

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6200203号
(P6200203)

(45) 発行日 平成29年9月20日(2017.9.20)

(24) 登録日 平成29年9月1日(2017.9.1)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/04 (2006.01)

H O 5 B 33/04

C O 8 G 59/68 (2006.01)

C O 8 G 59/68

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00

Z

C O 8 G 65/18 (2006.01)

C O 8 G 65/18

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-104207 (P2013-104207)
 (22) 出願日 平成25年5月16日(2013.5.16)
 (65) 公開番号 特開2014-225380 (P2014-225380A)
 (43) 公開日 平成26年12月4日(2014.12.4)
 審査請求日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 渡邊 康雄
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
 工業株式会社内
 審査官 大竹 秀紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤及び有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状エーテル化合物と、カチオン重合開始剤と、多官能ビニルエーテル化合物とを含有し、有機溶剤を実質的に含有せず、

前記多官能ビニルエーテル化合物の含有量が、前記環状エーテル化合物100重量部に対して5～30重量部であり、

さらに、硬化前の有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤について、E型粘度計を用いて、25、100rpmの条件で測定した粘度が2～12cpsである
 ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤。

【請求項2】

カチオン重合開始剤の含有量が、環状エーテル化合物100重量部に対して0.1～10重量部であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤。

【請求項3】

環状エーテル化合物は、エポキシ樹脂及び/又はオキセタン樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤。

【請求項4】

インクジェット法により、請求項1、2又は3記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を2枚の基材のうち少なくとも一方に塗布する工程と、
 塗布した有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を光照射により硬化させる工程

10

20

と、

前記２枚の基材を貼り合わせる工程とを有する

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、インクジェット法により容易に塗布することができ、硬化性、硬化物の透明性及びバリア性に優れる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤に関する。また、本発明は、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【０００２】

有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬともいう）表示素子は、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料層が挟持された積層体構造を有し、この有機発光材料層に一方の電極から電子が注入されるとともに他方の電極から正孔が注入することにより有機発光材料層内で電子と正孔とが結合して発光する。このように有機ＥＬ表示素子は自己発光を行うことから、バックライトを必要とする液晶表示素子等と比較して視認性がよく、薄型化が可能であり、しかも直流低電圧駆動が可能であるという利点を有している。

【０００３】

20

特許文献１には、有機ＥＬ表示素子の有機発光材料層と電極とを、ＣＶＤ法により形成した樹脂膜と、窒化珪素膜との積層膜により封止する方法が開示されている。ここで樹脂膜は、窒化珪素膜の内部応力による有機層や電極への圧迫を防止する役割を有する。

【０００４】

特許文献１に開示された窒化珪素膜で封止を行う方法では、有機薄膜素子の表面の凹凸や異物の付着、内部応力によるクラックの発生等により、窒化珪素膜を形成する際に有機薄膜素子を完全に被覆できないことがある。窒化珪素膜による被覆が不完全であると、水分が窒化珪素膜を通して有機層内に浸入してしまう。

有機層内への水分の浸入を防止するための方法として、特許文献２には、無機材料膜と樹脂膜とを交互に蒸着する方法が開示されており、特許文献３や特許文献４には、無機材料膜上に樹脂膜を形成する方法が開示されている。

30

【０００５】

樹脂膜を形成する方法として、インクジェット法を用いて基材上に液状の硬化性樹脂組成物を塗布した後、該硬化性樹脂組成物を硬化させる方法がある。このようなインクジェット法による塗布方法を用いれば、高速かつ均一に樹脂膜を形成することができる。インクジェット法により有機ＥＬ表示素子用封止剤を基材に塗布する場合、ノズルから安定して吐出するために封止剤の粘度を低粘度とする必要がある。封止剤をインクジェット法に適した粘度にする方法としては、封止剤に有機溶剤を配合する方法が考えられるが、このような有機溶剤を用いて製造された樹脂膜では、残存した有機溶剤により有機発光材料層が劣化したり、プラズマによってアウトガスを発生したりする等の問題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２０００－２２３２６４号公報

【特許文献２】特表２００５－５２２８９１号公報

【特許文献３】特開２００１－３０７８７３号公報

【特許文献４】特開２００８－１４９７１０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

50

本発明は、インクジェット法により容易に塗布することができ、硬化性、硬化物の透明性及びバリア性に優れる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、環状エーテル化合物と、カチオン重合開始剤と、多官能ビニルエーテル化合物とを含有し、上記多官能ビニルエーテル化合物の含有量が、上記環状エーテル化合物100重量部に対して5～50重量部である有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤である。

10

以下に本発明を詳述する。

【0009】

本発明者らは、環状エーテル化合物とカチオン重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物に、特定量の多官能ビニルエーテル化合物を配合することにより、インクジェット法により容易に塗布することができ、硬化性、硬化物の透明性及びバリア性に優れる有機EL表示素子用封止剤を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、多官能ビニルエーテル化合物を含有する。上記多官能ビニルエーテル化合物を含有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェットによる塗布に好適な粘度を有し、かつ、有機発光材料層の劣化やアウトガスの発生を抑制することができる。

20

なお、本明細書において、上記「多官能ビニルエーテル化合物」は、ビニルエーテル基を2以上有する化合物を意味する。ビニルエーテル基を2以上有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤を硬化させた際に硬化物に取り込まれるため、有機発光材料層へ悪影響を及ぼしたり、アウトガスを発生させたりすることを防止できる。単官能ビニルエーテル化合物であると、粘度を好適なものにすることはできても、このような効果は発揮されない。

【0011】

上記多官能ビニルエーテル化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、1,9-ノナンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパンジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等が挙げられる。なかでも、粘度と反応性の観点から2官能又は3官能ビニルエーテル化合物が好ましく、粘度の観点から直鎖状の骨格を持つビニルエーテルがより好ましい。

30

40

【0012】

上記多官能ビニルエーテル化合物の含有量は、環状エーテル化合物100重量部に対して、下限が5重量部、上限が50重量部である。上記多官能ビニルエーテル化合物の含有量が5重量部未満であると、得られる有機EL表示素子用封止剤の粘度が高くなりすぎ、インクジェット法による塗布が困難となる。上記多官能ビニルエーテル化合物の含有量の含有量が50重量部を超えると、得られる有機EL表示素子用封止剤が変色し、硬化物が透明性に劣るものとなる。上記多官能ビニルエーテル化合物の含有量の好ましい下限は10

50

重量部、好ましい上限は40重量部、より好ましい下限は15重量部、より好ましい上限は30重量部である。

【0013】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、環状エーテル化合物を含有する。

上記環状エーテル化合物は、得られる有機EL表示素子用封止剤が接着性や硬化性に優れるものとなることから、エポキシ樹脂及び/又はオキセタン樹脂を含有することが好ましい。

【0014】

上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールO型エポキシ樹脂、2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物、ビスフェノールA型エビスルフィド樹脂等が挙げられる。なかでも、低粘度で反応性が高いことから、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0015】

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jER 828EL、jER 1004（いずれも三菱化学社製）、エピクロン850-S（DIC社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールE型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エボミックR710（三井化学社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jER 806、jER 4004（いずれも三菱化学社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールS型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンEXA1514（DIC社製）等が挙げられる。

上記2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、RE-810NM（日本化薬社製）等が挙げられる。

上記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jERYL6753（三菱化学社製）、エピクロンEXA7015（DIC社製）等が挙げられる。

上記プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EP-4000S（ADEKA社製）等が挙げられる。

上記レゾルシノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EX-201（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記ビフェニル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jERYX-4000H（三菱化学社製）等が挙げられる。

上記スルフィド型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YSLV-50TE（新日鐵化学社製）等が挙げられる。

上記ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YSLV-80DE（新日鐵化学社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EP-4088S（ADEKA社製）等が挙げられる。

上記ナフタレン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700（いずれもDIC社製）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロン N - 770 (DIC 社製) 等が挙げられる。

上記オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロン N - 670 - EXP - S (DIC 社製) 等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロン HP 7200 (DIC 社製) 等が挙げられる。

上記ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、NC - 3000P (日本化薬社製) 等が挙げられる。

上記ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ESN - 165S (新日鐵化学社製) 等が挙げられる。

上記グリシジルアミン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jER 630 (三菱化学社製)、エピクロン 430 (DIC 社製)、TETRAD - X (三菱ガス化学社製) 等が挙げられる。

上記アルキルポリオール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ZX - 1542 (新日鐵化学社製)、エピクロン 726 (DIC 社製)、エポライト 80MFA (共栄社化学社製)、デナコール EX - 611 (ナガセケムテックス社製) 等が挙げられる。

上記ゴム変性型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YR - 450、YR - 207 (いずれも新日鐵化学社製)、エポリード PB (ダイセル化学工業社製) 等が挙げられる。

上記グリシジルエステル化合物のうち市販されているものとしては、例えば、デナコール EX - 147 (ナガセケムテックス社製) 等が挙げられる。

上記ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jER YL - 7000 (三菱化学社製) 等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂のうちその他に市販されているものとしては、例えば、セロキサイド 2021 (ダイセル化学工業社製)、YDC - 1312、YSLV - 80XY、YSLV - 90CR (いずれも新日鐵化学社製)、XAC 4151 (旭化成社製)、jER 1031、jER 1032 (いずれも三菱化学社製)、EXA - 7120 (DIC 社製)、TEPIC (日産化学社製) 等が挙げられる。

【0016】

上記オキセタン樹脂としては、例えば、フェノキシメチルオキセタン、3,3 - ビス(メトキシメチル)オキセタン、3,3 - ビス(フェノキシメチル)オキセタン、3 - エチル - 3 - (フェノキシメチル)オキセタン、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3 - エチル - 3 - {[3 - (トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル}オキセタン、ジ[1 - エチル(3 - オキセタニル)]メチルエーテル、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタン、1,4 - ビス{[(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。なかでも、低粘度の観点から、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル)オキセタンが好ましく、反応性の観点から、3 - エチル - 3 {[(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メトキシ]メチル}オキセタンが好ましい。

【0017】

上記オキセタン樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、アロンオキセタン OXT - 101、アロンオキセタン OXT - 121、アロンオキセタン OXT - 211、アロンオキセタン OXT - 212、アロンオキセタン OXT - 221 (いずれも東亜合成社製) 等が挙げられる。

【0018】

本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、カチオン重合開始剤を含有する。

上記カチオン重合開始剤は、光照射等によりプロトン酸又はルイス酸を発生するものであれば特に限定されず、イオン性光酸発生型であってもよいし、非イオン性光酸発生型であ

10

20

30

40

50

ってもよい。

【0019】

上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、カチオン部分が芳香族スルホニウム、芳香族ヨードニウム、芳香族ジアゾニウム、芳香族アンモニウム、又は、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe⁺カチオンであり、アニオン部分がBF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、又は、[BX₄]⁻（但し、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）で構成されるオニウム塩が挙げられる。

【0020】

上記芳香族スルホニウム塩としては、例えば、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエトキシ))フェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0021】

上記芳香族ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0022】

上記芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0023】

上記芳香族アンモニウム塩としては、例えば、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベン

10

20

30

40

50

ジル - 2 - シアノピリジニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1 - (ナフチルメチル) - 2 - シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1 - (ナフチルメチル) - 2 - シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1 - (ナフチルメチル) - 2 - シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1 - (ナフチルメチル) - 2 - シアノピリジニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

【0024】

上記 (2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) [(1 - メチルエチル) ベンゼン] - Fe 塩としては、例えば、(2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) [(1 - メチルエチル) ベンゼン] - Fe (II) ヘキサフルオロホスフェート、(2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) [(1 - メチルエチル) ベンゼン] - Fe (II) ヘキサフルオロアンチモネート、(2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) [(1 - メチルエチル) ベンゼン] - Fe (II) テトラフルオロボレート、(2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) [(1 - メチルエチル) ベンゼン] - Fe (II) テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

10

【0025】

上記非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノ、N - ヒドロキシイミドスホナート等が挙げられる。

【0026】

上記光カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、DTS - 200 (みどり化学社製)、UVI 6990、UVI 6974 (いずれもユニオンカーバイド社製)、SP - 150、SP - 170 (以上、いずれもADEKA社製)、FC - 508、FC - 512 (いずれも3M社製)、イルガキュア261 (BASF Japan社製)、PI2074 (ローディア社製)等が挙げられる。

20

【0027】

上記カチオン重合開始剤の含有量は、上記環状エーテル化合物100重量部に対して、好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が10重量部である。上記カチオン重合開始剤の含有量が0.1重量部未満であると、カチオン重合が十分に進行しなかったり、硬化反応が遅くなりすぎたりすることがある。上記カチオン重合開始剤の含有量が10重量部を超えると、得られる有機EL表示素子用封止剤の硬化反応が速くなりすぎて、作業性が低下したり、得られる有機EL表示素子用封止剤の硬化物が不均一となったりすることがある。上記カチオン重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.5重量部、より好ましい上限は5重量部である。

30

【0028】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、更に、増感剤を含有することが好ましい。上記増感剤は、上記カチオン重合開始剤の重合開始効率をより向上させて、本発明の有機EL表示素子用封止剤の硬化反応をより促進させる役割を有する。

【0029】

上記増感剤としては、例えば、2, 4 - ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物や、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、ベンゾフェノン、2, 4 - ジクロロベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド等が挙げられる。

40

【0030】

上記増感剤の含有量は、上記環状エーテル化合物100重量部に対して、好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は3重量部である。上記増感剤の含有量が0.05重量部未満であると、増感効果が十分に得られないことがある。上記増感剤の含有量が3重量部を超えると、吸収が大きくなりすぎて深部まで光が伝わらないことがある。上記増感剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は1重量部である。

【0031】

50

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、更に、シランカップリング剤を含有することが好ましい。上記シランカップリング剤は、本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤と基板等との接着性を向上させる役割を有する。

【００３２】

上記シランカップリング剤としては、例えば、
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。

【００３３】

上記シランカップリング剤の含有量は特に限定されないが、上記環状エーテル化合物１００重量部に対して、好ましい下限は０．１重量部、好ましい上限は１０重量部である。上記シランカップリング剤の含有量が０．１重量部未満であると、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤の接着性を向上させる効果がほとんど得られないことがある。上記シランカップリング剤の含有量が１０重量部を超えると、余剰のシランカップリング剤がブリードアウトすることがある。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい下限は０．５重量部、より好ましい上限は５重量部である。

【００３４】

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、更に、本発明の目的を阻害しない範囲において、熱硬化剤を含有してもよい。上記熱硬化剤を含有することで、本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤に熱硬化性を付与することができる。

【００３５】

上記熱硬化剤は特に限定されず、例えば、ヒドラジド化合物、イミダゾール誘導体、酸無水物、ジシアンジアミド、グアニジン誘導体、変性脂肪族ポリアミン、各種アミンとエポキシ樹脂との付加生成物等が挙げられる。

上記ヒドラジド化合物は特に限定されず、例えば、１，３－ビス〔ヒドラジノカルボノエチル－５－イソプロピルヒダントイン〕等が挙げられる。

上記イミダゾール誘導体は特に限定されず、例えば、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、Ｎ－〔２－（２－メチル－１－イミダゾリル）エチル〕尿素、２，４－ジアミノ－６－〔２’－メチルイミダゾリル－（１’）〕－エチル－ｓ－トリアジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－メチル－１－イミダゾリルエチル）尿素、Ｎ，Ｎ’－（２－メチル－１－イミダゾリルエチル）－アジボアミド、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

上記酸無水物は特に限定されず、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコール－ビス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられる。

これらの熱硬化剤は、単独で用いられてもよいし、２種類以上が併用されてもよい。

【００３６】

上記熱硬化剤の含有量は、上記環状エーテル化合物１００重量部に対して、好ましい下限が０．５重量部、好ましい上限が３０重量部である。上記熱硬化剤の含有量が０．５重量部未満であると、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤に十分な熱硬化性を付与できないことがある。上記熱硬化剤の含有量が３０重量部を超えると、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤の保存安定性が不十分となったり、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤の硬化物の耐湿性が悪くなったりすることがある。上記熱硬化剤の含有量のより好ましい下限は１重量部、より好ましい上限は１５重量部である。

【００３７】

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、硬化遅延剤を含有してもよい。上記硬化遅延剤を含有することにより、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤のポットライフを長くすることができる。

【００３８】

上記硬化遅延剤は特に限定されず、例えば、ポリエーテル化合物等が挙げられる。

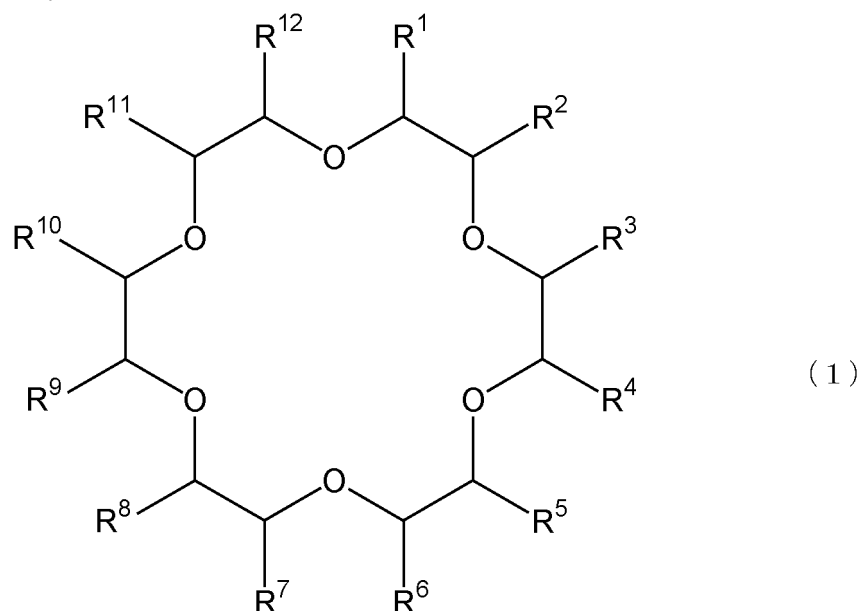
上記ポリエーテル化合物は特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、クラウンエーテル化合物等が挙げられる。なかでも、クラウンエーテル化合物が好適である。

【 0 0 3 9 】

上記クラウンエーテル化合物は特に限定されず、例えば、12 - クラウン - 4、15 - クラウン - 5、18 - クラウン - 6、24 - クラウン - 8、及び、下記式 (1) で表される構造を有する化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

【 化 1 】



【 0 0 4 1 】

式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。また、上記アルキル基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、及び、炭素数 1 ~ 20 のカルボン酸アルキルエステル基からなる群より選択される 1 以上の官能基で置換されていてもよく、更に、隣接する R^n 及び R^{n+1} (但し、 n は、1 ~ 11 の奇数を表す) は、共同して環状アルキル骨格を形成していてもよい。

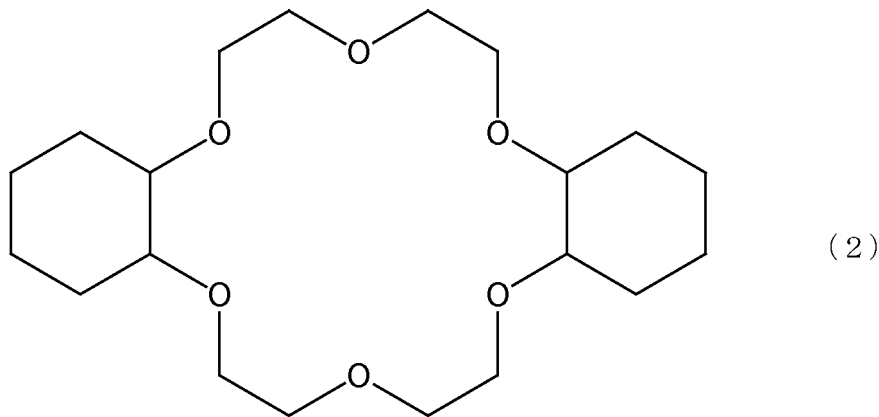
【 0 0 4 2 】

上記式 (1) で表される構造を有する硬化遅延剤のなかでも、少なくとも 1 つのシクロヘキシル基を有するものが好適である。上記シクロヘキシル基を有することにより、クラウンエーテルの骨格が安定し、遅延効果が高まる。

上記シクロヘキシル基を有する上記式 (1) で表される構造を有する硬化遅延剤としては、具体的には例えば、下記式 (2) で表される構造を有する化合物が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

【化 2】



10

【0044】

上記式(2)で表される構造を有する化合物は、18-クラウン-6-エーテル分子の中央を通る線に対して線対称となる位置に2個のシクロヘキシル基を有するため、18-クラウン-6-エーテル分子の骨格に歪み等を生じさせることなく遅延効果が高くなると考えられる。

【0045】

上記硬化遅延剤の含有量は特に限定されないが、上記環状エーテル化合物100重量部に対して、好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は5.0重量部である。上記硬化遅延剤の含有量が0.05重量部未満であると、得られる有機EL表示素子用封止剤に遅延効果を十分に付与できないことがある。上記硬化遅延剤の含有量が5.0重量部を超えると、得られる有機EL表示素子用封止剤を硬化させる際にアウトガスが多量に発生することがある。上記硬化遅延剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は3.0重量部である。

20

【0046】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、更に、本発明の目的を阻害しない範囲において、表面改質剤を含有してもよい。上記表面改質剤を含有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤に塗膜の平坦性を付与することができる。

上記表面改質剤としては、例えば、界面活性剤やレベリング剤等が挙げられる。

30

【0047】

上記界面活性剤や上記レベリング剤としては、例えば、シリコン系、アクリル系、フッ素系等のものが挙げられる。

上記界面活性剤や上記レベリング剤のうち市販されているものとしては、例えば、BYK-345(ビッグケミー・ジャパン社製)、BYK-340(ビッグケミー・ジャパン社製)、サーフロンS-611(AGCセイミケミカル社製)等が挙げられる。

【0048】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、硬化物の透明性を阻害しない範囲で、素子電極の耐久性を向上させるために、封止剤中に発生した酸と反応する化合物又はイオン交換樹脂を含有してもよい。

40

【0049】

上記発生した酸と反応する化合物としては、酸と中和する物質、例えば、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩等が挙げられる。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が用いられる。

【0050】

上記イオン交換樹脂としては、陽イオン交換型、陰イオン交換型、両イオン交換型のいずれも使用することができるが、特に塩化物イオンを吸着することのできる陽イオン交換型又は両イオン交換型が好適である。

【0051】

50

また、本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、必要に応じて、補強剤、軟化剤、可塑剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

【 0 0 5 2 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤を製造する方法としては、例えば、ホモディスパー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、環状エーテル化合物と、カチオン重合開始剤と、多官能ビニルエーテル化合物と、必要に応じて添加するシランカップリング剤等の添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、E型粘度計を用いて、25、100rpmの条件で測定した粘度の好ましい下限が2cps、好ましい上限が12cpsである。上記有機 E L 表示素子用封止剤の粘度が2cps未満であると、塗工した有機 E L 表示素子用封止剤が硬化させる前に流れることがある。上記有機 E L 表示素子用封止剤の粘度が12cpsを超えると、インクジェットによる塗布が困難となることがある。上記有機 E L 表示素子用封止剤の粘度のより好ましい下限は5cps、より好ましい上限は10cpsである。

10

【 0 0 5 4 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、硬化物の20～80 までにおける引張貯蔵弾性率の好ましい下限が 5×10^7 Pa、好ましい上限が 5×10^8 Paである。
引張貯蔵弾性率が上記範囲にある本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、加熱硬化時から常温までの弾性率が低弾性域でほぼ一定となっているため、有機 E L 表示素子を製造する際に、加熱硬化時から常温まで冷却したときに硬化収縮が起こっても応力が緩和され、有機発光材料層に対するダメージが低減される。

20

【 0 0 5 5 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤の硬化物の波長380～800nmにおける光の全光線透過率の好ましい下限は80%である。上記全光線透過率が80%未満であると、得られる有機 E L 表示素子に十分な光学特性が得られないことがある。上記全光線透過率のより好ましい下限は85%である。

上記全光線透過率は、例えば、AUTOMATIC HAZE METER MODEL TC=III DPK（東京電色社製）等の分光計を用いて測定することができる。

30

【 0 0 5 6 】

本発明の有機 E L 表示素子封止剤は、硬化物に紫外線を100時間照射した後の400nmにおける透過率が20μmの光路長にて85%以上であることが好ましい。上記紫外線を100時間照射した後の透過率が85%未満であると、透明性が低く、発光の損失が大きくなり、かつ、色再現性が悪くなることがある。上記紫外線を100時間照射した後の透過率のより好ましい下限は90%、更に好ましい下限は95%である。

上記紫外線を照射する方法としては、例えば、キセノンランプ、カーボンアークランプ等、従来公知の光源を用いることができる。

【 0 0 5 7 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、JIS Z 0208に準拠して、硬化物を85、85%RHの環境下に24時間暴露して測定した100μm厚での透湿度の値が100g/m²以下であることが好ましい。上記透湿度が100g/m²を超えると、有機発光材料層に水分が到達し、ダークスポットが発生することがある。

40

【 0 0 5 8 】

更に、本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、硬化物を85、85%RHの環境下に24時間暴露したときに、硬化物の含水率が0.5%未満であることが好ましい。上記硬化物の含水率が0.5%以上であると、硬化物中の水分による有機発光材料層の劣化が起こることがある。上記硬化物の含水率のより好ましい上限は0.3%である。

上記含水率の測定方法としては、例えば、JIS K 7251に準拠してカールフィッシャー法により求める方法や、JIS K 7209-2に準拠して吸水後の重量増分を

50

求める等の方法が挙げられる。

【0059】

上述したような低い透湿度と低い含水率を両方有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は優れたバリア性を有するものとなる。

【0060】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、硬化物のガラス転移点が85以上であることが好ましい。上記硬化物のガラス転移点が85未満であると、有機EL表示素子が高温多湿の状態に曝されたときに、硬化物が軟化するため、水分が硬化物を透過しやすくなり、有機発光材料層の劣化が起こることがある。上記硬化物のガラス転移点のより好ましい下限は100である。

10

【0061】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット法により好適に塗布することができる。

インクジェット法により、本発明の有機EL表示素子用封止剤を2枚の基材のうち少なくとも一方に塗布する工程と、塗布した有機EL表示素子用封止剤を光照射により硬化させる工程と、上記2枚の基材を貼り合わせる工程とを有する有機EL表示素子の製造方法もまた、本発明の1つである。

【0062】

本発明の有機EL表示素子用封止剤を2枚の基材のうち少なくとも一方に塗布する工程において、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、基材の全面に塗布してもよく、基材の一部に塗布してもよい。即ち、塗布により形成される本発明の有機EL表示素子用封止剤の封止部の形状としては、有機発光材料層を有する積層体を外気から保護しうる形状であれば特に限定されず、該積層体を完全に被覆する形状であってもよいし、該積層体の周辺部に閉じたパターンを形成してもよいし、該積層体の周辺部に一部開口部を設けた形状のパターンを形成してもよい。

20

【0063】

本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布する基材（以下、一方の基材ともいう）は、有機発光材料層を有する積層体の形成されている基材であってもよく、該積層体の形成されていない基材であってもよい。

上記一方の基材が上記積層体の形成されていない基材である場合、他方の基材を貼り合わせた際に、上記積層体を外気から保護できるように上記一方の基材に本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布すればよい。即ち、他方の基材を貼り合わせた際に上記積層体の位置となる場所に全面的に塗布するか、又は、他方の基材を貼り合わせた際に上記積層体の位置となる場所が完全に収まる形状に、閉じたパターンの封止剤部を形成してもよい。

30

【0064】

また、上記積層体は、無機材料膜で被覆されていてもよい。

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、上述したように硬化物の引張貯蔵弾性率が20から80の間において一定の低弾性率領域内であると、上記積層体が無機材料膜で被覆されている場合にも、該防湿膜を傷つけることなく、好適に用いることができる。

上記無機材料膜は特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。

40

【0065】

上記有機EL表示素子用封止剤を光照射により硬化させる工程において、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、300nm～400nmの波長及び300～3000mJ/cm²の積算光量の光を照射することによって硬化させることができる。

【0066】

上記有機EL表示素子用封止剤を光照射により硬化させる工程は、上記2枚の基材を貼り合わせる工程の前に行なってもよいし、上記2枚の基材を貼り合わせる工程の後に行なってもよい。

上記有機EL表示素子用封止剤を光照射により硬化させる工程を、上記2枚の基材を貼り合わせる工程の前に行なう場合、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、光を照射した後

50

硬化反応が進行し、接着ができなくなるまでの可使時間が1分以上であることが好ましい。上記可使時間が1分未満であると、2枚の基材を貼り合わせる前に硬化が進行してしまい、十分な接着強度が得られなくなることがある。

【0067】

本発明の有機EL表示素子用封止剤に光を照射するための光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマレーザ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光源は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

これらの光源は、上記カチオン重合開始剤の吸収波長に合わせて適宜選択される。

10

【0068】

本発明の有機EL表示素子用封止剤への光の照射手段としては、例えば、各種光源の同時照射、時間差をおいての逐次照射、同時照射と逐次照射との組み合わせ照射等が挙げられ、いずれの照射手段を用いてもよい。

本発明の有機EL表示素子用封止剤の硬化に際しては、光カチオン重合をより促進して、硬化時間をより短縮するために、光照射と同時に加熱を行ってもよい。

上記加熱を行う場合の加熱温度は特に限定されないが、50～100 程度であることが好ましい。

【0069】

上記2枚の基材を貼り合わせる工程において、2枚の基材を貼り合わせる方法は特に限定されないが、減圧雰囲気下で貼り合わせることが好ましい。

20

上記減圧雰囲気下の真空度の好ましい下限は0.01kPa、好ましい上限は10kPaである。上記減圧雰囲気下の真空度が0.01kPa未満であると、真空装置の気密性や真空ポンプの能力から真空状態を達成するのに時間がかかるため現実的でない。上記減圧雰囲気下の真空度が10kPaを超えると、2枚の基材を貼り合わせる際の本発明の有機EL表示素子用封止剤中の気泡の除去が不十分となることがある。

【発明の効果】

【0070】

本発明によれば、インクジェット法により容易に塗布することができ、硬化性、硬化物の透明性及びバリア性に優れる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を提供することができる。また、本発明によれば、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0071】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0072】

(実施例1)

環状エーテル化合物として、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂(三菱化学社製、「jER YL6753」)16重量部、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート(ダイセル化学工業社製、「セロキサイド2021」)4重量部、及び、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン(東亜合成社製、「アロンオキセタンOXT-212」)80重量部と、カチオン重合開始剤として芳香族スルホニウム塩(みどり化学社製、「DTS-200」)1.0重量部と、多官能ビニルエーテル化合物として1,4-ブタンジオールジビニルエーテル(日本カーバイド工業社製、「BDVE」)20重量部と、増感剤として2,4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製、「DET-X-S」)0.1重量部と、シランカップリング剤として -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン社製、「KBM-403」)1.0重量部と、フッ素系レベリング剤(AGCセイミケミカル社製、「サーフロンS-611」)0.5重量部とを混合し、80 に加熱した後、ホモディス

40

50

パー型攪拌混合機（プライミクス社製、「ホモディスパーＬ型」）を用い、攪拌速度 3 0 0 0 r p m で均一に攪拌混合して、有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 7 3 】

（実施例 2）

環状エーテル化合物として、「セロキサイド 2 0 2 1」を配合せず、「エピコートＹＬ 6 7 5 3」の配合量を 2 0 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 7 4 】

（実施例 3）

環状エーテル化合物として、「エピコートＹＬ 6 7 5 3」を配合せず、「セロキサイド 2 0 2 1」の配合量を 2 0 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 7 5 】

（実施例 4）

環状エーテル化合物として、「エピコートＹＬ 6 7 5 3」及び「セロキサイド 2 0 2 1」を配合せず、「アロンオキセタン Ｏ Ｘ Ｔ - 2 1 2」の配合量を 1 0 0 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 7 6 】

（実施例 5）

多官能ビニルエーテル化合物として、「ＢＤＶＥ」2 0 重量部に代えて、ジエチレングリコールジビニルエーテル（日本カーバイド社製、「ＤＥＧＤＶＥ」）2 0 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 7 7 】

（実施例 6）

多官能ビニルエーテル化合物として、「ＢＤＶＥ」2 0 重量部に代えて、トリエチレングリコールジビニルエーテル（日本カーバイド社製、「ＴＥＧＤＶＥ」）2 0 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 7 8 】

（実施例 7）

「ＢＤＶＥ」の配合量を 5 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 7 9 】

（実施例 8）

「ＢＤＶＥ」の配合量を 5 0 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 8 0 】

（実施例 9）

カチオン重合開始剤として、「ＤＴＳ - 2 0 0」1 . 0 重量部に代えて、芳香族ヨードニウム塩（ローディア社製、「ＰＩ 2 0 7 4」）1 . 0 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 8 1 】

（実施例 1 0）

「ＤＴＳ - 2 0 0」の配合量を 0 . 1 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 8 2 】

（実施例 1 1）

「ＤＴＳ - 2 0 0」の配合量を 1 0 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製した。

【 0 0 8 3 】

（比較例 1）

10

20

30

40

50

「BDVE」を配合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして有機EL表示素子用封止剤を作製した。

【0084】

(比較例2)

「BDVE」20重量部に代えて、単官能ビニルエーテル化合物である2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(日本カーバイド社製、「HEVE」)20重量部を配合したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL表示素子用封止剤を作製した。

【0085】

(比較例3)

「BDVE」の配合量を2重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL表示素子用封止剤を作製した。

【0086】

(比較例4)

「BDVE」の配合量を70重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL表示素子用封止剤を作製した。

【0087】

(比較例5)

「BDVE」を配合せず、有機溶剤としてエチレングリコール(日本触媒社製)10重量部を配合したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL表示素子用封止剤を作製した。

【0088】

<評価>

各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤について以下の評価を行った。結果を表1、2に示した。

【0089】

(1) 粘度

各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤について、E型粘度計(東機産業社製、「VISCOMETER TV-22」)を用いて、25、100rpmの条件における粘度を測定した。

【0090】

(2) 吐出安定性

各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤をインクジェット吐出装置(マイクロジェット社製)を用いてパターン塗布し、ヘッド部位及び塗布面を観察した。ヘッド部位への付着が無く、かつ、塗布面が平坦であった場合を「○」、ヘッド部位への付着がある、又は、塗布面が平坦でなかった場合を「△」、ヘッド部位への付着があり、かつ、塗布面が平坦でなかった場合を「×」として吐出安定性を評価した。

【0091】

(3) 硬化性

各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤に対して、高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射し、その後80℃のオーブンで30分加熱した。その結果、有機EL表示素子用封止剤が十分に硬化され表面にタックがなかった場合を「○」、硬化が不十分で表面にタックがあった場合を「△」、硬化されず未硬化であった場合を「×」として硬化性を評価した。

【0092】

(4) 硬化物のバリア性(耐湿性)

各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤を用いて厚み100μmのフィルムを作製し、JIS Z 0208に準拠して、60、90%RHで24時間透湿性試験を行った。その結果、透湿度が0g/m²以上50g/m²未満であった場合を「○」、50g/m²以上100g/m²未満であった場合を「△」、100g/m²以上であった場合を「×」として硬化物のバリア性を評価した。

【0093】

10

20

30

40

50

(5) 硬化物の透明性

各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤をそれぞれ75mm×25mm×1mmのガラス板2枚の間に10μmの厚みに形成し、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射することにより硬化させて硬化物を得た。得られた硬化物について、分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製、「U-2900」)を用いて全光線透過率を測定した。その結果、透過率が95以上であった場合を「○」、90以上95未満であった場合を「△」、90未満であった場合を「×」として硬化物の透明性を評価した。

【0094】

(6) 有機EL表示素子の信頼性

10

(有機発光材料層を有する積層体が配置された基板の作製)

ガラス基板(長さ25mm、幅25mm、厚さ0.7mm)にITO電極を1000Åの厚さで成膜したものを基板とした。上記基板をアセトン、アルカリ水溶液、イオン交換水、イソプロピルアルコールにてそれぞれ15分間超音波洗浄した後、煮沸させたイソプロピルアルコールにて10分間洗浄し、更に、UV-オゾンクリーナ(日本レーザー電子社製、「NL-UV253」)にて直前処理を行った。

次に、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダに固定し、素焼きの坩堝にN,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(NDP)を200mg、他の異なる素焼き坩堝にトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れ、真空チャンバー内を、 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、NDPの入った坩堝を加熱し、NDPを蒸着速度15Å/sで基板に堆積させ、膜厚600Åの正孔輸送層を成膜した。次いで、Alq₃の入った坩堝を加熱し、15Å/sの蒸着速度で膜厚600Åの有機発光材料層を成膜した。その後、正孔輸送層及び有機発光材料層が形成された基板を別の真空蒸着装置に移し、この真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ポートにフッ化リチウム200mgを、別のタングステン製ポートにアルミニウム線1.0gを入れた。その後、真空蒸着装置の蒸着器内を 2×10^{-4} Paまで減圧してフッ化リチウムを0.2Å/sの蒸着速度で5Å成膜した後、アルミニウムを20Å/sの速度で1000Å成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し、10mm×10mmの有機発光材料層を有する積層体が配置された基板を取り出した。

20

【0095】

30

(無機材料膜Aによる被覆)

得られた積層体が配置された基板の、該積層体全体を覆うように、13mm×13mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Aを形成した。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を10sccm及び200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンバー内温度を100℃、チャンバー内圧力を0.9Torrとする条件で行った。

形成された無機材料膜Aの厚さは、約1μmであった。

【0096】

(樹脂保護膜の形成)

得られた基板に対し、各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤を、インクジェット吐出装置(マイクロジェット社製)を使用して基板にパターン塗布した。

40

その後、高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射して、有機EL表示素子用封止剤を硬化させて樹脂保護膜を形成した。

【0097】

(無機材料膜Bによる被覆)

樹脂保護膜を形成した後、該樹脂保護膜の全体を覆うように、12mm×12mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Bを形成して有機EL表示素子を得た。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量をSiH₄ガス10sccm、窒素ガス200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2

50

、45GHz)、チャンバー内温度を100、チャンバー内圧力を0.9Torrとする条件で行った。

形成された無機材料膜Bの厚さは、約1μmであった。

【0098】

得られた有機EL表示素子を、温度85、湿度85%の環境下で100時間暴露した後、3Vの電圧を印加し、有機EL表示素子の発光状態(ダークスポット及び画素周辺消光の有無)を目視で観察した。ダークスポットや周辺消光が無く均一に発光した場合を「」、僅かでもダークスポットや周辺消光が認められた場合を「x」として有機EL表示素子の信頼性を評価した。

【0099】

【表 1】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組成 (重量部)	環状エーテル 化合物	エポキシ樹脂	iER YL6753 (三菱化学社製)									
			セロキサイド2021 (ダイセル化学工業社製)									
	オキセタン樹脂		アロンオキセタンOXT-212 (東亜合成社製)									
	光カチオン 重合開始剤		DTS-200 (みどり化学社製)									
			PI2074 (ローディア社製)									
	多官能 ビニルエーテル化合物		BDVE (日本カーバイド工業社製)									
			DEGDVE (日本カーバイド工業社製)									
			TEGDVE (日本カーバイド工業社製)									
	単官能 ビニルエーテル化合物		HEVE (日本カーバイド工業社製)									
評価	有機溶剤		エチレングリコール (日本触媒社製)									
	増感剤		DET-X-S (日本化薬社製)									
	シラン カップリング剤		KBM-403 (信越シリコン社製)									
			サーフロンS-611 (AGCセイケミカル社製)									
	レベリング剤											
	粘度(cps)		6.5	7.0	6.0	4.0	7.5	8.5	12	3.0	6.5	6.5
	吐出安定性		○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
	硬化性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	硬化物のバリア性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	硬化物の透明性		○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	有機EL表示素子の信頼性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

【表 2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
組成 (重量部)	環状エーテル 化合物	エポキシ樹脂	IER YL6753 (三菱化学社製)			
			セロキサイド2021 (ダイセル化学工業社製)			
	光カチオン 重合開始剤	オキセタン樹脂	アロンオキセタンOXT-212 (東亜合成社製)			
			DTS-200 (みどり化学社製)			
	多官能 ビニルエーテル化合物		PI2074 (ローディア社製)			
			BDVE (日本カーバイド工業社製)			
			DEGDVE (日本カーバイド工業社製)			
			TEGDVE (日本カーバイド工業社製)			
	単官能 ビニルエーテル化合物		HEVE (日本カーバイド工業社製)			
			エチレングリコール (日本触媒社製)			
	有機溶剤		DET-X-S (日本化薬社製)			
評価	増感剤		KBM-403 (信越シリコン社製)			
	シラン カップリング剤		サーフロンS-611 (AGCセイケミカル社製)			
	レベリング剤					
	粘度 (cps)		13	6	12.5	2.5
	吐出安定性		×	○	×	○
	硬化性		○	△	○	×
評価	硬化物のバリア性		○	×	○	×
	硬化物の透明性		○	○	○	×
	有機EL表示素子の信頼性		○	×	○	×
			○	×	○	×

【産業上の利用可能性】

【0101】

本発明によれば、インクジェット法により容易に塗布することができ、硬化性、硬化物の透明性及びバリア性に優れる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を提供することができる。また、本発明によれば、該有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供することができる。

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 5 B	33/10	(2006.01)	H 0 5 B	33/10	
H 0 1 L	27/32	(2006.01)	H 0 1 L	27/32	
G 0 9 F	9/30	(2006.01)	G 0 9 F	9/30	3 6 5

(56) 参考文献 特開 2 0 1 0 - 2 8 0 8 4 4 (J P , A)
 特表 2 0 0 9 - 5 3 1 5 1 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 0 3 5 3 2 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 8 5 4 8 8 (J P , A)
 特開平 0 8 - 1 3 4 1 7 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 9 2 9 9 (W O , A 1)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 H 0 5 B 3 3 / 0 4
 H 0 5 B 3 3 / 1 0

专利名称(译)	用于有机电致发光显示元件的密封剂和用于制造有机电致发光显示元件的方法		
公开(公告)号	JP6200203B2	公开(公告)日	2017-09-20
申请号	JP2013104207	申请日	2013-05-16
[标]申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
[标]发明人	渡邊康雄		
发明人	渡邊 康雄		
IPC分类号	H05B33/04 C08G59/68 C08L63/00 C08G65/18 H01L51/50 H05B33/10 H01L27/32 G09F9/30		
FI分类号	H05B33/04 C08G59/68 C08L63/00.Z C08G65/18 H05B33/14.A H05B33/10 H01L27/32 G09F9/30.365		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/CC23 3K107/CC45 3K107/EE49 3K107/FF03 3K107/GG06 3K107/GG28 3K107/GG51 4J002/CD021 4J002/CD051 4J002/CD191 4J002/CH031 4J002/ED017 4J002/EV298 4J002/EW178 4J002/FD147 4J002/FD158 4J002/GJ00 4J002/GQ00 4J005/AA07 4J036/AA05 4J036/AA06 4J036/AD08 4J036/AJ08 4J036/EA02 4J036/GA01 4J036/HA02 4J036/JA07 5C094/AA43 5C094/BA27 5C094/DA07		
其他公开文献	JP2014225380A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的在于提供一种能够容易地通过喷墨方式涂布，且固化物的固化性，透明性，阻隔性优异的有机电致发光显示元件用密封剂。还提供了使用该有机电致发光显示元件用密封剂来制造有机电致发光显示元件的方法。和环状醚化合物，阳离子聚合引发剂中含有的多官能乙烯基醚化合物，多官能乙烯基醚化合物的含量为5～50重量份基于该环状醚化合物100重量份某种有机电致发光显示元件的密封剂。

(19) 日本国特許庁(JP)		(12) 特 許 公 報(B2)		(11) 特許番号	
				特許第6200203号 (P6200203)	
(45) 発行日 平成29年9月20日(2017.9.20)		(24) 登録日 平成29年9月1日(2017.9.1)			
(51) Int. Cl.		F I			
H05B 33/04 (2006.01)		H05B 33/04			
C08G 59/68 (2006.01)		C08G 59/68			
C08L 63/00 (2006.01)		C08L 63/00		Z	
C08G 65/18 (2006.01)		C08G 65/18			
H01L 51/50 (2006.01)		H05B 33/14		A	
請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く					
(21) 出願番号 特願2013-104207 (P2013-104207)		(73) 特許権者 000002174			
(22) 出願日 平成25年5月16日(2013.5.16)		株式会社 積水化学工業株式会社			
(65) 公開番号 特開2014-225380 (P2014-225380A)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号			
(43) 公開日 平成26年12月4日(2014.12.4)		110000914			
審査請求日 平成28年2月3日(2016.2.3)		(74) 代理人 特許業務法人 安富国際特許事務所			
		渡邊 康雄			
		(72) 発明者 大阪府三島郡島本町百山2-1 株式会社 積水化学工業株式会社内			
		審査官 大竹 秀紀			
最終頁に続く					
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤及び有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法					