

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-31220

(P2004-31220A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/04

H05B 33/14

F I

H05B 33/04

H05B 33/14

テーマコード (参考)

3K007

A

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-188052 (P2002-188052)

(22) 出願日 平成14年6月27日 (2002.6.27)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 野村 理行

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株

式会社総合研究所内

(72) 発明者 森下 芳伊

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株

式会社総合研究所内

(72) 発明者 田井 誠司

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株

式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB13 AB18 BB00 DB03 FA02

(54) 【発明の名称】 ディスプレイシール用接続材料及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】従来の液状接続材料による、透明または半透明基板と金属缶、ガラス板、などを接着する接続方法の場合、接続材料の硬化に30分以上要し生産性が悪く、表示品位の信頼性も良くなという問題が、本発明により低温・短時間での硬化が可能となり生産性が著しく高く、表意品位信頼性の高い有機EL素子が得られる。

【解決手段】少なくとも一方が透明又は半透明の基板上に、透明又は半透明である電極ともう一つの電極間に少なくとも一層以上の発光層を有する積層構造有機エレクトロルミネッセンス素子において、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料で、硬化時間が2分以内であることを特徴とする、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性接続材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方が透明又は半透明の基板上に、透明又は半透明である電極ともう一つの電極間に少なくとも一層以上の発光層を有する積層構造有機エレクトロルミネッセンス素子において、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料で、硬化時間が 2 分以内であることを特徴とする、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性接続材料。

【請求項 2】

前記接続材料で、硬化時間が 2 分以内でかつ硬化温度が 180 (以下接続温度は、圧着時間の最後に到達する温度とする) 以下であることを特徴とする、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性接続材料。 10

【請求項 3】

前記接続材料で、シールした時に有機エレクトロルミネッセンス素子に近い方は乾燥剤が混入された層からなり、遠い方は透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ (以下透湿率の測定は $40 / 95 \% \text{ RH}$ 条件下、膜厚 0.3 mm の膜を JIS 0208 に従った測定値とする) 以下である接続材料層からなる構成であることを特徴とする接続材料。

【請求項 4】

前記接続材料で、透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下の層と、乾燥剤が混入された層からなる構成であることを特徴とする接続材料。

【請求項 5】

前記接続材料で、透湿率 $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下である接続材料層の間に乾燥剤が混入された層が存在する三層構成であることを特徴とする接続材料。 20

【請求項 6】

前記接続材料で、有機エレクトロルミネッセンス素子に近い方は乾燥剤が混入された層からなり、有機エレクトロルミネッセンス素子から一番遠い位置に撥水性接続材料を配置し、その間に透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下である接続材料層が存在する三層構成であることを特徴とする接続材料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の接続材料がフィルム状であることを特徴とする接続材料。

【請求項 8】

乾燥剤の混入をフィルム塗工・乾燥後に乾燥剤をフィルム上に散布することにより乾燥剤を混入することを特徴とする接続材料。 30

【請求項 9】

請求項 8 の製造法により作成したフィルムを、二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。

【請求項 10】

請求項 8 の製造法により作成したフィルムと、乾燥剤を混入していないフィルム状接続材料を二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。

【請求項 11】

前記接続材料において、静電処理などを施したフィルム基材に乾燥剤を付着させておき、接着剤フィルムを別のフィルム基材に塗工・乾燥後これらのフィルムをラミネートし、乾燥剤が付着していたフィルム基材を剥離することにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。 40

【請求項 12】

前記接続材料において、請求項 11 の製造法により作成したフィルムを、二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。

【請求項 13】

前記接続材料において、請求項 11 の製造法により作成したフィルム状接続材料と、乾燥 50

剤を混入していないフィルム状接続材料を二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 の接続材料を用いて、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着した表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイや光源として好適な有機エレクトロルミネッセンス素子（以下エレクトロルミネッセンスを EL と略記する）に関わり、特に有機 EL 素子の耐久性向上のためのシール技術に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子とは、陽極と陰極の間に少なくとも一層以上の薄膜有機発光層が介在する積層体素子で、無機 EL 素子と比較して印加電圧を大幅に低下させることができるため、ディスプレイや光源としての利用が進められている。

【0003】

この有機 EL 素子には、電子注入電極として仕事関数の小さい Ca、MgAg、AlLi、などが使用される。そのため、外部からの水分や酸素によって陰極が腐食、酸化されてしまい、発光面中に存在するダークスポットと呼ばれる非発光領域の成長や、輝度低下等の経時劣化が生じる。従って、有機 EL 素子の信頼性を向上させるために、有機 EL 素子内への水分や酸素の浸入を防がなければならない。 20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

これまで、光硬化、光・熱硬化性液状接続材料により、透明または半透明基板と金属缶、ガラス板、などを接着する接続方法が提案されてきたが、完全に硬化にするまでに 30 分以上の長時間を要し生産性が悪かった。また、これまでの接続材料の防湿性に関しても十分な性能とは言えず、有機 EL 素子の表示品位の信頼性は充分ではなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 30

本発明は次のものに関する。

(1) 少なくとも一方が透明又は半透明の基板上に、透明又は半透明である電極ともう一つの電極間に少なくとも一層以上の発光層を有する積層構造有機エレクトロルミネッセンス素子において、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料で、硬化時間が 2 分以内であることを特徴とする、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性接続材料。

【0006】

(2) 前記接続材料で、硬化時間が 2 分以内でかつ硬化温度が 180 （以下接続温度は、圧着時間の最後に到達する温度とする）以下であることを特徴とする、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性接続材料。 40

【0007】

(3) 前記接続材料で、シールした時に有機エレクトロルミネッセンス素子に近い方は乾燥剤が混入された層からなり、遠い方は透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ （以下透湿率の測定は $40 / 95 \% \text{ RH}$ 条件下、膜厚 0.3 mm の膜を JIS 0208 に従った測定値とする）以下である接続材料層からなる構成であることを特徴とする接続材料。

【0008】

(4) 前記接続材料で、透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下の層と、乾燥剤が混入された層からなる構成であることを特徴とする接続材料。

【0009】

(5) 前記接続材料で、透湿率 $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下である接続材料層の間に乾燥 50

剤が混入された層が存在する三層構成であることを特徴とする接続材料。

【0010】

(6) 前記接続材料で、有機エレクトロルミネッセンス素子に近い方は乾燥剤が混入された層からなり、有機エレクトロルミネッセンス素子から一番遠い位置に撥水性接続材料を配置し、その間に透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下である接続材料層が存在する三層構成であることを特徴とする接続材料。

【0011】

(7) 上記(1)～(6)の接続材料がフィルム状であることを特徴とする接続材料。

【0012】

(8) 乾燥剤の混入をフィルム塗工・乾燥後に乾燥剤をフィルム上に散布することにより乾燥剤を混入することを特徴とする接続材料。 10

【0013】

(9) 上記(8)の製造法により作成したフィルムを、二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。

【0014】

(10) 上記(8)の製造法により作成したフィルムと、乾燥剤を混入していないフィルム状接続材料を二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。

【0015】

(11) 前記接続材料において、静電処理などを施したフィルム基材に乾燥剤を付着させておき、接着剤フィルムを別のフィルム基材に塗工・乾燥後これらのフィルムをラミネートし、乾燥剤が付着していたフィルム基材を剥離することにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。 20

【0016】

(12) 前記接続材料において、上記(11)の製造法により作成したフィルムを、二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。

【0017】

(13) 前記接続材料において、上記(11)の製造法により作成したフィルム状接続材料と、乾燥剤を混入していないフィルム状接続材料を二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする接続材料。 30

【0018】

(14) 上記(1)～(13)の接続材料を用いて、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着した表示装置。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明は、上記課題を解決するため、有機EL素子において、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料で、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性の接続材料で硬化時間は、生産性及び有機EL素子に与える熱的ダメージの点から、2分以内であることを特徴とし、1分以内であることが望ましく、30秒以内であることがより望ましい。 40

【0020】

本発明は、上記課題を解決するため、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料に、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性の接続材料で硬化温度は有機EL素子に与えるダメージの点から180以下であることを特徴とし、150以下であることが望ましく、100以下であることがより望ましい。

【0021】

本発明は、上記課題を解決するため、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料に、光硬化、熱硬化、あるいは 50

は光・熱硬化性の接続材料で、乾燥剤が混入されていない層の接続材料は防湿性の点から透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であることを特徴とし、 $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが望ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることがより望ましい。

【0022】

本発明は、上記課題を解決するため、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料に、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性の接続材料で、乾燥剤を混入した層や、撥水性成分を含む層を、透湿率が小さい接着剤層と組み合わせた層構成であることを特徴とし、乾燥剤が混入されていない層の接続材料は防湿性の点から透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であることを特徴とし、 $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが望ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることがより望ましい。

【0023】

本発明は、上記課題を解決するため、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料に、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性の接続材料で、有機EL素子に近い方から乾燥剤を混入した層、透湿率が小さい層、撥水性成分を含む層が存在する三層構成であることを特徴とし、透湿率が小さい接着剤層は防湿性の点から透湿率が $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であることを特徴とし、 $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが望ましく、 $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることがより望ましい。

【0024】

本発明は、上記課題を解決するため、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料に、光硬化、熱硬化、あるいは光・熱硬化性の接続材料で、フィルム状であり、外部からの水分あるいは酸素の透過性の点から、膜厚は $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とし、 $15 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがより望ましい。

【0025】

本発明は、上記課題を解決するため、乾燥剤の混入をフィルム塗工・乾燥後に乾燥剤をフィルム上に散布することにより乾燥剤を混入することを特徴とする。

【0026】

本発明は、上記課題を解決するため、上記製造法により作成したフィルムを、二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする。

【0027】

本発明は、上記課題を解決するため、上記製造法により作成したフィルムと、乾燥剤を混入していないフィルム状接続材料を二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする。

【0028】

本発明は、上記課題を解決するため、前記接続材料において、静電処理などを施したフィルム基材に乾燥剤を付着させておき、接着剤フィルムを別のフィルム基材に塗工・乾燥後これらのフィルムをラミネートし、乾燥剤が付着していたフィルム基材を剥離することにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする。

【0029】

本発明は、上記課題を解決するため、前記接続材料において、上記製造法により作成したフィルムを、二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする。

【0030】

本発明は、上記課題を解決するため、前記接続材料において、上記製造法により作成したフィルム状接続材料と、乾燥剤を混入していないフィルム状接続材料を二枚あるいはそれ以上ラミネートすることにより乾燥剤をフィルム中に混入することを特徴とする。

【0031】

本発明は、上記課題を解決するため、透明または半透明基板と金属缶、金属板、ガラス板

、樹脂フィルムあるいはこれらの複合体を接着する接続材料に、項 0 0 0 5 ~ 0 0 1 0 のいずれか 1 項記載の接続材料を用いた表示装置に関する。

【0032】

本発明においては、速硬化性接続材料はカチオン硬化性、ラジカル硬化性、アニオン硬化性あるいはこれらを併用した、光硬化、光硬化あるいは光・熱硬化併用の樹脂組成物からなるものであり、外部からの水分や酸素をある程度遮断することが可能となるため、発光層におけるダークスポットの成長を抑制し、発光輝度の経時劣化を抑制することができる。

【0033】

本発明によれば、接着剤貼り付け時の生産性が著しく向上し、表示品位の信頼性の高い表示装置が得られる。 10

【0034】

本発明で用いるカチオン、あるいはアニオン重合性物質としては、カチオンあるいはアニオン種により重合する官能基を有する物質であり、エポキシ化合物、マレイミド化合物、環状エーテル化合物等が挙げられる。エポキシ化合物としては、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えば、エピクロルヒドリンとビスフェノール A やビスフェノール F 等から誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂や、ポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルエステル、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、フェノールノボラック、クレゾールノボラックから誘導されるエポキシノボラック型樹脂、ナフタレン骨格を有するナフタレン系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物等が挙げられる。 20

ビニルエーテル化合物としては、アルキルビニルエーテル化合物、アルケニルビニルエーテル化合物、アルキニルビニルエーテル化合物、アリールビニルエーテル化合物等が挙げられる。

環状エーテル化合物としては、オキセタン化合物、テトラヒドロフラン化合物、テトラヒドロピラン化合物等が挙げられる。

エポキシ樹脂の場合、硬化剤として公知のイミダゾール系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素—アミン錯体、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等の硬化剤又はその混合物が用いられる。

【0035】

本発明に用いる光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、セレノニウム塩等のオニウム塩や、金属アレーン錯体、シラノール/アルミニウム錯体等の錯体化合物、ベンゾイントシレート、 α -ニトロベンジルトシレート等を用いることができる。また、塩を形成する際の対アニオンとしてはヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が用いられる。 30

【0036】

本発明で用いるラジカル重合性物質としては、ラジカル種により重合する官能基を有する物質であり、(メタ)アクリレート樹脂、マレイミド樹脂、シトラコンイミド樹脂、ナジイミド樹脂等が挙げられる。ラジカル重合性物質はモノマー、オリゴマーいずれの状態でも用いることが可能であり、モノマーとオリゴマーを併用することも可能である。 40

【0037】

(メタ)アクリレート樹脂としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブтил(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールテトラ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシメトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレートトリシクロデカニル(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ウレ 50

タン（メタ）アクリレートなどが有り、単独又は２種類以上を混合して用いても良い。また、必要によっては、ハイドロキノン、メチルエーテルハイドロキノン等のラジカル重合禁止剤を硬化特性が損なわれない範囲で使用しても良い。

また、ジシクロペンテニル基および／又はトリシクロデカニル基および／又はトリアジン環を有する場合は、耐熱性が向上するので好ましい。

また、リン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質を０．１～１０重量部用いた場合、金属等の無機物表面での接着強度が向上するので好ましく、０．５～５重量部がより好ましい。リン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質は、無水リン酸と２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの反応物として得られる。具体的には、モノ（２－メタクリロイルオキシエチル）アッシドボスフェート、ジ（２－メタクリロイルオキシエチル）アッシドボスフェート等がある。これらは単独でもまた組み合わせても使用できる。

10

【００３８】

マレイミド樹脂としては、分子中にマレイミド基を少なくとも２個以上含有するもので、例えば、１－メチル－２，４－ビスマレイミドベンゼン、 N, N' －*m*－フェニレンビスマレイミド、 N, N' －*p*－フェニレンビスマレイミド、 N, N' －*m*－トルイレンビスマレイミド、 N, N' －４，４－ピフェニレンビスマレイミド、 N, N' －４，４－（３，３’－ジメチルピフェニレン）ビスマレイミド、 N, N' －４，４－（３，３’－ジメチルジフェニルメタン）ビスマレイミド、 N, N' －４，４－（３，３’－ジエチルジフェニルメタン）ビスマレイミド、 N, N' －４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、 N, N' －４，４－ジフェニルプロパンビスマレイミド、 N, N' －４，４－ジフェニルエーテルビスマレイミド、 N, N' －３，３’－ジフェニルスルホンビスマレイミド、２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－*s*－ブチル－３，４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、１，１－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）デカン、４，４’－シクロヘキシリデン－ビス（１－（４マレイミドフェノキシ）－２－シクロヘキシルベンゼン、２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン、などを挙げることができ、単独での２種類以上を混合して使用しても良い。

20

【００３９】

シトラコンイミド樹脂としては、分子中にシトラコンイミド基を少なくとも１個有しているシトラコンイミド化合物を重合させたもので、シトラコンイミド化合物としては、例えば、フェニルシトラコンイミド、１－メチル－２，４－ビスシトラコンイミドベンゼン、 N, N' －*m*－フェニレンビスシトラコンイミド、 N, N' －*p*－フェニレンビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－ピフェニレンビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－（３，３’－ジメチルピフェニレン）ビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－（３，３’－ジメチルフェニルメタン）ビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－（３，３’－ジエチルジフェニルメタン）ビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－ジフェニルメタンビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－ジフェニルプロパンビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－ジフェニルエーテルビスシトラコンイミド、 N, N' －４，４－ジフェニルスルホンビスシトラコンイミド、２，２－ビス（４－（４－シトラコンイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－*s*－ブチル－３，４－（４－シトラコンイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、１，１－ビス（４－（４－シトラコンイミドフェノキシ）フェニル）デカン、４，４’－シクロヘキシリデン－ビス（１－（４－シトラコンイミドフェノキシ）フェノキシ）－２－シクロヘキシルベンゼン、２，２－ビス（４－（４－シトラコンイミドフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパンなどが有り、単独でも２種類以上を混合して使用しても良い。

30

40

【００４０】

ナジイミド樹脂としては、分子中にナジイミド基を少なくとも１個有しているナジイミド化合物を重合したもので、ナジイミド化合物としては、例えば、フェニルナジイミド、１－メチル－２，４－ビスナジイミドベンゼン、 N, N' －*m*－フェニレンビスナジイミド、 N, N' －*p*－フェニレンビスナジイミド、 N, N' －４，４－ビスフェニレンビスナジイミ

50

ド、N'N-4, 4-(3, 3-ジメチルピフェニレン)ビスナジイミド、N'N-4, 4-(3, 3-ジメチルジフェニルメタン)ビスナジイミド、N'N-4, 4-(3, 3-ジエチルジフェニルメタン)ビスナジイミド、N'N-4, 4-ジフェニルメタンビスナジイミド、N'N-4, 4-ジフェニルエーテルビスナジイミド、N'N-4, 4-ジフェニルスルホンビスナジイミド、2, 2-ビス

4-(4-ナジイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-s-ブチル-3, 4-(4-ナジイミドフェノキシ)フェニル)デカン、4, 4'-シクロヘキシリデン-ビス(1-(4-ナジイミドフェノキシ)フェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン、2, 2-ビス(4-(4-ナジイミドフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが有り、単独でも2種類以上を混合して使用しても良い。

10

【0041】

本発明に用いる光ラジカル重合開始剤としては、光照射によって活性ラジカルを発生する化合物を用いることができる。本発明に用いる光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾインエチルエーテル、イソプロピルベンゾインエーテル等のベンゾインエーテル、ベンジル、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のベンジルケタール、ベンゾフェノン、アセトフェノン等のケトン類およびその誘導体、チオキサントン類、ビスイミダゾール類等があり、これらの光開始剤に必要な応じてアミン類、イオウ化合物、リン化合物等の増感剤を任意の比で添加してもよい。この際、用いる光源の波長や所望の硬化特性等に応じて最適な光開始剤を選択する必要がある。

【0042】

また、光照射によって活性ラジカルを発生する化合物として有機過酸化物系硬化剤を用いることができる。有機過酸化物としてはジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、シリルパーオキサイド等から1種又は2種以上選択できる。これらの有機過酸化物は熱によっての活性ラジカルを発生することから、熱硬化の際の硬化剤としても用いることができる。

20

【0043】

ジアシルパーオキサイド類としては、イソブチルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニクパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシトルエン、ベンゾイルパーオキサイド等がある。ジアルキルパーオキサイド類では、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド等がある。

30

【0044】

パーオキシジカーボネート類としては、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシメトキシパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等がある。

40

パーオキシエステル類としては、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5

50

- トリメチルヘキサノネート、t - ブチルパーオキシラウレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (m - トルオイルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシアセテート等がある。

パーオキシケタール類では、1, 1 - ビス (t - ヘキシルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - (t - ブチルパーオキシ) シクロドデカン、2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) デカン等がある。

ハイドロパーオキサイド類では、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等がある。 10

シリルパーオキサイド類としては、t - ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、ビス (t - ブチル) ジメチルシリルパーオキサイド、t - ブチルトリビニルシリルパーオキサイド、ビス (t - ブチル) ジビニルシリルパーオキサイド、トリス (t - ブチル) ビニルシリルパーオキサイド、t - ブチルトリアリルシリルパーオキサイド、ビス (t - ブチル) ジアリルシリルパーオキサイド、トリス (t - ブチル) アリルシリルパーオキサイド等がある。

【0045】

これらの遊離ラジカル発生剤は単独又は混合して使用することができ、分解促進剤、抑制剤等を混合してもよい。また、これらの硬化剤をポリウレタン系、ポリエステル系の高分子物質等で被覆してマイクロカプセル化したものは、可使時間が延長されるために好ましい。 20

【0046】

また、有機過酸化物の他に、前述のベンゾインエチルエーテル、イソプロピルベンゾインエーテル等のベンジルケタール、ベンゾフェノン、アセトフェノン等のケトン類およびその誘導体、チオキサントン類、ビスイミダゾール類等を適宜混合して用いることもできる。さらに、これらの光開始剤に必要な応じてアミン類、イオウ化合物、リン化合物等の増感剤を任意の比で添加してもよい。

【0047】

増感剤としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、芳香族基を含むアミン、ピペリジンのように窒素が環系の一部をなしているもの、o - トリルチオ尿素、ナトリウムジエチルジチオホスフェート、芳香族スルフィン酸の可溶性塩、N, N' - ジメチル - p - アミノベンゾニトリル、N, N' - ジエチル - p - アミノベンゾニトリル、N, N' - ジ (β - シアノエチル) - p - アミノベンゾニトリル、N, N' - ジ (β - クロロエチル) - p - アミノベンゾニトリル、トリ - n - ブチルホスフィン等がある。 30

また、プロピオフェノン、アセトフェノン、キサントン、4 - メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、フルオレン、トリフェニレン、ピフェニル、チオキサントン、アントラキノン、4, 4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、フェナントレン、ナフタレン、4 - フェニルアセトフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、1 - ヨードナフタレン、2 - ヨードナフタレン、アセナフテン、2 - ナフトニトリル、1 - ナフトニトリル、クリセン、ベンジル、フルオランテン、ピレン、1, 2 - ベンゾアントラセン、アクリジン、アントラセン、ペリレン、テトラセン、2 - メトキシナフタレン等の非色素系増感剤、チオニン、メチレンブルー、ルミフラビン、リボフラビン、ルミクロム、クマリン、ソラレン、8 - メトキシソラレン、6 - メチルクマリン、5 - メトキシソラレン、5 - ヒドロキシソラレン、クマリルピロン、アクリジンオレンジ、アクリフラビン、ポロフラビン、フルオレセイン、エオシン Y、エオシン B、エリトロシン、ローズベンガル等の色素系増感剤を用いることができる。 40

【0048】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明の範囲はこの実施例に限定さ 50

れるものではない。

(製造例 1)

フェノキシ樹脂 (PKHC ; ユニオンカーバイド社製商品名、重量平均分子量 45000)、多官能エポキシ樹脂 (EP1032)、アクリル微粒子分散ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (BPA328)、イミダゾール系マイクロカプセル型硬化剤 (3941HP ; 旭化成工業株式会社製商品名) を用いて、フェノキシ樹脂 / 多官能エポキシ / アクリル微粒子分散ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 / イミダゾール系マイクロカプセル型硬化剤の固形重量比を 30 / 20 / 3 / 47 となるように配合し、厚み 80 μm の片面を表面処理した PET フィルムに塗工装置を用いて塗布し、70、10 分の熱風乾燥により、幅 2 mm、厚み 30 μm のフィルム状接続材料を得た。

10

【0049】

(製造例 2)

上記製造例 1 のフィルム状接続材料で、膜厚が 15 μm の接続材料を得た。

【0050】

(製造例 3)

上記製造例 1 のフィルム状接続材料で、膜厚が 10 μm の接続材料を得た。

【0051】

(製造例 4)

フェノキシ樹脂 (ユニオンカーバイド株式会社製、商品名 PKHC、平均分子量 45,000) 50 g を、重量比でトルエン (沸点 110.6、SP 値 8.90) / 酢酸エチル (沸点 77.1、SP 値 9.10) = 50 / 50 の混合溶剤に溶解して、固形分 40 % の溶液とした。

20

ラジカル重合性物質としてイソシアヌール酸 EO 変性ジアクリレート (東亜合成株式会社製、商品名 M-215) 及びリン酸エステル型アクリレート (共栄社油脂株式会社製、商品名 P-2M) を用いた。

遊離ラジカル発生剤として t-ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノネートの 50 重量 % DOP 溶液 (日本油脂株式会社製、商品名 パーキュア HO) を用いた。

固形重量比でフェノキシ樹脂 50 g、トリヒドロキシエチルグリコールジメタクリレート樹脂 49 g、ジアリルビスフェノール A 1 g、t-ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノネート 5 g となるように配合し、厚み 80 μm の片面を表面処理した PET フィルムに塗工装置を用いて塗布し、70、10 分の熱風乾燥により、幅 2 mm、厚み 30 μm のフィルム状接続材料を得た。

30

【0052】

(製造例 5)

上記製造例 1 のフィルムを作製する際に、幅 0.4 mm の溝をつくっておき、その溝に乾燥剤として BaO を混入した、幅 2 mm、厚み 10 μm のフィルム状接続材料を得た。

【0053】

(製造例 6)

日立化成工業株式会社製ダイボンドフィルム DF-400 (膜厚 50 μm) を作製し、6 枚ホットロールラミネーターを用いてラミネートすることにより、膜厚 0.3 mm のフィルムを得た。

40

【0054】

(製造例 7)

上記ダイボンドフィルム DF-400 (膜厚 40 μm) を作製し、3 枚ホットロールラミネーターを用いてラミネートすることにより、膜厚 0.12 mm のフィルムを得た。この 0.12 mm のフィルムに、厚さが 0.06 mm になるように BaO を散布し、もう一枚の 0.12 mm のフィルムでラミネートし、0.3 mm の、層構成フィルムを得た。

【0055】

(実施例 1)

製造例 1 の接続材料を用いて、有機 EL 素子 (4,4'-ビス [N-(ナフチル)-N-

50

フェニルアミノ]ビフェニル(以下 α -NPD)を35nmの厚さに蒸着し、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下Alq₃)を50nmの厚さに蒸着し、LiFを0.5nmの厚さに蒸着し、アルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。有機EL素子は接続材料貼り付け部分から25mm以上離れたところに蒸着されるように設計した。)を作製したITOがパターンニングされた無アルカリガラス(基板)と、SUS製シール缶(大きさ45mm×40mm、厚み0.3mm)を、5kg/m²の圧力をかけながら、接続材料貼り付け部分のみにヒートツールを用いて180℃で2分間加熱して接着した。この時、あらかじめSUSシール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PETフィルムを剥離し基板と接着した。

【0056】

10

(実施例2)

製造例2の接続材料を用いて、実施例1と同様の有機EL素子基板と、SUS製シール缶を、5kg/m²の圧力をかけながら、180℃で2分間加熱して接着した。この時、あらかじめSUSシール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PETフィルムを剥離し基板と接着した。

【0057】

(実施例3)

製造例3の接続材料を用いて、実施例1と同様の有機EL素子基板と、SUS製シール缶を、5kg/m²の圧力をかけながら、180℃で2分間加熱して接着した。この時、あらかじめSUSシール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PETフィルムを剥離し基板と接着した。

20

【0058】

(実施例4)

製造例1の接続材料を用いて、実施例1と同様の有機EL素子基板と、SUS製シール缶を、5kg/m²の圧力をかけながら、180℃で1分間加熱して接着した。この時、あらかじめSUSシール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PETフィルムを剥離し基板と接着した。

【0059】

(実施例5)

製造例1の接続材料を用いて、実施例1と同様の有機EL素子基板と、SUS製シール缶を、5kg/m²の圧力をかけながら、180℃で30秒間加熱して接着した。この時、あらかじめSUSシール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PETフィルムを剥離し基板と接着した。

30

【0060】

(実施例6)

製造例4の接続材料を用いて、実施例1と同様の有機EL素子基板と、SUS製シール缶を、5kg/m²の圧力をかけながら、150℃で2分間加熱して接着した。この時、あらかじめSUSシール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PETフィルムを剥離し基板と接着した。

【0061】

40

(実施例7)

製造例4の接続材料を用いて、実施例1と同様の有機EL素子基板と、SUS製シール缶を、5kg/m²の圧力をかけながら、100℃で2分間加熱して接着した。この時、あらかじめSUSシール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PETフィルムを剥離し基板と接着した。

【0062】

(実施例8)

製造例6の接続材料の透湿率を、膜厚0.3mm、40℃/95%RHの条件下でJIS 0208に従って測定した。

【0063】

50

(実施例 9)

製造例 7 の接続材料の透湿率を、膜厚 0.3 mm、40 / 95 % RH の条件下で JIS 0208 に従って測定した。

【0064】

(実施例 10)

製造例 7 の接続材料を用いて、実施例 1 と同様の有機 EL 素子基板と、SUS 製シール缶を、5 kg / m² の圧力をかけながら、180 で 2 分間加熱して接着した。この時、あらかじめ SUS シール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PET フィルムを剥離し基板と接着した。また、膜厚 0.3 mm、40 / 95 % RH における透湿率を JIS 0208 に従って測定した。

10

【0065】

(比較例 1)

上記製造例 1 のフィルム状接続材料で、膜厚が 50 μm の接続材料を製造し、実施例 1 と同様の有機 EL 素子基板と、SUS 製シール缶を、5 kg / m² の圧力をかけながら、180 で 2 分間加熱して接着した。この時、あらかじめ SUS シール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PET フィルムを剥離し基板と接着した。

【0066】

(比較例 2)

製造例 1 のフィルム状接続材料で、実施例 1 と同様の有機 EL 素子基板と、SUS 製シール缶を、5 kg / m² の圧力をかけながら、180 で 5 分間加熱して接着した。この時、あらかじめ SUS シール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PET フィルムを剥離し基板と接着した。

20

【0067】

(比較例 3)

製造例 1 のフィルム状接続材料で、実施例 1 と同様の有機 EL 素子基板と、SUS 製シール缶を、5 kg / m² の圧力をかけながら、200 で 2 分間加熱して接着した。この時、あらかじめ SUS シール缶に、フィルム状接続材料の接着面を貼り付けた後、PET フィルムを剥離し基板と接着した。

【0068】

(比較例 4)

市販の有機 EL 用液状シール剤 (スリーボンド社製、商品名 30Y-296G、スプレーとして 12 μm のガラスビーズ約 1 wt % 入り) を用いて、実施例 1 と同様の有機 EL 素子基板と、SUS 製シール缶を 2 分で接続するため、5 kg / m² の圧力をかけながら 50 mW の UV 光を 1 分間照射した後、80 で 1 分間ポストキュアして接着した。この時、あらかじめ SUS シール缶に液状シール剤をディスペンサ型塗工機を用いて幅約 1 mm となるように塗布した後基板と接着した。

30

【0069】

(比較例 5)

市販の有機 EL 用液状シール剤 (スリーボンド社製、商品名 30Y-296G、スプレーとして 12 μm のガラスビーズ約 1 wt % 入り) を用いて、実施例 1 と同様の有機 EL 素子基板と、SUS 製シール缶を 5 kg / m² の圧力をかけながら 6000 mJ の UV 光を照射した後、80 で 1 時間ポストキュアして接着した。この時、あらかじめ SUS シール缶に液状シール剤をディスペンサ型塗工機を用いて幅約 1 mm となるように塗布した後基板と接着した。

40

【0070】

(接続材料の膜厚による表示品位の比較)

60 / 95 % RH 条件下で 100 時間保存後の、表示品位を比較した。結果を以下の表 1 に示す。接続材料膜厚が薄いほど良い表示品質を示した。

【表 1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
膜厚 (μm)	50	30	15	10
表示品位	×	○	○~◎	◎

【0071】

(接続時間による表示品位の比較)

60 / 95 % RH 条件下で 100 時間保存後の、表示品位を比較した。結果を以下の表 2 に示す。接続時間が短いほど良い表示品質を示した。

10

【表 2】

	比較例 2	実施例 1	実施例 4	実施例 5
接続時間 (分)	5	2	1	0.5
表示品位	×	○	○~◎	◎

【0072】

(接続温度による表示品位の比較)

60 / 95 % RH 条件下で 100 時間保存後の、表示品位を比較した。結果を以下の表 3 に示す。接続温度が低いほど良い表示品質を示した。

20

【表 3】

	比較例 3	実施例 1	実施例 6	実施例 7
接続温度 ($^{\circ}\text{C}$)	200	180	150	100
表示品位	×	○	○~◎	◎

【0073】

(接続材料が層構成による比較)

60 / 95 % RH 条件下で 100 時間保存後の、表示品位を比較した。結果を以下の表 4 に示す。層構成になっている接続材料の方が良い表示品質を示した。

30

【表 4】

	実施例 1	実施例 6
層構成	なし	あり
表示品位	○	◎

【0074】

(層構成による透湿率の比較)

膜厚 0.3 mm、40 / 95 % RH における透湿率を JIS 0208 に従って測定した結果を以下の表 5 に示す。乾燥剤混入方層構成フィルムの方が小さな透湿率を示した。

40

【表 5】

	実施例 8	実施例 9
層構成	なし	あり
透湿率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)	< 10	< 5

50

【 0 0 7 5 】

(接 着 強 度)

接着強度の評価は、Double Cantilever Beam 試験 (日本機械学会論文集 Vol. 54, No. 506, 1895 (1988)、J. Adhesion, Vol. 25, 169 (1988)) を参考にして、無アルカリガラス基板に長さ 45 mm 幅 10 mm の SUS 基板の短辺部分をシール幅 2 mm で接着し、SUS 基板の接着部分と反対側を、引張り試験機により上方に 50 mm/min の速度で引き上げることにより測定した。以下の表 6 のように、実施例 1 及び 6 は、比較例 1 及び 2 より大きな接着強度を示した。

【 表 6 】

10

	接着強度 (N/m)
実施例 1	> 200
実施例 6	> 200
比較例 1	13
比較例 2	73

【 0 0 7 6 】

(生 産 性 の 比 較)

20

接続材料の硬化に要する時間を比較すると、実施例 1 ~ 10 は 2 分以内で硬化が完了し生産性が良いのに対し、比較例 5 では 30 分以上を要するため、生産性が著しく劣る。

【 0 0 7 7 】

【 発 明 の 効 果 】

従来の液状接続材料による、透明または半透明基板と金属缶、ガラス板、などを接着する接続方法の場合、接続材料の硬化に 30 分以上要し生産性が悪く、表示品位の信頼性も良くなという問題が、本発明により低温・短時間での硬化が可能となり生産性が著しく高く、表示品位信頼性の高い有機 EL 素子が得られる。

专利名称(译)	显示器密封和显示装置的连接材料		
公开(公告)号	JP2004031220A	公开(公告)日	2004-01-29
申请号	JP2002188052	申请日	2002-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	日立化成工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	日立化成工业株式会社		
[标]发明人	野村理行 森下芳伊 田井誠司		
发明人	野村 理行 森下 芳伊 田井 誠司		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB13 3K007/AB18 3K007/BB00 3K007/DB03 3K007/FA02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/CC45 3K107/EE43 3K107/EE44 3K107/EE45 3K107/EE53 3K107/EE55 3K107/FF00 3K107/FF15 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：要提供一种显示质量，在这种显示质量中，使用传统的液体连接材料将透明或半透明的基板粘合到金属罐，玻璃板等上至少30分钟，以使连接材料固化，从而导致生产率下降。然而，根据本发明，可以在低温下且短时间内固化，并且可以获得具有高生产率和高意识形态质量可靠性的有机EL元件。在具有至少一个透明或半透明衬底和在透明或半透明衬底上的另一电极之间的至少一个或多个发光层的层压结构有机电致发光器件中，提供了一种透明或半透明器件。一种用于将半透明基板粘附至金属罐，金属板，玻璃板，树脂膜或其复合物的连接材料，其特征在于固化时间为2分钟或更短。热固性连接材料。[选择图]无

	实施例1	实施例6
層構成	なし	あり
表示品位	○	◎