

(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2019-40872

(P2019-40872A)

(43) 公開日 平成31年3月14日(2019.3.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	4J002
H01L 27/32 (2006.01)	H01L 27/32	5C094
G09F 9/30 (2006.01)	G09F 9/30 309	
C08L 101/00 (2006.01)	G09F 9/30 365	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-193463 (P2018-193463)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社
(22) 出願日	平成30年10月12日 (2018.10.12)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(62) 分割の表示	特願2017-556252 (P2017-556252) の分割	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
原出願日	平成29年10月18日 (2017.10.18)	(72) 発明者	梁 信烈 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2016-205483 (P2016-205483)	(72) 発明者	山本 拓也 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
(32) 優先日	平成28年10月19日 (2016.10.19)	(72) 発明者	赤松 範久 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れた有機EL表示素子を得ることができる有機EL表示素子用封止剤を提供する。また、該有機EL表示素子用封止剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 重合性化合物と重合開始剤とを含有し、25における粘度が5～50 mPa・sであり、25における表面張力が15～35 mN/mであり、かつ、25、50% RHの環境下に24時間静置した後の25における含水率が1000 ppm以下である有機EL表示素子用封止剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重合性化合物と重合開始剤とを含有し、25 における粘度が5～50 mPa・sであり、25 における表面張力が15～35 mN/mであり、かつ、25、50%RHの環境下に24時間静置した後の25 における含水率が1000 ppm以下であることを特徴とする有機EL表示素子用封止剤。

【請求項 2】

インクジェット法による塗布に用いられる有機EL表示素子用封止剤であって、重合性化合物と重合開始剤とを含有し、25、50%RHの環境下に24時間静置した後の25 における含水率が1000 ppm以下であることを特徴とする有機EL表示素子用封止剤。

10

【請求項 3】

重合性化合物は、分子内の酸素原子の含有割合が30%以下である化合物を、重合性化合物全体100重量部中に20～90重量部含有することを特徴とする請求項1又は2記載の有機EL表示素子用封止剤。

【請求項 4】

溶剤を含有しない、又は、溶剤の含有量が0.05重量%以下であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の有機EL表示素子用封止剤。

【請求項 5】

請求項1、2、3又は4記載の有機EL表示素子用封止剤を製造する方法であって、重合性化合物と重合開始剤及び/又は熱硬化剤とを含有する混合物を10～100、0.1MPa以下の環境に15分以上曝す脱水工程を有する有機EL表示素子用封止剤の製造方法。

20

【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、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機EL表示素子を得ることができる有機EL表示素子用封止剤に関する。また、本発明は、該有機EL表示素子用封止剤の製造方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)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】

有機EL表示素子を構成する有機発光材料層や電極は、水分や酸素等により特性が劣化しやすいという問題がある。従って、実用的な有機EL表示素子を得るためには、有機発光材料層や電極を大気と遮断して長寿命化を図る必要がある。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法により形成した窒化珪素膜と樹脂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。

40

【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EL表示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発光材料層や電極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発光材料層内に浸入してしまう。

50

有機発光材料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。

【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封止剤を塗布した後、該封止剤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。しかしながら、インクジェット法による塗布に適したものとするために封止剤を低粘度となるようにした場合、アウトガスが発生したり、高温高湿環境下では水分の浸入を十分に防止できず、得られる有機EL表示素子が信頼性に劣るものとなったりする等の問題があった。

10

【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】

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、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れた有機EL表示素子を得ることができる有機EL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EL表示素子用封止剤の製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明1は、重合性化合物と重合開始剤とを含有し、25における粘度が5~50mPa・sであり、25における表面張力が15~35mN/mであり、かつ、25、50%RHの環境下に24時間静置した後の25における含水率が1000ppm以下である有機EL表示素子用封止剤である。

30

また、本発明2は、インクジェット法による塗布に用いられる有機EL表示素子用封止剤であって、重合性化合物と重合開始剤とを含有し、25、50%RHの環境下に24時間静置した後の25における含水率が1000ppm以下である有機EL表示素子用封止剤である。

以下に本発明を詳述する。なお、本発明1の有機EL表示素子用封止剤と本発明2の有機EL表示素子用封止剤とに共通する事項については、「本発明の有機EL表示素子用封止剤」として記載する。

【0009】

本発明者らは、インクジェット塗布性に優れた有機EL表示素子用封止剤について、更に、含水率を特定の範囲となるようにすることを検討した。その結果、インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れた有機EL表示素子を得ることができる有機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。

40

【0010】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット法として、非加熱式インクジェット法による塗布に用いることもできるし、加熱式インクジェット法による塗布に用いることもできる。

なお、本明細書において、上記「非加熱式インクジェット法」は、28未満の塗布ヘッド温度でインクジェット塗布する方法であり、上記「加熱式インクジェット法」は、28以上の塗布ヘッド温度でインクジェット塗布する方法である。

50

【0011】

上記加熱式インクジェット法には、加熱機構を搭載したインクジェット用塗布ヘッドが用いられる。インクジェット塗布ヘッドが加熱機構を搭載していることにより、有機EL表示素子用封止剤を吐出する際に粘度と表面張力を低下させることができる。

【0012】

上記加熱機構を搭載したインクジェット用塗布ヘッドとしては、例えば、コニカミノルタ社製のKM1024シリーズや、富士フイルムDimatix社製のSG1024シリーズ等が挙げられる。

【0013】

本発明の有機EL表示素子用封止剤を上記加熱式インクジェット法による塗布に用いる場合、塗布ヘッドの加熱温度は、28 ~ 80 の範囲であることが好ましい。上記塗布ヘッドの加熱温度がこの範囲であることにより、有機EL表示素子用封止剤の経時的な粘度上昇が抑制され、吐出安定性により優れるものとなる。

10

【0014】

本発明1の有機EL表示素子用封止剤は、粘度の下限が5 mPa・s、上限が50 mPa・sである。上記粘度がこの範囲であることにより、インクジェット法によって好適に塗布することができる。

なお、本明細書において上記粘度は、E型粘度計を用いて、25、100 rpmの条件で測定される値を意味する。

【0015】

上記非加熱式インクジェット法によって塗布する場合の本発明の有機EL表示素子用封止剤の粘度の好ましい下限は5 mPa・s、好ましい上限は20 mPa・sである。上記粘度がこの範囲であることにより、非加熱式インクジェット法によって好適に塗布することができる。上記非加熱式インクジェット法によって塗布する場合の本発明の有機EL表示素子用封止剤の粘度のより好ましい下限は8 mPa・s、より好ましい上限は16 mPa・s、更に好ましい下限は10 mPa・s、更に好ましい上限は13 mPa・sである。

20

【0016】

一方、上記加熱式インクジェット法による塗布に用いる場合の本発明の有機EL表示素子用封止剤の粘度の好ましい下限は10 mPa・s、好ましい上限は50 mPa・sである。上記粘度がこの範囲であることにより、加熱式インクジェット法によって好適に塗布することができる。上記加熱式インクジェット法による塗布に用いる場合の本発明の有機EL表示素子用封止剤の粘度のより好ましい下限は20 mPa・s、より好ましい上限は40 mPa・sである。

30

【0017】

本発明1の有機EL表示素子用封止剤は、表面張力の下限が15 mN/m、上限が35 mN/mである。上記表面張力がこの範囲であることにより、インクジェット法によって好適に塗布することができる。上記表面張力の好ましい下限は20 mN/m、好ましい上限は30 mN/m、より好ましい下限は22 mN/m、より好ましい上限は28 mN/mである。

また、本発明2の有機EL表示素子用封止剤は、表面張力の好ましい下限が15 mN/m、好ましい上限が35 mN/mである。上記表面張力がこの範囲であることにより、インクジェット法によって好適に塗布することができる。上記表面張力のより好ましい下限は20 mN/m、より好ましい上限は30 mN/m、更に好ましい下限は22 mN/m、更に好ましい上限は28 mN/mである。

40

なお、上記表面張力は、25において動的濡れ性試験機によりWilhelmy法によって測定された値を意味する。

【0018】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、25、50%RHの環境下に24時間静置した後の25における含水率が1000 ppm以下である。上記含水率が1000 ppm以下であることにより、得られる有機EL表示素子が信頼性に優れるものとなる。上記含水

50

率の好ましい上限は800ppm、より好ましい上限は300ppmである。

上記含水率は、0ppmであることが最も好ましい。

なお、上記含水率は、カールフィッシャー装置を用いて、25、50%RHの環境下の条件で測定することができる。また、上記含水率の測定は、24時間静置した後30分以内の封止剤について行う。

【0019】

上記粘度、上記表面張力、及び、上記含水率は、後述する、重合性化合物、重合開始剤並びに、含有してもよいその他の成分について、これらの種類の選択及び含有割合の調整により、上述した範囲とすることができる。また、上記含水率は、有機EL表示素子用封止剤の各成分を混合した後に脱水処理を行うことにより容易に1000ppm以下とすることができる。

本発明の有機EL表示素子用封止剤を製造する方法であって、重合性化合物と重合開始剤及び/又は熱硬化剤とを含有する混合物を10~100、0.1MPa以下の環境に15分以上曝す脱水工程を有する有機EL表示素子用封止剤の製造方法もまた、本発明の1つである。

【0020】

上記脱水工程における温度の好ましい下限は20、好ましい上限は80である。

また、上記脱水工程は20分以上行うことが好ましい。

【0021】

本発明の有機EL表示素子用封止剤の製造方法における脱水工程以外で有機EL表示素子用封止剤を脱水処理する他の方法としては、例えば、脱水剤を用いる方法等が挙げられる。

上記脱水剤を用いる方法としては、具体的には例えば、脱水剤を充填したカラムに有機EL表示素子用封止剤を毎時2.5リットル程度の流速で流す方法や、有機EL表示素子用封止剤に脱水剤を加えて攪拌した後に12時間程度放置し、ろ過等によって脱水剤を取り除く方法等が挙げられる。

【0022】

上記脱水剤としては、例えば、モレキュラーシーブス、酸化アルミニウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、無水硫酸マグネシウム、酸化燐(V)、無水炭酸カリウム、シリカゲル、水酸化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム、塩化亜鉛等が挙げられる。なかでも、乾燥能力に優れることからモレキュラーシーブスが好ましい。

【0023】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、重合性化合物を含有する。

上記重合性化合物は、分子内の酸素原子の含有割合が30%以下である化合物を、重合性化合物全体100重量部中に20~90重量部含有することが好ましい。

本発明者らは、インクジェット法による塗布に適したものとするために封止剤を低粘度とする目的で、重合性化合物として主鎖にポリオキシアルキレン骨格を有する化合物等の分子内の酸素原子の含有割合が多い化合物を用いることを検討した。しかしながら、分子内の酸素原子の含有割合が多い化合物を用いた場合、得られる有機EL表示素子が、高温高湿環境下に曝した場合にダークスポットを発生させる等、信頼性に劣るものとなりやすくなるという問題があった。そこで本発明者らは鋭意検討した結果、重合性化合物として上記分子内の酸素原子の含有割合が30%以下である化合物を特定の含有量となるように用いることで、インクジェット塗布性と得られる有機EL表示素子の信頼性とを容易に両立することができることを見出した。

【0024】

上記分子内の酸素原子の含有割合が30%以下である化合物は、分子内の酸素原子の含有割合が25%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

また、上記重合性化合物全体100重量部中における上記分子内の酸素原子の含有割合が30%以下である化合物の含有量のより好ましい下限は30重量部、より好ましい上限は

10

20

30

40

50

70重量部である。

【0025】

上記重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物やカチオン重合性化合物を用いることができる。

【0026】

上記ラジカル重合性化合物としては、(メタ)アクリル化合物が好ましい。

上記(メタ)アクリル化合物は、単官能(メタ)アクリル化合物であってもよいし、多官能(メタ)アクリル化合物であってもよく、上記単官能(メタ)アクリル化合物と上記多官能(メタ)アクリル化合物とを組み合わせ用いてもよい。

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」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

10

【0027】

上記単官能(メタ)アクリル化合物は、低アウトガス性等の観点から、カチオン重合性基を有することが好ましい。

上記カチオン重合性基としては、例えば、ビニルエーテル基、エポキシ基、オキセタンニル基、アリルエーテル基、ビニル基、水酸基等が挙げられる。

【0028】

上記単官能(メタ)アクリル化合物としては、具体的には例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、3-エチル-3-(メタ)アクリルオキシメチルオキセタン、アリル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。なかでも、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルが好ましい。

20

なお、本明細書において上記「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

30

【0029】

上記重合性化合物が上記単官能(メタ)アクリル化合物を含有する場合、上記重合性化合物100重量部中における上記単官能(メタ)アクリル化合物の含有量の好ましい下限は20重量部、好ましい上限は80重量部である。上記単官能(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EL表示素子用封止剤が低アウトガス性等により優れるものとなる。上記単官能(メタ)アクリル化合物の含有量のより好ましい下限は30重量部、より好ましい上限は60重量部である。

【0030】

上記多官能(メタ)アクリル化合物は、インクジェット塗布性等の観点から、主鎖にポリオキシアルキレン骨格を有することが好ましい。ただし、上述したように、分子内の酸素原子の含有割合が多い化合物を用いた場合、得られる有機EL表示素子が信頼性に劣るものとなりやすくなるため、主鎖にポリオキシアルキレン骨格を有する多官能(メタ)アクリル化合物を用いる場合は、その含有量を調整することが好ましい。即ち、上記分子内の酸素原子の含有割合が30%以下である化合物の含有量が上述した範囲となるように、該主鎖にポリオキシアルキレン骨格を有する多官能(メタ)アクリル化合物の含有量を調整することが好ましい。

40

上記ポリオキシアルキレン骨格は、オキシアルキレン単位が2~6個連続したものであることが好ましい。

上記ポリオキシアルキレン骨格を構成するオキシアルキレン単位としては、オキシエチレ

50

ン単位、オキシプロピレン単位等が挙げられる。

【0031】

上記多官能(メタ)アクリル化合物は、インクジェット塗布性等の観点から、炭素鎖の分岐が少ない構造であることが好ましく、直鎖状であることがより好ましい。

【0032】

上記多官能(メタ)アクリル化合物としては、具体的には例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。なかでも、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0033】

上記重合性化合物が上記多官能(メタ)アクリル化合物を含有する場合、上記重合性化合物100重量部中における上記多官能(メタ)アクリル化合物の含有量の好ましい下限は20重量部、好ましい上限は80重量部である。上記多官能(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EL表示素子用封止剤がインクジェット塗布性等により優れるものとなる。上記多官能(メタ)アクリル化合物の含有量のより好ましい下限は30重量部、より好ましい上限は60重量部である。

【0034】

上記単官能(メタ)アクリル化合物と上記多官能(メタ)アクリル化合物とを組み合わせる場合、上記単官能(メタ)アクリル化合物と上記多官能(メタ)アクリル化合物との含有割合は、重量比で、単官能(メタ)アクリル化合物：多官能(メタ)アクリル化合物=7：3～3：7であることが好ましい。上記単官能(メタ)アクリル化合物と上記多官能(メタ)アクリル化合物との含有割合をこの範囲とすることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤を、インクジェット塗布性等により優れるものとすることができる。上記単官能(メタ)アクリル化合物と上記多官能(メタ)アクリル化合物との含有割合は、重量比で、単官能(メタ)アクリル化合物：多官能(メタ)アクリル化合物=6：4～4：6であることがより好ましい。

20

【0035】

上記カチオン重合性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

30

【0036】

上記エポキシ化合物としては、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、脂環式エポキシ樹脂、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、ピ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、ピ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、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。なかでも、脂環式エポキシ樹脂が好ましい。

40

上記脂環式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、セロキサイド2000、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド3000、セロキサイド8000(いずれもダイセル社製)、サンソサイザーEPS(新日本理化学工業社製)等が挙げられる。

【0037】

上記オキセタン化合物としては、例えば、アリルオキシオキセタン、フェノキシメチルオ

50

キセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-((2-エチルヘキシルオキシ)メチル)オキシセタン、3-エチル-3-((3-(トリエトキシシリル)プロポキシ)メチル)オキシセタン、3-エチル-3-(((3-エチルオキシセタン-3-イル)メトキシ)メチル)オキシセタン、オキシエタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキシセタン、1,4-ビス(((3-エチル-3-オキシエタニル)メトキシ)メチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0038】

上記ビニルエーテル化合物としては、例えば、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、ジシクロペンタジエンビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノ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、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

10

【0039】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、重合開始剤を含有する。

上記重合開始剤としては、用いる重合性化合物の種類等に応じて、光ラジカル重合開始剤や、熱ラジカル重合開始剤や、光カチオン重合開始剤や、熱カチオン重合開始剤が好適に用いられる。

【0040】

上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル、チオキサントン系化合物等が挙げられる。

20

【0041】

上記光ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE01、ルシリンTPO(いずれもBASF社製)、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル(いずれも東京化成工業社製)等が挙げられる。

30

【0042】

上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等からなるものが挙げられる。

上記アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

上記有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

【0043】

上記熱ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001、V-501(いずれも和光純薬工業社製)等が挙げられる。

40

【0044】

上記光カチオン重合開始剤は、光照射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ってもよい。

【0045】

上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤のアニオン部分としては、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ (但し、Xは、少なくとも2つ以上の

50

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)等が挙げられる。

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、上記アニオン部分を有する、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族アンモニウム塩、(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塩等が挙げられる。

【0046】

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、トリス(4-(4-アセチルフェニル)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)ボレート等が挙げられる。

【0047】

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。

【0048】

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。

【0049】

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

10

20

30

40

50

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。

【0050】

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

【0051】

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、ジアゾナフトキノン、N - ヒドロキシイミドスルホネート等が挙げられる。

【0052】

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 (いずれもADEKA社製)、FC - 508、FC - 512 (いずれも3M社製)、IRGACURE 261、IRGACURE 290 (いずれもBASF社製)、PI 2074 (ローディア社製)等が挙げられる。

20

【0053】

上記熱カチオン重合開始剤としては、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ (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、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、スルホニウム塩、アンモニウム塩が好ましい。

【0054】

上記スルホニウム塩としては、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ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

30

【0055】

上記ホスホニウム塩としては、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0056】

上記アンモニウム塩としては、例えば、ジメチルフェニル(4 - メトキシベンジル)アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル(4 - メトキシベンジル)アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル(4 - メトキシベンジル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルフェニル(4 - メチルベンジル)アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル(4 - メチルベンジル)アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル(4 - メチルベンジル)アンモニウムヘキサフルオロテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルフェニル(3, 4 - ジメチルベンジル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチル - N - ベンジルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、N, N - ジエチル - N - ベンジルアニリニウムテトラフルオロボレート、N, N - ジメチル - N - ベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N, N - ジエチル - N - ベンジルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。

40

50

【0057】

上記熱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、サンエイドSI-60、サンエイドSI-80、サンエイドSI-B3、サンエイドSI-B3A、サンエイドSI-B4（いずれも三新化学工業社製）、CXC1612、CXC1821（いずれもKing Industries社製）等が挙げられる。

【0058】

上記重合開始剤の含有量は、上記重合性化合物100重量部に対して、好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が10重量部である。上記重合開始剤の含有量が0.01重量部以上であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤が硬化性により優れるものとなる。上記重合開始剤の含有量が10重量部以下であることにより、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過ぎず、作業性により優れるものとなり、硬化物をより均一なものとすることができる。上記重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は5重量部である。

10

【0059】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、増感剤を含有してもよい。上記増感剤は、上記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。

【0060】

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。

20

【0061】

上記増感剤の含有量は、上記重合性化合物100重量部に対して、好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が3重量部である。上記増感剤の含有量が0.01重量部以上であることにより、増感効果がより発揮される。上記増感剤の含有量が3重量部以下であることにより、吸収が大きくなり過ぎずに深部まで光を伝えることができる。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。

【0062】

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。

30

【0063】

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種以上が併用されてもよい。

【0064】

上記シランカップリング剤の含有量は、上記重合性化合物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がブリードアウトすることを抑制しつつ、接着性を向上させる効果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。

40

【0065】

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。

50

【0066】

上記表面改質剤としては、例えば、シリコン系や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-340、BYK-345（いずれもビッケミー・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。

【0067】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、粘度調整等を目的として溶剤を含有してもよいが、残存した溶剤により、有機発光材料層が劣化したりアウトガスが発生したりする等の問題が生じるおそれがあるため、溶剤を含有しない、又は、溶剤の含有量が0.05重量%以下であることが好ましい。

10

【0068】

また、本発明の有機EL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。

【0069】

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、ホモキサー、万能キサー、プラネタリーキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、重合性化合物と、重合開始剤と、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。

【0070】

本発明の有機EL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%以上であることにより、得られる有機EL表示素子が光学特性により優れるものとなる。上記全光線透過率のより好ましい下限は85%である。

20

上記全光線透過率は、例えば、AUTOMATIC HAZE MATER 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。

また、上記全光線透過率の測定に用いる硬化物は、光硬化性の封止剤であれば、例えば、封止剤にLEDランプにて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射することにより得ることができ、熱硬化性の封止剤であれば、例えば、80℃で1時間加熱することにより得ることができる。

【0071】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、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%以上であることにより、透明性が高く、発光の損失が小さくなり、かつ、色再現性により優れるものとなる。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光源としては、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。

30

また、上記紫外線を100時間照射した後の透過率の測定に用いる硬化物は、光硬化性の封止剤であれば、例えば、封止剤にLEDランプにて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射することにより得ることができ、熱硬化性の封止剤であれば、例えば、80℃で1時間加熱することにより得ることができる。

40

【0072】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、JIS Z 0208に準拠して、硬化物を85%RHの環境下に24時間暴露して測定した100μm厚での透湿度が100g/m²以下であることが好ましい。上記透湿度が100g/m²以下であることにより、有機発光材料層に水分が到達してダークスポットが発生することを防止する効果により優れるものとなり、得られる有機EL表示素子が信頼性により優れるものとなる。

また、上記透湿度の測定に用いる硬化物は、光硬化性の封止剤であれば、例えば、封止剤にLEDランプにて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射することにより得ることができ、熱硬化性の封止剤であれば、例えば、80℃で1時間加熱することによ

50

り得ることができる。

【0073】

更に、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、硬化物を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%未満であることにより、硬化物中の水分による有機発光材料層の劣化を防止する効果により優れるものとなり、得られる有機EL表示素子が信頼性により優れるものとなる。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求める等の方法が挙げられる。

また、上記含水率の測定に用いる硬化物は、光硬化性の封止剤であれば、例えば、封止剤にLEDランプにて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射することにより得ることができ、熱硬化性の封止剤であれば、例えば、80℃で1時間加熱することにより得ることができる。

【0074】

本発明1の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット法による塗布に好適に用いられ、本発明2の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット法による塗布に用いられる。本発明の有機EL表示素子用封止剤を用いて有機EL表示素子を製造する方法としては、例えば、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基材に塗布する工程と、塗布した有機EL表示素子用封止剤を光照射及び/又は加熱により硬化させる工程とを有する方法等が挙げられる。

【0075】

本発明の有機EL表示素子用封止剤を基材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。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。

【0076】

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場合、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好適に硬化させることができる。

【0077】

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、LED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、上記光ラジカル重合開始剤や光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。

【0078】

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、時間差を有する逐次照射、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。

【0079】

上記有機EL表示素子用封止剤を光照射及び/又は加熱により硬化させる工程により得られる硬化物は、更に無機材料膜で被覆されていてもよい。

上記無機材料膜を構成する無機材料としては、従来公知のものを用いることができ、例えば、窒化珪素(SiN_x)や酸化珪素(SiO_x)等が挙げられる。上記無機材料膜は、

10

20

30

40

50

1層からなるものであってもよく、複数種の層を積層したものであってもよい。また、上記無機材料膜と本発明の有機EL表示素子用封止剤からなる樹脂膜とを、交互に繰り返して上記積層体を被覆してもよい。

【0080】

上記有機EL表示素子を製造する方法は、本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布した基材（以下、「一方の基材」ともいう）と他方の基材とを貼り合わせる工程を有してもよい。

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、上記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。

【0081】

上記有機EL表示素子用封止剤を光照射及び/又は加熱により硬化させる工程は、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程の前に行なってもよいし、上記一方の基材と上記他方の基材と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及び/又は加熱により硬化させる工程を、上記一方の基材と上記他方の基材と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、光照射及び/又は加熱してから硬化反応が進行して接着ができなくなるまでの可使用時間が1分以上であることが好ましい。上記可使用時間が1分以上であることにより、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる前に硬化が進行し過ぎることなく、より高い接着強度を得ることができる。

【0082】

上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程において、上記一方の基材と上記他方の基材と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を好ましい。

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この範囲であることにより、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長時間を費やすことなく、上記一方の基材と上記他方の基材と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をより効率的に除去することができる。

【発明の効果】

【0083】

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、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機EL表示素子を得ることができる有機EL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EL表示素子用封止剤の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0084】

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。

【0085】

（実施例1～7、比較例1～4）

表1に記載された配合比に従い、各材料を、ホモディスペー型攪拌混合機（プライミクス社製、「ホモディスペーL型」）を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合することにより、実施例1～7、比較例1～4の各有機EL表示素子用封止剤を作製した。実

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1、2 で得られた各有機 E L 表示素子用封止剤については、攪拌混合した後、50、0.1 MPa の環境に 30 分曝す脱水工程を行った。

実施例及び比較例で得られた各有機 E L 表示素子用封止剤について、E 型粘度計（東機産業社製、「VISCOMETE R TV - 22」）を用いて、25、100 rpm の条件において測定した粘度、及び、25 において動的濡れ性試験機（レスカ社製、「WET - 6100 型」）により測定した表面張力を表 1 に示した。

また、実施例及び比較例で得られた各有機 E L 表示素子用封止剤 10 g をハイベッセル容器に入れ、25、50% RH の恒温恒湿機内に 24 時間静置した後、カールフィッシャー装置を用いて、25、50% RH の条件で各有機 E L 表示素子用封止剤の含水率を測定した。上記ハイベッセル容器としては、BHB - 160（近畿容器社製）を用い、上記カールフィッシャー装置としては、MKC - 710S（京都電子工業社製）を用いた。また、含水率の測定は、24 時間静置した後、恒温恒湿機から取り出した直後（30 分以内）の封止剤について行った。結果を表 1 に示した。

【0086】

< 評価 >

実施例及び比較例で得られた各有機 E L 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 に示した。

なお、インクジェット吐出性、濡れ広がり性、及び、有機 E L 表示素子の信頼性の各評価において、インクジェット用塗布ヘッドとしては I J H - 30（I J T 社製）を用い、インクジェット塗布は加熱を行わずに行った（ヘッド温度 25）。

【0087】

(1) インクジェット塗布性

(1-1) インクジェット吐出性

実施例及び比較例で得られた各有機 E L 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、「NanoPrinter 500」）を用いて、30 ピコリットルの液滴量にて、アルカリ洗浄した無アルカリガラス（旭硝子社製、「AN100」）上に塗布した。インクジェットノズルから液滴が正常に吐出されて基板に着弾した場合を「」、正常に吐出されなかった場合を「x」としてインクジェット吐出性を評価した。

【0088】

(1-2) 濡れ広がり性

実施例 1 ~ 7 及び比較例 3、4 で得られた各有機 E L 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、「NanoPrinter 500」）を用いて、30 ピコリットルの液滴量にて、アルカリ洗浄した無アルカリガラス（旭硝子社製、「AN100」）上に、5 m / 秒の速度にて 500 μm ピッチで 1000 滴塗布した。塗布から 10 分後の無アルカリガラス上の液滴の直径を測定し、液滴の直径が 150 μm 以上であった場合を「」、液滴の直径が 50 μm 以上 150 μm 未満であった場合を「」、液滴の直径が 50 μm 未満であった場合を「x」として濡れ広がり性を評価した。

【0089】

(2) 低アウトガス性

実施例 1 ~ 7 及び比較例 3、4 で得られた各有機 E L 表示素子用封止剤の硬化物の加熱時に発生するアウトガスをヘッドスペース法によるガスクロマトグラフ（JEOL 社製、「JMS - Q1050GC」）により測定した。各有機 E L 表示素子用封止剤 100 mg をアプリケーションにて 300 μm の厚さに塗工した。次いで、LED ランプにて波長 365 nm の紫外線を 3000 m J / cm² 照射して封止剤を硬化した後、ヘッドスペース用バイアルに硬化させた封止剤硬化物を入れてバイアルを封止し、100 で 30 分間加熱して、ヘッドスペース法により発生ガスを測定した。

発生したガスが 300 ppm 未満であった場合を「」、300 ppm 以上 500 ppm 未満であった場合を「」、500 ppm 以上であった場合を「x」として低アウトガス性を評価した。

【0090】

10

20

30

40

50

(3) 有機EL表示素子の信頼性

(3-1) 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1000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フォルダに固定し、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(-NPD)を200mg、別の素焼き坩堝にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れ、真空チャンパー内を、 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、-NPDの入った坩堝を加熱し、-NPDを蒸着速度15 / sで基板に堆積させ、膜厚600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、15 / sの蒸着速度で膜厚600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、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0.2 / sの蒸着速度で5成膜した後、アルミニウムを20 / sの速度で1000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。

【0091】

(3-2) 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SiH₄ガス10sccm、窒素ガス200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンパー内温度を100、チャンパー内圧力を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。

【0092】

(3-3) 樹脂保護膜の形成

得られた基板に対し、実施例1~7及び比較例3、4で得られた各有機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、「NanoPrinter500」)を使用して基板にパターン塗布した。

その後、LEDランプを用いて波長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。

【0093】

(3-4) 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、上記「(3-2)無機材料膜Aによる被覆」と同様の条件で行った。

形成された無機材料膜Bの厚さは、約1μmであった。

【0094】

(3-5) 有機EL表示素子の発光状態

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「」、ダークスポットや周辺消光はないものの輝度に僅かな低下が認められた場合を「」

、ダークスポットや周辺消光が認められた場合を「×」として有機EL表示素子の表示性能を評価した。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

組成 (重量部)	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4			
重合性化合物	3-エチル-3-(((3-エチルオキシセタン-3-イル)メトキシ)メチル)オキシセタン (東亜合成社製、「OXT-221」、酸素原子割合22%)	40	40	-	65	-	100	-	65	-	-	-	-	-
	(ダイセル社製、「セロキサイド8000」、酸素原子割合25%)	20	-	30	-	80	-	-	-	60	60	60	60	60
	脂環式エポキシ化合物	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	脂環式エポキシ化合物	40	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート (ダイセル社製、「サイクロマ-M100」、酸素原子割合25%)	-	-	-	35	-	-	-	-	35	-	-	-	-
	1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル (三菱化学社製、「YED-216D」、酸素原子割合28%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アリルオキシオキシセタン (四日市合成社製、「AL-OX」、酸素原子割合28%)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル (日本触媒社製、「VEEA」、酸素原子割合34%)	-	-	-	-	-	20	-	100	-	40	-	-	-
	ジエチレングリコールジアクリレート (日立化成社製、「FA-222A」、酸素原子割合52%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
	トリアールスルホンウムテトラキス-(ペンタフルオロフェニル)ボレート (BASF社製、「IRGACURE290」)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
表面改質剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
ポリエーテル変性ポリメチルシロキサン (ビックケミー社製、「BYK-340」)														
粘度 (mPa·s)	10	5	20	16	13	15	14	4	17	20	19			
表面張力 (mN/m)	22	23	23	25	25	25	35	25	40	25	25			
25°C、50%RHの環境下に24時間静置した後の含水率 (ppm)	100	150	200	300	100	700	120	3400	300	1200	1500			
評価	インクジェット 塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	インクジェット吐出性													
	濡れ広がり性	○	○	○	○	○	○	△	-	-	○	○	○	○
	低アウトガス性	○	△	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○
	有機EL表示素子の信頼性	○	○	○	○	○	△	-	-	○	○	○	○	×

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

非加熱式インクジェット法と加熱式インクジェット法とにおける、有機EL表示素子用封止剤の粘度によるインクジェット塗布性への効果を確認するため、以下の実験を行った。結果を表2に示した。

【0097】

(実験例1)

表2に記載された配合比に従い、各材料を、ホモディスペー型攪拌混合機(プライミクス社製、「ホモディスペーL型」)を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合した後、50、0.1MPaの環境に30分曝す脱水工程を行うことにより、有機EL表示素子用封止剤を作製した。

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の条件において測定した粘度、及び、25において動的濡れ性試験機(レスカ社製、「WET-6100型」)により表面張力を測定した。

また、得られた有機EL表示素子用封止剤10gをハイベッセル容器に入れ、25、50%RHの恒温恒湿機内に24時間静置した後、カールフィッシャー装置を用いて、25、50%RHの条件で有機EL表示素子用封止剤の含水率を測定した。上記ハイベッセル容器としては、BHB-160(近畿容器社製)を用い、上記カールフィッシャー装置としては、MKC-710S(京都電子工業社製)を用いた。また、含水率の測定は、24時間静置した後、恒温恒湿機から取り出した直後(30分以内)の封止剤について行った。

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、「NanoPrinter500」)を用いて、30ピコリットルの液滴量にて、アルカリ洗浄した無アルカリガラス(旭硝子社製、「AN100」)上に塗布した。インクジェットノズルから液滴が正常に吐出されて基板に着弾した場合を「○」、正常に吐出されなかった場合を「×」としてインクジェット吐出性を評価した。なお、インクジェット用塗布ヘッドとしてはIJH-30(IJT社製)を用い、インクジェット塗布は加熱を行わずに行った(ヘッド温度25)。

【0098】

(実験例2)

実験例1で作製したものと同一有機EL表示素子用封止剤を用意した。

インクジェット用塗布ヘッドとしてIJH-30(IJT社製)を用い、加熱しながらインクジェット塗布を行った(ヘッド温度60)こと以外は、実験例1と同様にしてインクジェット吐出性を評価した。

【0099】

10

20

30

【表 2】

		実験例	
		1	2
組成 (重量部)	重合性化合物	50	50
	重合開始剤	50	50
	表面改質剤	1	1
脂環式エポキシ化合物 (ダイセル社製、「セロキサイト8000」、酸素原子割合25%) 3,4-エポキシクロヘキシルメチルメタクリレート (ダイセル社製、「サイクロマーM100」、酸素原子割合25%) トリアリー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 (BASF社製、「IRGACURE290」) ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (ビックケミー社製、「BYK-340」)		0.5	0.5
粘度 (mPa·s)		30	30
表面張力 (mN/m)		25	25
25°C、50%RHの環境下に24時間静置した後の含水率 (ppm)		450	450
インクジェット塗布方法		非加熱式	加熱式
インクジェット吐出性		×	○

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0100】

40

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、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れた有機EL表示素子を得ることができる有機EL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EL表示素子用封止剤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

テーマコード(参考)

C 0 8 L 101/00

(72)発明者 七里 徳重

大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC21 CC23 CC45 EE49 FF00 FF03 FF14 GG08
4J002 CD02 CD19 CH03 CP032 EV256 FD146 GH00
5C094 AA31 AA43 BA27 DA07 FB01 FB20 GB10 JA01 JA20

专利名称(译)	用于有机EL显示元件的密封剂和用于制造有机EL显示元件的密封剂的方法		
公开(公告)号	JP2019040872A	公开(公告)日	2019-03-14
申请号	JP2018193463	申请日	2018-10-12
[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		
[标]发明人	梁信烈 山本拓也 赤松範久 七里徳重		
发明人	梁 信烈 山本 拓也 赤松 範久 七里 徳重		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H01L27/32 G09F9/30 C08L101/00		
CPC分类号	H01L27/32 H01L51/50 H05B33/04		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A H01L27/32 G09F9/30.309 G09F9/30.365 C08L101/00		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC23 3K107/CC45 3K107/EE49 3K107/FF00 3K107/FF03 3K107/FF14 3K107/GG08 4J002/CD02 4J002/CD19 4J002/CH03 4J002/CP032 4J002/EV256 4J002/FD146 4J002/GH00 5C094/AA31 5C094/AA43 5C094/BA27 5C094/DA07 5C094/FB01 5C094/FB20 5C094/GB10 5C094/JA01 5C094/JA20		
优先权	2016205483 2016-10-19 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种有机EL显示元件用密封剂，该密封剂可以通过喷墨法容易地涂布，脱气性优异，可靠性优异。此外，提供了该有机电致发光显示元件用密封剂的制造方法。该组合物含有聚合性化合物和聚合引发剂，在25°C下的粘度为5~50mPa·s，25°C下的表面张力为15~35mN/m，25°C，50%在RH的环境中静置24小时后，水分含量在25°C的有机EL显示元件用密封剂为1000ppm以下。【选择图表】无

(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2019-40872 (P2019-40872A)
	(43) 公開日	平成31年3月14日(2019.3.14)
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード(参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A 4J002
H01L 27/32 (2006.01)	H01L 27/32	5C094
G09F 9/30 (2006.01)	G09F 9/30	309
COBL 101/00 (2006.01)	G09F 9/30	365
	審査請求 未請求	請求項の数 5 O L (全 21 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2018-193463(P2018-193463)	(71) 出願人
(22) 出願日	平成30年10月12日(2018.10.12)	积水化学工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2017-556252(P2017-556252)の分割	大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 110000914
原出願日	平成29年10月18日(2017.10.18)	特許業務法人 安富国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2016-205483(P2016-205483)	(72) 発明者
(32) 優先日	平成28年10月19日(2016.10.19)	梁 信烈
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	大阪府三島郡島本町百山2-1 积水化学工業株式会社内
		山本 拓也
		(72) 発明者
		大阪府三島郡島本町百山2-1 积水化学工業株式会社内
		(72) 発明者
		赤松 範久
		大阪府三島郡島本町百山2-1 积水化学工業株式会社内
		最終頁に続く
(54) 【発明の名称】	有機EL表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤の製造方法	