

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4419012号
(P4419012)

(45) 発行日 平成22年2月24日 (2010. 2. 24)

(24) 登録日 平成21年12月11日 (2009. 12. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/04 (2006. 01)

H O 5 B 33/04

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-321315 (P2003-321315)
 (22) 出願日 平成15年9月12日 (2003. 9. 12)
 (65) 公開番号 特開2004-139977 (P2004-139977A)
 (43) 公開日 平成16年5月13日 (2004. 5. 13)
 審査請求日 平成18年8月2日 (2006. 8. 2)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-283041 (P2002-283041)
 (32) 優先日 平成14年9月27日 (2002. 9. 27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000132404
 株式会社スリーボンド
 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 番地
 (72) 発明者 堀江 賢一
 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 番地 株式
 会社スリーボンド内
 (72) 発明者 荒井 佳英
 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 番地 株式
 会社スリーボンド内
 (72) 発明者 根本 崇
 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 番地 株式
 会社スリーボンド内

審査官 濱野 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機 E L 素子用封止材及び有機 E L 素子の封止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 5 7 では非流動性を有し、かつ、5 0 ~ 1 0 0 の範囲では流動性を有する (A) 成分と (B) 成分を含有する光硬化性樹脂層、および光透過性フィルム層からなるシート状封止材により、有機 E L 素子を有する基板に該シート状封止材を保温された圧着ロールにて圧着して貼合せる工程と光照射により光硬化性樹脂層を硬化する工程による無機膜の下地になる一次被膜の形成方法。

(A) 成分：平均分子量が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 かつ分散度 M_w / M_n が 1 . 5 ~ 3 . 0 で、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂の両末端及び / 又は側鎖を (メタ) アクリル酸で (メタ) アクリル化したエポキシ (メタ) アクリレート

(B) 成分：光重合開始剤

【請求項 2】

光透過性フィルム層がポリエーテルサルフォンからなる請求項 1 に記載の無機膜の下地になる一次被膜の形成方法。

【請求項 3】

光透過性フィルム層がポリエチレンテレフタレートフィルムからなり、光硬化性樹脂層を硬化する工程の後に、光透過性フィルムを取り除く工程を含む請求項 1 に記載の無機膜の下地になる一次被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明はガラス基板上に形成された有機EL素子を保護するための封止剤、及びその封止方法に関し、さらに詳しくは、光硬化性樹脂を用いた有機EL素子を保護するためのシート状の封止剤、及びその封止方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

有機EL素子は、蛍光性有機EL素子化合物を含む薄膜を陰極と陽極の間に挟んだ構造を有し、この薄膜に電子及び正孔を注入して再結合するときに生じる発光を利用するものである。ところで、この蛍光性有機EL素子化合物は、水分や酸素などに弱く、例えば有機EL素子を大気中で駆動させると発光特性が急激に低下する。このように有機EL素子は湿気の影響を受けやすいため、従来からその表面に窒化シリコンなどの無機膜を形成することで、水分や酸素等との接触を遮断するように対処してきた。

10

【特許文献1】特開平5 - 089959号公報

【特許文献2】特開平11 - 040347号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 3 】

ところが、この無機膜形成は凹凸のある有機EL素子の表面に有効な保護膜を形成するのに非常な時間がかかるため、生産効率を上げるのが困難であった。また、窒化シリコンなどの無機膜は硬く剛性が高いため有機EL素子にクラックが入り易く、品質の低下や不良品の発生をまねいていた。本発明ではこのような問題を解決することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

本発明者等は、前述した課題を解決するため鋭意検討した結果、分子の末端又は側鎖にエチレン性二重結合を有する化合物と、光重合開始剤とを主成分とする（a）光硬化性樹脂層を、（b）光透過性を有するフィルム上に形成した封止材であって、前記（a）の光硬化性樹脂層が25℃では非流動性を示し、かつ、加熱すると50℃～100℃の範囲で流動性を発現することを特徴とする有機EL素子用封止材を用いて、有機EL素子表面に硬化した光硬化性樹脂層を含む一次被膜を設けることで、前述の課題を解決した。また、別の発明では、有機EL素子が形成された平滑なガラス基板、及び光硬化性樹脂層と光透過性フィルム層とを有するシート状封止材をそれぞれ用意し、ガラス基板上の有機EL素子をシート状封止材で被覆するように押し当てながら貼合わせ、ついで、光を照射してこの光硬化性樹脂層を硬化した後、光透過性フィルムを取り除き、または取り除かずして、有機EL素子を光硬化性樹脂により封止することにより、有機EL素子表面に硬化した光硬化性樹脂の一次被膜を平滑に設けることで前述の課題を解決した。

30

【 0 0 0 5 】

このように硬化した光硬化性樹脂の一次被膜を有機EL素子表面に平滑に設けることで、この後の工程を容易にすることができる。例えば、この光硬化性樹脂の一次被膜の上に従来から用いられる窒化シリコンなどの無機膜を容易に形成できるようになる。

【 0 0 0 6 】

40

以下本発明の各要素について詳述する。本発明に用いられる分子の末端又は側鎖にエチレン性二重結合を有する化合物と、光重合開始剤とを主成分とする（a）光硬化性樹脂層を、（b）光透過性を有するフィルム上に形成した封止材のうち、分子の末端又は側鎖にエチレン性二重結合を有する化合物とは、分子の末端又は側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するアクリル系の硬化性樹脂を好ましく用いることができ、さらに主鎖にビスフェノールAやビスフェノールF骨格を有し、分子の末端又は側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するエポキシ（メタ）アクリレートが特に好ましく用いられる。また、このエポキシ（メタ）アクリレートは、平均分子量が1000～10000、かつ分散度 M_w/M_n が1.5～3.0であることが望ましい。このように平均分子量や分散度を制御することで、塗工時の塗膜精度やタック性が良好になり、また熱圧着時の流動性がすぐれ、気泡のない

50

平滑膜を得ることが可能となる。

【0007】

また、前記(a)光硬化性樹脂層には、エチレン性二重結合を有する化合物を光硬化させるための光重合開始剤を含有する。この光重合開始剤としては、従来から公知の光(主に紫外線や可視光線)照射により活性ラジカルを発生する光重合開始剤が上げられる。具体的には、一般的に光重合開始剤として用いられるベンゾフェノンやアセトフェノン等が上げられるがこれらに限定されない。これらの中でも高分子型の光重合開始剤であるKIP150やKIP-KK(いずれもLamberti社製)等が、硬化後のアウトガス成分が少ない点で好ましく用いられる。また、可視光域に吸収波長を持つ光重合開始剤を用いて可視光照射により硬化させると、紫外線照射による有機EL素子の性能劣化を防止することが可能である。この場合、可視光域でも硬化可能な例えばアシルホスヒンオキサイド系の光重合開始剤等を使うことが必要である。

10

【0008】

本発明に用いられる(b)光透過性を有するフィルムとしては、例えばポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられるが基本的に光を透過するものであれば特に制限はない。また、有機EL素子が紫外線により劣化することを考慮して、前記(b)光透過性を有するフィルムに紫外線吸収剤を添加して紫外線を遮断することも可能である。なお、このフィルムは最終的には硬化した光硬化性樹脂層から剥離されるため、硬化性樹脂層との接着性は要求されない。また、封止工程における有機EL素子の封止性を考慮すると、フィルムとして十分な柔軟性が得られる程度の薄膜であることが必要である。

20

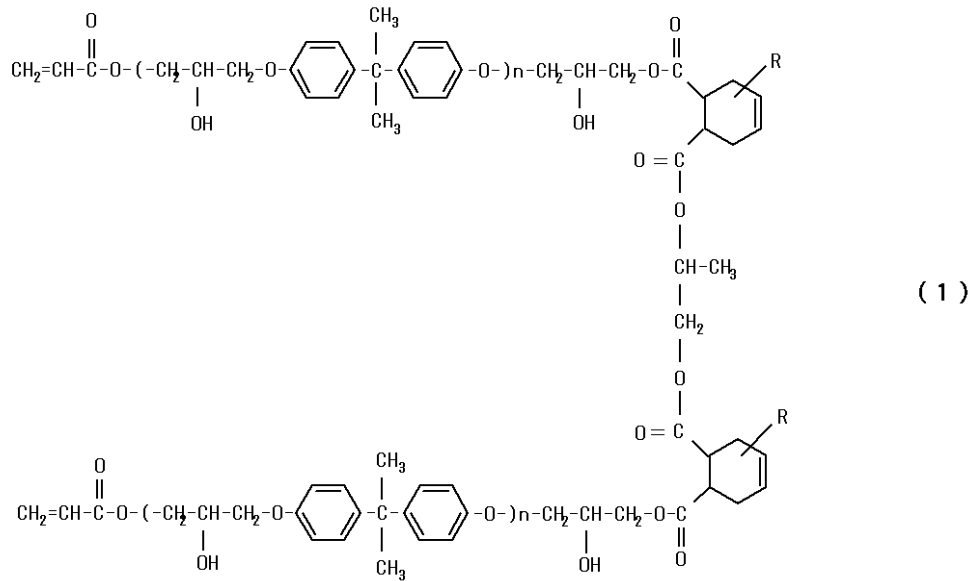
【0009】

前述した(a)光硬化性樹脂層は、常温(25℃)で非流動性を示し、固体もしくは軟質固体であり、50℃～100℃で(好ましくは60℃～80℃)熔融する必要がある。言い換えれば、この(a)光硬化性樹脂層は、常温(25℃)では固体もしくは軟質固体であるため貯蔵安定性に優れ、50℃～100℃(好ましくは60℃～80℃)に加熱昇温すると熔融して流動性を発現することを意味する。そのため、前述したエポキシ(メタ)アクリレートなどの光硬化性樹脂が、50℃～100℃の温度範囲で流動性を発現し、かつ、常温(25℃)では固形状もしくは軟質の固体状の非流動性を示す化合物(オリゴマーやプレポリマー)を使用することが必要である。この具体的な光硬化性オリゴマーやプレポリマーとしては、例えば下式(1)及び/又は(2)で示される化合物が好適である。

30

【0010】

【化 1】



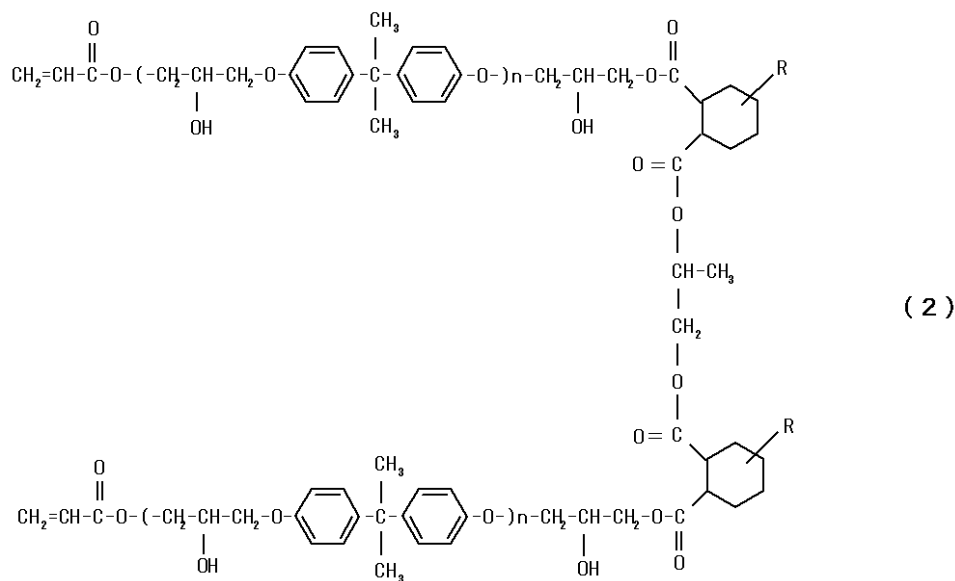
10

n は 1 ～ 3 の整数、R は同一又は異なってもよい水素、低級アルキル基を表す

【 0 0 1 1 】

20

【化 2】



30

n は 1 ～ 3 の整数、R は同一又は異なってもよい水素、低級アルキル基を表す

【 0 0 1 2 】

40

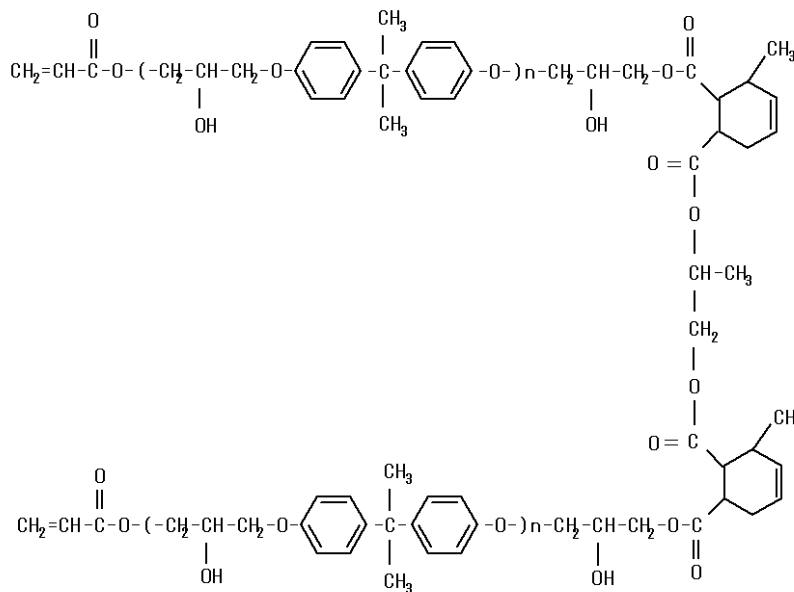
これらの光硬化性オリゴマーやプレポリマーは、例えば、EP-0021（商品名 下式で示す）として共栄社化学工業（株）から市販されているものなどが使用できる。また、光硬化性樹脂層を光透過性を有するフィルム上に形成するには、例えば、次のような方法を用いることができる。まず、前述した光硬化性樹脂を有機溶媒などに溶解し、ついで光重合開始剤を添加して攪拌し均一な液状組成物とした後、この溶液を（b）光透過性を有するフィルム上に所定の厚みに延展し、次に有機溶媒を揮散させて非流動性の（a）光硬化性樹脂層を形成したり、あるいは、前述した光硬化性樹脂を 50℃ 以上に加熱して溶解し、ここに光重合開始剤を添加して攪拌し均一な液状組成物とした後、この溶液を（b）光透過性を有するフィルム上に所定の厚みに延展し、次にこれを室温まで冷却することで、（a）光硬化性樹脂層を、（b）光透過性を有するフィルム上に形成した封止材を製

50

造することができる。

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



n は 1 ～ 3 の整数を表す。

【 0 0 1 4 】

上記した (a) 光硬化性樹脂層には、さらにつぎのような種々の添加剤を添加することができる。例えば有機 E L 素子への水分の影響を軽減するため、酸化バリウムなどの吸湿剤を添加したり、光硬化性樹脂層の透明性を損なわない程度に充填剤を添加することができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

有機 E L 素子が形成された平滑なガラス基板、及び光硬化性樹脂層と光透過性フィルム層とを有するシート状封止材をそれぞれ用意し、ガラス基板上の有機 E L 素子をシート状封止材で被覆するように押し当てながら貼合わせ、ついで、光を照射してこの光硬化性樹脂層を硬化した後、光透過性フィルムを取り除き、有機 E L 素子を光硬化性樹脂により封止することにより、有機 E L 素子表面に硬化した光硬化性樹脂の一次被膜を平滑に設けることができる。また、硬化した光硬化性樹脂の表面は光透過性フィルムを通して硬化させたので、大気中の酸素阻害により表面硬化阻害が起こらず、その表面まで十分に硬化させることが可能であった。

【 0 0 1 6 】

さらに、有機 E L 素子の凹凸を光硬化性樹脂層で被覆したので、次工程に窒化シリコン膜を形成する場合には、その形成時間を大幅に短縮することができ、加えて、有機 E L 素子表面と窒化シリコン膜の間に光硬化した樹脂層が存在するため、湿気や酸素などに対する耐久性がより向上する他、この樹脂層が緩衝材の役目を果たして有機 E L 素子の破損防止にも役立つ。また、窒化シリコン膜などの無機保護膜ではなく、十分に透湿性の低い接着剤を保護膜として使用することも可能である。この光硬化樹脂中に酸化バリウムなどの吸湿剤を添加すればその効果は更に向上し、窒化シリコン膜や接着剤などの保護膜そのものを省略することも可能となる。

【 0 0 1 7 】

本発明のシート状封止材における光硬化樹脂層は、常温において非流動性であるため取扱いが容易で、かつ、保存安定性に優れるという特徴を有する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

次に実施例を用いて本発明を詳述する。

【実施例 1】

【0019】

まず、下記に示す配合割合にて光硬化性樹脂を調合した。

1. 光硬化性オリゴマー (EP-0021) 100 重量部
(共栄社化学社製、ただし、EP-0021はその組成物中に、MEK(メチルエチルケトン)30重量%を含む。なお、このオリゴマーの平均分子量2000、分散度2.0である。

2. 光重合開始剤 (KIP-150) 2 重量部 (Lamberti社製)
上記光硬化性オリゴマーと光重合開始剤とを均一混合し、この混合液をポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み0.3mm)上にスクリーン印刷機を用いて厚さ50μmに塗工した。ついでこのフィルムを乾燥炉にて100℃で30分乾燥し常温に放置して、厚さ35μmの光硬化性樹脂層を持ったシート状の封止材を製造した(図1(イ)参照)。なお、このシート状の封止材を指触したが表面にタックが発現しているものの、光硬化性樹脂層の流動性は認められなかった。また、光硬化性樹脂層の厚みは封止する有機EL素子の大きさや形状により任意に決定されるが、5~500μm程度に形成することが好適である。5μm未満であると有機EL素子を完全に封止することが困難になり、また、500μmを越えると光硬化性樹脂層が厚くなりすぎて、光照射による完全硬化が困難になるため、未硬化樹脂からのアウトガスが発生し易くなる。

【実施例 2】

【0020】

次に、凹凸の有機EL素子(1)を透明ガラス平板上(2)に形成した基板(図1(ロ)参照)に、実施例1で製造したシート状封止材を一端部から貼合わせ(図2参照)、80℃に加熱した押圧ロール(5)を用いてシート状封止材をガラス基板に圧着する。そして、凹凸のある有機EL素子の隙間を加熱により流動性を発現した光硬化性樹脂層で充填する。この時、光硬化性樹脂層の流動性を助けるため、有機EL素子が形成されたガラス基板を、有機EL素子の変質しない程度に予め加温しておいてもよく、また、貼合わせ作業を行う環境そのものを例えば50℃程度に加温しておいてもよい。

【0021】

ついで、光透過性フィルム側から紫外線を満遍なく照射して前記光硬化性樹脂層を硬化する(図3を参照)。次に、硬化した光硬化性樹脂層から光透過性フィルムを剥離して、表面が平滑な光硬化樹脂に被覆封止された有機EL素子基板を得た(図4参照)。この時、硬化した光硬化性樹脂の表面を確認したところ、フィルムを通して光硬化を行ったため、光硬化性樹脂の表面の硬化不良(大気中の酸素により硬化阻害)が起こらず平滑で良好な硬化膜を形成していた。

【0022】

そして、この硬化した光硬化性樹脂表面に、真空蒸着法により窒化シリコン膜を形成したが、従来の有機EL素子上に直接窒化シリコン膜を形成する方法に比べて大幅に時間の短縮が行え、しかも均一な窒化シリコン膜が形成できた。また、当然のことながら、本発明のシート状接着剤を直接有機EL素子の上に形成するのではなく、窒化シリコンなどの無機膜を介した後の最終封止剤として使用することも可能である。

【実施例 3】

【0023】

実施例1と同様に調整した光硬化性樹脂を、ポリエーテルサルホンフィルム(厚み0.3mm 住友ベークライト社製 スリライトFST5300)上にスクリーン印刷機を用いて厚さ50μmに塗工した。ついでこのフィルムを乾燥炉にて100℃で30分乾燥し常温に放置して、厚さ35μmの光硬化性樹脂層を持ったシート状の封止材を製造した。なお、このシート状の封止材を指触したが表面にタックが発現しているものの、光硬化性樹脂層の流動性は認められなかった。また、光硬化性樹脂層の厚みは封止する有機EL素子の大きさや形状により任意に決定されるが、5~500μm程度に形成することが好

適である。5 μ m未満であると有機EL素子を完全に封止することが困難になり、また、500 μ mを越えると光硬化性樹脂層が厚くなりすぎて、光照射による完全硬化が困難になるため、未硬化樹脂からのアウトガスが発生し易くなる。

【0024】

次に、凹凸の有機EL素子(1)を透明ガラス平板上(2)に形成した基板の上に、真空蒸着法により窒化シリコン膜を形成した。ついで、上述したシート状封止材を一端部から貼合わせ、80℃に加熱した押圧ロール(5)を用いてシート状封止材をガラス基板に圧着する。そして、加熱により流動性を発現した光硬化性樹脂層で、窒化シリコン膜で被覆した有機EL素子間の隙間を充填する。この時、光硬化性樹脂層の流動性を助けるため、有機EL素子が形成されたガラス基板を、有機EL素子の変質しない程度に予め加温しておいてもよく、また、貼合わせ作業を行う環境を加温してもよい。

10

【0025】

次に、光透過性フィルム(ポリエーテルサルフォン)側から紫外線を満遍なく照射して前記光硬化性樹脂層を硬化させた(図3参照)。この時、光硬化性樹脂層とポリエーテルサルフォンフィルムは相互に強固に接着していることが確認された。また、このポリエーテルサルフォンフィルムはガスバリア性に優れているため、ポリエーテルサルフォンフィルムの表面にガラス製や樹脂製の薄板を積層しなくても、十分なガスバリア性を有するようになり、最終封止剤として使用することも可能である。この場合、光透過性フィルムを取り除く必要がなくなり製造工程も簡略化できる。

【0026】

20

また、上記実施例では吸湿材としての窒化シリコン膜を有機EL素子表面に形成したが、光透過性フィルムにあらかじめ窒化シリコンや酸化チタンなどの無機コーティング処理を施してもよい。

【0027】

また、本発明の有機EL素子基板はガラス基板に限るものではないが、フィルム基板に有機EL素子を形成する場合においては、本発明シート状接着剤を取り除くことなく最終封止をするときは、有機EL素子基板フィルムと本発明シート状接着剤の基板の種類は同じであることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0028】

30

【図1】有機EL素子が形成された透明ガラス基板及びシート状封止材を示した断面簡略図である。

【図2】本発明の実施例2、3における貼合わせ工程を示した断面簡略図である。

【図3】本発明の実施例2、3における光照射工程を示した断面簡略図である。

【図4】本発明の実施例2における有機EL素子基板を示す断面簡略図である。

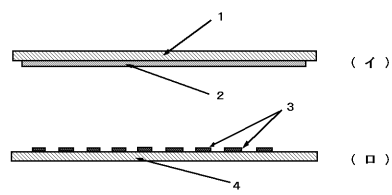
【符号の説明】

【0029】

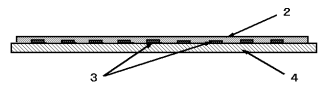
- | | |
|---|----------|
| 1 | 光透過性フィルム |
| 2 | 光硬化性樹脂層 |
| 3 | 有機EL素子 |
| 4 | ガラス基板 |
| 5 | 圧着ロール |

40

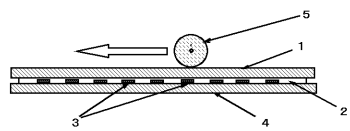
【図 1】



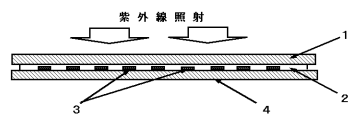
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 2 0 0 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 6 3 7 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 0 8 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 6 8 2 6 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 5 3 6 2 6 (J P , A)

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

专利名称(译)	用于有机EL器件的密封材料和用于有机EL器件的密封方法		
公开(公告)号	JP4419012B2	公开(公告)日	2010-02-24
申请号	JP2003321315	申请日	2003-09-12
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社三键		
申请(专利权)人(译)	株式会社スリーボンド		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社スリーボンド		
[标]发明人	堀江 賢一 荒井 佳英 根本 崇		
发明人	堀江 賢一 荒井 佳英 根本 崇		
IPC分类号	H05B33/04 H05B33/10 H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5253		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/BB01 3K007/DB03 3K007/FA02 3K107/AA01 3K107/CC23 3K107/EE45 3K107/EE49 3K107/GG28 3K107/GG37		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	2002283041 2002-09-27 JP		
其他公开文献	JP2004139977A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：在有机EL元件的表面上形成有效的保护膜。（A）光固化性树脂层，其含有在分子的末端或侧链具有乙烯性双键的化合物和光聚合引发剂作为主要成分，（b）具有透光性的膜光固化性树脂层（a）在25℃下显示出不流动性，在50℃~100℃下加热时显示出流动性。通过使用用于有机EL元件的特征密封材料，在有机EL元件的表面上提供固化的光固化树脂的初级涂膜。点域4

