



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0049617
 (43) 공개일자 2019년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 51/5246 (2013.01)
G09F 9/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7022464
 (22) 출원일자(국제) 2017년09월13일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2018년08월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/032993
 (87) 국제공개번호 WO 2018/052006
 국제공개일자 2018년03월22일

(30) 우선권주장
 JP-P-2016-181692 2016년09월16일 일본(JP)

(71) 출원인
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
 일본 오사카후 오사카시 기타구 니시탐마 2쵸메 4-4

(72) 발명자
와타나베 야스오
 일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지재**

(57) 요약

본 발명은, 배리어성이 우수하고, 또한, 패널 박리를 억제할 수 있는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 경화성 수지와 중합 개시제와 흡수성 필러를 함유하고, 상기 흡수성 필러는, 평균 1 차 입자경이 5 μm 이하이고, 비중이 3.3 g/cm^3 이하인 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지재이다.

(52) CPC특허분류

H01L 23/29 (2013.01)

H01L 23/31 (2013.01)

H01L 27/32 (2013.01)

H05B 33/04 (2013.01)

H01L 2251/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 수지와 중합 개시제와 흡수성 필러를 함유하고,

상기 흡수성 필러는, 평균 1 차 입자경이 5 μm 이하이고, 비중이 3.3 g/cm^3 이하인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

흡수성 필러는, 알칼리 토금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

흡수성 필러는, 산화칼슘인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

흡수성 필러는, 평균 비표면적이 5 m^2/g 이상 20 m^2/g 이하인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제.

청구항 5

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

흡수성 필러의 함유량은, 경화성 수지 100 중량부에 대해, 5 중량부 이상 60 중량부 이하인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

중합 개시제는, 광중합 개시제인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 배리어성이 우수하고, 또한, 패널 박리를 억제할 수 있는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 일렉트로 루미네선스 (이하, 「유기 EL」이라고도 한다) 표시 소자는, 서로 대향하는 1 쌍의 전극 간에 유기 발광 재료층이 협지된 적층체 구조를 갖고, 이 유기 발광 재료층에 일방의 전극으로부터 전자가 주입됨과 함께 타방의 전극으로부터 정공이 주입됨으로써 유기 발광 재료층 내에서 전자와 정공이 결합하여 발광한다. 이와 같이 유기 EL 표시 소자는 자기 발광을 실시하기 때문에, 백라이트를 필요로 하는 액정 표시 소자 등과 비교하여 시인성이 양호하고, 박형화가 가능하고, 게다가 직류 저전압 구동이 가능하다는 이점을 갖고 있다.

[0003] 유기 EL 표시 소자를 구성하는 유기 발광 재료층이나 전극은, 수분이나 산소 등에 의해 특성이 열화되기 쉽다는 문제가 있다. 따라서, 실용적인 유기 EL 표시 소자를 얻기 위해서는, 유기 발광 재료층이나 전극을 대기와 차단하여 장수명화를 도모할 필요가 있다. 유기 발광 재료층이나 전극을 대기와 차단하는 방법으로는, 봉지제를 사용하여 유기 EL 표시 소자를 봉지하는 것이 실시되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1). 유기 EL 표시

소자를 봉지제로 봉지하는 경우, 통상적으로 수분이나 산소 등의 투과를 충분히 억제하기 때문에, 유기 발광 재료층을 갖는 적층체 상에 패시베이션막이라 불리는 무기막을 형성하고, 그 무기막 상을 봉지제로 봉지하는 방법이 사용되고 있다.

[0004] 최근, 유기 발광 재료층으로부터 발해진 광을, 발광 소자를 형성한 기판면측으로부터 취출하는 보텀 이미션 방식의 유기 EL 표시 소자를 대신하여, 유기 발광층의 상면측으로부터 광을 취출하는 톱 이미션 방식의 유기 EL 표시 소자가 주목받고 있다. 이 방식은, 개구율이 높고, 저전압 구동이 되기 때문에, 장수명화에 유리하다는 이점이 있다. 이와 같은 톱 이미션 방식의 유기 EL 표시 소자에서는, 발광층의 상면측이 투명할 필요가 있기 때문에, 발광 소자의 상면측에 투명한 봉지 수지를 개재하여 유리 등의 투명 방습성 기재를 적층함으로써 봉지하고 있다 (예를 들어, 특허문헌 2 참조).

[0005] 그러나, 이와 같은 톱 이미션 방식의 유기 EL 표시 소자에서는, 광의 취출 방향을 차폐하지 않도록 하기 위해 건조제를 배치할 스페이스가 없어, 충분한 방습 효과를 얻기 어려워 수명이 짧아진다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2007-115692호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-051980호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 배리어성이 우수하고, 또한, 패널 박리를 억제할 수 있는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 경화성 수지와 중합 개시제와 흡수성 필러를 함유하고, 상기 흡수성 필러는, 평균 1 차 입자경이 5 μm 이하이고, 비중이 3.3 g/cm^3 이하인 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제이다.

[0009] 이하에 본 발명을 상세히 서술한다.

[0010] 본 발명자는, 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 배리어성 (투습 방지성) 을 향상시키기 위해, 산화칼슘 등의 흡수성 필러를 첨가하는 것을 시도하였다. 그러나, 시판되고 있는 흡수성 필러를 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 많이 첨가한 경우, 배리어성을 향상시킬 수는 있지만, 팽창률이 높기 때문에 수분을 흡수함으로써 패널 박리 등의 불량을 일으킨다는 문제가 있었다.

[0011] 그래서, 본 발명자는 더욱 예의 검토한 결과, 평균 1 차 입자경 및 비중이 각각 특정한 범위인 흡수성 필러를 사용함으로써, 배리어성이 우수하고, 또한, 패널 박리를 억제할 수 있는 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 얻을 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0012] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 평균 1 차 입자경이 5 μm 이하이고, 비중이 3.3 g/cm^3 이하인 흡수성 필러 (이하, 「본 발명에 관련된 흡수성 필러」라고도 한다) 를 함유한다. 본 발명에 관련된 흡수성 필러를 함유함으로써, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 배리어성이 우수하고, 또한, 패널 박리를 억제할 수 있는 것이 된다.

[0013] 본 발명에 관련된 흡수성 필러를 함유함으로써, 패널 박리를 억제할 수 있는 이유로는 이하의 것을 생각할 수 있다.

[0014] 즉, 본 발명에 관련된 흡수성 필러는, 평균 1 차 입자경 및 비중이 상기 서술한 범위이고, 동일한 정도의 평균 1 차 입자경을 갖는 일반적인 흡수성 필러에 비해 비중이 작고, 높은 공극률을 갖는 것으로 생각된다. 따라서, 흡수했을 때, 내부의 공극이 메워짐으로써 외측으로의 팽창이 억제되고, 그 결과, 높은 흡수성능에 의한 우수한 배리어성을 발휘하면서, 패널 박리를 억제할 수 있는 것으로 생각된다.

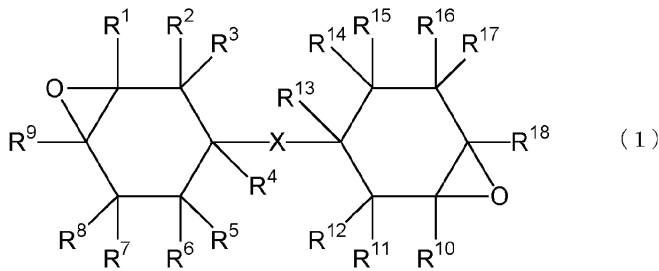
- [0015] 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 평균 1 차 입자경의 상한은 5 μm 이다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 평균 1 차 입자경이 5 μm 이하임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지체가 우수한 배리어성과 패널 박리의 억제를 양립시키는 효과가 우수한 것이 된다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 평균 1 차 입자경의 바람직한 상한은 3.5 μm , 보다 바람직한 상한은 3 μm 이다.
- [0016] 또, 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 평균 1 차 입자경의 하한에 특별히 제한은 없지만, 실질적인 하한은 0.05 μm 이고, 0.5 μm 이상인 것이 입수가 보다 용이하다.
- [0017] 또한, 상기 「평균 1 차 입자경」은, 동적 광산란식 입자경 측정 장치 (오오즈카 전자사 제조, 「ELSZ-1000S」) 등에 의해 측정할 수 있다.
- [0018] 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 비중의 상한은 3.3 g/cm^3 이다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 비중이 3.3 g/cm^3 이하임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지체가 우수한 배리어성과 패널 박리의 억제를 양립시키는 효과가 우수한 것이 된다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 비중의 바람직한 상한은 3.0 g/cm^3 이다.
- [0019] 또, 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 비중의 하한에 특별히 제한은 없지만, 실질적인 하한은 1.5 g/cm^3 이다.
- [0020] 또한, 상기 「비중」은, JIS Z8807 에 준한 방법에 의해 측정되는 값을 의미한다.
- [0021] 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 평균 비표면적의 바람직한 하한은 5 m^2/g , 바람직한 상한은 20 m^2/g 이다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 평균 비표면적이 이 범위임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지체가 우수한 배리어성과 패널 박리의 억제를 양립시키는 효과가 보다 우수한 것이 된다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 총표면적의 평균 비표면적의 보다 바람직한 하한은 10 m^2/g , 보다 바람직한 상한은 18 m^2/g 이다.
- [0022] 또한, 상기 「평균 비표면적」은, 비표면적 측정 장치 (예를 들어, 시마즈 제작소사 제조, 「ASAP-2000」 등) 로 질소 가스를 사용한 BET 법에 의해 측정할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 흡수율의 바람직한 하한은 10 중량% 이다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 흡수율이 10 중량% 이상임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지체가 배리어성이 보다 우수한 것이 된다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 흡수율의 보다 바람직한 하한은 20 중량% 이다.
- [0024] 또, 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 흡수율의 바람직한 상한은 특별히 없지만, 실질적인 상한은 50 중량% 이다.
- [0025] 또한, 상기 「흡수율」은, 온도 85 $^{\circ}\text{C}$, 습도 85 % 의 분위기하에서 24 시간 방치하는 고온 고습 시험을 실시한 경우에 있어서의 중량의 변화율을 의미한다. 구체적으로는, 고온 고습 시험 (85 $^{\circ}\text{C}$ - 85 %, 24 시간) 전의 중량을 W_1 , 고온 고습 시험 후의 중량을 W_2 로 한 경우, 하기 식 (I) 에 의해 산출된다.
- [0026] 흡수율 (중량%) = $((W_2 - W_1)/W_1) \times 100$ (I)
- [0027] 본 발명에 관련된 흡수성 필터를 구성하는 재료로는, 예를 들어, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화바륨 등의 알칼리 토금속의 산화물, 산화마그네슘, 몰레클러시브 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 흡수성의 관점에서, 알칼리 토금속의 산화물이 바람직하고, 산화칼슘이 보다 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 5 중량부, 바람직한 상한이 60 중량부이다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 함유량이 이 범위임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지체가 배리어성의 향상과 패널 박리의 억제를 양립시키는 효과가 보다 우수한 것이 된다. 본 발명에 관련된 흡수성 필터의 함유량의 보다 바람직한 하한은 10 중량부, 보다 바람직한 상한은 40 중량부이다.
- [0029] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 접착성을 향상시키는 것 등을 목적으로 하여, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에 있어서, 본 발명에 관련된 흡수성 필터에 더하여, 그 밖의 필터를 함유해도 된다.
- [0030] 상기 그 밖의 필터로는, 예를 들어, 실리카, 탭크, 알루미늄 등의 무기 필터나, 폴리에스테르 미립자, 폴리우레탄 미립자, 비닐 중합체 미립자, 아크릴 중합체 미립자 등의 유기 필터 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탭크가 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 경화성 수지를 함유한다.
- [0032] 상기 경화성 수지로는, 에폭시기, 옥세타닐기, 비닐에테르기 등의 카티온 중합성기를 갖는 카티온 중합성 화합

물이나, (메트)아크릴로일기 등의 라디칼 중합성기를 갖는 라디칼 중합성 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 카티온 중합성 화합물이 바람직하고, 에폭시기를 갖는 카티온 중합성 화합물이 보다 바람직하다.

[0033] 상기 카티온 중합성 화합물로는, 점도 조절이 용이하다는 등의 관점에서, 비스페놀 골격을 갖는 에폭시 수지, 노볼락 골격을 갖는 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 및 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 에폭시 수지가 바람직하고, 비스페놀 골격을 갖는 에폭시 수지가 보다 바람직하고, 비스페놀 F 형 에폭시 수지가 더욱 바람직하다.

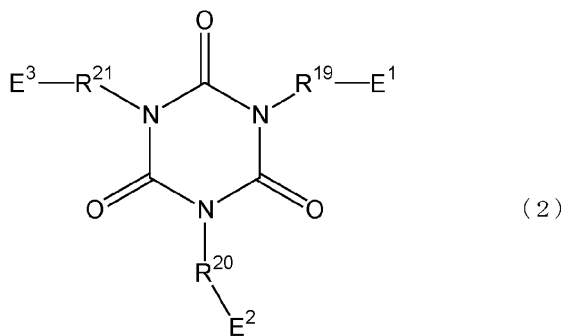
[0034] 또, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 아웃 가스의 발생을 억제하는 관점에서, 상기 카티온 중합성 화합물로서, 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물 및/또는 하기 식 (2) 로 나타내는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0035] [화학식 1]



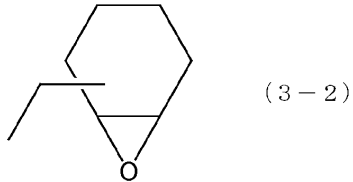
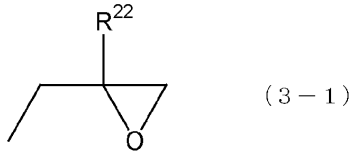
[0036] 식 (1) 중, R¹ ~ R¹⁸ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 산소 원자 혹은 할로젠 원자를 함유하고 있어도 되는 탄화수소기이고, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. X 는, 결합손, 산소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 옥시카르보닐기, 탄소수 2 ~ 5 의 알킬렌옥시카르보닐기, 또는 제 2 급 아미노기이다.

[0038] [화학식 2]



[0039] 식 (2) 중, R¹⁹ ~ R²¹ 은, 직사슬상 또는 분기사슬상의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌기이고, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. E¹ ~ E³ 은, 각각 독립적으로 하기 식 (3-1) 또는 하기 식 (3-2) 로 나타내는 유기기를 나타낸다.

[0041] [화학식 3]

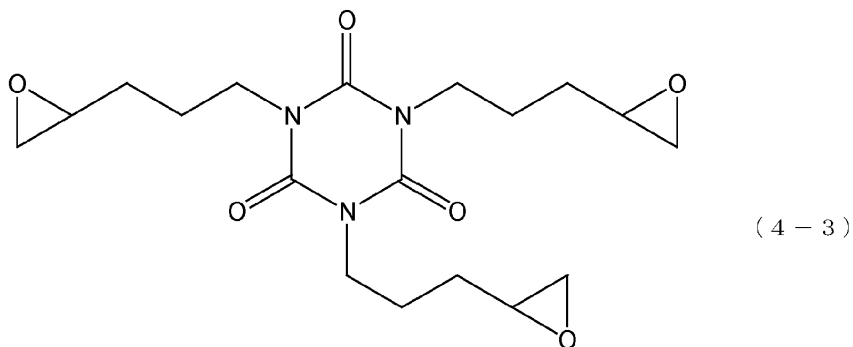
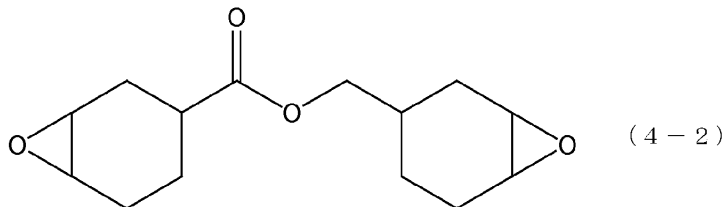
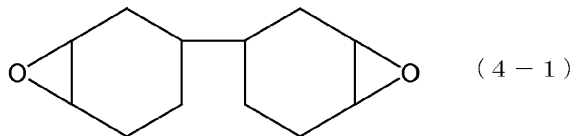


[0042]

[0043] 식 (3-1) 중, R^{22} 는, 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0044] 그 중에서도, 상기 카티온 중합성 화합물로서, 하기 식 (4-1) 로 나타내는 화합물, 하기 식 (4-2) 로 나타내는 화합물, 및 하기 식 (4-3) 으로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다.

[0045] [화학식 4]



[0046]

[0047] 상기 식 (1) 로 나타내는 화합물 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 셀록사이드 8000, 셀록사이드 2021P (모두 다이셀사 제조) 등을 들 수 있고, 상기 식 (2) 로 나타내는 화합물 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, TEPIC-VL (닛산 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 라디칼 중합성 화합물로는, (메트)아크릴 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0049] 상기 (메트)아크릴 화합물로는, 예를 들어, (메트)아크릴산과 에폭시 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 에폭시 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산에 수산기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 (메트)아크릴산에스테

르 화합물, 이소시아네이트 화합물에 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써 얻어지는 우레탄 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0050] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 「(메트)아크릴」은, 아크릴 또는 메타크릴을 나타내고, 상기 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 나타내고, 상기 「에폭시(메트)아크릴레이트」는, 에폭시 수지 중의 모든 에폭시기를 (메트)아크릴산과 반응시킨 화합물을 나타낸다.

[0051] 상기 에폭시(메트)아크릴레이트 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EBECRYL860, EBECRYL3200, EBECRYL3201, EBECRYL3412, EBECRYL3600, EBECRYL3700, EBECRYL3701, EBECRYL3702, EBECRYL3703, EBECRYL3800, EBECRYL6040, EBECRYLRDX63182 (모두 다이셀·올넥스사 제조), EA-1010, EA-1020, EA-5323, EA-5520, EA-CHD, EMA-1020 (모두 신나카무라 화학공업사 제조), 에폭시에스테르 M-600A, 에폭시에스테르 40EM, 에폭시에스테르 70PA, 에폭시에스테르 200PA, 에폭시에스테르 80MFA, 에폭시에스테르 3002M, 에폭시에스테르 3002A, 에폭시에스테르 1600A, 에폭시에스테르 3000M, 에폭시에스테르 3000A, 에폭시에스테르 200EA, 에폭시에스테르 400EA (모두 큐에이샤 화학사 제조), 테나콜아크릴레이트 DA-141, 테나콜아크릴레이트 DA-314, 테나콜아크릴레이트 DA-911 (모두 나가세 캠퍩스사 제조) 등을 들 수 있다.

[0052] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 중합 개시제를 함유한다.

[0053] 상기 중합 개시제로는, 광중합 개시제나 열중합 개시제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 광중합 개시제가 바람직하다.

[0054] 상기 광중합 개시제로는, 광 조사에 의해 프로톤산 또는 루이스산을 발생시키는 광카티온 중합 개시제나, 광 조사에 의해 라디칼을 발생시키는 광 라디칼 중합 개시제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 광카티온 중합 개시제가 바람직하다.

[0055] 상기 광카티온 중합 개시제는, 광 조사에 의해 프로톤산 또는 루이스산을 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않고, 이온성 광산 발생형이어도 되고, 비이온성 광산 발생형이어도 된다.

[0056] 상기 광카티온 중합 개시제 중 이온성 광산 발생형인 것으로는, 예를 들어, 아니온 부분이 BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , 또는 $(\text{BX}_4)^-$ (단, X 는, 적어도 2 개 이상의 불소 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐기를 나타낸다) 로 구성되는, 방향족 술포늄염, 방향족 요오드늄염, 방향족 디아조늄염, 방향족 암모늄염, 또는 (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe 염 등을 들 수 있다.

[0057] 상기 방향족 술포늄염으로는, 예를 들어, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로포스페이트, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로안티모네이트, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드비스테트라플루오로보레이트, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로포스페이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로안티모네이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드비스테트라플루오로보레이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

[0058] 상기 방향족 요오드늄염으로는, 예를 들어, 디페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 디페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 비스(도데실페닐)요오드늄헥사플루오로포스페이트, 비스(도데실페닐)요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 비스(도데실페닐)요오드늄테트라플루오로보레이트, 비스(도데실페닐)요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

[0059] 상기 방향족 디아조늄염으로는, 예를 들어, 페닐디아조늄헥사플루오로포스페이트, 페닐디아조늄헥사플루오로안

티모네이트, 페닐디아조늄테트라플루오로보레이트, 페닐디아조늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

- [0060] 상기 방향족 암모늄염으로는, 예를 들어, 1-벤질-2-시아노피리디늄헥사플루오로포스페이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄헥사플루오로안티모네이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄테트라플루오로보레이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄헥사플루오로포스페이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄헥사플루오로안티모네이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄테트라플루오로보레이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe 염으로는, 예를 들어, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)헥사플루오로포스페이트, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)헥사플루오로안티모네이트, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)테트라플루오로보레이트, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 광카티온 중합 개시제 중 비이온성 광산 발생형인 것으로는, 예를 들어, 니트로벤질에스테르, 술폰산 유도체, 인산에스테르, 페놀술폰산에스테르, 디아조나프토퀸논, N-하이드록시이미드술폰에이트 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 광카티온 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, DTS-200 (미도리 화학사 제조), UVI6990, UVI6974 (모두 유니온 카바이드사 제조), SP-150, SP-170 (모두 ADEKA 사 제조), FC-508, FC-512 (모두 3M 사 제조), IRGACURE290 (BASF 사 제조), PI2074 (로디아사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 광 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조페논계 화합물, 아세토페논계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 티타노센계 화합물, 옥심에스테르계 화합물, 벤조인에테르계 화합물, 벤질, 티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 광 라디칼 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, IRGACURE184, IRGACURE369, IRGACURE379, IRGACURE651, IRGACURE819, IRGACURE907, IRGACURE2959, IRGACURE OXE01, 루시린 TPO (모두 BASF 사 제조), 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 (모두 도쿄 화학공업사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 열중합 개시제로는, 가열에 의해 프로톤산 또는 루이스산을 발생시키는 열카티온 중합 개시제나, 가열에 의해 라디칼을 발생시키는 열 라디칼 중합 개시제 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 열카티온 중합 개시제로는, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , 또는 $(\text{BX}_4)^-$ (단, X 는, 적어도 2 개 이상의 불소 혹은 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐기를 나타낸다) 를 카운터 아니온으로 하는, 술포늄염, 포스포늄염, 제 4 급 암모늄염, 디아조늄염, 또는 요오드늄염이 바람직하고, 술포늄염이 보다 바람직하다.
- [0068] 상기 술포늄염으로는, 트리페닐술포늄사불화붕소, 트리페닐술포늄옥불화안티몬, 트리페닐술포늄옥불화비소, 트리(4-메톡시페닐)술포늄옥불화비소, 디페닐(4-페닐티오페닐)술포늄옥불화비소 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 포스포늄염으로는, 에틸트리페닐포스포늄옥불화안티몬, 테트라부틸포스포늄옥불화안티몬 등을 들 수 있다.
- [0070] 상기 제 4 급 암모늄염으로는, 예를 들어, 디메틸페닐(4-메톡시벤질)암모늄헥사플루오로포스페이트, 디메틸페닐(4-메톡시벤질)암모늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸페닐(4-메톡시벤질)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디메틸페닐(4-메틸벤질)암모늄헥사플루오로포스페이트, 디메틸페닐(4-메틸벤질)암모늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸페닐(4-메틸벤질)암모늄헥사플루오로테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸페닐디벤질암모늄, 메틸페닐디벤질암모늄헥사플루오로안티모네이트헥사플루오로포스페이트, 메틸페닐디벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페닐트리벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디메틸페닐(3,4-디메틸벤질)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-N-벤질아닐리늄옥불화안티몬, N,N-디에틸-N-벤질아닐리늄사불화붕소, N,N-디메틸-N-벤질피리디늄옥불화안티몬, N,N-디에틸-N-벤질피리디늄트리플루오로메탄술폰산 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 열카티온 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 선에이드 SI-60, 선에이드 SI-80, 선에이드 SI-B3, 선에이드 SI-B3A, 선에이드 SI-B4 (모두 산신 화학공업사 제조), CXC-1612, CXC-1738, CXC-1821 (모두 King Industries사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 열 라디칼 중합 개시제로는, 과산화물이나 아조 화합물을 들 수 있고, 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 퍼부틸 0, 퍼헥실 0, 퍼부틸 PV (모두 니치유사 제조), V-30, V-65, V-501, V-601, VPE-0201 (모두 와코

순약 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

- [0073] 상기 중합 개시제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.1 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다. 상기 중합 개시제의 함유량이 이 범위임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 경화성, 보존 안정성, 및 배리어성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.
- [0074] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 열경화제를 함유해도 된다. 열경화제로는, 예를 들어, 하이드라지드 화합물, 이미다졸 유도체, 산무수물, 디시안디아미드, 구아니딘 유도체, 변성 지방족 폴리아민, 각종 아민과 에폭시 수지의 부가 생성물 등을 들 수 있다.
- [0075] 상기 하이드라지드 화합물로는, 예를 들어, 1,3-비스(히드라지노카르보노에틸)-5-이소프로필히단토인, 세바크산디하이드라지드, 이소프탈산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드 등을 들 수 있다.
- [0076] 상기 이미다졸 유도체로는, 예를 들어, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, N-(2-(2-메틸-1-이미다졸릴)에틸)우레아, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸릴-(1'))-에틸-s-트리아진, N,N'-비스(2-메틸-1-이미다졸릴에틸)우레아, N,N'-(2-메틸-1-이미다졸릴에틸)-아디포아미드, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0077] 상기 산무수물로는, 예를 들어, 테트라하이드로 무수 프탈산, 에틸렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트) 등을 들 수 있다.
- [0078] 상기 열경화제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, SDH (닛폰 파인켄사 제조), ADH (오오즈카 화학사 제조), 아미큐어 VDH, 아미큐어 VDH-J, 아미큐어 UDH (모두 아지노모토 파인 테크노사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0079] 상기 열경화제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.5 중량부, 바람직한 상한이 30 중량부이다. 상기 열경화제의 함유량이 0.5 중량부 이상임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 열경화성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 열경화제의 함유량이 30 중량부 이하임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 보존 안정성 및 배리어성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 상한은 15 중량부이다.
- [0080] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 증감제를 함유해도 된다. 상기 증감제는, 상기 광중합 개시제의 중합 개시 효율을 보다 향상시켜, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 경화 반응을 보다 촉진시키는 역할을 갖는다.
- [0081] 상기 증감제로는, 예를 들어, 9,10-디부톡시안트라센 등의 안트라센계 화합물이나, 2,4-디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물이나, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 벤조페논, 2,4-디클로로벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4-벤조일-4'메틸디페닐술폰아이드 등을 들 수 있다.
- [0082] 상기 증감제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직한 하한은 0.05 중량부, 바람직한 상한은 3 중량부이다. 상기 증감제의 함유량이 0.05 중량부 이상임으로써, 증감 효과가 보다 발휘된다. 상기 증감제의 함유량이 3 중량부 이하임으로써, 흡수가 지나치게 커지지 않고 심부까지 광을 전달할 수 있다. 상기 증감제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직한 상한은 1 중량부이다.
- [0083] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 안정제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 안정제를 함유함으로써, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 보다 보존 안정성이 우수한 것이 된다.
- [0084] 상기 안정제로는, 예를 들어, 벤질아민 등의 아민계 화합물이나 아미노페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0085] 상기 안정제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.001 중량부, 바람직한 상한이 2 중량부이다. 상기 안정제의 함유량이 이 범위임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 우수한 경화성을 유지한 채로 보존 안정성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 안정제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.005 중량부, 보다 바람직한 상한은 1 중량부이다.
- [0086] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 실란 커플링제를 함유해도 된다. 상기 실란 커플링제는, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제와 기판 등의 접착성을 향상시키는 역할을 갖는다.
- [0087] 상기 실란 커플링제로는, 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 실란 커플링제

는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

- [0088] 상기 실란 커플링제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.1 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다. 상기 실란 커플링제의 함유량이 이 범위임으로써, 잉여의 실란 커플링제의 블리드아웃을 방지하면서, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 접착성을 향상시키는 효과가 보다 우수한 것이 된다. 상기 실란 커플링제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.
- [0089] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에 있어서, 표면 개질제를 함유해도 된다. 상기 표면 개질제를 함유함으로써, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 도막의 평탄성을 부여할 수 있다.
- [0090] 상기 표면 개질제로는, 예를 들어, 계면 활성제나 레벨링제 등을 들 수 있다.
- [0091] 상기 표면 개질제로는, 예를 들어, 실리콘계, 아크릴계, 불소계 등의 것을 들 수 있다.
- [0092] 상기 표면 개질제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, BYK-300, BYK-302, BYK-331 (모두 빅케미·재팬사 제조), UVX-272 (쿠스모토 화성사 제조), 서프 론 S-611 (AGC 세이미 케미컬사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0093] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 소자 전극의 내구성을 향상시키기 위해, 이온 교환 수지를 함유해도 된다.
- [0094] 상기 이온 교환 수지로는, 카티온 교환형, 아니온 교환형, 양(兩) 이온 교환형 모두 사용할 수 있지만, 특히 염화물 이온을 흡착할 수 있는 카티온 교환형 또는 양 이온 교환형이 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 아웃 가스의 발생을 보다 억제하는 관점에서, 용제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 그 용제를 함유하지 않아도, 도포성이 우수한 것으로 할 수 있다.
- [0096] 또, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 경화 지연제, 보강제, 연화제, 가소제, 점도 조정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 공지된 각종 첨가제를 함유해도 된다.
- [0097] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 호모 디스퍼, 호모 믹서, 만능 믹서, 플레네티리 믹서, 니더, 3 분롤 등의 혼합기를 사용하여, 경화성 수지와, 중합 개시제와, 본 발명에 관련된 흡수성 필러와, 필요에 따라 첨가하는 실란 커플링제 등의 첨가제를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0098] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, E 형 점도계를 사용하여, 25 °C 에 있어서의 점도가 100 ~ 500 Pa · s 인 페이스트인 것이 바람직하다. 상기 점도가 이 범위인 페이스트임으로써, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 도포성과 흡수성 필러의 분산성의 양방이 보다 우수한 것이 된다. 상기 점도의 보다 바람직한 하한은 150 Pa · s, 보다 바람직한 상한은 450 Pa · s 이다. 또한, 상기 점도를 조정하기 위해 용제를 사용한 경우, 아웃 가스의 발생을 억제하는 것이 곤란해진다.
- [0099] 또한, 상기 점도는, 예를 들어, E 형 점도계로서 VISCOMETER TV-22 (토키 산업사 제조) 를 사용하여, CP1 의 콘 플레이트에서, 각 점도 영역에 있어서의 최적의 토크수에서 적절히 1 ~ 100 rpm 의 회전수를 선택함으로써 측정할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 의해 형성되는 봉지부의 형상으로는, 유기 발광 재료층을 갖는 적층체를 외기로부터 보호할 수 있는 형상이면 특별히 한정되지 않고, 그 적층체를 완전히 피복하는 형상이어도 되고, 그 적층체의 주변부에 단한 패턴을 형성해도 되고, 그 적층체의 주변부에 일부 개구부를 형성한 형상의 패턴을 형성해도 된다. 그 중에서도, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 그 적층체의 주변부의 봉지에 바람직하게 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0101] 본 발명에 의하면, 배리어성이 우수하고, 또한, 패널 박리를 억제할 수 있는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소자용 봉지제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0102] 도 1 의 (a) 는, 본 발명에 관련된 흡수성 필터 A 의 표면의 SEM 이미지이고, (b) 는, 본 발명에 관련된 흡수성 필터 A 의 단면의 SEM 이미지이다.

도 2 의 (a) 는, 시판되는 흡수성 필터 (요시자와 석회 공업사 제조, 「생석회 J1P」) 의 표면의 SEM 이미지이고, (b) 는, 시판되는 흡수성 필터 (요시자와 석회 공업사 제조, 「생석회 J1P」) 의 단면의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0103] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.

[0104] (실시예 1 ~ 6, 비교예 1)

[0105] 표 1 에 기재된 배합비에 따라, 각 재료를, 호모디스퍼형 교반 혼합기 (프라이믹스사 제조, 「호모디스퍼 L 형」) 를 사용하여, 교반 속도 3000 rpm 으로 균일하게 교반 혼합함으로써, 실시예 1 ~ 6, 비교예 1 의 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 제조하였다.

[0106] 또한, 표 중에 있어서의 「본 발명에 관련된 흡수성 필터 A」는, 동적 광산란식 입자경 측정 장치를 사용하여 측정한 평균 1 차 입자경이 3.5 μm , JIS Z8807에 준한 방법에 의해 측정한 비중이 3.0 g/cm^3 , 비표면적 측정 장치로 질소 가스를 사용하여 BET 법에 의해 측정한 평균 비표면적이 11 m^2/g , 흡수율이 25 중량% 인 산화칼슘이다. 상기 동적 광산란식 입자경 측정 장치로는 ELSZ-1000S (오오즈카 전자사 제조) 를 사용하고, 상기 비표면적 측정 장치로는 ASAP-2000 (시마즈 제작소사 제조) 을 사용하였다.

[0107] 또, 표 중에 있어서의 「본 발명에 관련된 흡수성 필터 B」는, 흡수성 필터 A 와 동일하게 하여 측정한, 평균 1 차 입자경이 1.0 μm , 비중이 2.8 g/cm^3 , 평균 비표면적이 18 m^2/g , 흡수율이 30 중량% 인 산화칼슘이다.

[0108] 또한, 표 중에 있어서의 「생석회 J1P (요시자와 석회 공업사 제조)」는, 흡수성 필터 A 와 동일하게 하여 측정한, 평균 1 차 입자경이 3.0 μm , 비중이 3.4 g/cm^3 , 평균 비표면적이 2.5 m^2/g , 흡수율이 30 중량% 인 산화칼슘이다.

[0109] 본 발명에 관련된 흡수성 필터 A 의 표면 및 단면의 SEM 이미지를 도 1 에 나타내었다. 도 1 에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 관련된 흡수성 필터 A 는, 표면에 요철 형상을 갖고, 내부에 다수의 공극을 갖는 것이 확인되었다. 또, 비교예에서 사용한 시판되고 있는 흡수성 필터 (요시자와 석회 공업사 제조, 「생석회 J1P」) 의 표면 및 단면의 SEM 이미지를 도 2 에 나타내었다. 도 2 에 나타낸 바와 같이, 비교예에서 사용한 시판되고 있는 흡수성 필터는, 표면도 단면도 평탄한 것이 확인되었다.

[0110] <평가>

[0111] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대하여, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0112] (1) 점도

[0113] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대하여, E 형 점도계 (토키 산업사 제조, 「VISCOMETER TV-22」) 를 사용하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 점도를 측정하였다.

[0114] (2) 배리어성

[0115] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대하여, 이하의 Ca-TEST 를 실시하였다.

[0116] 먼저, 30 mm \times 30 mm 의 유리 기판에 2 mm \times 2 mm 의 개구부를 복수 갖는 마스크를 덮어, Ca 를 진공 증착기에 의해 증착시켰다. 증착의 조건은, 진공 증착 장치의 증착기 내를 2×10^{-3} Pa 까지 감압하여 Ca 를 5.0 $\text{\AA}/\text{s}$ 의 증착 속도로 2000 \AA 성막하는 것으로 하였다. Ca 를 증착한 유리 기판을 노점 (-60 $^{\circ}\text{C}$ 이상) 으로 관리된 글로 박스 내로 이동시켜, 표면에 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 도포한 유리 기판을 첩합 (貼合) 하였다. 이 때, 유리 기판 단면으로부터 2 mm, 4 mm, 6 mm 의 위치에 증착한 Ca 가 존재하도록 첩합하였다. 이어서, 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm^2 조사하고, 또한, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 가열함으로써 봉지체를 경화시켜, Ca-TEST 기판을 제조하였다. 또한, 실시예 5 에서 얻어진 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대해서는, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 가열함으로써 경화시켜, Ca-TEST 기판을 제조하였다.

[0117] 얻어진 Ca-TEST 기판을, 85 $^{\circ}\text{C}$, 85 %RH 의 고온 고습 조건에 노출시켜, 시간마다의 수분의 침입 거리를 Ca 의 소실로부터 관측한 결과, 수분의 침입 거리가 6 mm 에 이를 때까지의 시간이 1000 시간 이상이었던 경우를 「○

」, 500 시간 이상 1000 시간 미만이었다던 경우를 「△」, 500 시간 미만이었다던 경우를 「×」로 하여 배리어성을 평가하였다.

- [0118] (3) 패널의 접착 상태
- [0119] (유기 발광 재료층을 갖는 적층체가 배치된 기판의 제조)
- [0120] 유리 기판 (길이 45 mm, 폭 45 mm, 두께 0.7 mm) 에 ITO 전극을 1000 Å 의 두께로 성막한 것을 기판으로 하였다. 상기 기판을 아세톤, 알칼리 수용액, 이온 교환수, 이소프로필알코올로 각각 15 분간 초음파 세정 후, 자비시킨 이소프로필알코올로 10 분간 세정하고, 또한, UV-오존클리너 (닛폰 레이저 전자사 제조, 「NL-UV253」) 로 직전 처리를 실시하였다.
- [0121] 다음으로, 이 기판을 진공 증착 장치의 기판 폴더에 고정시키고, 초벌구이된 도가니에 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘 (α-NPD) 을 200 mg, 그 밖의 다른 초벌구이 도가니에 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 (Alq₃) 을 200 mg 넣고, 진공 챔버 내를 1×10^{-4} Pa 까지 감압하였다. 그 후, α-NPD 가 들어 있는 도가니를 가열하고, α-NPD 를 증착 속도 15 Å/s 로 기판에 퇴적시켜, 막 두께 600 Å 의 정공 수송층을 성막하였다. 이어서, Alq₃ 가 들어 있는 도가니를 가열하고, 15 Å/s 의 증착 속도로 막 두께 600 Å 의 유기 발광 재료층을 성막하였다. 그 후, 정공 수송층 및 유기 발광 재료층이 형성된 기판을 다른 진공 증착 장치로 옮기고, 이 진공 증착 장치 내의 텅스텐제 저항 가열 보트에 불화리튬 200 mg 을, 다른 텅스텐제 보트에 알루미늄선 1.0 g 을 넣었다. 그 후, 진공 증착 장치의 증착기 내를 2×10^{-4} Pa 까지 감압하여 불화리튬을 0.2 Å/s 의 증착 속도로 5 Å 성막한 후, 알루미늄을 20 Å/s 의 속도로 1000 Å 성막하였다. 질소에 의해 증착기 내를 상압으로 되돌려, 10 mm × 10 mm 의 유기 발광 재료층을 갖는 적층체가 배치된 기판을 취출하였다.
- [0122] (무기 재료막 A 에 의한 피복)
- [0123] 얻어진 적층체가 배치된 기판의, 그 적층체 전체를 덮도록, 13 mm × 13 mm 의 개구부를 갖는 마스크를 설치하고, 플라즈마 CVD 법으로 무기 재료막 A 를 형성하였다.
- [0124] 플라즈마 CVD 법은, 원료 가스로서 SiH₄ 가스 및 질소 가스를 사용하고, 각각의 유량을 10 sccm 및 200 sccm 으로 하고, RF 파워를 10 W (주파수 2.45 GHz), 챔버 내 온도를 100 °C, 챔버 내 압력을 0.9 Torr 로 하는 조건에서 실시하였다.
- [0125] 형성된 무기 재료막 A 의 두께는 약 1 μm 였다.
- [0126] (수지 보호막의 형성)
- [0127] 무기 재료막 A 로 피복된 기판에, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 외주에 선폭이 6 mm 가 되도록 도포하고, 그 내부에 충전제를 넣었다. 그 후 고압 수은등을 사용하여 파장 365 nm 의 자외선을 조사량이 3000 mJ/cm² 가 되도록 조사하고, 또한 80 °C 에서 30 분 가열함으로써 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 경화시켜 수지 보호막을 형성하였다. 또한, 실시예 5 에서 얻어진 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대해서는, 자외선의 조사 대신에 100 °C 에서 30 분 가열함으로써 경화시켜 수지 보호막을 형성하였다.
- [0128] (무기 재료막 B 에 의한 피복)
- [0129] 수지 보호막을 형성한 후, 그 수지 보호막 전체를 덮도록, 12 mm × 12 mm 의 개구부를 갖는 마스크를 설치하고, 플라즈마 CVD 법으로 무기 재료막 B 를 형성하여 유기 EL 표시 소자를 얻었다.
- [0130] 플라즈마 CVD 법은, 원료 가스로서 SiH₄ 가스 및 질소 가스를 사용하고, 각각의 유량을 SiH₄ 가스 10 sccm, 질소 가스 200 sccm 으로 하고, RF 파워를 10 W (주파수 2.45 GHz), 챔버 내 온도를 100 °C, 챔버 내 압력을 0.9 Torr 로 하는 조건에서 실시하였다.
- [0131] 형성된 무기 재료막 B 의 두께는 약 1 μm 였다.
- [0132] (패널의 접착 상태의 관찰)
- [0133] 얻어진 유기 EL 표시 소자를, 85 °C, 85 %RH 의 환경하에 2000 시간 노출시킨 후의 패널의 접착 상태를 육안으로 관찰하였다. 패널 박리가 없었던 경우를 「○」, 패널 박리가 일부 확인된 경우를 「△」, 패널 박리가 대부분에서 확인된 경우를 「×」로 하여 패널의 접착 상태를 평가하였다.

[0134] (4) 유기 EL 표시 소자의 신뢰성

[0135] 상기 「(3) 패널의 접촉 상태」와 동일하게 하여 얻어진 유기 EL 표시 소자를, 85 °C, 85 %RH 의 환경하에 2000 시간 노출시킨 후, 3 V 의 전압을 인가하고, 유기 EL 표시 소자의 발광 상태 (다크 스폿 및 화소 주변 소광의 유무) 를 육안으로 관찰하였다. 다크 스폿이나 주변 소광이 없고 균일하게 발광한 경우를 「○」, 약간 다크 스폿이나 주변 소광이 확인된 경우를 「△」, 비발광부가 현저하게 확대된 경우를 「×」로 하여 유기 EL 표시 소자의 신뢰성을 평가하였다.

표 1

	실시에						비교예
	1	2	3	4	5	6	
경화성 화합물	에폭시노블락 수지 (다우·케미칼사 제조, 「D. E. N. 481」)						
	비스패늘 F 형 에폭시 수지 (DIC사 제조, 「EPICLON EXA-830LVP」)						
	디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 (DIC사 제조, 「EPICLON HP-7200」)						
	방향족 솔포늄염 (미도리 화학사 제조, 「DTS-200」)						
	방향족 제 4 군 염모늄염 (King Industries사 제조, 「CXC-1821」)						
	3-클리시독시프로필트리에틸실란 (신에츠 화학 공업사 제조, 「KBM-403」)						
	본 발명에 관련된 흡수성 필러 A (산화칼슘, 평균 1 차 입자경 3.5 μ m, 비중 3.0g/cm ³)						
	본 발명에 관련된 흡수성 필러 B (산화칼슘, 평균 1 차 입자경 1.0 μ m, 비중 2.8g/cm ³)						
	생석회 TIP (요시자와 석회 공업사 제조) (산화칼슘, 평균 1 차 입자경 3.0 μ m, 비중 3.4g/cm ³)						
	그 밖의 필러 (닛폰 알크사 제조, 「NANO ACE D-600」)						
평가	점도 (Pa·s) 배리어성 패널의 접촉 상태 유기 EL 표시 소자의 신뢰성						
	250	180	450	300	250	300	250
	○	△	○	○	○	○	○
	○	○	△	○	○	○	×
	○	△	△	○	○	○	×

[0136]

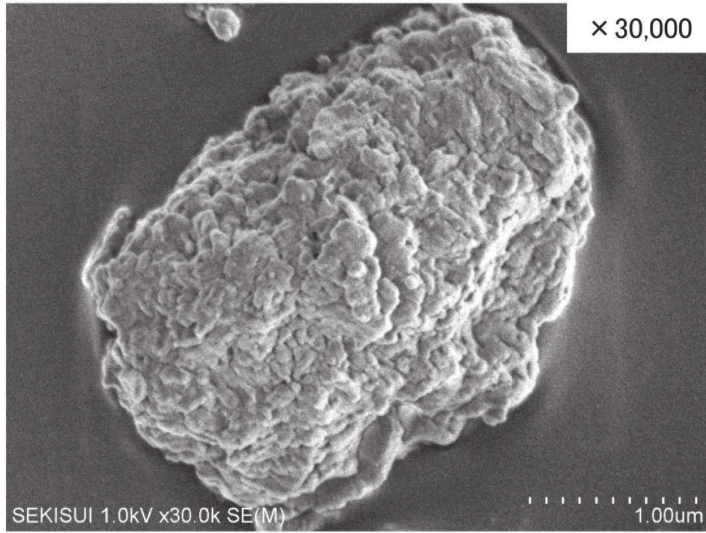
산업상 이용가능성

[0137] 본 발명에 의하면, 배리어성이 우수하고, 또한, 패널 박리를 억제할 수 있는 유기 일렉트로 루미네선스 표시 소

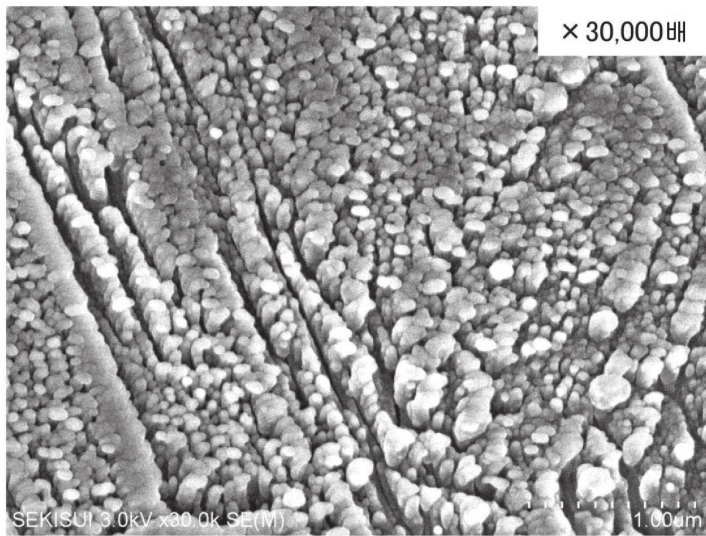
자유 분지제를 제공할 수 있다.

도면

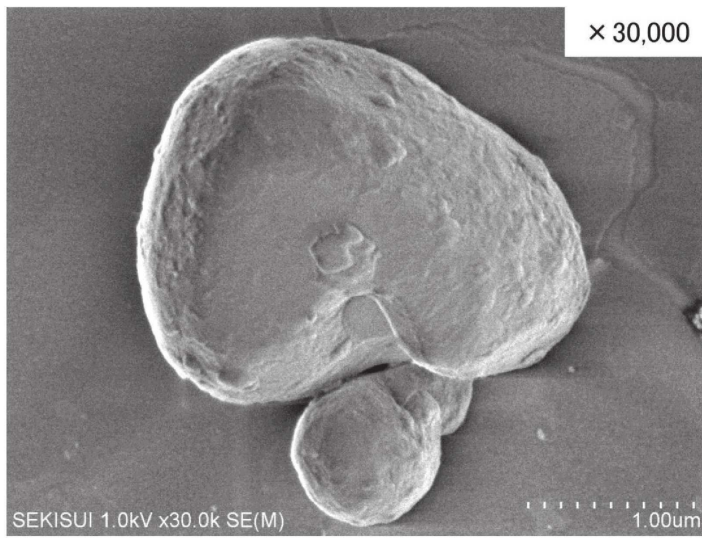
도면1



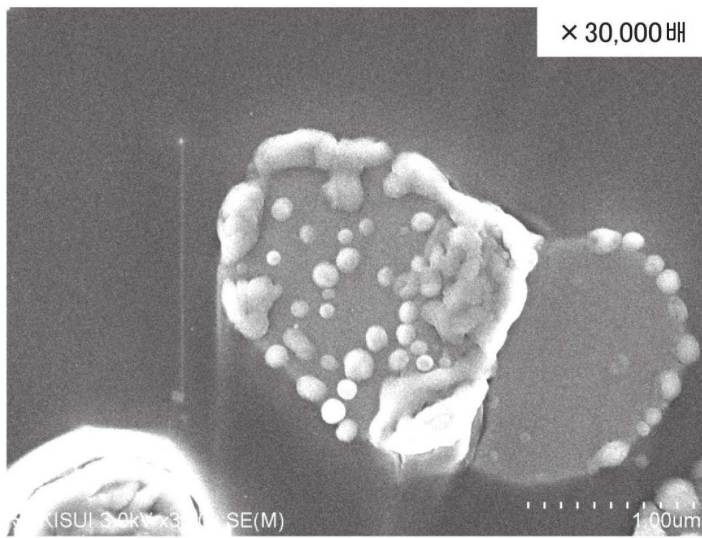
(b)



도면2



(b)



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	KR1020190049617A	公开(公告)日	2019-05-09
申请号	KR1020187022464	申请日	2017-09-13
[标]申请(专利权)人(译)	吻齿3株式会社化学工业		
申请(专利权)人(译)	吻齿3株式会社化学工业		
[标]发明人	와타나베야스오		
发明人	와타나베 야스오		
IPC分类号	H01L51/52 G09F9/30 H01L23/29 H01L23/31 H01L27/32 H05B33/04		
CPC分类号	H01L51/5246 G09F9/30 H01L23/29 H01L23/31 H01L27/32 H05B33/04 H01L2251/30 H01L51/50		
优先权	2016181692 2016-09-16 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的在于提供一种阻隔性优异且能够抑制面板剥离的有机电致发光显示元件用密封剂。本发明包含固化性树脂，聚合引发剂和吸收性填充剂，所述吸收性填充剂是平均一次粒径为5 μ m以下，比重为3.3g/cm³以下的有机电致发光显示元件用密封剂。

