

(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2019-145369

(P2019-145369A)

(43) 公開日 令和1年8月29日(2019.8.29)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	3 K 1 0 7
H01L 27/32 (2006.01)	H01L 27/32	5 G 4 3 5
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A
G09F 9/00 (2006.01)	G09F 9/00	3 0 2
	G09F 9/00	3 1 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-29259 (P2018-29259)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22) 出願日	平成30年2月22日 (2018.2.22)	(72) 発明者	中山 雄二 東京都中央区京橋二丁目2番1号トヨーケム株式会社内
		(72) 発明者	若田部 悟史 東京都中央区京橋二丁目2番1号トヨーケム株式会社内
		(72) 発明者	鶴田 洋明 東京都中央区京橋二丁目2番1号トヨーケム株式会社内
		(72) 発明者	福地 良寿 東京都中央区京橋二丁目2番1号東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 最終頁に続く

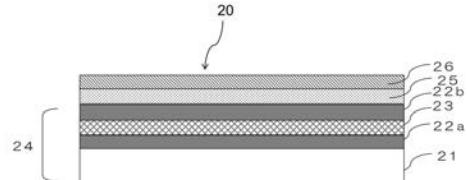
(54) 【発明の名称】ディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、屈曲後にバリア層に割れが生じ難く、水蒸気透過性の低下しないディスプレイの提供を目的とする。

【解決手段】 一対の電極と該電極間に位置する有機発光層とを有する有機EL素子、前記一対の電極の少なくとも一方の面を覆う第1のバリア層、および前記第1のバリア層を覆う第1の有機保護層を備する、ディスプレイであって、前記第1のバリア層が、無機化合物を含有し、前記第1の有機保護層が、アミドモノマーと多官能(メタ)アクリレートモノマーとを必須とする光重合性モノマー、および光重合開始剤を含む光硬化性組成物の硬化物である、ディスプレイ。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一对の電極と該電極間に位置する有機発光層とを有する有機EL素子、
前記一对の電極の少なくとも一方の面を覆う第1のバリア層、
および前記第1のバリア層を覆う第1の有機保護層を具備する、ディスプレイであって

、
前記第1のバリア層が、無機化合物を含有し、

前記第1の有機保護層が、アミドモノマーと多官能(メタ)アクリレートモノマーとを必須として含む光重合性モノマー、および光重合開始剤を含む光硬化性組成物の硬化物である、

10

ディスプレイ。

【請求項 2】

アミドモノマーが、環状アミドモノマーを含む、請求項1記載のディスプレイ。

【請求項 3】

光重合性モノマー100質量%中、アミドモノマーを20~95質量%含む、請求項1または2記載のディスプレイ。

【請求項 4】

第1の有機保護層を覆う、無機化合物を含有する第2のバリア層をさらに具備する、請求項1~3いずれか1項に記載のディスプレイ。

【請求項 5】

光硬化性組成物が、重合禁止剤を含有する、請求項1~4いずれか1項に記載のディスプレイ。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機EL素子を具備するディスプレイに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、スマートフォンやタブレット端末等の携帯端末に代表される電子機器は、更なる薄型化が求められている。携帯端末等の電子機器は、内部にプリント配線板やディスプレイ部材を備えたタッチパネル、更にタッチパネルを構成する液晶ディスプレイ(以下、「LCD」という)や有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下、「OLED」という)等が搭載されている。当該ディスプレイ等の電子素子積層体は、様々な方法で薄型化、高密度化が進めてられている。

30

例えば、スマートフォンは、多機能を実現するために多くの部材(部品)が限られた空間に使用されている。部品の中でもタッチパネルは、基材上に様々な機能を有する無機層等の機能層と、前記機能層を保護する有機層が積層されている。前記有機層は機能層上に積層するため密着性等の適性が必要になる。

例えば、OLEDで使用される発光素子は、自己発光型素子であり、軽量化及び薄型化が可能であるためディスプレイに限らず照明装置等に用いられている。このOLEDは、プラスチックフィルム等の柔軟性を有する基材を使用することでフレキシブルディスプレイを製造することができる。1枚ずつ生産するガラス基材と異なり、プラスチックフィルム基材を使用すると、ロール・トゥ・ロール(Roll to Roll)方式でOLEDを製造することができるためコストダウンが見込める。

40

【0003】

OLEDの発光素子は、水蒸気で劣化し易いため、基材上に無機化合物を蒸着したバリア層(無機層)を形成して発光素子を保護している。しかし、前記バリア層は、可撓性が無く割れやすいため、バリア層を保護する有機層が必要であった(例えば特許文献1~6)。

【0004】

50

そこで特許文献 1 には、有機層の形成に使用する、カルボキシル基またはホスホン酸基を有する、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートからなる群より選択される樹脂を含む樹脂組成物が開示されている。

【0005】

特許文献 2 には、特定のポリチオールモノマー及び特定のポリエンモノマーを含有する重合性化合物と、光重合開始剤と、特定の単官能(メタ)アクリルモノマーを含有する表示素子用封止剤が開示されている。

【0006】

特許文献 3 には、無機バリア層と、特定の重合性化合物を含む重合性組成物から形成された有機層とを有するバリア性積層体が開示されている。

【0007】

特許文献 4 には、無機層上に、特定の酸性化合物、重合性化合物、及び、シランカップリング剤を含む第 1 の有機組成物からなる第 1 の有機層を形成する工程と、当該第 1 の有機層上に重合性化合物、及び、シランカップリング剤を含む第 2 の有機層を形成する、特定の製造方法が開示されている。

【0008】

特許文献 5 には、無機層と、多官能(メタ)アクリレートと、特定の化合物を含む重合性組成物を重合させてなるポリマーを含む有機層とを有するバリア性積層体が開示されている。

【0009】

また特許文献 6 には、アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド基を有するウレタンオリゴマーを含有する電子デバイス用光硬化性樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】特開 2007-30387 号公報

【特許文献 2】特開 2016-110788 号公報

【特許文献 3】特開 2014-159124 号公報

【特許文献 4】特開 2011-201064 号公報

【特許文献 5】特開 2013-043384 号公報

【特許文献 6】特開 2016-181370 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

OLEDにおいて電極の面を覆うバリア層を有機層で保護する場合、従来の組成物は、バリア層に対する密着性が低く、しかも硬化被膜の可とう性が低い。OLEDに曲げ等の応力が加わった場合、割れ(クラック)易いバリア層を、前記の応力に抗して有機層が保護することができなくなり、水蒸気が透過しやすくなるという問題があった。

【0012】

本発明は、屈曲後にバリア層に割れが生じ難く、水蒸気バリア性に優れるディスプレイの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、一対の電極と該電極間に位置する有機発光層とを有する有機EL素子、前記一対の電極の少なくとも一方の面を覆う第 1 のバリア層、

および前記第 1 のバリア層を覆う第 1 の有機保護層を具備する、ディスプレイであって、前記第 1 のバリア層が、無機化合物を含有し、

前記第 1 の有機保護層が、アミドモノマーと多官能(メタ)アクリレートモノマーとを必須とする光重合性モノマー、および光重合開始剤を含む光硬化性組成物の硬化物である

10

20

30

40

50

、ディスプレイに関する。

【発明の効果】

【0014】

バリア層への密着性が優れ、可撓性にも優れる有機保護層によって、無機化合物を含有するバリア層を保護することにより、屈曲後にバリア層に割れが生じ難く、水蒸気バリア性に優れるディスプレイを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】OLEDの構成の一例を示す模式的な断面図である。

10

【図2】OLEDの他の構成の一例を示す模式的な断面図である。

【図3】OLEDの他の構成の一例を示す模式的な断面図である。

【図4】OLEDの他の構成の一例を示す模式的な断面図である。

【図5】OLEDの他の構成の一例を示す模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書での用語を説明する。モノマーは、エチレン性不飽和基含有单量体である。光硬化性モノマーは、例えば、アミドモノマー、多官能(メタ)アクリレート化合物等の光重合開始剤により硬化する化合物であり、例えば、(メタ)アクリロイル基やビニル基を有する化合物である。

本発明において(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表し、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基の各々を表す。

また、本発明において放射線とは、電離放射線、及び、紫外線や可視光線を含む非電離放射線を含むものである。

【0017】

本発明のディスプレイは、一対の電極と該電極間に位置する有機発光層とを有する有機EL素子、前記一対の電極の少なくとも一方の面を覆う第1のバリア層、および前記第1のバリア層を覆う第1の有機保護層を具備する、ディスプレイであって、

前記第1のバリア層が、無機化合物を含有し、

前記第1の有機保護層が、アミドモノマーと多官能(メタ)アクリレートモノマーとを必須とする光重合性モノマー、および光重合開始剤を含む光硬化性組成物の硬化物である。

光硬化性組成物は、アミドモノマーを含むことで、バリア層に対して密着性が高く、かつ柔軟性が高い有機保護層を形成できる。そのため前記光硬化性組成物をOLEDのバリア層の保護に使用すると、屈曲後の水蒸気バリア性の低下を抑制できる効果が得られる。

【0018】

<アミドモノマー>

アミドモノマーは、アミドユニットを含有する。光硬化性組成物は、アミドモノマーのアミンの存在により迅速に硬化する。また、アミドユニットは、無機層との密着性向上に寄与する。アミドモノマーは、環状と鎖状に分類できる。

【0019】

環状アミドモノマーは、カルボキシル基含有化合物とが脱水縮合した環を成したモノマーである。環状アミドモノマーは、例えばアクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロドン、N-ビニル- カブロラクタム等が挙げられる。

鎖状アミドモノマーは、炭素原子が一列に並んだ鎖状の炭化水素基とアミドユニットとを有するモノマーである。

鎖状アミドモノマーは、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩、ヒドロキシエチルアクリルアミド等が挙げられる。

40

50

これらの中でも、硬化速度および密着性の面から環状アミドモノマーが好ましい。

【0020】

アミドモノマーは、単独または2種類上を使用できる。

【0021】

アミドモノマーは、光硬化性モノマー100質量%中、20質量%～95質量%が好ましく、30～90質量%がより好ましく、50質量%～90質量%が更に好ましく、60～90質量%が最も好ましい。

【0022】

<多官能(メタ)アクリレート化合物>

多官能(メタ)アクリレート化合物は、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物である。本発明において多官能(メタ)アクリレート化合物は、2官能(メタ)アクリレート化合物および3官能(メタ)アクリレート化合物からなる群より選択される1種以上を含むものであり、更に、(メタ)アクリロイル基を4個以上、好ましくは4個以上6個以下有する多官能(メタ)アクリレートを組み合わせて用いてもよい。アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド基を有するウレタンオリゴマーは除かれるものとする。

【0023】

2官能(メタ)アクリレート化合物((メタ)アクリロイル基を2個有する化合物)は、例えば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ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(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、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリプロピレングリコールジア(メタ)クリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチル-ルプロパンジ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(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、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノール(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペニタンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸ジ(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ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

3官能(メタ)アクリレート化合物((メタ)アクリロイル基を3個有する化合物)は、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート)トリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

4官能以上の(メタ)アクリレート化合物は、例えばジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが挙げられる。これら多官能(メタ)アクリレート化合物は1種または必要に応じて2種以上用いても良い。

なお多官能(メタ)アクリレート化合物1分子中に複数ある(メタ)アクリロイル基は、互いに同一のアクリロイル基又はメタクリロイル基であってもよく、アクリロイル基とメタクリロイル基の組み合わせであってもよい。

【0024】

アルキレンオキシ基は、例えば、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等が挙げられる。これらの中でもプロピレンオキシ基がより好ましい。

また、アルキレンオキシ基は、単独または複数有しても良い。

10

20

30

40

50

アルキレンオキシ基の繰り返し数は、2～50が好ましく、2～30がより好ましく、2～15がさらに好ましい。

【0025】

多官能(メタ)アクリレート化合物は、光硬化性モノマー100質量%中、5～80質量%が好ましく、7～30質量%がより好ましい。

【0026】

<その他光硬化性モノマー>

光硬化性組成物は、アミドモノマーおよび多官能(メタ)アクリレートモノマー以外にその他光硬化性モノマーを含むことができる。

10 その他の光硬化性モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート、水酸基含有(メタ)アクリレート、含フッ素(メタ)アクリレート等が挙げられる。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

カルボキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20 含フッ素(メタ)アクリレートとしては、例えば2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルメタクリレート等が挙げられる。

また、その他好適な(メタ)アクリレートとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、2-メチル-3,4-エポキシ-シクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0027】

ウレタンアクリレートオリゴマーとしては、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する重量平均分子量800～20,000の化合物が挙げられる。本発明においてウレタンアクリレートオリゴマーは、アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド基(ユニット)を有しないことが好ましい。

【0028】

ウレタンアクリレートオリゴマーの市販品は、例えば、ダイセルUCB社製「Ebecryl」シリーズ、サートマー社製「CNシリーズ」、BASF社製「Laromerシリーズ」、コグニス社製「フォトマーシリーズ」、根上工業社製「アートレジンシリーズ」、日本合成社製「紫光シリーズ」、日本化薬社製「カヤラッドシリーズ」等が挙げられる。

【0029】

その他光硬化性モノマーは、単独または2種類以上を併用できる。

【0030】

その他光硬化性モノマーは、光硬化性モノマー100質量%中、1～75質量%を含むことが好ましく、10～60質量%がより好ましい。

【0031】

<光重合開始剤>

本発明において放射線による硬化には光重合開始剤を使用する。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

光ラジカル重合開始剤は、分子内開裂型または水素引き抜き型が好ましい。

分子内開裂型の光ラジカル重合開始剤は、放射線を照射することにより当該開始剤分子が開裂してラジカルを発生するタイプのラジカル開始剤である。分子内開裂型の光ラジカル

10

20

30

40

50

ル重合開始剤は、例えば、ベンジルケタール系光ラジカル重合開始剤、-ヒドロキシアセトフェノン系光ラジカル重合開始剤、ベンゾイン系光ラジカル重合開始剤、アミノアセトフェノン系光開始剤、オキシムケトン系光ラジカル重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光ラジカル重合開始剤、チタノセン系光ラジカル重合開始剤等が好ましい。

【0032】

ベンジルケタール系光ラジカル重合開始剤は、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(ベンジルジメチルケタール/2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン)等が挙げられる。

-ヒドロキシアセトフェノン系光ラジカル重合開始剤は、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、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、1-(4-ドデシルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン、1-(4-イソプロピルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン、1-ベンゾイル-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゾイル]-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン、1-[4-(アクリロイルオキシエトキシ)-ベンゾイル]-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン、フェニル-1-ヒドロキシ-シクロヘキシルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノールオリゴマー等が挙げられる。

ベンゾイン系光ラジカル重合開始剤は、例えばベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等が挙げられる。

アミノアセトフェノン系光ラジカル重合開始剤は、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、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-1等が挙げられる。

オキシムケトン系光ラジカル重合開始剤は、例えば1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(0-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(0-アセチルオキシム)等が挙げられる。

アシルホスフィンオキシド系光ラジカル重合開始剤は、例えばビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfinオイサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルfosfinオイサイド等が挙げられる。

チタノセン系光ラジカル重合開始剤は、例えばビス(シクロペニタジエニル)-ジ-フェニル-チタニウム、ビス(シクロペニタジエニル)-ジ-クロロ-チタニウム、ビス(シクロペニタジエニル)-ビス(2,3,4,5,6ペニタフルオロフェニル)チタニウム、ビス(シクロペニタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム等が挙げられる。

【0033】

水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフェノン系光ラジカル開始剤、チオキサントン系光ラジカル重合開始剤、アントラキノン系光開始剤等が好ましい。

ベンゾフェノン系光ラジカル開始剤は、例えばベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、3-ベンゾイルビフェニル、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、メチル2-ベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメトキシ)ベンゾフェノン、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、2-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル)-プロパン-1-オン等が挙げられる。

チオキサントン系光ラジカル重合開始剤は、例えばチオキサントン、キサントン、2-

10

20

30

40

50

クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサンテン-9-オン等のチオキサントン誘導体等が挙げられる。

アントラキノン系光開始剤は、例えばアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ヒドロキシアントラキノン、2-アミノアントラキノン等が挙げられる。

【0034】

光重合開始剤は、これらの中でも、アシルホスフィン系化合物を用いることが好ましい。アシルホスフィン系化合物としては、例えば、アシルホスフィンオキシド系光ラジカル重合開始剤が挙げられ、中でも、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルfosフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosフィンオキサイドが好ましい。アシルホスフィン系化合物は市販品を用いてもよく、例えば、ルシリントPO(BASFジャパン社製)などを好適に用いることができる。

10

【0035】

光重合開始剤は、単独または2種類以上を併用できる。

【0036】

光重合開始剤は、光硬化性モノマー100質量部に対して、1~20質量部を含むことが好ましい。

20

【0037】

<増感剤>

本発明では、光重合開始剤に増感剤を併用できる。増感剤は、アミン化合物が好ましい。

アミン化合物は、例えばトリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N,N-ジメチルベンジルアミン、4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0038】

増感剤は、単独または2種類以上を併用できる。

【0039】

増感剤は、光硬化性モノマー100質量部に対して、0.1~5質量部を含むことが好ましい。

30

【0040】

<樹脂>

光硬化性組成物は、樹脂を含むことができる。光硬化性組成物は、樹脂を含むことで有機層の硬さ、柔軟性等を適宜調整できる。

樹脂は、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、(変性)スチレン無水マレイン酸共重合体、(変性)塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、(変性)塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、ケトンアルデヒド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ乳酸樹脂、セルロースアセテート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、エステル化セルロース樹脂、ブチラール樹脂等が挙げられる。

40

【0041】

樹脂は、単独または2種類以上を併用できる。

【0042】

樹脂は、光硬化性組成物の不揮発分100質量%中に1~20質量%を含むことが好ましく、2~15質量%がより好ましい。

【0043】

<溶剤>

光硬化性組成物は、溶剤を配合できる。溶剤を配合することで、光硬化性組成物を印刷(塗工)に適した粘度に調整し易い。溶剤は、使用する各成分の溶解性や印刷ないし塗工

50

方法等に応じて、適宜選択することができる。

【0044】

溶剤は、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、水等が挙げられる。

【0045】

溶剤は、単独または2種類以上を併用できる。

【0046】

溶剤は、光硬化性組成物100質量%中に1~50質量%を含むことが好ましい。

【0047】

<その他添加剤>

光硬化性組成物は、必要に応じてその他添加剤を含むことができる。その他添加剤は、例えば、可塑剤、表面調整剤、紫外線防止剤、光安定化剤、酸化防止剤、重合禁止剤が挙げられる。

【0048】

本発明の光硬化性組成物は、保存安定性を向上する点から、重合禁止剤を用いてもよい。重合禁止剤は、公知のものの中から適宜選択して用いることができる。重合禁止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、キノン類、ニトロソアミン類、フェノチアジン類、ビペリジン-1-オキシル類などが挙げられ、中でもビペリジン-1-オキシル類が好ましく、中でも、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン-1-オキシルがより好ましい。4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン-1-オキシルとして、例えば、伯東株式会社製ポリストップP7300を用いることができる。

重合禁止剤を用いる場合、その含有割合は、保存安定性と光硬化性を両立する点から、光硬化性組成物100質量%中に、0.001質量%以上0.2質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下であることがより好ましい。

【0049】

また、光硬化性組成物は、有機層形成のために使用するところ、課題を解決できる範囲内であれば、無機化合物を含むことができる。

【0050】

光硬化性組成物は、アミドモノマーと多官能(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤を配合して攪拌機で混合することで製造できる。攪拌機は、ディスパー等の公知の攪拌装置を使用できる。

【0051】

光重合開始剤は、公知のものの中から適宜選択して用いることができる。本発明においては、中でも、アシルホスフイン系化合物を用いることができる。当該光重合開始剤は市販品を用いてもよく、例えば、ルシリントPO(BASFジャパン社製)などを好適に用いることができる。

【0052】

光硬化性組成物は、無機化合物を含有する機能層への密着性に優れ、かつ放射線により迅速に硬化する有機層を形成できるため、無機化合物を含有する機能層を保護するための有機層用の組成物として好適に用いることができる。

当該有機層は、例えば、タッチパネルディスプレイ内の透明電極層の保護層、および有機ELデバイスの無機バリア層の保護層など、電子素子積層体の有機層として好適に用いることができる。

【0053】

<有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ(OLED)>

図1~図5を参照して、本発明の実施態様の1例であるOLEDについて説明する。図1~図5は各々、OLEDの構成の一例を示す模式的な断面図である。

【0054】

10

20

30

40

50

図1の例に示されるOLEDは、一对の電極22a及び22bと該電極間に位置する有機発光層23とを有する有機EL素子24と、前記電極22bを覆うバリア層25と、当該バリア層25を覆う有機保護層26とを備えた構造を有するOLED20であり、図1の例では、バリア層25が無機化合物を含有し、有機保護層26が前記本発明に係る光硬化性組成物の硬化物である。

また、図1の例に示される有機保護層26上は、図2に示されるように更に第2のバリア層25を有してもよい。図3の例に示されるように当該第2のバリア層25上に更に第2の有機保護層26を有してもよい。更に、図4の例に示されるように当該第2の有機保護層26上に第3のバリア層25を有してもよい。このように、バリア層25と有機保護層26は必要に応じて複数積層していてもよい。また、図5の例に示されるようにバリア層25は基板21及び電極22aの間に有してもよい。

10

【0055】

バリア層25は、金属化合物からなる薄膜の層である。バリア層の形成方法として、例えば蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的気相成長法(PVD)、種々の化学的気相成長法(CVD)、めっきやゾルゲル法等の液相成長法がある。特に、CVD法、スパッタリング法は、緻密でバリア性能に優れた無機バリア層を形成できる点で好ましい。

バリア層の組成は、珪素および/またはアルミニウムを含む酸化物、窒化物、炭化物、またはこれらの混合物が好ましく、珪素を含む酸化物、窒化物、炭化物、またはこれらの混合物がより好ましい。さらに他の金属酸化物、金属窒化物、または金属炭化物を併用することが可能である。バリア層は上述した材料からなる単層構造、または同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

20

【0056】

バリア層の厚みは、特に限定されないが、1層につき15~1200nmが好ましく、20~1000nmがより好ましい。厚みが15~1000nmの範囲内になると層形成でピンホールが生じ難く、クラックも生じ難い。

【0057】

有機保護層26は、光硬化性組成物から形成した硬化被膜である。有機保護層の厚みは、通常1~30μmが好ましく、4~10μmがより好ましい。有機保護層の厚みが1μm以上になると、バリア層への保護機能が向上し屈曲性が向上する。また有機保護層の厚みが30μm以下になると、生産性の向上やコストダウンの他に透明性が向上する。また前記有機保護層上に、他の樹脂(A)を用いた樹脂組成物から形成される第二の保護膜を備えることも好ましい。これにより屈曲性や水蒸気バリア性がより向上する。

30

【0058】

バリア層上有機保護層を形成する方法は、公知の印刷ないし塗工法を使用できる。印刷方法は、例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、グラビア印刷およびグラビアオフセット印刷等が挙げられる。また塗工方法は、例えばディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法が挙げられる。また、印刷または塗布後、乾燥・硬化工程を行なうことが好ましい。乾燥・硬化工程は、UVランプ(例えば高圧水銀ランプ)、熱風オーブン、赤外線オーブン、およびマイクロウエーブオーブン、ならびにこれらを複合した複合オーブン等公知の乾燥装置が挙げられる。熱風オーブンを使用した熱乾燥・硬化の条件は50~130で1分程度が好ましい。光照射量は、10~3000mJ/m²程度である。

40

【0059】

本発明で光硬化組成物を硬化させるための放射線は、紫外線を発生する光源を利用することが好ましい。この光源は、例えば高圧水銀灯、定圧水銀灯、メタルハライドランプ、紫外線レーザー、LEDランプ等が挙げられる。これらの中で、有機EL層への影響が少ない中心波長が365nm以上のLEDランプが好ましく、中心波長385nm以上のLEDランプが好ましい。

50

【0060】

有機EL素子24を構成する各要素の詳細を次に説明する。

<有機EL素子>

基板21は、有機EL素子に用いられる公知の基板が広く採用できる。基板21は、樹脂フィルムであってもよいし、ガスバリアフィルムであってもよい。特開2004-136466号公報、特開2004-148566号公報、特開2005-246716号公報、特開2005-262529号公報等に記載のガスバリアフィルムも好ましく用いることができる。

【0061】

基板21は、セルロールエステルでは、例えば、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等；

ポリエステルでは、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等；

ポリオレフィンでは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)、ポリメチルベンテン、ポリテトラフルオロエチレン、シクロオレフィンポリマー(COP)等；

ビニル化合物では、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル等；

アクリル樹脂では、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリアクリル酸エステル等；

その他は、例えば、ポリスチレン(PS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド、ポリイミド(PI)、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリオキシエチレン、ノルボルネン樹脂、AS樹脂(SAN)、塩化ビニリデン樹脂(PVDC)、エポキシ樹脂等、ガラス；が挙げられる。

これらの中でもポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、シクロオレフィンポリマー(COP)、ポリイミド(PI)が好ましい。

【0062】

基板21の厚みは、通常5μm～700μm程度であり、10μm～200μmが好ましく、15μm～150μmがより好ましい。基板21は、ヘイズ3%以下が好ましく、2%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。また基材21は、全光線透過率70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。ヘイズおよび全光線透過率を満たすとOLEDの視認性が向上する。

【0063】

有機EL素子24は、基板21と、基板上に設けられた陰極及び陽極を構成する一対の電極22a及び22bを有し、両電極間には発光層を含む有機発光層23を有する。一例として、電極22aを陽極、電極22bを陰極とすることができる。

発光素子の性質上、陽極および陰極のうち少なくとも一方の電極は透明である。

陽極は、通常、有機化合物層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。陽極は、通常透明陽極として設けられる。基板として耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、酸化インジウムスズ(以下、ITO)または酸化亜鉛インジウム(以下、IZO)を使用し、150℃以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

【0064】

陰極は、通常、有機化合物層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

陰極を構成する材料は、例えば、金属、合金、ならびに金属酸化物、ならびに電気伝導

10

20

30

40

50

性化合物、ならびにこれらの混合物などが挙げられる。前記材料は、例えば、2属金属（たとえばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、リチウム・アルミニウム合金、マグネシウム・銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属が挙げられる。これらは、単独または2種類以上を使用できる。陰極を構成する材料として、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと0.01~10質量%のアルカリ金属または2属金属との合金（例えば、リチウム・アルミニウム合金、マグネシウム・アルミニウム合金など）をいう。なお、陰極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されている。また、陰極と前記有機化合物層との間に、アルカリ金属または2属金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を0.1~5nmの厚みで挿入してもよい。この誘電体層は、一種の電子注入層と見ることもできる。

10

【0065】

陰極の厚みは、通常10nm~5μm程度であり、50nm~1μmが好ましい。

また、陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、陰極の材料を1~10nmの厚さに薄く成膜し、さらにITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

【0066】

図示は省略するが、前記有機化合物層の積層の態様としては、陽極側から、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極の順に積層されている態様が好ましい。さらに、正孔輸送層と発光層との間、または、発光層と電子輸送層との間には、電荷ブロック層等を有してもよい。陽極と正孔輸送層との間に、正孔注入層を有してもよく、陰極と電子輸送層との間には、電子注入層を有してもよい。また、発光層としては一層だけでもよく、また、第一発光層、第二発光層、第三発光層等に発光層を分割してもよい。さらに、各層は複数の二次層に分かれてもよい。

20

【0067】

有機EL素子は、発光層を含む少なくとも一層の有機化合物層を有しており、有機発光層以外の他の有機化合物層としては、前述したごとく、正孔輸送層、電子輸送層、電荷ブロック層、正孔注入層、電子注入層等の各層が挙げられる。

30

【0068】

有機発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層、または正孔輸送層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層、または電子輸送層から電子を受け取り、正孔と電子との再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。発光層は、発光材料のみで構成されてもよく、ホスト材料と発光材料の混合層とした構成でもよい。発光材料は蛍光発光材料でも燐光発光材料であってもよく、ドーパントは1種であっても2種以上であってもよい。ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は1種であっても2種以上であってもよく、例えば、電子輸送性のホスト材料とホール輸送性のホスト材料とを混合した構成が挙げられる。さらに、発光層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料を含んでいてもよい。また、発光層は1層であっても2層以上であってもよく、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

40

【0069】

前記蛍光発光材料は、例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェ

50

ニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体などの化合物等が挙げられる。

【0070】

前記熒光発光材料は、例えば、遷移金属原子またはラントノイド原子を含む錯体が挙げられる。

前記遷移金属原子は、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タンゲステン、ルニウム、オスミウム、イリジウム、および白金が挙げられる。これらの中でもルニウム、イリジウム、および白金が好ましい。

前記ラントノイド原子は、ラントン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムが挙げられる。これらのラントノイド原子の中でも、ネオジム、ユーロピウム、およびガドリニウムが好ましい。

10

【0071】

錯体の配位子としては、例えば、G.Wilkinson等著、*Comprehensive Coordination Chemistry*、Pergamon Press社1987年発行、H.Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社1987年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

【0072】

また、発光層に含有されるホスト材料としては、例えば、カルバゾール骨格を有するもの、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するものおよびアリールシラン骨格を有するものや、後述の正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層の項で例示されている材料が挙げられる。

20

【0073】

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極または陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。正孔注入層、正孔輸送層は、具体的には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、カーボン、等を含有する層であることが好ましい。

30

【0074】

電子注入層、電子輸送層は、陰極または陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。電子注入層、電子輸送層は、具体的には、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピラジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、等を含有する層であることが好ましい。

40

【0075】

正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として、正孔ブロック層を設けることができる。また、電子輸送層・電子注入層が正孔ブロック層の機能を兼ねていてもよい。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、BAlq等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、BCP等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる。

また、陰極側から発光層に輸送された電子が陽極側に通りぬけることを防止する機能を

50

有する層を、発光層と陽極側で隣接する位置に設けることもできる。正孔輸送層・正孔注入層がこの機能を兼ねていてもよい。

【実施例】

【0076】

以下、実施例、比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を意味する。表中の配合量は、質量部である。

【0077】

<実施例1>

アミドモノマーとしてN-ビニル- - -カプロラクタム：85部、多官能（メタ）アクリレートモノマーとしてジプロピレンジコールジアクリレート：15部、ルシリンTPO（光重合開始剤、BASFジャパン社製）5部、ポリフローNo.75（表面調整剤、共栄社化学社製）0.5部、ポリストップ7300P（重合禁止剤、伯東社製）0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

10

【0078】

<実施例2>

多官能（メタ）アクリレートモノマーとして2官能のジプロピレンジコールジアクリレートの代わりに、3官能のトリメチロールプロパントリアクリレートを用いた以外は実施例1と同様にして光硬化性組成物を得た。

20

【0079】

<実施例3>

N-ビニル- - -カプロラクタム：45部、ジプロピレンジコールジアクリレート：55部、ルシリンTPO：5部、ポリフローNo.75：0.5部、ポリストップ7300P：0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

20

【0080】

<実施例4>

N-ビニル- - -カプロラクタム：25部、ジプロピレンジコールジアクリレート：75部、ルシリンTPO：5部、ポリフローNo.75：0.5部、ポリストップ7300P：0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

30

【0081】

<実施例5～7>

アミドモノマーとしてN-ビニル- - -カプロラクタムの代わりに、
実施例5ではN-ビニルピロリドンを、
実施例6ではヒドロキシエチルアクリルアミドを、
実施例7ではアクリロイルモルフォリンを、
それぞれ85部用いた以外は実施例1と同様にして光硬化性組成物を得た。

30

【0082】

<実施例8>

アミドモノマーとしてN-ビニル- - -カプロラクタム：15部、アクリロイルモルフォリン：70部を用いた以外は実施例1と同様にして光硬化性組成物を得た。

40

【0083】

<実施例9>

アミドモノマーとしてアクリロイルモルフォリン：60部、多官能（メタ）アクリレートモノマーとして2官能のジプロピレンジコールジアクリレート：15部、他の光硬化性モノマーとしてフェノキシエチルアクリレート：25部、ルシリンTPO：5部、ポリフローNo.75：0.5部、ポリストップ7300P：0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

40

【0084】

<実施例10～12>

アミドモノマーとしてアクリロイルモルフォリン：85部、多官能（メタ）アクリレ-

50

トモノマーとして2官能のジプロピレングリコールジアクリレート：15部、ルシリントPO 5部、ポリフローNo.75：0.5部、ポリストップ7300P：0.05部の他、樹脂として、

実施例10では、VARIPLUSSK（ケトンアルデヒド樹脂、EVONIK社）：5部を、

実施例11では、Joncryl611（アクリル樹脂、BASF社）：5部を、

実施例12では、CAB-551-0.01（セルロースアセテートブチレート樹脂、Eastman Chemical社）：5部を、

それぞれ混合して光硬化性組成物を得た。

【0085】

<比較例1>

フェノキシエチルアクリレート 90部、ジプロピレングリコールジアクリレート 10部、ルシリントPO 5部、ポリフローNo.75 0.5部、ポリストップ7300P 0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

【0086】

<比較例2>

フェノキシエチルアクリレート 40部、ラウリルアクリレート（L-A、共栄社化学社製）50部、ジプロピレングリコールジアクリレート 10部、ルシリントPO 5部、ポリフローNo.75 0.5部、ポリストップ7300P 0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

【0087】

<比較例3>

フェノキシエチルアクリレート 85部、ラウリルアクリレート 10部、トリメチロールプロパントリアクリレート 5部、ルシリントPO 5部、ポリフローNo.75 0.5部、ポリストップ7300P 0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

【0088】

<比較例4>

ジプロピレングリコールジアクリレート 100部、ルシリントPO 5部、ポリフローNo.75 0.5部、ポリストップ7300P 0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

【0089】

<比較例5>

トリメチロールプロパントリアクリレート 100部、ルシリントPO 5部、ポリフローNo.75 0.5部、ポリストップ7300P 0.05部を混合して光硬化性組成物を得た。

【0090】

[密着性の評価]

下記基材A～C上に得られた光硬化性組成物を、バーコーターNo.5で膜厚が7μmとなるように塗工した。塗工フィルムを酸素濃度が300ppm以下に制御された窒素フロー下のコンベアーに移して、中心波長395nmのLED光源で紫外線を積算光量500mJ/cm²（UV-Aの範囲で測定）照射し、有機層を有する、密着性評価用の試料を得た。

そして、JIS K 5600に準拠してテープ密着試験を実施した。

具体的には、有機層上からに基材に達する深さまでカッターナイフを入れ幅1mm間隔に碁盤目状に10マス×10マスの計100マス目を形成するように切れ込みを入れた。次いで切れ込みの上に市販セロハンテープ（25mm幅）を貼り付け、直後に市販セロハンテープを手で急速に剥離して、残ったマス目の数で密着性を評価した。密着性の評価は、100/100の場合、形成した全てのマスが剥離しなかったことを意味し、0/100は、全てのマスが剥離したことを意味する。

基材A：厚さ75μmのポリエチレンテレフタレート（以下、PET）フィルム上に厚

10

20

30

40

50

さ 2 0 0 n m の窒化珪素層を形成した窒化珪素積層フィルム

基材 B : 厚さ 7 5 μ m の P E T フィルム上に厚さ 2 0 0 n m の酸化珪素層を形成した酸化珪素積層フィルム。

基材 C : 厚さ 7 5 μ m の P E T フィルム上に厚さ 2 0 0 n m の酸化アルミニウム層を形成した酸化アルミニウム積層フィルム。

【 0 0 9 1 】

< 屈曲性試験前後の水蒸気バリア性の評価 >

基材 A を用いた試料について、屈曲性試験前後の水蒸気バリア性を評価した。 屈曲性試験は、耐屈曲性試験器（ユアサシステム機器社製面状体無負荷 U 字伸縮試験機）を用いて行い、P E T フィルムが上側になるように上記試験用サンプルを装置にセットし、直径 3 m m 幅、3 0 回 / 分の速度で 5 万回折り曲げを実施した。 10

水蒸気バリア性は、水蒸気透過率測定装置（M O C O N 社製 P E R M A T R A N ）を用いて測定した。条件は 4 0 、 1 0 0 % R . H . 1 6 8 時間試験を行った。検出限界は 0 . 0 1 g / m² / 日である。

なお、比較例で得られた光硬化性組成物は、窒化珪素積層への密着性が不良でバリア積層体の作製が困難なため、試験を行っていない。

【 0 0 9 2 】

20

【表1】

表1

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
アミドモノマー	N-ビニル-ε-カプロラクタム	85	85	45	25			
	N-ビニルビロドン					85		
	ヒドロキシエチルアクリルアミド					85		
	アクリロイルモルフォリン						85	
多官能(メタ)アクリレートモノマー	2官能 ジプロビレングリコールジアクリレート	15		55	75	15	15	15
	3官能 トリメチロールプロパントリアクリレート		15					
その他光硬化性モノマー	フェノキシエチルアクリレート							
	ラウリルアクリレート							
光重合開始剤	ルシリンTPO	5	5	5	5	5	5	5
その他添加剤	ポリフローNo.75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合禁止剤	ポリストップ7300P	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂	VARIPLUS SK							
	Joncryl 611							
	CAB-551-0.01							
密着性	基材A	100/100	90/100	95/100	90/100	100/100	100/100	100/100
	基材B	100/100	90/100	95/100	90/100	100/100	100/100	100/100
	基材C	100/100	90/100	95/100	90/100	100/100	100/100	100/100
水蒸気バリア性	屈曲性試験 前	検出限界以下						
	屈曲性試験 後	検出限界以下						

10

		実施例				
		8	9	10	11	12
アミドモノマー	N-ビニル-ε-カプロラクタム	15				
	N-ビニルビロドン					
	ヒドロキシエチルアクリルアミド					
	アクリロイルモルフォリン	70	60	85	85	85
多官能(メタ)アクリレートモノマー	2官能 ジプロビレングリコールジアクリレート	15	15	15	15	15
	3官能 トリメチロールプロパントリアクリレート					
その他光硬化性モノマー	フェノキシエチルアクリレート		25			
	ラウリルアクリレート					
光重合開始剤	ルシリンTPO	5	5	5	5	5
その他添加剤	ポリフローNo.75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合禁止剤	ポリストップ7300P	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂	VARIPLUS SK		5.0			
	Joncryl 611			5.0		
	CAB-551-0.01				5.0	
密着性	基材A	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	基材B	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	基材C	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
水蒸気バリア性	屈曲性試験 前	検出限界以下				
	屈曲性試験 後	検出限界以下				

20

30

		比較例				
		1	2	3	4	5
アミドモノマー	N-ビニル-ε-カプロラクタム					
	N-ビニルビロドン					
	ヒドロキシエチルアクリルアミド					
	アクリロイルモルフォリン					
多官能(メタ)アクリレートモノマー	2官能 ジプロビレングリコールジアクリレート	10	10		100	
	3官能 トリメチロールプロパントリアクリレート			5		100
その他光硬化性モノマー	フェノキシエチルアクリレート	90	40	85		
	ラウリルアクリレート		50	10		
光重合開始剤	ルシリンTPO	5	5	5	5	5
その他添加剤	ポリフローNo.75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合禁止剤	ポリストップ7300P	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂	VARIPLUS SK					
	Joncryl 611					
	CAB-551-0.01					
密着性	基材A	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
	基材B	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
	基材C	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100

40

50

【0093】

表1に示すように実施例は密着に優れ、屈曲後でも水蒸気バリア性が優れており有機ELデバイス用バリア層として実用的である。

一方、比較例は総じて密着が悪いため、屈曲に対しバリア層を保護する効果が期待できない。

【0094】

<発光試験用サンプルの作成>

窒化珪素からなるバリア層が設けられたポリエチレンテレフタレート(以下、PET)フィルム上にインジウム-スズ酸化物(以下、ITO)からなる正孔注入電極を形成し、バリア層およびITO電極上に更に、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(NPD)からなる正孔輸送層(厚さ50nm)を形成した。前記正孔輸送層上にホスト材料である99.5モル%の4-フェニルベンゾフェノン(4PBP)と、発光性のドーパントである0.5モル%のルブレン(5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン)からなる発光層(厚さ50nm)を形成した。更に、前記発光層上にAlq3(トリス(8-キノリノール)アルミニウム)からなる電子輸送層(厚さ15nm)、電子注入電極を順次形成し、有機EL素子を作製した。電子注入電極は、LiF層(厚さ0.5nm)とアルミニウム層(厚さ80nm)とを順次積層し、有機EL素子を形成した。なお、前記有機EL素子を構成する各層は、抵抗加熱方式の真空蒸着法で蒸着時の圧力が 1.3×10^{-4} Pa(1×10^{-6} Torr)で行った。

次いで、前記有機EL素子における電子注入電極上に、スパッタリングによって窒化珪素からなる第1のバリア層を設け、該第1のバリア層上に各実施例の光硬化性組成物を塗工し、光硬化し、有機保護層を形成した。前記有機保護層上に、スパッタリングによって窒化珪素からなる第2のバリア層を設け、発光試験用のサンプルディスプレイを作成した。

【0095】

<発光試験の評価>

屈曲性試験は、耐屈曲性試験器(コーティングテスター社製、円筒型マンドレル法)を用いて直径6mmの心棒を用いて行った。第2のバリア層が下側になるように試験サンプルを装置にセットし、1回/1秒の速度で1回折り曲げを行った。屈曲性試験前・後のサンプルについて、正孔注入電極にプラス、電子注入電極にマイナスの電圧を印可して、発光試験を行った。

実施例1～12では屈曲性試験後においても試験前と同様に発光が観察されたが、比較例1～5では屈曲性試験後でサンプルに大きなクラックが見られ、発光が観察されなかつた。

【符号の説明】

【0096】

20 OLED

21 基板

22 a 電極

22 b 電極

23 有機発光層

24 有機EL素子

25 バリア層

26 有機保護層

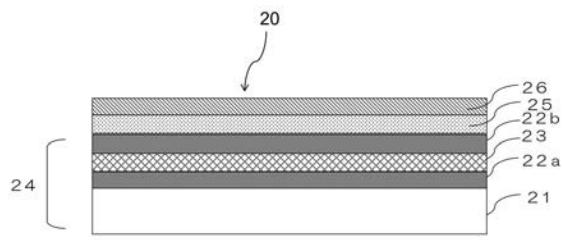
10

20

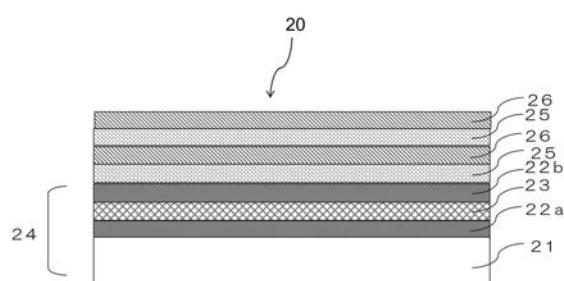
30

40

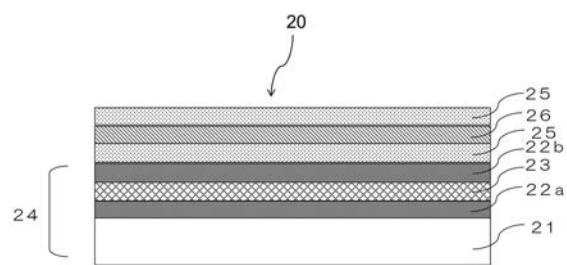
【図1】



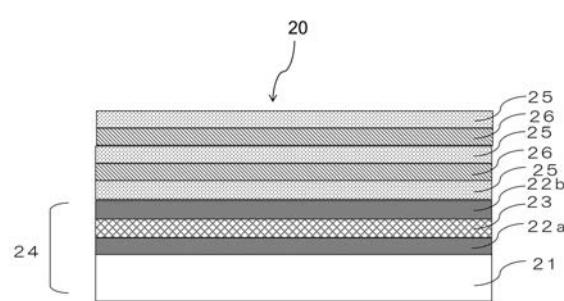
【図3】



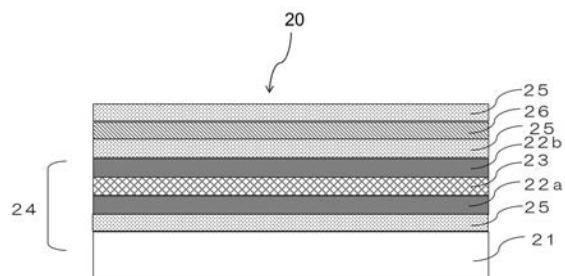
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 EE48 EE49 EE50 FF14
5G435 AA07 AA13 BB05 HH20

专利名称(译)	显示		
公开(公告)号	JP2019145369A	公开(公告)日	2019-08-29
申请号	JP2018029259	申请日	2018-02-22
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司		
[标]发明人	中山 雄二 鶴田 洋明 福地 良寿		
发明人	中山 雄二 若田部 悟史 鶴田 洋明 福地 良寿		
IPC分类号	H05B33/04 H01L27/32 H01L51/50 G09F9/00		
FI分类号	H05B33/04 H01L27/32 H05B33/14.A G09F9/00.302 G09F9/00.313		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/EE50 3K107/FF14 5G435 /AA07 5G435/AA13 5G435/BB05 5G435/HH20		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种显示器，其中在弯曲之后在阻挡层中几乎不出现裂纹并且水蒸气透过率不降低。一种有机EL元件，具有一对电极和位于电极之间的有机发光层，第一阻挡层覆盖该对电极的至少一个表面，以及一种显示器，其包括覆盖所述第一阻挡层的第一有机保护层，其中所述第一阻挡层包含无机化合物，所述显示器，其中所述第一有机保护层是光固化性组合物的固化产物，所述光固化性组合物包含基本上包含酰胺单体和多官能(甲基)丙烯酸酯单体的光聚合性单体和光聚合引发剂。[选型图]图1

