



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0101593
(43) 공개일자 2008년11월21일

(51) Int. Cl.

H05B 33/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0048888

(22) 출원일자 2007년05월18일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

동우 화인켐 주식회사

전북 익산시 신흥동 740-30호

(72) 발명자

오병호

경기 평택시 비전동 신세계아파트 101동 601호

신기연

경기 안산시 상록구 본오3동 1141-8, 201호

(74) 대리인

진천용, 정종욱, 조현동

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 경화성 수지 조성물 및 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명의 광경화성 수지 조성물은 특정 임계치를 갖는 함량의 지환식 에폭시 수지와 양이온 광중합 개시제 등의 필수 성분을 함유하여 투과도가 우수하고, 아웃 가스의 발생이 적어 표시소자의 장수명화를 달성하는 효과를 제공한다.

특허청구의 범위

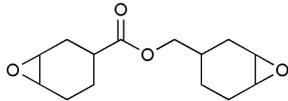
청구항 1

50 내지 99.99중량부의 지환식 에폭시 수지(A)와 0.01 내지 1.5 중량부의 양이온성 광중합 개시제(B)를 포함하여 이루어진 경화성 수지 조성물.

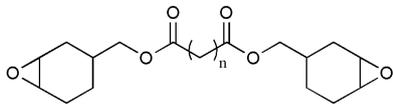
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지환식 에폭시 수지(A)가 하기 화학식 2 또는 3인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

(화학식 2)



(화학식 3)

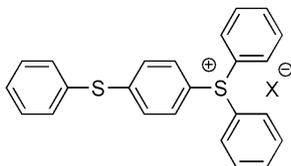


(n은 1~10의 정수)

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 양이온 광중합 개시제(B)가 하기의 화학식 1로 표시되는 오늄염인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

(화학식 1)



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 경화 중 가스 발생율이 0.03% 이하인 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 경화 전 25 °C에서의 점도가 1,000 mPa·s이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 경화후에 전가시광 투과도(경화성 수지 조성물을 도포한 후, 6J/cm² 조사후 80°C 오븐에 1시간 동안 경화시켜 두께 100μm의 경화된 시편을 얻은 후에 분광광도계 CARY 100 UV-Visible Spectrophotometer (베리안사제)로 파장400~900nm에서 경화된 시편의 투과도를 측정함)가 90% 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 경화성 수지 조성물을 유기 EL 소자 전면에 위치시킨 후 경화시켜 제조되는 유기 EL 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 경화성 수지 조성물 및 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 투과도가 우수하고 아웃 가스 발생이 낮은 경화성 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조된 유기전계발광소자에 관한 것이다.
- <2> 유기EL소자는 자발광, 광시야각, 박막형인 장점이 있어 차세대 디스플레이로 각광 받고 있으나, 일반적으로 수분등에 의해 소자가 급격히 노화되어 수명이 짧은 단점이 있다.
- <3> 이런 단점을 극복하기 위해 종래의 방식은 글래스 하판에 소자를 제작하고 테두리 부분에 광경화성 시일제를 도포하고, 글래스 상판에 흡습제를 흡착시켜 상하판 글래스를 합착하여 유기EL소자를 제작하였다.
- <4> 그러나 테두리 시일제의 투습도가 유기EL소자에 요구되는 투습도 보다 높아 시일제 부분으로 수분의 침투로 인해 소자의 수명을 단축시키는 문제점이 있었다.
- <5> 최근에는, 종래의 배면발광 방식에서 전면발광 방식의 유기EL소자가 주목 받고 있다. 전면발광 방식은 배면발광 방식과 달리, 개구율이 높고, 저전압구동이 가능하기 때문에 장수명화에 유리한 이점이 있다.
- <6> 전면발광 방식에서는 투명흡습제를 사용하는 방식이 알려져 있으나 투명흡습제가 수분을 흡수하면서 투과도가 낮아지는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 투명접착제를 전면에 도포하여 상판 글래스를 합착하는 방식이 대두되었다.
- <7> 상기와 같이, 전면발광 방식에서 투명 접착제를 전면에 도포하기 위해서는 높은 투과도, 높은 접착력, 낮은 아웃 가스 발생이 요구 된다.
- <8> 비스페놀형 에폭시 수지와 양이온성 광중합 개시제를 포함하여 이루어진 광중합성 수지 조성물을 사용할 수도 있으나, 이 경우, 비스페놀형 에폭시 수지 단독으로 사용할 경우 파장400nm-900nm에서의 투과도가 90%이하로 개구율이 낮아지는 큰 단점이 있다.
- <9> 이외에도 아크릴레이트 수지와 라디칼 광중합 개시제를 포함하여 이루어진 광중합성 수지 조성물을 고려할 수 있으나 아크릴 단독으로 사용할 경우 상하판 글래스와의 접착력이 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

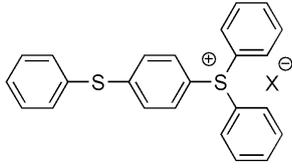
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <10> 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로,
- <11> 전광선투과도 (파장 400nm-900nm)가 90%이상이고, 아웃 가스의 발생이 특히 낮으며, 접착력이 우수하며, 유기EL소자의 전면 도포를 위한 투명 시일제로 특히 유용한 지환식 에폭시 수지, 양이온 광중합 개시제를 포함하여 이루어진 광경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <12> 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <13> 50 내지 99.99중량부의 지환식 에폭시 수지(A)와 0.01 내지 1.5 중량부의 양이온성 광중합 개시제(B)를 포함하여 이루어진 경화성 수지 조성물을 제공한다.
- <14> 또한, 상기 지환식 에폭시 수지(A)가 (3, 4-에폭시시클로헥산)메틸 3,4-에폭시시클로헥실 카르복실레이트인 경화성 수지 조성물을 제공한다.
- <15> 또한, 상기 양이온 광중합 개시제(B)가 하기의 화학식 1로 표시되는 오늄염인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물을 제공한다.

<16> (화학식 1)



<17>

<18> 또한, 경화 중 가스 발생율이 0.03% 이하인 경화성 수지 조성물을 제공한다.

<19> 또한, 경화 전 25 °C에서의 점도가 1,000 mPa · s 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물을 제공한다.

<20> 또한, 경화후에 전가시광 투과도(경화성 수지 조성물을 도포한 후, 6J/cm² 조사후 80°C 오븐에 1시간 동안 경화시켜 두께 100 μ m의 경화된 시편을 얻은 후에 분광광도계 CARY 100 UV-Visible Spectrophotometer (베리안사제)로 파장400~900nm에서 경화된 시편의 투과도를 측정함)가 90% 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물을 제공한다.

<21> 또한, 상기 경화성 수지 조성물을 유기 EL 소자 전면에 위치시킨 후 경화시켜 제조되는 유기 EL 소자를 제공한다.

<22> 이하에서는 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기의 설명은 본 발명의 일실시예에 대한 구체적 설명이므로, 비록 한정적, 단정적인 표현이 있더라도 특허청구범위로부터 정해지는 권리범위가 제한되지 않는다.

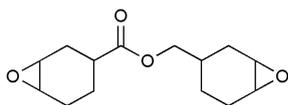
<23> 본 발명의 일실시예에 따른 경화성 수지 조성물은, 50 내지 99.99중량부의 지환식 에폭시 수지(A)와 0.01 내지 1.5 중량부의 양이온성 광중합 개시제(B)를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다. 이외에도 필요에 따라 다양한 성분을 추가할 수 있다.

<24> (A) 지환식 에폭시 수지

<25> 본 발명에서의 지환식 에폭시 수지의 함량은 경화성 수지 조성물 100중량부 중 50 ~ 99.99중량부이며, 더욱 바람직하게는 50~90 중량부이다. 상기 함량은 임계적 의미가 있는 수치로서, 함량이 50 중량부 미만일 경우 투과도가 나빠지고, 90 중량부를 초과하게 되면 아웃가스의 발생이 증가하게 된다.

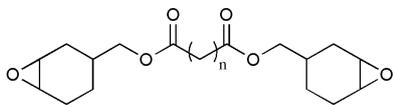
<26> 지환식 에폭시 수지의 예로는 하기 화학식 2, 3이 사용가능하다.

<27> (화학식 2)



<28>

<29> (화학식 3)



<30>

<31> (n은 1~10의 정수)

<32> 에폭시 수지는 지환식 에폭시 수지 단독 또는 지환식 에폭시 수지와 본 기술분야에서 알려진 에폭시 수지의 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

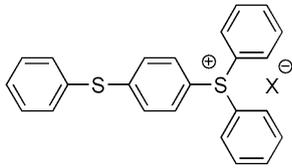
<33> 이 때 혼합하여 사용될 수 있는 에폭시 수지의 예로는 특별히 제한되지 않으며, 다이니폰 잉크 & 케미컬사의 에피크론 840, 에피크론 840-S, 에피크론 850, 에피크론 850-S, 에피크론 850-CRP, 에피크론 830, 에피크론 830-S, 에피크론 830-LVP, 에피크론 835, 에피크론 N-660, 에피크론 N-740, 에피크론 HP-820, 에피크론 HP-4032, 에피크론 EXA-7015, 아사히텐카사의 EP-4080S, EP-4085S, EP-4080, EP-4000S, 나가세켄텍스사의 EX-212L, EX-214L, EX-216L, EX-321L, EX-850L, 다이셀사의 셀록시드 2021, 셀록시드 3000, 셀록시드 2081등이 사용 가능하다.

<34> (B) 양이온 광중합 개시제

<35> 본 발명에서의 양이온 광중합 개시제로는 특별히 제한되지 않으나 아웃가스의 감소를 위해서는 오늄염계를 사용하는 것이 좋다. 오늄염계로는 방향족 디아조늄염, 방향족 할로늄염, 방향족 술포늄염 등이 있으며, 이 중 시판되는 오늄염계 양이온 광중합 개시제로는 아데카옵토머 SP-150, SP-170, SP-151, SP-171 (아사히덴카사제), Photoinitiator 2074(로디아사제)가 있다. 상기 양이온 광중합 개시제는 단독 또는 2종이상 조합해서 사용할 수도 있다.

<36> 특히, 상기 양이온 광중합 개시제(B)가 하기의 화학식 1로 표시되는 오늄염인 것이 아웃가스의 감소를 위해 좋다.

<37> (화학식 1)



<38>

<39> 상기 식에서 x는 1가 음이온이 될 수 있는 원자 또는 화합물이라면 제한이 없으며, 바람직하기로는 PF_6^- , SbF_6^- 것이 아웃가스의 발생 염려가 적어 좋다.

<40> 본 발명에 있어서 양이온 광중합 개시제의 함량은 아웃가스의 발생과 밀접한 연관이 있으며, 특정 함량 범위를 벗어날 경우 아웃가스가 급격히 발생하여 함량에 임계적 수치가 존재한다는 것을 각고의 노력 끝에 발견하였다. 즉, 경화성 수지 조성물 100 중량부 중 0.01~1.5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1~1 중량부로 양이온 광중합 개시제가 함유되는 것이 임계적 의의가 있다. 함량이 0.01 중량부 미만일 경우는 에폭시 수지가 충분히 경화되지 않아 아웃가스가 발생하며, 1.5 중량부를 초과하면 미반응 양이온 광중합 개시제에서 아웃가스가 발생하는 문제점이 있다.

<41> 또한, 본 발명에 있어 경화성 수지 조성물의 점도는, 경화 전 25 °C에서 1,000 mPa·s이하인 것이 바람직하다. 점도가 1,000 mPa·s을 초과할 경우 경화성 수지 조성물을 적하후 소자 전면을 충분히 덮지 못해 소자 불량률의 원인이 된다.

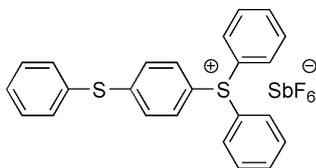
<42> 또한, 본 발명에 있어서 상기의 함량 범위내에서 상기 성분을 포함하는 특징을 갖는 경화성 수지 조성물은 경화 중 가스 발생율이 0.03% 이하인 것이 특징이다. 0.03 %를 초과하면 아웃 가스에 의해 픽셀 시린케이지 (pixel shrinkage) 또는 다크스팟 (dark spot)이 발생하여 소자의 신뢰성 불량률의 원인이 된다.

<43> 본 발명은 또한 상기 경화성 수지 조성물을 사용하여 제조한 유기 EL소자를 제공한다. 상기 경화성 수지 조성물은 전면발광 방식의 유기EL소자의 제조에 특히 적합하게 사용될 수 있다. 일례로, 전면발광 방식에서 사용되는 투명접착제(투명시일제)로 상기 경화성 수지 조성물을 사용하여 EL 전면에 도포한 후 상판 글래스를 합착하고 경화시켜 유기 EL 소자를 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 경화성 수지 조성물은, 높은 투과도, 높은 접착력, 낮은 아웃 가스 발생을 만족시키므로, 소자의 수명을 현저히 증가시킬 수 있으며, 소자 신뢰성을 크게 높일 수 있다.

<44> 본 발명은 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 보다 구체적으로 설명될 것이며, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 일부 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

<45> <실시예 1>

<46> 에폭시 수지로 (화학식 2) 99중량부, 양이온 광중합 개시제로 (화학식 1-1) 1중량부를 배합하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.



<47>

<48> (화학식 1-1)

<49> <실시예 2>
 <50> 에폭시 수지로 (화학식 2) 40중량부, EX-212L (나가세켄텍스사제) 59중량부 양이온 광중합 개시제로 (화학식 1-1) 1중량부를 배합하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

<51> <실시예 3>
 <52> 에폭시 수지로 (화학식 2) 70중량부, 에피크론 830-S(다이니폰 잉크 & 케미컬사제) 29중량부, 양이온 광중합 개시제로 (화학식 1-1) 0.5중량부를 배합하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

<53> <비교예 1>
 <54> 에폭시 수지로 (화학식 2) 40중량부, EX-212L (나가세켄텍스사제) 59중량부, 양이온 광중합 개시제로 (화학식 1-1) 2중량부를 배합하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

<55> <비교예 2>
 <56> 에폭시 수지로 에피크론850-S (다이니폰잉크&케미컬사제) 98중량부, 양이온 광중합 개시제로 SP-170 (아사히 덴카사제) 2중량부를 배합하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

<57> <실험예>
 <58> 얻어진 경화성 수지 조성물을 하기의 방법으로 테스트하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<59> 1. 투과도 측정
 <60> 경화성 수지 조성물을 6J/cm² 조사후 80℃ 오븐에 1시간동안 경화시켜 두께 100 μ m의 경화된 시편을 얻었다. 경화된 시편을 분광광도계 CARY 100 UV-Visible Spectrophotometer (베리안사제)로 파장400~900nm에서 경화된 시편의 투과도를 측정하였다. 400~900nm에서 최저 투과도가 90%이상이어야 한다.

<61> 2. 아웃 가스 측정
 <62> 경화전 시일체를 세정한 유리 기판 도포한 후, 시험관에 넣고 밀봉한 후 UV경화(6J/cm²) 시키고, 열경화시킨후 Pyrolyze GC-MS로 아웃 가스를 포집하여 측정하였다.

<63> <표1>

		실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
에폭시 수지	Celioxide2021P	98.5	40	70	40	
	EX-212L		59		59	
	YDF-8170			29		
	850-S					98
양이온 광중합 개시제	화학식 1	1	1	0.5	2	
	SP-170					2
투과도 (400-900nm), 100 μ m		98%	99%	96%	99%	89%
아웃 가스 (%)		0.025	0.02	0.009	0.04	0.07

발명의 효과

<65> 50 ~ 99.99중량부 이상의 지환식 에폭시 수지(A)와 0.01 내지 1.5 중량부의 양이온성 광중합 개시제(B)를 포함한 경화성 수지 조성물을 포함하여 이루어짐으로써 전광선투과도 (파장 400nm-900nm)가 90%이상이고, 투습도가 낮으며, 접착력이 우수하여 유기EL소자의 전면 도포를 위한 투명시일제로 특히 유용하며, 이를 이용하여 제조된 유기 EL 소자는 현저히 증가한 신뢰성 및 장수명 특성을 보였다.