	고체형 겔 형성
z 평균 (r, nm)		290	208	435	NM	NM
PDI		0.13	0.11	0.16	NM	NM

NM: 즉경 불가

PS: 상분리

CD: 즉경 불가-공급자에 의한 분자 구조 기밀 유지

[0206]

[0207]

표 II b

원료	ClogP	F6	F7	F8	F9	F10
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
건조제						
CaO		5	5	5	5	5
(베트) 아크릴레이트						
CD262	6.38	48.45	48.45	48.45	48.45	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	9.12	9.12
CHMA	2.71	20	20	20	20	20
SR348L	> 4					
SR348C	> 4					
CN9800	>2					
CN981	CD					
Art resin 106S30B	CD					
Genomer 4205	CD	16.44				
FIT 852	>3		16.44			
SR480	4.58			16.44		
SR610	<1				16.44	
Ebecryl 210	CD					16.44
광개시제						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
총합		100	100	100	100	100
공정		비드 밀링				
20°C에서의 점도 (mPa·s)		38 내지 39	49 내지 50	32 내지 33	40 내지 41	65 내지 66
25°C에서의 혼화성		OK	OK	OK	OK	OK
25°C에서의 안정성		1 내지 2일 – 고체형 겔 형성				
60°C에서의 안정성		1일 – 고체형 겔 형성				
60°C에서 4일 후의 외관		고체형 겔 형성				
z 평균 (r. nm)		NM	NM	NM	NM	NM
<b>PDI</b>		NM	NM	NM	NM	NM

NM: 즉경 불가

PS: 상 분리

CD: 즉경 불가-공급자에 의한 분자 구조 기밀 유지

[0208]

[0209]

표 II c

원료	ClogP	F11 (wt%)	F12 (wt%)	F13 (wt%)	F14 (wt%)	F15 (wt%)
건조제						
CaO		5	5	5	5	5
(메트)아크릴레이트						
CD262	6.38	48.45	48.45	48.45	48.45	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	9.12	9.12
CHMA	2.71	20	20	20	20	20
CD421A						
CN972	CD	16.44				
ACMO	0.32		16.44			
NVC	1.64			16.44		
Ebecryl 837	CD				16.44	
CN301	>8					16.44
SR307	>7					
평개시제						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
총합		100	100	100	100	100
공정		비드 밀링	비드 밀링	비드 밀링	비드 밀링	비드 밀링
20°C에서의 점도 (mPa · s)		13 내지 14	70 내지 71	23 내지 24	30	83 내지 84
25°C에서의 혼화성		PS	OK	PS	PS	OK
25°C에서의 안정성		PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	1 내지 2일- 고체형 겔 형성	PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	>43일- <20% 점도 증가
60°C에서의 안정성		PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	1일- 고체형 겔 형성	PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	>43일- <20% 점도 증가
60°C에서 4일 후의 외관		PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	고체형 겔 형성	PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	PS+기지 층 =CaO를 포함하는 고체형 겔 형성	백색 액체
z 평균 (r. nm)		NM	NM	NM	NM	168
PDI		NM	NM	NM	NM	0.075

[0210]

[0211]

표 II d

원료	ClogP	F16 (wt%)	F17 (wt%)	F18 (wt%)	F19 (wt%)	F20 (wt%)
건조제						
CaO		5	5	5	10	5
(메트) 아크릴레이트						
CD262	6.38	64.45	48.45	64.89	45.9	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	8.7	9.12
CHMA	2.71	20	20	20		
CD421A					18.9	20
CN972	CD					
ACMO	0.32					
NVC	1.64					
Ebecryl 837	CD					
CN301	>8	0.44				
SR307	>7		16.44		15.6	16.44
광개시제						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.9	0.95
총합		100	100	100	100	100
공경		비드 밀링	비드 밀링	볼 세이킹	비드 밀링	비드 밀링
20°C에서의 점도 (mPa · s)		16 내지 17	40 내지 41	41 내지 42	45 내지 50	40 내지 41
25°C에서의 혼화성		OK	OK	OK	OK	OK
25°C에서의 안정성		>43일 – <20% 점도 증가	>43일 – <20% 점도 증가	3일 – CaO 침강	>29일 – <20% 점도 증가	>43일 – <20% 점도 증가
60°C에서의 안정성		>43일 – <20% 점도 증가	>43일 – <20% 점도 증가	1일 – CaO 침강	>29일 – <20% 점도 증가	>43일 – <20% 점도 증가
60°C에서 4일 후의 외관		백색 액체	백색 액체	모든 CaO가 바닥에 침강	백색 액체	백색 액체
z 평균 (r. nm)		417	233	NM	270	268
PDI		0.13	0.05	NM	0.1	0.05

[0212]

## 도면

### 도면1

