



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월12일
(11) 등록번호 10-2325112
(24) 등록일자 2021년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0094 (2013.01)
H01L 51/0043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0175879
(22) 출원일자 2017년12월20일
심사청구일자 2020년06월24일
(65) 공개번호 10-2018-0076309
(43) 공개일자 2018년07월05일
(30) 우선권주장
1020160180095 2016년12월27일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2014001341 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
모멘티브퍼포먼스머티리얼스코리아 주식회사
경기도 화성시 삼성1로3길 42(석우동)
(72) 발명자
유선
서울특별시 금천구 벚꽃로 298 대륭포스트타워 6차 8층
김난수
서울특별시 금천구 벚꽃로 298 대륭포스트타워 6차 8층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최희경, 정순성

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정미나

(54) 발명의 명칭 **유기 전자 소자 봉지재용 조성물 및 이를 이용하여 형성된 봉지재**

(57) 요약

본 발명은 유기 전자 소자 봉지재용 조성물 및 이를 이용하여 형성된 봉지재에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시 상태에 따른 봉지재용 조성물은, 1) 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제1 공중합체; 2) 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제2 공중합체; 3) 1종 이상의 광개시제; 4) 반응성 실리콘계 올리고머; 및 5) 실리콘 아크릴레이트계 화합물을 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/5237 (2013.01)

H01L 51/5246 (2013.01)

H01L 51/5253 (2013.01)

Y02E 10/549 (2020.08)

(72) 발명자

정민재

서울특별시 금천구 벚꽃로 298 대륭포스트타워 6차
8층

타케시 수나가

모멘티브 퍼포먼스 머티리얼스 재팬, 니시신마치
133 오타시, 군마현, 일본

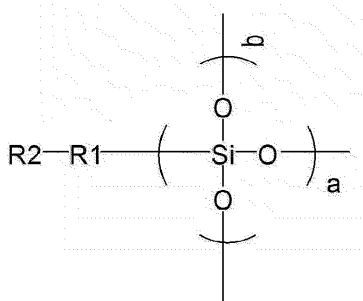
명세서

청구범위

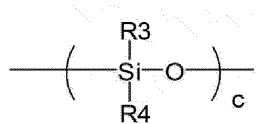
청구항 1

- 1) 하기 화학식 1로 표시되는 제1 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제1 공중합체;
- 2) 하기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제2 공중합체;
- 3) 1종 이상의 광개시제;
- 4) 하기 화학식 5로 표시되는 화합물; 및
- 5) 실리콘 아크릴레이트계 화합물
을 포함하는 봉지재용 조성물:

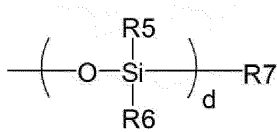
[화학식 1]



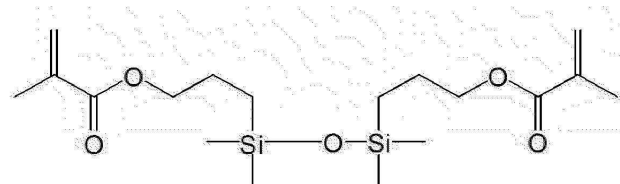
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 5]



상기 화학식 1 내지 3에서,

R1은 직접결합, 또는 알킬렌기이고,

R2는 비닐기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기이며,

R3 내지 R7은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이고,

a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 200 이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 제1 공중합체에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위 : 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위 : 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위의 중량비는 (1~30) : (5~80) : (1~30) 인 것을 특징으로 하는 봉지재용 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 제2 공중합체에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위 : 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위의 중량비는 1 : 1 내지 100 : 1 인 것을 특징으로 하는 봉지재용 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 실리콘 아크릴레이트계 화합물은 메타아크릴록시메틸-비스-트리메틸실록시메틸실란, 메타아크릴록시메틸디메틸에톡시실란, 메타아크릴록시메틸페닐디메틸실란, 메타아크릴록시프로필트리스에톡시실란, 메타아크릴록시트리메틸 실란, 메타아크릴록시트리메틸실란 및 메타아크릴록시프로필트리스 트리메틸실록시실란 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 봉지재용 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 봉지재용 조성물 총중량을 기준으로, 상기 제1 공중합체의 함량은 20 내지 90 중량%이고, 상기 제2 공중합체의 함량은 1 내지 70 중량%이며, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 함량은 5 내지 40 중량%, 상기 실리콘 아크릴레이트계 화합물의 함량은 1 내지 50 중량%, 상기 광개시제의 함량은 0.1 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 봉지재용 조성물.

청구항 11

청구항 1, 4, 5, 9 및 10 중 어느 한 항의 봉지재용 조성물을 이용하여 형성된 봉지재.

청구항 12

청구항 11의 봉지재를 포함하는 유기 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

본 출원은 2016년 12월 27일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2016-0180095호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

[0001]

[0002] 본 발명은 유기 전자 소자 봉지재용 조성물 및 이를 이용하여 형성된 봉지재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로, 유기 전자 소자는 양극과 음극 사이에 제공된 유기층에 전하를 주입하면 발광 또는 전기의 흐름 등과 같은 현상이 일어나는 것을 특징으로 하는 소자로서, 선택된 유기물에 따라서 다양한 기능을 하는 소자를 제작할 수 있다.

[0004] 대표적인 예로, 유기 발광 소자(OLED, Organic Light Emitting Diode)는 얇고 가벼우며 색감이 우수하여 차세대 평판 디스플레이 분야, 플렉시블 디스플레이, 조명 분야 등에서 주목 받고 있으며, 기존의 유리 기판, 실리콘을 포함한 무기물 기판, 금속 기판 및 플라스틱 기판 또는 금속 호일 등과 같은 유연한 기판 위에 제작이 가능하다. 그러나, 이러한 유기 전자 소자는 수분 및 산소에 매우 취약하기 때문에 대기 중에 노출되었을 때 또는 외부로부터 수분이 패널 내부로 유입되었을 때 발광 효율 및 수명이 현저하게 감소되는 단점을 가지고 있다.

[0005] 이러한 봉지(Encapsulation) 기술은 OLED 소자 외부에서 유입되는 수분과 산소를 차단하여 발광재료와 전극재료의 산화를 방지하고, 나아가 소자의 외부로부터 가해지는 기계적, 물리적 충격으로부터 소자를 보호하기 위한 필수적인 공정이다.

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 글래스 캡 또는 메탈 캡을 이용하거나 또는 라미네이팅 방법을 이용한 봉지 필름을 사용하거나 무기물을 증착하여 외부로부터 유입되는 수분 및 산소를 차단하기 위한 시도가 이루어지고 있다.

[0007] 그러나, 상기 글래스 캡은 대면적화에 따른 유리 가공에 의한 비용이 증가되고, 기계적 파손 등으로 인한 대면적화의 문제가 있다는 단점이 있으며, 유연성이 요구되는 플렉시블 OLED 패널 제작에도 어려움을 갖고 있다. 메탈 캡의 경우는 기판과의 열팽창계수 차이에 의한 공정상 문제가 있다. 또한, 상기 라미네이팅 방법을 이용한 접착 필름의 경우는 필름 접착면의 계면을 통한 수분 및 산소의 유입 등의 문제가 있다.

[0008] 또한, 유기 전자 소자의 봉지시 흡습제를 패널 내부에 장착한 메탈 캡 방법을 사용하는 경우, 흡습제를 사용하기 위한 메탈 캡 구조는 소정의 높이로 돌출된 연장부가 형성되며 마지막으로 접착제를 사용하여 메탈 캡을 기판과 합착시키거나, 유리를 가공하여 글래스 캡을 형성하여 유기 발광 소자를 봉지하는 경우는 샌드블라스트나 에칭 등의 방법을 사용하여 일정한 홈 내부에 흡습제를 장착하여 기판과 합착하는 방법을 사용한다. 이러한 종래의 방식은 패널이 대형화되면 봉지 내부 공간의 확대에 의해 메탈 캡의 가공이 어려워지며 글래스 캡의 경우는 외부 압력에 의해 쉽게 파손되는 문제를 일으킬 수 있다.

[0009] 이러한 어려움으로 기존 봉지(Encapsulation) 공정과는 다른 새로운 봉지 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0001148호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 유기 전자 소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있는 봉지재를 제조할 수 있는 조성물, 및 이를 이용한 봉지재를 제공하고자 한다.

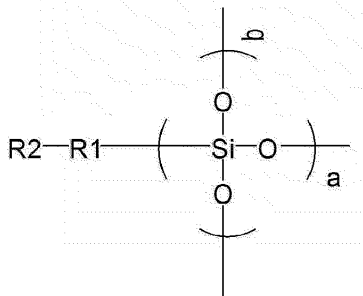
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시상대는,

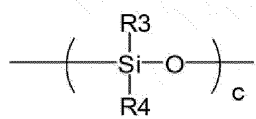
[0013] 1) 하기 화학식 1로 표시되는 제1 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제1 공중합체;

[0014] 2) 하기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제2 공중합체;

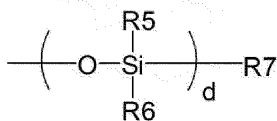
- [0015] 3) 1종 이상의 광개시제;
- [0016] 4) 반응성 실리콘계 올리고머; 및
- [0017] 5) 실리콘 아크릴레이트계 화합물
- [0018] 을 포함하는 봉지재용 조성물을 제공한다.
- [0019] [화학식 1]



- [0020]
- [0021] [화학식 2]



- [0022]
- [0023] [화학식 3]



- [0024]
- [0025] 상기 화학식 1 내지 3에서,
- [0026] R1은 직접결합, 또는 알킬렌기이고,
- [0027] R2 내지 R7은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 클리시딜기, 이소시아네이트기, 히드록시기, 카복실기, 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 에폭시드(epoxide)기, 고리형 에테르(cyclic ether)기, 설파이드(sulfide)기, 아세탈(acetal)기, 락톤(lactone)기, 아미드기, 알킬아릴기, 알킬글리시딜기, 알킬이소시아네이트기, 알킬히드록시기, 알킬카복실기, 알킬비닐기, 알킬아크릴레이트기, 알킬메타크릴레이트기, 알킬고리형에테르기, 알킬설파이드기, 알킬아세탈기, 알킬락톤기 및 알킬아미드기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고,
- [0028] a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 200 이다.

[0029] 또한, 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 봉지재용 조성물을 이용한 봉지 재를 제공한다.

발명의 효과

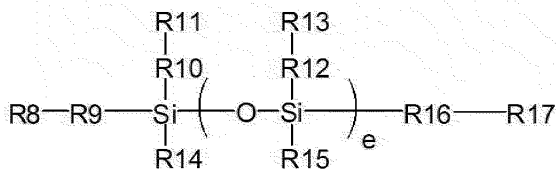
- [0030] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 유기 전자 소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있는 봉지재를 제조할 수 있는 특징이 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 제1 공중합체와 같은 신규 오가노폴리실리콘계 수지를 도입함으로써 상기 봉지재용 조성물을 이용한 봉지재의 감도를 향상시키는 특징을 가진다.
- [0032] 특히, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 화학식 6으로 표시되는 실리콘 아크릴레이트계 화합물을 포함함으로써 조성물의 UV 경화시, 감도를 높여 주고 이와 함께 최종 경화물의 모듈러스를 낮추어 주는 효과를 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 본 출원에 대하여 상세히 설명한다.
- [0034] 유기 EL 소자는 다결정의 반도체 디바이스이며, 저전압에서 고휘도의 발광을 얻기 위해 액정의 백라이트 등에 사용되고, 박형 평면 표시 디바이스로 기대되고 있다. 그러나, 유기 EL 소자는 수분에 극히 약하고, 금속 전계와 유기 EL층과의 계면이 수분의 영향으로 박리되기도 하고, 금속이 산화하여 고저항화하기도 하며, 유기물 자체가 수분에 의해 변질되기도 하고, 이 때문에 발광하지 않게 되며, 휘도가 저하되기도 한다는 문제점이 있다.
- [0035] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 유기 EL 소자를 봉지하는 방법이 개발되고 있다. 기존의 봉지 방법으로는 기관과 상부의 유리판 사이의 프리트 글라스를 레이저로 녹여 두 기관의 가장자리를 접착하여 밀봉하는 방법, 밀봉 유리판과 유기 EL 기관 사이의 가장자리를 실링재를 사용하여 접착하는 방식으로써, 밀봉 유리판과 유기 EL 소자 사이에 흡습제나 충전재를 삽입하여 그 내부의 수분을 제거하거나 기계적 강도를 높이는 방식이 유기 EL 소자에 주로 사용되고 있다.
- [0036] 그러나, 프리트 글라스를 사용한 봉지 기술은 주로 소형 유기 EL에서 주로 사용하는 방식이며, 밀봉 유리판의 가장자리를 실링재를 사용하여 접착하는 방식의 경우, 유기 EL 소자와 유리판 사이에 빈 공간이 있음으로써, 강도가 떨어지고 고열 공정 시 뒤틀림 현상이 있는 단점이 있다. 이 같은 봉지 방법은 유기 EL 소자의 대형화 및 유연성이 요구되는 플렉시블 유기 EL 패널 제작에 도입하기에는 어려움을 갖고 있다.
- [0037] 본 발명은 유기 전자 소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있는 봉지재를 제조할 수 있고 더불어 경화형 시스템을 도입하여 후 공정 진행시 공정 안정성을 가질 수 있는 경화형 봉지재 조성물, 그리고 및 이를 이용한 봉지재를 제공하고자 한다.
- [0038] 특히, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 화학식 6으로 표시되는 실리콘 아크릴레이트계 화합물을 포함함으로써 조성물의 UV 경화시, 감도를 높여 주고 이와 함께 최종 경화물의 모듈러스를 낮추어 주는 효과를 가진다.
- [0039] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 1) 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제1 공중합체; 2) 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제2 공중합체; 3) 1종 이상의 광개시제; 4) 반응성 실리콘계 올리고머; 및 5) 실리콘 아크릴레이트계 화합물을 포함한다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 제1 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 일반적으로, 실리콘계 수지 내 하나의 실리콘 원자에 결합되는 산소 원자의 개수가 2개인 수지는 D-type 실리콘계 수지라 하고, 실리콘계 수지 내 하나의 실리콘 원자에 결합되는 산소 원자의 개수가 3개인 수지는 T-type 실리콘계 수지라 한다. 종래에는 D-type 실리콘계 수지 또는 T-type 실리콘계 수지를 각각 단독으로 사용하거나, D-type 실리콘계 수지와 T-type 실리콘계 수지를 서로 혼합하여 사용하여 왔다. 그러나, 본 발명에 따른 제1 공중합체와 같은 실리콘계 수지는 종래와 같은 D-type 실리콘계 수지와 T-type 실리콘계 수지의 혼합물이 아닌, 실리콘계 수지 내에 D-type과 T-type을 동시에 포함하는 실리콘계 수지로서 종래와는 상이한 실리콘계 수지이다.
- [0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 실리콘 수지 내에 D-type과 T-type을 동시에 포함함으로써, 봉지재 박막의 적정 강도를 얻을 수 있으며, 봉지재 조성물의 경화공정시 감도를 향상시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1의 R2는 비닐기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2 및 3의 R3 내지 R7은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 제1 공중합체에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위 : 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위 : 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위의 중량비는 (1~30) : (5~80) : (1~30) 일 수 있고, (5~15) : (10~50) : (5~15) 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 제1 공중합체의 중량 평균 분자량은 100 내지 1,000,000일 수 있고, 1,000 내지 50,000일 수 있으나, 이에

만 한정되는 것은 아니다.

- [0047] 상기 제1 공중합체의 함량은, 봉지재용 조성물 총중량을 기준으로 5 내지 60 중량%일 수 있고, 15 내지 50 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 제2 공중합체는 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 제2 공중합체는 D-type 실리콘계 수지일 수 있다.
- [0049] 상기 제2 공중합체에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위 : 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위의 중량비는 1:1 내지 100:1 일 수 있고, 1:1 내지 10:1 일 수 있으며, 3:1 내지 7:1 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 제2 공중합체의 중량 평균 분자량은 100 내지 1,000,000일 수 있고, 1,000 내지 50,000일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 제2 공중합체의 함량은, 봉지재용 조성물 총중량을 기준으로 5 내지 60 중량%일 수 있고, 15 내지 50 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 공중합체와 제2 공중합체를 동시에 적용함으로써, 봉지재 박막의 적정 강도를 얻을 수 있으며, 봉지재 조성물의 경화공정시 감도를 향상시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 상기 제1 공중합체 및 제2 공중합체는 각각 독립적으로 랜덤 공중합체일 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 광개시제는 열적으로 비활성이지만 화학선에 노출되었을 때 자유 라디칼을 발생하는 것이다. 상기 광개시제로는 공액 탄소고리계 중 2개의 고리 내 탄소 원자를 갖는 화합물인 치환 또는 비치환 다핵퀴논, 예를 들어 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 9,10-안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 벤즈(벤자)안트라센-7,12-디온, 2,3-나프타센-5,12-디온, 2-메틸-1,4-나프토퀴논, 1,4-디메틸안트라퀴논, 2,3-디메틸안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 레텐퀴논, 7,8,9,10-테트라히드로나프타센-5,12-디온, 및 1,2,3,4-테트라히드로벤즈(테트라히드로벤자)-안트라센-7,12-디온을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 광개시제의 함량은, 봉지재용 조성물 총중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 광개시제의 함량이 봉지재용 조성물 총중량을 기준으로 0.1 중량% 미만인 경우에는 경화를 촉진하는 활성 라디칼의 숫자가 적어 강한 자외선을 조사해도 경화가 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 경화 후 100℃ 미만의 온도 조건에서 아웃가스(outgas)가 발생하여 유기 발광 소자의 수명을 단축시킬 우려가 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 반응성 실리콘계 올리고머는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.
- [0058] [화학식 4]



- [0059]
- [0060] 상기 화학식 4에서,
- [0061] R9, R10, R12 및 R16은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 또는 알킬렌기이고,
- [0062] R8, R11, R13, R14, R15 및 R17은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 글리시딜기, 이소시아네이트기, 히드록시기, 카복실기, 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 에폭시드(epoxide)기, 고리형 에테르(cyclic ether)기, 설파이드(sulfide)기, 아세탈(acetal)기, 락톤(lactone)기, 아마이드기, 알킬아릴기, 알킬글리시딜기, 알킬이소시아네이트기, 알킬히드록시기, 알킬카복실기, 알킬비닐기, 알킬아크릴레이트기, 알킬메타크릴레이트기, 알킬고리형에테르기, 알킬설파이드기, 알킬아세탈기,

알킬락톤기 및 알킬아미드기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고,

[0063] e는 1 내지 100 이다.

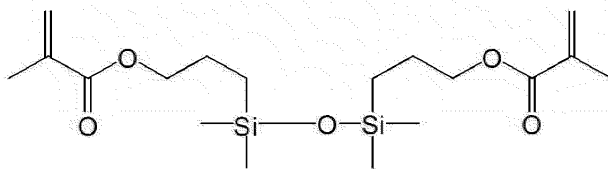
[0064] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 반응성 실리콘계 올리고머의 중량 평균 분자량은 100 내 15,000 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0065] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 4의 R11 및 R13은 각각 독립적으로 비닐기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0066] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 4의 R8, R14, R15 및 R17은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0067] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 4는 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0068] [화학식 5]



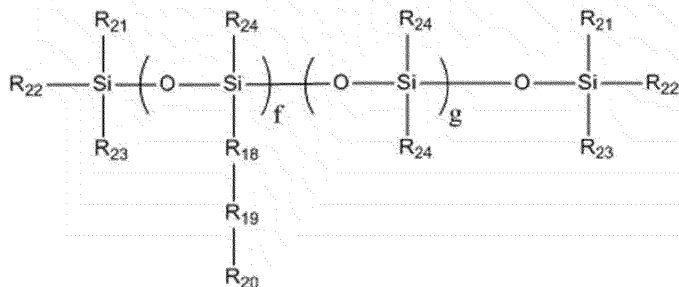
[0069]

[0070] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 반응성 실리콘계 올리고머는 봉지재용 조성물의 봉지재의 표면 레벨링을 조절하는 역할을 수행할 수 있다.

[0071] 상기 반응성 실리콘계 올리고머의 함량은, 봉지재용 조성물 총중량을 기준으로 5 내지 40 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0072] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘 아크릴레이트계 화합물은 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[0073] [화학식 6]



[0074]

[0075] 상기 화학식 6에서,

[0076] R18은 각각 독립적으로 직접결합, 또는 알킬렌기이고, R19는 벤젠, 또는 사이클로헥세인기이고,

[0077] R20, R21, R22, R23 및 R24는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 글리시딜기, 이소시아네이트기, 히드록시기, 카복실기, 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 에폭시드(epoxide)기, 고리형 에테르(cyclic ether)기, 설파이드(sulfide)기, 아세탈(acetal)기, 락톤(lactone)기, 아미드기, 알킬아릴기, 알킬글리시딜기, 알킬이소시아네이트기, 알킬히드록시기, 알킬카복실기, 알킬비닐기, 알킬아크릴레이트기, 알킬메타크릴레이트기, 알킬고리형에테르기, 알킬설파이드기, 알킬아세탈기, 알킬락톤기 및 알킬아미드기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고,

[0078] f 및 g는 각각 0 내지 100 이다.

[0079] 상기 실리콘 아크릴레이트계 화합물의 구체적인 예로는, 메타아크릴록시메틸-비스-트리메틸실록시메틸실란, 메타아크릴록시메틸디메틸에톡시실란, 메타아크릴록시메틸페닐디메틸실란, 메타아크릴록시프로필트리스에톡시실란, 메타아크릴록시트리메틸 실란, 메타아크릴록시트리메틸실란, 메타아크릴록시프로필트리스 트리메틸실록시 실란 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- [0080] 상기 실리콘 아크릴레이트계 화합물의 함량은, 봉지재용 조성물 총중량을 기준으로 1 내지 50 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 상기 실리콘 수지 재료의 경화속도를 조절하기 위하여, 당 기술분야에 알려진 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 단량체의 구체적인 예로는 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 실록산계 단량체 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 단량체로는 트리에틸올프로판 에톡시 트리아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, 1,5-헵탄디올 디(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디(메타)아크릴레이트, 데카메틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 2,2-디메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 글리세롤 디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 글리세롤 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 폴리옥시에틸화 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 2,2-디-(p-히드록시페닐)프로판 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 2,2-디-(p-히드록시페닐)프로판 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리옥시에틸-2,2-디-(p-히드록시페닐)프로판 디메타크릴레이트, 비스페놀-A의 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필)에테르, 비스페놀-A의 디-(2-메타크릴옥시에틸)에테르, 비스페놀-A의 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필)에테르, 비스페놀-A의 디-(2-아크릴옥시에틸)에테르, 1,4-부탄디올의 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필)에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리옥시프로필트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리(메타)아크릴레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-헵탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1-페닐 에틸렌-1,2-디메타크릴레이트, 디알릴 푸마레이트, 스티렌, 1,4-벤젠디올 디메타크릴레이트, 1,4-디이소프로페닐 벤젠, 1,3,5-트리이소프로페닐 벤젠, 실리콘계 단량체, 실리콘 아크릴레이트계 단량체, 실리콘 우레탄계 단량체 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 그 용도에 따라서 경화 촉매, 점도 조절제, 경화제, 분산제, 안정제, 경화촉진제 등의 첨가제를 하나 이상 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0084] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재는, 상기 봉지재용 조성물을 이용하는 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재는, 1) 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제1 공중합체; 2) 상기 화학식 2로 표시되는 제2 단위, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 단위를 포함하는 제2 공중합체; 3) 1종 이상의 광개시제; 4) 반응성 실리콘계 올리고머; 및 5) 실리콘 아크릴레이트계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재에 있어서, 상기 제1 공중합체, 제2 공중합체, 광개시제, 반응성 실리콘계 올리고머, 실리콘 아크릴레이트계 화합물 등에 대한 내용은 전술한 바와 동일하므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0086] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재는, 전술한 봉지재용 조성물을 이용하는 것을 제외하고, 당 기술분야에 알려진 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 봉지재용 조성물을 기판 상에 도포, 코팅, 인쇄 등의 방법을 이용하여 형성할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 유기 전자 소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있는 봉지재를 제조할 수 있는 특징이 있다. 또한, 제1 공중합체 내에 D-type과 T-type의 실리콘 수지를 동시에 포함하고, 이와 동시에 실리콘 아크릴레이트계 화합물을 포함함으로써 UV 경화시 적은 에너지에도 고감도를 얻을 수 있다. 특히, 경화 후 낮은 모듈러스를 구현할 수 있기 때문에 플렉시블 디스플레이에 적용 가능한 유연성과 강도를 동시에 가지는 경화물을 얻을 수 있다는 특징을 가진다.
- [0088] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재는, 다양한 대상을 봉지(encapsulation)하여 보호하는 것에 적용될 수 있다. 특히, 상기 봉지재는, 외부 성분, 예를 들면, 수분 내지는 습기에 민감한 소자를 포함하는 대상의 보호에 효과적일 수 있다. 봉지재가 적용될 수 있는 대상의 예로는, 광전지 장치(photovoltaic device), 정류기(rectifier), 트랜스미터(transmitter) 또는 유기 발광 소자(organic light emitting diode; OLED) 등과 같은 유기 전자 소자; 태양 전지; 또는 이차전지 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재가 적용되는 대상은, 무기 보호층과 본 발명의 봉지재가 다층으로 형성되

어 소자가 밀봉될 수 있다. 상기 무기 보호층과 본 발명의 봉지재는 교대로 적층될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 무기 보호층은 스퍼터링, 증발, 승화, 화학 기상 증착, 금속 유기화학 기상 증착 그리고 이들의 조합과 같은 진공 프로세스로 침적된 것을 의미한다.

[0090] 또한, 경화 과정에서 생성되는 부산물 또는 경화개시제 중 미반응 잔류물 으로 기인되는 아웃가스(out gas)를 최소화하여 밀봉구조의 내부에 잔류 가능성을 줄였으며 우수한 투명성을 나타내어, 전면 발광(top emission) 또는 배면 발광(bottom emission) 등의 유기 전자 소자의 형태와 무관하게 안정적인 봉지재로 형성될 수 있다.

[0091] 상기 유기 전자 소자는 상술한 재료로 봉지재를 구성하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려진 통상의 구성으로 제공될 수 있다. 예를 들어 하부 및 또는 상부 기판으로는 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 글라스, 금속 또는 고분자 필름 등을 사용할 수 있다. 또한, 유기 전자 소자는, 예를 들면, 1쌍의 전극 및 1쌍의 전극 사이에 형성된 유기 재료의 층을 포함할 수 있다. 여기서 1쌍의 전극 중 어느 하나는 투명 전극으로 구성될 수 있다. 또한, 유기 재료의 층은, 예를 들면, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함할 수 있다.

[0092] 이하에서, 실시예를 통하여 본 명세서를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 명세서를 한정하기 위한 것은 아니다.

[0093] <실시예>

[0094] <합성예 1>

[0095] 5,000ml 삼구 라운드 플라스크에 TSL8370(Momentive社, 3-Trimethoxysilylpropyl methacrylate)을 150g, TSL8032(Momentive社, Dichlorodimethylsilane) 1,250g, TSL8031(Momentive社, Chlorotrimethylsilane) 65g, 톨루엔(Toluene) 1,600g을 넣고 잘 교반한 뒤, 상온에서 물 100g을 적하하여 약 1시간 교반하였다.

[0096] 교반 후, 추가로 물 700g을 첨가한 뒤, 온도를 70℃로 높여 2hr을 교반하였다. 교반을 마친 뒤, 실리콘층과 물층을 분리하여 물층은 버리고 실리콘 폴리머 층을 남겼다.

[0097] 실리콘 폴리머층을 80℃로 가열한 뒤, 50%로 희석한 KOH 용액을 0.5g 넣고 120℃로 승온하여 2시간을 교반하였다. 최종 실리콘 폴리머층에서 물을 모두 제거하여 제1 공중합체를 얻었다.

[0098] GPC에 의해 분자량을 측정한 결과, 폴리스티렌 스탠다드로 중량 평균 분자량 5,000 g/mol 이었다.

[0099] <합성예 2>

[0100] 5,000ml 삼구 라운드 플라스크에 TSL8032(Momentive社, Dichlorodimethylsilane) 450g, TSL8031(Momentive社, Chlorotrimethylsilane) 100g, 톨루엔(Toluene) 1,200g을 넣고 잘 교반한 뒤, 상온에서 물 120g을 적하하여 약 1시간 교반하였다.

[0101] 교반 후, 추가로 물 700g을 첨가한 뒤, 온도를 70℃로 높여 2hr을 교반하였다. 교반을 마친 뒤, 실리콘층과 물층을 분리 하여 물층은 버리고 실리콘 폴리머층을 남겼다.

[0102] 실리콘 폴리머층을 80℃로 가열한 뒤, 50%로 희석한 KOH 용액을 0.5g 넣고 120℃로 승온하여 2시간을 교반한 뒤 최종 생성물을 얻었다.

[0103] 실리콘 폴리머층에서 물을 모두 제거하여 제2 공중합체를 얻었다.

[0104] GPC에 의해 분자량을 측정한 결과, 폴리스티렌 스탠다드로 중량 평균 분자량 1,600 g/mol 이었다.

[0105] <합성예 3>

[0106] 5,000ml 삼구 라운드 플라스크에 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyl 3-beta-(3,4-epoxy cyclohexyl) ethyl trisiloxane 을 1,500g, 톨루엔(Toluene) 1,000g, 티타늄 아이소프로폭사이드 6g을 넣고 잘 교반하였다.

[0107] 그 후, 온도를 90℃로 높여 아크릴릭 액시드(Acrylic acid) 300g을 적하하며 8시간을 교반하였다. 교반을 마친 뒤, 실리카(Rhodia MicroPearl Zeosil 1165 MP) 30g을 추가하여 상온에서 2시간 더 교반하였다.

[0108] 교반 후, 필터로 여과하여 실리카를 제거하였다. 그리고 나서, 진공상태에서 스트리핑(striping)을 진행하여 톨루엔을 모두 제거한 뒤, 실리콘 아크릴레이트 화합물 A를 얻었다.

[0109] <실시예 1>

[0110] 글라스 바이알에 상기 합성예 1에서 얻은 제1 공중합체 38g, 상기 합성예 2에서 얻은 제2 공중합체 34g, 상기

화학식 5의 구조를 가지는 실리콘계 올리고머(Momentive 사 TSL9706) 19g, 상기 합성예 3에서 얻은 실리콘 아크릴레이트 화합물 A 5g, Basf 사의 광개시제(TPO) 4g을 잘 교반하여 실리콘 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0111] <실시예 2>

[0112] 글라스 바이알에 상기 합성예 1에서 얻은 제1 공중합체 29g, 상기 합성예 2에서 얻은 제2 공중합체 34g, 상기 화학식 5의 구조를 가지는 실리콘계 올리고머(Momentive 사 TSL9706) 19g, 상기 합성예 3에서 얻은 실리콘 아크릴레이트 화합물 A 14g, Basf 사의 광개시제(TPO) 4g을 잘 교반하여 실리콘 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0113] <실시예 3>

[0114] 글라스 바이알에 상기 합성예 1에서 얻은 제1 공중합체 24g, 상기 합성예 2에서 얻은 제2 공중합체 19g, 상기 화학식 5의 구조를 가지는 실리콘계 올리고머(Momentive 사 TSL9706) 19g, 상기 합성예 3에서 얻은 실리콘 아크릴레이트 화합물 A 34g, Basf 사의 광개시제(TPO) 4g을 잘 교반하여 실리콘 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0115] <비교예 1>

[0116] 글라스 바이알에 상기 합성예 1에서 얻은 제1 공중합체 96g, Basf 사의 광개시제(TPO) 4g을 잘 교반하여 실리콘 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0117] <비교예 2>

[0118] 글라스 바이알에 상기 합성예 2에서 얻은 제2 공중합체 96g, Basf 사의 광개시제(TPO) 4g을 잘 교반하여 실리콘 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0119] <비교예 3>

[0120] 글라스 바이알에 상기 화학식 5의 구조를 가지는 실리콘계 올리고머(Momentive 사 TSL9706) 96g, Basf 사의 광개시제(TPO) 4g을 잘 교반하여 실리콘 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0121] <비교예 4>

[0122] 글라스 바이알에 상기 합성예 1에서 얻은 제1 공중합체 38g, 상기 합성예 2에서 얻은 제2 공중합체 29g, 상기 화학식 5의 구조를 가지는 실리콘계 올리고머(Momentive 사 TSL9706) 29g, Basf 사의 광개시제(TPO) 4g을 잘 교반하여 실리콘 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0123] [표 1]

	제 1 공중합체	제 2 공중합체	반응성 실리콘계 올리고머	실리콘 아크릴레이트 화합물 A	광개시제 (TPO)
실시예 1	38	34	19	5	4
실시예 2	29	34	19	14	4
실시예 3	24	19	19	34	4
비교예 1	96	0	0	0	4
비교예 2	0	96	0	0	4
비교예 3	0	0	96	0	4
비교예 4	38	29	29	0	4

[0124] 상기 제조된 실시예 1 ~ 3, 및 비교예 1 ~ 4의 조성물의 특성을 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0125]

[0126] [표 2]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
경화 후 접착 테스트	경화 됨	경화 됨	경화 됨	경화 됨	미경화	경화 됨	경화 됨
광경화율	96.70%	98.40%	99.10%	92.20%	17.4%	67.2%	94.70%
Storage Modulus (@25°C, Mpa)	204	178	135	870	시편 제작 불가	930	830
경화 후 아웃게스 (ppm)	< 100ppm	< 100ppm	< 100ppm	> 500ppm	> 1000ppm	> 500ppm	> 500ppm

[0127]

[0128] <실험예>

[0129] 1) 경화 후 접착 테스트

[0130] 본 발명의 실리콘 감광성 수지 조성물을 소정의 전처리를 한 기판 상에 스핀 또는 코팅법, 롤 코팅법, 스크린 인쇄법, 어플리케이터 법 등의 방법을 사용하여 적정 두께, 예를 들어 4 내지 40 μ m의 두께로 도포한 후, 도포면 위에 동일 기판을 씌웠다. 그런 뒤, 395nm i-line 파장 하에서 1J의 에너지를 조사하였다. 조사에 사용되는 광원으로는 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 금속 할로겐화물 램프, 아르곤 가스 레이저 등을 사용할 수 있으며, 경우에 따라 X선, 전자선 등도 이용할 수 있다.

[0131] 에너지를 조사한 뒤, 일정한 힘을 가하여 상판의 기판을 밀어내었을 때, 밀림 여부에 따라 경화 또는 미경화를 판단하였다. 상판의 기판이 밀려나가 하판의 기판과 분리 되었을 때를 미경화로 판단하고, 상판의 기판이 단단히 고정 되어 밀리지 않는 경우를 경화로 판단하였다.

[0132] 2) 광 경화율(UV Curing Conversion%)

[0133] 광 경화율은 FT-IR(IR-Prestige21, Shimadzu 사)을 사용하여 확인하였다. 흡광이 전혀 없고, 투과도가 100%인 필름에 5 μ m의 두께로 박막을 도포한 뒤, 동일 필름으로 표면을 덮어주었다. 이렇게 얻은 시편을 경화 전, 1J(@395nm LED 파장) 조사, 5J(@395nm LED 파장) 조사 후 시편의 FT-IR 분석을 진행하여 1,635 cm^{-1} 부근(C=C)에서의 투과 피크의 투과율(Transmittance %) 강도를 측정한다. 광 경화율은 아래 수학적 식 1에 따라 계산하였다.

[0134] [수학적 식 1]

[0135]
$$[(B - A) / (C - A)] \times 100$$

[0136] 상기 수학적 식 1에서,

[0137] A는 경화 전 1,635 cm^{-1} 부근(C=C)에서의 투과율(Transmittance %)이며, B는 1J 경화 후 1,635 cm^{-1} 부근(C=C)에서의 투과율(Transmittance %)이고, C는 5J 경화 후 1,635 cm^{-1} 부근(C=C)에서의 투과율(Transmittance %)이다.

[0138] 상기 광 경화율이 낮을 경우, 미경화된 잔여물이 많아짐으로써 도막의 아웃게스(Out gas)를 다량 발생시키는 원인이 된다.

[0139] 3) Storage Modulus

[0140] Storage Modulus(at 25, Mpa)는 DMA(TA社 Q800)를 사용하여 확인하였다. 시료를 가로 5.3mm \times 세로 17.7672mm \times 높이 2mm 인 mold에 채워 넣은 뒤, UV 1J(@395nm LED 파장)을 조사하여 시편을 제작하였다.

[0141] 이렇게 만들어진 시편을 DMA를 사용하여 -40~80 $^{\circ}$ C까지 분당 3 $^{\circ}$ C 승온 속도로 분석을 진행하여 Storage Modulus를 얻었다. 그 중 25 $^{\circ}$ C에서의 Storage 값을 취하였다.

[0142] 4) 아웃 게스

[0143] 아웃게스는 파이롤라이저에 샘플링을 하여 GC/MS를 이용하여 분석 하였다. 파이롤라이저 온도는 100 $^{\circ}$ C이고 GC오븐 온도는 300 $^{\circ}$ C 조건에서 분석을 진행하여 아웃게스를 구하였다.

- [0144] 분석 샘플의 샘플링은 조성물을 5 μ m의 두께로 박막 도포하여 질소 분위기 하에서 UV 경화를 진행 하여 경화 후 물질을 얻어 분석 진행 하였다. 노광 에너지는 395nm로 1J 진행하였다.
- [0145] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 유기 전자 소자의 수명을 향상시키고, 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있는 봉지재를 제조할 수 있는 특징이 있다.
- [0146] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 제1 공중합체와 같은 신규 오가노폴리실리콘계 수지를 도입함으로써 상기 봉지재용 조성물을 이용한 봉지재의 감도를 향상시키는 특징을 가진다.
- [0147] 특히, 본 발명의 일 실시상태에 따른 봉지재용 조성물은, 제1 공중합체 내에 D-type과 T-type의 실리콘 수지를 동시에 포함하고, 이와 동시에 실리콘 아크릴레이트계 화합물을 포함함으로써 UV 경화시 적은 에너지에도 고감도를 얻을 수 있다. 특히, 경화 후 낮은 모듈러스를 구현할 수 있기 때문에 플렉시블 디스플레이에 적용 가능한 유연성과 강도를 동시에 가지는 경화물을 얻을 수 있다는 특징을 가진다.