

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6718220号
(P6718220)

(45) 発行日 令和2年7月8日 (2020.7.8)

(24) 登録日 令和2年6月16日 (2020.6.16)

(51) Int.Cl.	F I	
H O 5 B 33/04 (2006.01)	H O 5 B 33/04	
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14	A
C O 8 L 63/02 (2006.01)	C O 8 L 63/02	
C O 8 K 3/22 (2006.01)	C O 8 K 3/22	
H O 1 L 27/32 (2006.01)	H O 1 L 27/32	

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-219534 (P2015-219534)	(73) 特許権者	000002174
(22) 出願日	平成27年11月9日 (2015.11.9)		積水化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-91772 (P2017-91772A)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(43) 公開日	平成29年5月25日 (2017.5.25)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成30年8月1日 (2018.8.1)		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	辻本 寛司

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシ化合物と、熱アニオン硬化剤と、(メタ)アクリル化合物と、光ラジカル重合開始剤と、アルカリ土類金属酸化物とを含有し、
前記エポキシ化合物と前記(メタ)アクリル化合物との合計100重量部中における前記(メタ)アクリル化合物の含有量が10重量部以上50重量部以下であり、
前記アルカリ土類金属酸化物は、吸水率が10重量%以上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】

(メタ)アクリル化合物は、エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物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。

10

【請求項3】

エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物は、部分(メタ)アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項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】

アルカリ土類金属酸化物は、酸化カルシウムであることを特徴とする請求項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。

【請求項5】

アルカリ土類金属酸化物の含有量が、上記エポキシ化合物と上記(メタ)アクリル化合物

20

との合計 100 重量部に対して、10～80 重量部であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリア性、接着性、及び、形状保持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。

【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薄膜構造体を有する。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され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自己発光を行う。有機 EL 表示素子は、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、より薄型化が可能であり、かつ、直流低電圧駆動が可能であるという利点を有する。

10

【0003】

ところが、このような有機 EL 表示素子は、有機発光材料層や電極が外気に曝されるとその発光特性が急激に劣化し寿命が短くなるという問題があった。従って、有機 EL 表示素子の安定性及び耐久性を高めることを目的として、有機発光材料層や電極を大気中の水分や酸素から遮断する封止技術が不可欠となっている。

20

【0004】

特許文献 1 には、エポキシ化合物とカチオン重合開始剤とに、更に吸湿剤としてアルカリ土類金属酸化物を含有させた組成物を用いて電極材料又は発光デバイスを封止する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009 - 051980 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

特許文献 1 に開示されているような組成物を有機 EL 表示素子用封止剤として用いる場合、十分なバリア性（透湿防止性）を発揮させるためにアルカリ土類金属酸化物を多く配合すると、パネル剥がれが生じやすくなるという問題があった。

本発明は、バリア性、接着性、及び、形状保持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。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、エポキシ化合物と、熱アニオン硬化剤と、（メタ）アクリル化合物と、光ラジカル重合開始剤と、アルカリ土類金属酸化物とを含有し、上記エポキシ化合物と上記（メタ）アクリル化合物との合計 100 重量部中における上記（メタ）アクリル化合物の含有量が 10 重量部以上 50 重量部以下であり、上記アルカリ土類金属酸化物は、吸水率が 10 重量％以上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。

40

以下に本発明を詳述する。

【0008】

本発明者は、特許文献 1 に開示されているような組成物は、エポキシ化合物とカチオン重合開始剤とによるエポキシカチオン硬化系であるため、アルカリ土類金属酸化物を多く配合した場合に硬化阻害が顕著となり、その結果、接着性が低下してパネル剥がれが生じやすくなっていると考えた。一方で、硬化阻害を抑制するためアルカリ土類金属酸化物の配合量を少なくした場合には、十分なバリア性が発揮されなかった。そこで本発明者は、エ

50

ポキシカチオン硬化系に代えて、エポキシ化合物と熱アニオン硬化剤とによるエポキシアニオン硬化系の組成物を有機EL表示素子用封止剤として用いることで、硬化障害を生じさせずにアルカリ土類金属酸化物を多く配合し、優れた接着性を維持したまま十分なバリア性を発揮させることを検討した。しかしながら、このような組成物を用いた場合、加熱時に樹脂が流動して形状が保持できないという問題があった。

そこで本発明者は更に鋭意検討した結果、このようなエポキシ化合物と熱アニオン硬化剤とアルカリ土類金属酸化物とを含有する組成物に、更に(メタ)アクリル化合物と光ラジカル重合開始剤とを配合することにより、バリア性、接着性、及び、形状保持性に優れる有機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。

10

【0009】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、エポキシ化合物を含有する。

上記エポキシ化合物としては、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、及び、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が更に好ましい。

なお、エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物については、後述するように(メタ)アクリル化合物として扱う。

【0010】

20

上記エポキシ化合物のエポキシ当量の好ましい下限は100 g / eq、好ましい上限は1000 g / eqである。上記エポキシ化合物のエポキシ当量が上記範囲であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤が接着性により優れるものとなる。上記エポキシ化合物のエポキシ当量のより好ましい下限は150 g / eq、より好ましい上限は500 g / eqである。

なお、本明細書において、上記「エポキシ当量」は、(エポキシ化合物の分子量) / (エポキシ化合物1分子中のエポキシ基の数)を意味する。

【0011】

上記エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、EPICLON EXA-830LVP(DIC社製)、D.E.N.431(ダウ・ケミカル社製)等が挙げられる。

30

【0012】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、熱アニオン硬化剤を含有する。

上記エポキシ化合物の硬化系を上記熱アニオン硬化剤を用いたアニオン硬化系とすることにより、硬化障害を生じさせずに後述するアルカリ土類金属酸化物を多く配合することができ、その結果、優れた接着性を維持したまま十分なバリア性を発揮させることができる。

【0013】

上記熱アニオン硬化剤としては、例えば、ヒドラジド化合物、イミダゾール誘導体、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。なかでも、ヒドラジド化合物、イミダゾール誘導体が好ましい。

40

上記ヒドラジド化合物としては、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、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

上記イミダゾール誘導体としては、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)-アジポアミド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダ

50

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。
これらの熱アニオン硬化剤は、単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わせて用いられてもよい。

【0014】

上記熱アニオン硬化剤のうち市販されているものとしては、例えば、SDH、ADH（大塚化学社製）、MDH（日本ファインケム社製）、アミキュアVDH、アミキュアVDH - J、アミキュアUDH（いずれも味の素ファインテクノ社製）、2MAOK、2MAOK - PW、2MZA、2P4MHZ（いずれも四国化成工業社製）、フジキュアーFXR - 1020、フジキュアーFXR - 1030、フジキュアー7000（いずれもT&K TOKA社製）等が挙げられる。

10

【0015】

上記熱アニオン硬化剤の含有量は、上記エポキシ化合物と上記（メタ）アクリル化合物との合計100重量部に対して、好ましい下限が1重量部、好ましい上限が30重量部である。上記熱アニオン硬化剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤が熱硬化性と保存安定性とを両立する効果により優れるものとなる。上記熱アニオン硬化剤の含有量のより好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は20重量部である。

【0016】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、（メタ）アクリル化合物を含有する。

上記（メタ）アクリル化合物と後述する光ラジカル重合開始剤と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、加熱による本硬化前に光照射によって仮硬化させることができるため、形状保持性に優れるものとなる。

20

なお、本明細書において上記「（メタ）アクリル」はアクリル又はメタクリルを意味し、上記「（メタ）アクリル化合物」は、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を意味し、上記（メタ）アクリロイル基は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味する。

【0017】

上記（メタ）アクリル化合物としては、エポキシ基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物が好ましい。

上記エポキシ基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物の一部分のエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させることによって得られる部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂が好ましい。

30

【0018】

上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂としては、例えば、部分（メタ）アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ビスフェノールS型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性レゾルシノール型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ビフェニル型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性スルフィド型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ナフタレン型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性グリシジルアミン型エポキシ樹脂、部分（メタ）アクリル変性アルキルポリオール型エポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、硬化収縮を抑制する観点から、部分（メタ）アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂が好ましい。

40

【0019】

50

上記部分（メタ）アクリル変性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、K R M 8 2 7 6、U V A C U R E 1 5 6 1（ダイセル・オルネクス社製）等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

上記（メタ）アクリル化合物としては、エポキシ基を有さないその他の（メタ）アクリル化合物を用いてもよい。

上記その他の（メタ）アクリル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られる（メタ）アクリル酸エステル化合物、イソシアネート化合物に水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

10

なお、本明細書において上記「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記「エポキシ（メタ）アクリレート」とは、エポキシ化合物中の全てのエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させた化合物を意味する。

【 0 0 2 1 】

上記エポキシ化合物と上記（メタ）アクリル化合物との合計 1 0 0 重量部中における上記（メタ）アクリル化合物の含有量の好ましい下限は 5 重量部、好ましい上限は 5 0 重量部である。上記（メタ）アクリル化合物の含有量がこの範囲であることにより、得られる有機 E L 表示素子用封止剤が接着性及び形状保持性により優れるものとなる。上記（メタ）アクリル化合物の含有量のより好ましい下限は 1 0 重量部、より好ましい上限は 3 0 重量部である。

20

【 0 0 2 2 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、光ラジカル重合開始剤を含有する。

上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アシルホスフィンオキシサイド骨格を有する化合物、 α -アミノアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンジルケタール骨格を有する化合物、 α -ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンゾイン骨格を有する化合物、オキシムエステル骨格を有する化合物、チタノセン骨格を有する化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、オリゴマー化合物等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤は、単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わせて用いられてもよい。

なかでも、光硬化性の観点から、アシルホスフィンオキシサイド骨格を有する化合物、 α -アミノアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンジルケタール骨格を有する化合物、 α -ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンゾイン骨格を有する化合物、オキシムエステル骨格を有する化合物、チタノセン骨格を有する化合物、及び、オリゴマー化合物からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

30

ここで、上記アシルホスフィンオキシサイド骨格を有する化合物とは、アシルホスフィンオキシサイドの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記 α -アミノアセトフェノン骨格を有する化合物とは、 α -アミノアセトフェノンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記ベンジルケタール骨格を有する化合物とは、 α -ジヒドロキシアセトフェノンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記 α -ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物とは、 α -モノヒドロキシアセトフェノンの水酸基以外の一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記ベンゾイン骨格を有する化合物とは、ベンゾインの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記オキシムエステル骨格を有する化合物とは、N-アセチルジメチルオキシムの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記チタノセン骨格を有する化合物とは、チタノセンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記有機過酸化物とは、ペルオキシ基を有する化合物を意味する。上記アゾ化合物とは、アゾ基を有する化合物を意味する。

40

【 0 0 2 3 】

上記アシルホスフィンオキシサイド骨格を有する化合物としては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド（B A S F 社製、「L U C I L I N T P O」）、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシサイ

50

ド(BASF社製、「IRGACURE 819」)等が挙げられる。

【0024】

上記α-アミノアセトフェノン骨格を有する化合物としては、例えば、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 907」)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン(BASF社製、「IRGACURE 369」)、1,2-(ジメチルアミノ)-2-((4-メチルフェニル)メチル)-1-(4-(4-モルホリニル)フェニル)-1-ブタノン(BASF社製、「IRGACURE 379」)等が挙げられる。

【0025】

上記ベンジルケタール骨格を有する化合物としては、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 651」)等が挙げられる。

【0026】

上記α-ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル)フェニル)-2-メチル-プロパン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 127」)等が挙げられる。

【0027】

上記オキシムエステル骨格を有する化合物としては、例えば、1-(4-(フェニルチオ)フェニル)-1,2-オクタンジオン2-(O-ベンゾイルオキシム)(BASF社製、「IRGACURE OXE01」)、O-アセチル-1-(6-(2-メチルベンゾイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)エタノンオキシム(BASF社製、「IRGACURE OXE02」)等が挙げられる。

【0028】

上記チタノセン骨格を有する化合物としては、例えば、ビス(η⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(BASF社製、「IRGACURE 784」)等が挙げられる。

【0029】

上記光ラジカル重合開始剤として挙げたオリゴマー化合物は、アウトガスの発生を低減する観点から、重合度が2~10のものが好ましく、更に、アウトガスが発生しにくいことから、水酸基やアミノ基等の水酸結合性官能基を有することが好ましい。

具体的には例えば、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパン)(Lamberti社製、「ESACURE KIP 150」)、ポリエチレングリコール200-ジ(β-4(4-(2-ジメチルアミノ-2-ベンジル)ブタニルフェニル)ピペラジン)(IGM社製、「Omni pol 910」)、(2-カルボキシメトキシチオキサントン)-(ポリテトラメチレングリコール250)ジエステル(IGM社製、「Omni pol TX」)、(カルボキシメトキシメトキシベンゾフェノン)-(ポリエチレングリコール250)ジエステル(IGM社製、「Omni pol BP」)等が挙げられる。

【0030】

上記光ラジカル重合開始剤の含有量は、上記エポキシ化合物と上記(メタ)アクリル化合物との合計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5重量部である。上記光ラジカル重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤が光硬化性と保存安定性とを両立する効果により優れるものとなる。上記光ラジカル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3重量部である。

【0031】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、アルカリ土類金属酸化物を含有する。

10

20

30

40

50

上記アルカリ土類金属酸化物は、吸湿剤として本発明の有機 E L 表示素子用封止剤のバリア性を向上させる役割を有する。

【 0 0 3 2 】

上記アルカリ土類金属酸化物としては、例えば、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等が挙げられる。なかでも、吸湿性の観点から、酸化カルシウムが好ましい。

これらのアルカリ土類金属酸化物は、単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わせて用いられてもよい。

【 0 0 3 3 】

上記アルカリ土類金属酸化物は、バリア性の観点から、吸水率が 1 0 重量 % 以上であることが好ましく、3 0 重量 % 以上であることがより好ましい。

なお、上記「吸水率」とは、温度 8 5 °C、湿度 8 5 % の雰囲気下で 2 4 時間放置した場合における重量の変化率により算出する。具体的には、高温高湿試験 (8 5 °C - 8 5 %、2 4 時間) 前の重量を W_1 、高温高湿試験後の重量を W_2 とした場合、下記式 (I) により算出される。

$$\text{吸水率 (重量 \%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 1 0 0 \quad (I)$$

【 0 0 3 4 】

上記アルカリ土類金属酸化物の総表面積は、上記エポキシ化合物と上記 (メタ) アクリル化合物との合計 1 0 0 g 当たりの好ましい下限が 1 0 m²、好ましい上限が 1 0 0 m² である。上記アルカリ土類金属酸化物の総表面積がこの範囲であることにより、パネル剥がれやクラックの発生を防止しつつ、得られる有機 E L 表示素子用封止剤がバリア性により優れるものとなる。上記アルカリ土類金属酸化物の総表面積のより好ましい下限は 2 0 m²、より好ましい上限は 8 0 m² である。

なお、上記アルカリ土類金属酸化物の総表面積は、上記アルカリ土類金属酸化物の含有量と B E T 比表面積とから算出される。具体的には、例えば、比表面積測定装置 (島津製作所社製、A S A P - 2 0 0 0) で窒素ガスを用いて測定した B E T 比表面積から算出する。

【 0 0 3 5 】

上記アルカリ土類金属酸化物の含有量は、上記エポキシ化合物と上記 (メタ) アクリル化合物との合計 1 0 0 重量部に対して、好ましい下限が 1 0 重量部、好ましい上限が 8 0 重量部である。上記アルカリ土類金属酸化物の含有量がこの範囲であることにより、パネル剥がれやクラック発生を防止しつつ、得られる有機 E L 表示素子用封止剤がバリア性により優れるものとなる。上記アルカリ土類金属酸化物の含有量のより好ましい下限は 2 0 重量部、より好ましい上限は 6 0 重量部である。

【 0 0 3 6 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、接着性を向上させること等を目的として、本発明の目的を阻害しない範囲において、上記アルカリ土類金属酸化物に加えて、充填剤を含有してもよい。

上記充填剤としては、例えば、シリカ、タルク、アルミナ等の無機充填剤や、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等の有機充填剤等が挙げられる。なかでも、タルクが好ましい。

これらの充填剤は、単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わせて用いられてもよい。

【 0 0 3 7 】

上記充填剤の含有量は、上記エポキシ化合物と上記 (メタ) アクリル化合物との合計 1 0 0 重量部に対して、好ましい下限が 5 重量部、好ましい上限が 1 0 0 重量部である。上記充填剤の含有量がこの範囲であることにより、塗布性を悪化させることなく、接着性の向上等の効果により優れるものとなる。上記充填剤の含有量のより好ましい下限は 1 0 重量部、より好ましい上限は 8 0 重量部である。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、シランカップリング剤を含有してもよい。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。

【００３９】

上記シランカップリング剤としては、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－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。

これらのシランカップリング剤は、単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせて用いられてもよい。

【００４０】

上記シランカップリング剤の含有量は、上記エポキシ化合物と上記（メタ）アクリル化合物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。上記シランカップリング剤の含有量がこの範囲であることにより、余剰のシランカップリング剤によるブリードアウトを抑制しつつ、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤が接着性により優れるものとなる。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。

【００４１】

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、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。

【００４２】

上記表面改質剤としては、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。

上記表面改質剤のうち市販されているものとしては、例えば、ＢＹＫ－３４５、ＢＹＫ－３４０（いずれもビックケミー・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。

【００４３】

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、本発明の目的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、イオン交換樹脂を含有してもよい。

【００４４】

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。

【００４５】

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、アウトガスの発生を抑制する観点から、溶剤を含有しないことが好ましい。本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、溶剤を含有しなくても塗布性に優れるものとすることができる。

【００４６】

また、本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、硬化遅延剤、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。

【００４７】

本発明の有機ＥＬ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、プラネタリーミキサー、ニーダー、３本ロール等の混合機を用いて、エポキシ化合物と、熱アニオン硬化剤と、（メタ）アクリル化合物と、光ラジカル重合開始剤と、アルカリ土類金属酸化物と、必要に応じて添加する添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

【００４８】

本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤によって形成される封止部の形状としては、有機発光

10

20

30

40

50

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が、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、該積層体の周辺部を封止する周辺封止剤として特に好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0049】

本発明によれば、バリア性、接着性、及び、形状保持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。

【発明を実施するための形態】

【0050】

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。

【0051】

(実施例1)

エポキシ化合物としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(DIC社製、「EPICLON EXA-830LVP」)75重量部と、(メタ)アクリル化合物として部分メタクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂(ダイセル・オルネクス社製、「KRM8276」)25重量部と、熱アニオン硬化剤として変性脂肪族ポリアミン(T&K TOKA社製、「フジキュアーFXR-1030」)7.5重量部と、光ラジカル重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 651」)1重量部と、吸湿剤として酸化カルシウム(吉沢石灰工業社製、「生石灰J1P」)、吸水率30重量%、比表面積 $2.5\text{ m}^2/\text{g}$)20重量部と、充填剤としてタルク(日本タルク社製、「MICRO ACE D-600」)20重量部及びコアシェルアクリレート共重合体微粒子(ゼオン化成社製、「F351」)20重量部と、シランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(チッソ社製、「サイラエースS510」)1重量部とを、攪拌混合機(シンキー社製、「AR-250」)を用い、攪拌速度3000rpm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。

【0052】

(参考例2、実施例3~10、比較例1~3)

表1、2に記載された各材料を、表1、2に記載された配合比に従い、実施例1と同様にして攪拌混合して、有機EL表示素子用封止剤を作製した。

【0053】

<評価>

実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機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。

【0054】

(1)バリア性

実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤について、以下のCa-TESTを行った。

まず、30mm×30mmのガラス基板に2mm画の開口部を有するマスクを被せ、Caを真空蒸着機により蒸着させた。蒸着の条件は真空蒸着装置の蒸着器内を $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで減圧してCaを5.0/sの蒸着速度で2000成膜した。これを露点(-60以上)に管理されたグローボックス内に移動させ、この表面に実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を塗布したガラス基板を貼り合わせた。この時、ガラス基板端面から蒸着したCaまでの距離が2mm、4mm、6mmとなるように貼り合わせた。この基板に3000mJ/cm²の紫外線(波長365nm)を照射し、更に、100で60分加熱することで封止剤を硬化させCa-TEST基板を作製した。得られたCa-TEST基板を、85、85%RHの高温高湿条件に暴露し、時

10

20

30

40

50

間毎の水分の浸入距離をC aの消失から観測した。その結果、水分の浸入距離が6 mmに達するまでの時間が1 0 0 0時間以上であった場合を「 」、5 0 0時間以上1 0 0 0時間未満であった場合を「○」、1 0 0時間以上5 0 0時間未満であった場合を「 」、1 0 0時間未満であった場合を「×」として硬化物のバリア性を評価した。

なお、実施例5で得られた有機EL表示素子用封止剤を用いた場合、実施例1で得られた有機EL表示素子用封止剤を用いた場合よりもバリア性が良好であった。

【0055】

(2) 接着性

実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を直径3～5 mm程度の大きさとなるように無アルカリガラス上に塗布し、その上からもう一枚の無アルカリガラスを、十字になるように貼り合わせ、高圧水銀灯にて3 0 0 0 m J / c m ²の紫外線(波長3 6 5 n m)を照射した後、1 0 0 で6 0分間加熱して接着性試験片を作製した。得られた接着性試験片について、E Z GRAPH(島津製作所社製)を用いて、剥離速度5 mm / m i nの条件で剥離試験を行い、接着力を測定した。接着力が3 0 k g f / c m ²以上であった場合を「 」、2 0 k g f / c m ²以上3 0 k g f / c m ²未満であった場合を「○」、1 0 k g f / c m ²以上2 0 k g f / c m ²未満であった場合を「 」、1 0 k g f / c m ²未満であった場合を「×」として接着性を評価した。

【0056】

(3) 形状保持性

実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤をを1 0 c cシリンジ(武蔵エンジニアリング社製)に充填・脱泡し、ディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、「SHOTMASTER 3 0 0」)で正方形の枠を描くようにガラス基板上に描画した。続いて、弊社の面内充填剤(積水化学工業社製、「E - 1 0 1」)の微小滴を滴下装置にてシールパターンの枠内に滴下塗布し、真空貼り合わせ装置を用いて別のガラス基板と貼り合わせた。その後、高圧水銀灯にて3 0 0 0 m J / c m ²の紫外線(波長3 6 5 n m)を照射し、更に、1 0 0 のオーブンで6 0分間加熱し、疑似パネルを作製した。

得られた疑似パネル中の周辺封止部の形状を観察し、形状に乱れが確認されなかった場合を「○」、形状に僅かに乱れが確認された場合を「 」、形状に大きな乱れや樹脂流れが確認された場合を「×」として形状保持性を評価した。

【0057】

10

20

30

【表 1】

	実施例	参考例	実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
組成 (重量部)	エポキシ 化合物		ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (DIC社製、「EPICLON EXA-830LVP」、エポキシ当量180g／eq)										
			ノボラック型エポキシ樹脂 (ダウ・ケミカル社製、「D. E. N. 431」、エポキシ当量175g／eq)										
	(メタ)アクリル 化合物		部分メタクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂 (ダイセル・オルネクス社製、「KRM8276」)										
			ジメチロールジシクロペンタンジアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「IRR214」)										
	熱アニオン 硬化剤		変性脂肪族ポリアミン (T&K TOKA社製、「フジキア-FXR-1030」)										
			1. 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルピロヒダントイン (味の素ファインテクノ社製、「VDH」)										
	光ラジカル 重合開始剤		2. 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (BASF社製、「IRGACURE 651」)										
			芳香族スルホニウム塩 (三新化学工業社製、「サンエイDSI-60」)										
	吸湿剤		アルカリ土類金属 酸化物	酸化カルシウム (吉沢石灰工業社製、「生石灰J1P」、吸水率30重量%)									
				酸化ストロンチウム (堺化学工業社製、「STO」、吸水率30重量%)									
充填剤		その他	粉末状モレキュラーシーブ(3Aタイプ(細孔直径:0.3nm)) (東ソー社製)										
			タルク (日本タルク社製、「NANO ACE D-600」)										
			コアセルアクリレート共重合体微粒子 (ゼオン化成社製、「F351」)										
シリラン カップリング剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
評価		◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
		◎	◎	△	◎	○	◎	◎	○	◎	○		
		○	△	○	○	○	○	○	○	○	○		

【表 2】

		比較例		
		1	2	3
組成 (重量部)	エポキシ 化合物	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (DIC社製、「EPICLON EXA-830LVP」、エポキシ当量180g/eq) ノボラック型エポキシ樹脂 (ダウ・ケミカル社製、「D. E. N. 431」、エポキシ当量175g/eq)		
	(メタ)アクリル 化合物	部分メタクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂 (ダイセル・オルネクス社製、「KRM8276」) ジメチロールジシクロペンタンジアンアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「RR214」) 変性脂肪族ポリアミン (T&K TOKA社製、「フジキュア-FXR-1030」) 1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン (味の素ファインテクノ社製、「VDH」) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オール (BASF社製、「IRGACURE 651」) 芳香族スルホニウム塩 (三新化学工業社製、「サンエイDSI-60」)		
	熱アニオン 硬化剤			
	光ラジカル 重合開始剤			
	熱カチオン 重合開始剤			
	吸湿剤	アルカリ土類金属 酸化物 酸化カルシウム (吉沢石灰工業社製、「生石灰J1P」、吸水率30重量%) 酸化ストロンチウム (堺化学工業社製、「STO」、吸水率30重量%) その他 粉末状モレキュラーシーブ(3Aタイプ(細孔直径:0.3nm)) (東ソー社製)		
	充填剤	タルク (日本タルク社製、「NANO ACE D-600」) コアジェルアクリレート共重合体微粒子 (ゼオン化成社製、「F351」) 3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン (チッソ社製、「サイラエースS510」)		
	シラン カップリング剤			
		バリア性		
		接着性		
評価		形状保持性		

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明によれば、バリア性、接着性、及び、形状保持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。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
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 0 4 - 1 5 7 5 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 2 4 6 9 8 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 1 8 7 9 6 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 2 7 9 6 9 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 7 9 2 1 6 (J P , A)
特表 2 0 1 5 - 5 0 9 0 4 1 (J P , A)
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 5 8 8 2 5 (K R , A)
韓国登録特許第 1 0 - 0 6 9 4 0 1 8 (K R , B 1)
特開 2 0 1 3 - 2 1 3 1 1 4 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 5 B 3 3 / 0 4
C 0 8 K 3 / 2 2
C 0 8 L 6 3 / 0 2
G 0 9 F 9 / 3 0
H 0 1 L 2 7 / 3 2
H 0 1 L 5 1 / 5 0

专利名称(译)	用于有机电致发光显示装置的密封剂		
公开(公告)号	JP6718220B2	公开(公告)日	2020-07-08
申请号	JP2015219534	申请日	2015-11-09
[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 H01L51/50 C08L63/02 C08K3/22 H01L27/32 G09F9/30		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A C08L63/02 C08K3/22 H01L27/32 G09F9/30.365		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC25 3K107/EE53 3K107/EE55 3K107/FF14 4J002/CD051 4J002/CD202 4J002/DE086 4J002/EE038 4J002/EN047 4J002/FD147 4J002/FD148 4J002/GQ00		
其他公开文献	JP2017091772A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题:提供具有优异的阻隔性,粘合性和形状保持特性的用于电致发光显示元件的密封剂。解决方案:用于电致发光显示元件的密封剂包含环氧化合物,热阴离子固化剂,(甲基)丙烯酸化合物,光自由基聚合引发剂和碱土金属氧化物。

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6718220号 (P6718220)
(45) 発行日 令和2年7月8日 (2020. 7. 8)		(24) 登録日 令和2年6月16日 (2020. 6. 16)	
(51) Int. Cl. H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C08L 63/02 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)		F I H05B 33/04 H05B 33/14 A C08L 63/02 C08K 3/22 H01L 27/32	
(21) 出願番号 特願2015-219534 (P2015-219534)		(73) 特許権者 000002174 积水化学工業株式会社	
(22) 出願日 平成27年11月9日 (2015. 11. 9)		(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所	
(65) 公開番号 特開2017-91772 (P2017-91772A)		(72) 発明者 渡邊 康雄 大阪府三島郡島本町百山2-1 积水化学工業株式会社内	
(43) 公開日 平成29年5月25日 (2017. 5. 25)		審査官 辻本 寛司	
審査請求日 平成30年8月1日 (2018. 8. 1)		請求項の数 5 (全 13 頁) 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		最終頁に続く	