



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111345116 A

(43)申请公布日 2020.06.26

(21)申请号 201880069222.5

(22)申请日 2018.10.25

(30)优先权数据

2017-207622 2017.10.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.04.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/039784 2018.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/082996 JA 2019.05.02

(71)申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 佐佐木麻希子 中岛刚介

栗村启之 仲田仁 结城敏尚

川村宪史

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

H05B 33/04(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

G09F 9/30(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/02(2006.01)

权利要求书4页 说明书26页

(54)发明名称

有机电致发光显示元件用封装剂

(57)摘要

一种有机电致发光显示元件用封装剂,其含有:(A)非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、(B)环状单体、以及(C)光聚合引发剂,(B)环状单体含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯,所述有机电致发光显示元件用封装剂同时满足下述的数式(I)和(III)。 $8\text{mPa}\cdot\text{s}\leq\eta\leq 50\text{mPa}\cdot\text{s}\cdots(\text{I})$ $\gamma/2\eta<0.9\text{m/s}\cdots(\text{III})$ (式中, η 表示在25℃下利用E型粘度计测得的粘度, γ 表示通过悬滴法测得的静态表面张力)。

1. 一种有机电致发光显示元件用封装剂,其含有:(A) 非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、(B) 环状单体、以及(C) 光聚合引发剂,

(B) 环状单体含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯,

所述有机电致发光显示元件用封装剂同时满足下述的数式(I) 和(III):

$$8\text{mPa} \cdot \text{s} \leq \eta \leq 50\text{mPa} \cdot \text{s} \cdots (\text{I})$$

$$\gamma / 2\eta < 0.9\text{m/s} \cdots (\text{III})$$

式中, η 表示在25℃下利用E型粘度计测得的粘度, γ 表示通过悬滴法测得的静态表面张力。

2. 一种有机电致发光显示元件用封装剂,其含有(A) 非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、(B) 环状单体、以及(C) 光聚合引发剂,

相对于(A) 成分和(B) 成分的总和100质量份,含有10~85质量份的(A) 成分、15~90质量份的(B) 成分,

(B) 环状单体含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯,

在环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯的总和100质量份中,环状单官能(甲基)丙烯酸酯与环状2官能(甲基)丙烯酸酯的含有比率按质量比计为环状单官能(甲基)丙烯酸酯:环状2官能(甲基)丙烯酸酯=10~95:90~5,并且

所述有机电致发光显示元件用封装剂同时满足下述的数式(I)、(II) 和(III):

$$8\text{mPa} \cdot \text{s} \leq \eta \leq 50\text{mPa} \cdot \text{s} \cdots (\text{I})$$

$$14\text{mN/m} \leq \gamma \leq 40\text{mN/m} \cdots (\text{II})$$

$$\gamma / 2\eta < 0.9\text{m/s} \cdots (\text{III})$$

式中, η 表示在25℃下利用E型粘度计测得的粘度, γ 表示通过悬滴法测得的静态表面张力。

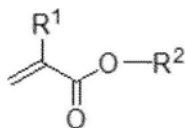
3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(B) 环状单体包含1种以上的脂环式单体。

4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其中,作为(E) 成分,含有具有氟原子和(甲基)丙烯酰基的含氟单体。

5. 根据权利要求4所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其中,所述含氟单体的氟原子含量按所述含氟单体的总量基准计为2~70质量%。

6. 根据权利要求4或5所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其中,所述含氟单体包含选自由式(E-1)所示的化合物、式(E-2)所示的化合物和式(E-3)所示的化合物组成的组中的至少一种,

式(E-1)

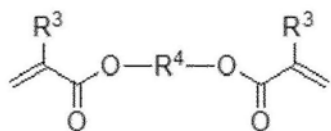


式(E-1)中,

R^1 表示氢原子或甲基,

R^2 表示氟代烷基、或在氟代烷基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团;

式(E-2)

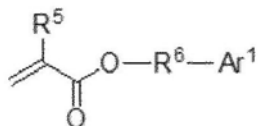


式 (E-2) 中,

R^3 表示氢原子或甲基,

R^4 表示氟代烷烃二基、或在氟代烷烃二基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团;多个存在的 R^3 彼此任选相同或不同;

式 (E-3)



式 (E-3) 中,

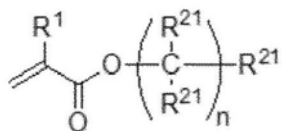
R^5 表示氢原子或甲基,

R^6 表示单键、烷烃二基、氟代烷烃二基、或在烷烃二基或氟代烷烃二基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团,

Ar^1 表示氟代芳基。

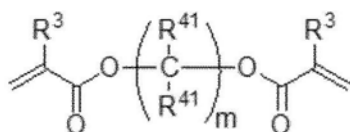
7. 根据权利要求6所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其中,所述含氟单体包含选自自由式 (E-1-1) 所示的化合物、式 (E-2-1) 所示的化合物和式 (E-3-1) 所示的化合物组成的组中的至少一种,

式 (E-1-1)



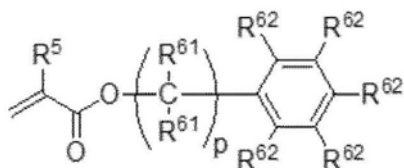
式 (E-1-1) 中, R^1 表示氢原子或甲基, R^{21} 表示氢原子或氟原子, n 表示1以上的整数;多个存在的 R^{21} 彼此任选相同或不同;其中, R^{21} 中的至少一个为氟原子;

式 (E-2-1)



式 (E-2-1) 中, R^3 表示氢原子或甲基, R^{41} 表示氢原子或氟原子, m 表示1以上的整数;多个存在的 R^{41} 彼此任选相同或不同;多个存在的 R^3 彼此任选相同或不同;其中, R^{41} 中的至少一个为氟原子;

式 (E-3-1)



式 (E-3-1) 中, R^5 表示氢原子或甲基, R^{61} 表示氢原子或氟原子, R^{62} 表示氢原子或氟原子,

p表示0以上的整数；多个存在的 R^{61} 彼此任选相同或不同；多个存在的 R^{62} 彼此任选相同或不同；其中， R^{62} 中的至少一个为氟原子。

8. 根据权利要求4~7中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份，(E)成分的含量在0.1质量份~10质量份的范围。

9. 根据权利要求4~8中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(E)成分包含选自2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟-1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯和(甲基)丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯组成的组中的一种以上。

10. 根据权利要求1~9中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，使用喷墨法涂布。

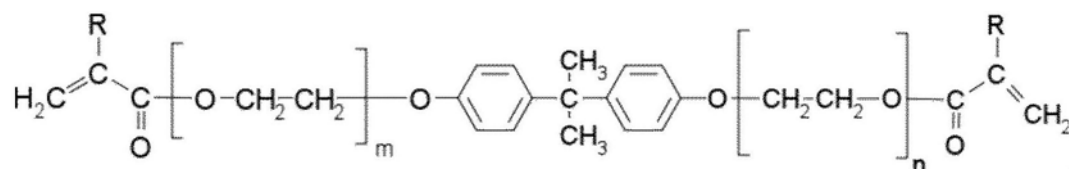
11. 根据权利要求1~10中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，不含2官能(甲基)丙烯酸酯低聚物、2官能(甲基)丙烯酸酯聚合物、多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物、或多官能(甲基)丙烯酸酯聚合物。

12. 根据权利要求1~11中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，固化物的玻璃化转变温度为65℃以上且120℃以下。

13. 根据权利要求1~12中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(B)成分中的至少1个在分子内具有2个以上的环状结构。

14. 根据权利要求1~13中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(B)成分中的至少2个在分子内具有2个以上的环状结构。

15. 根据权利要求1~14中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(B)成分含有由乙氧基化邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸间苯氧基苄酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、以及下述的结构式所示的乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上，



式中的R各自独立地为氢原子或甲基；关于式中的m、n， $m+n=2\sim 10$ 。

16. 根据权利要求1~15中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(A)成分为碳数12以下的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯。

17. 根据权利要求1~16中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(A)成分含有由1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上。

18. 根据权利要求1~17中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(C)成分含有2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦。

19. 根据权利要求1~18中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(C)成分的含量为0.5~4质量份。

20. 根据权利要求1~19中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在

于,还含有(D)抗氧化剂。

21.根据权利要求20所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(D)成分为受阻酚类抗氧化剂。

22.根据权利要求20~21中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,含有2种以上的(D)成分。

23.根据权利要求1~22中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,用395nm以上且500nm以下的波长使其固化。

24.根据权利要求23所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,用395nm的LED灯使其固化。

25.一种固化物,其是将权利要求1~24中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂固化而得到的。

26.一种有机EL装置,其包含权利要求25所述的固化物。

27.一种显示器,其包含权利要求25所述的固化物。

28.一种具有柔性的显示器,其包含权利要求25所述的固化物。

29.一种具有柔性的有机EL装置,其包含权利要求25所述的固化物。

有机电致发光显示元件用封装剂

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光(EL)显示元件用封装剂。

背景技术

[0002] 有机电致发光(EL)元件(也称为OLED元件)作为可进行高亮度发光的元件体而受到瞩目。然而,OLED元件存在因水分而劣化、发光特性会降低的问题。

[0003] 为了解决这种问题,正在研究对有机EL元件进行封装、防止由水分导致的劣化的技术。例如可列举出用由烧结玻璃形成的密封材料进行封装的方法(参见专利文献1)。

[0004] 提出了:一种有机电致发光显示元件,其特征在于,封装层为至少依次形成有阻隔层、树脂层、阻隔层的层叠体(参见专利文献2);一种有机EL装置,其特征在于,具备:用于对有机EL元件进行封装的将无机物膜与有机物膜交替层叠得到的封装层,以及密合在前述封装层的最上位有机物膜上、以覆盖前述最上位有机物膜的整个上表面的方式配置的封装玻璃基板(参见专利文献3)。

[0005] 作为有机EL元件封装用的树脂组合物,提出了:一种有机电致发光显示元件用封装剂,其含有环状醚化合物、阳离子聚合引发剂、以及多官能乙烯基醚化合物(参见专利文献4);一种阳离子聚合性树脂组合物,其含有阳离子聚合性化合物、以及光阳离子聚合引发剂或热阳离子聚合引发剂(参见专利文献5)。作为有机EL元件封装用的树脂组合物,提出了(甲基)丙烯酸类树脂组合物(专利文献6~11)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-74583号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2001-307873号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2009-37812号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2014-225380号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2012-190612号公报

[0013] 专利文献6:日本特开2014-229496号公报

[0014] 专利文献7:日本特开2014-196387号公报

[0015] 专利文献8:日本特开2014-193970号公报

[0016] 专利文献9:日本特开2014-193971号公报

[0017] 专利文献10:W02014/157642号公报

[0018] 专利文献11:US2017/0062762号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 然而,上述文献记载的现有技术在以下方面具有改善的余地。

[0021] 专利文献1在进行批量化生产时,采用将有机EL元件用水分透过性低的基材、例如

玻璃等夹住并对外周部进行封装的方法。该情况下,由于该结构形成中空封装结构,因此无法防止水分浸入中空封装结构内部,存在会引起有机EL元件的劣化的问题。

[0022] 专利文献2~3由于通过蒸镀来形成有机物膜,因此存在有机物膜的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以下的问题。如果有机物膜的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以下,则存在如下的问题:不仅无法完全覆盖在元件形成时产生的颗粒,而且还难以在无机物膜上在保持平坦性的同时进行涂布。

[0023] 专利文献4提出了使用环氧系材料的封装剂,但由于这种材料进行固化需要加热,因此会对有机EL元件造成损伤,在成品率方面存在问题。专利文献5提出了使用环氧系材料的光固化型的封装剂,但由于这种材料利用UV光进行固化,因此会因UV光而对有机EL元件造成损伤,在成品率方面存在问题。

[0024] 专利文献6~10中记载了作为这种封装材料所需的特性的减小水蒸气透过率,但没有记载封装材料自身会从钝化膜的针孔发生浸透、降低有机EL元件的可靠性的问题及其对策。

[0025] 专利文献11中记载了环状单官能(甲基)丙烯酸酯的使用,但未能解决其未反应物形成外溢气、引起有机EL元件的发光不良的问题。

[0026] 如此,上述现有技术无法兼顾使用喷墨时的喷出性和有机EL元件的可靠性,这是一直以来的问题。

[0027] 用于解决问题的方案

[0028] 本发明是鉴于上述情况而做出的,其目的在于,提供例如在用于有机EL元件封装用的情况下使用喷墨时的喷出性和有机EL元件的可靠性均优异的组合物。

[0029] 本发明可以提供以下方案。

[0030] <1>

[0031] 一种有机电致发光显示元件用封装剂,其含有:(A)非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、(B)环状单体、以及(C)光聚合引发剂,

[0032] (B)环状单体含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯,

[0033] 所述有机电致发光显示元件用封装剂同时满足下述的数式(I)和(III)。

[0034] $8\text{mPa}\cdot\text{s}\leq\eta\leq 50\text{mPa}\cdot\text{s}\cdots(\text{I})$

[0035] $\gamma/2\eta<0.9\text{m/s}\cdots(\text{III})$

[0036] (式中, η 表示在 25°C 下利用E型粘度计测得的粘度, γ 表示通过悬滴法测得的静态表面张力。)

[0037] <2>

[0038] 一种有机电致发光显示元件用封装剂,其含有:(A)非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、(B)环状单体、以及(C)光聚合引发剂,

[0039] 相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份,含有10~85质量份的(A)成分、15~90质量份的(B)成分,

[0040] (B)环状单体含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯,

[0041] 在环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯的总和100质量份中,环状单官能(甲基)丙烯酸酯与环状2官能(甲基)丙烯酸酯的含有比率按质量比计为环状单官能(甲基)丙烯酸酯:环状2官能(甲基)丙烯酸酯=10~95:90~5,且

[0042] 所述有机电致发光显示元件用封装剂同时满足下述的数式(I)、(II)和(III)。

[0043] $8\text{mPa} \cdot \text{s} \leq \eta \leq 50\text{mPa} \cdot \text{s} \cdots (\text{I})$

[0044] $14\text{mN/m} \leq \gamma \leq 40\text{mN/m} \cdots (\text{II})$

[0045] $\gamma / 2\eta < 0.9\text{m/s} \cdots (\text{III})$

[0046] (式中, η 表示在 25°C 下利用 E 型粘度计测得的粘度, γ 表示通过悬滴法测得的静态表面张力。)

[0047] <3>

[0048] 根据<1>或<2>所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在於,(B)环状单体包含1种以上的脂环式单体。

[0049] <4>

[0050] 根据<1>~<3>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其中,作为(E)成分,含有具有氟原子和(甲基)丙烯酰基的含氟单体。

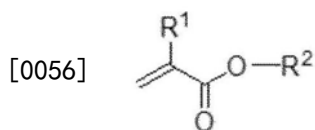
[0051] <5>

[0052] 根据<4>所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其中,前述含氟单体的氟原子含量按前述含氟单体的总量基准计为2~70质量%。

[0053] <6>

[0054] 根据<4>或<5>所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其中,前述含氟单体包含选自自由式(E-1)所示的化合物、式(E-2)所示的化合物和式(E-3)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0055] 式(E-1)

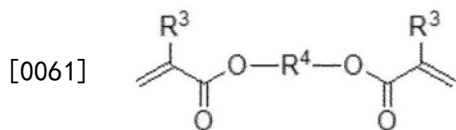


[0057] [式(E-1)中,

[0058] R^1 表示氢原子或甲基,

[0059] R^2 表示氟代烷基、或在氟代烷基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团。多个存在的 R^3 彼此可以相同或不同。]

[0060] 式(E-2)

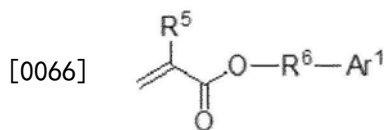


[0062] [式(E-2)中,

[0063] R^3 表示氢原子或甲基,

[0064] R^4 表示氟代烷烃二基、或在氟代烷烃二基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团。多个存在的 R^3 彼此可以相同或不同。]

[0065] 式(E-3)



[0067] [式(E-3)中,

[0068] R^5 表示氢原子或甲基，

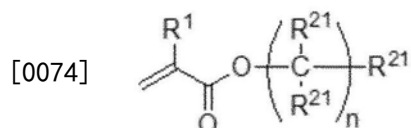
[0069] R^6 表示单键、烷烃二基、氟代烷烃二基、或在烷烃二基或氟代烷烃二基中的碳-碳键和碳-氢键的一部分插入有氧原子的基团，

[0070] Ar^1 表示氟代芳基。]

[0071] <7>

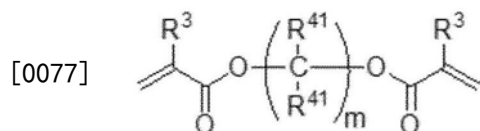
[0072] 根据<6>所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其中，前述含氟单体包含选自由式(E-1-1)所示的化合物、式(E-2-1)所示的化合物和式(E-3-1)所示的化合物组成的组中的至少一种。

[0073] 式(E-1-1)



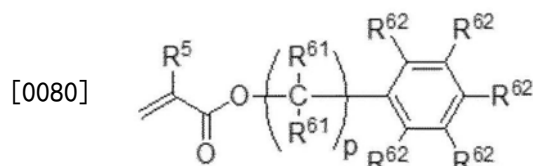
[0075] [式(E-1-1)中， R^1 表示氢原子或甲基， R^{21} 表示氢原子或氟原子， n 表示1以上的整数。多个存在的 R^{21} 彼此可以相同或不同。其中， R^{21} 中的至少一个为氟原子。]

[0076] 式(E-2-1)



[0078] [式(E-2-1)中， R^3 表示氢原子或甲基， R^{41} 表示氢原子或氟原子， m 表示1以上的整数。多个存在的 R^{41} 彼此可以相同或不同。其中， R^{41} 中的至少一个为氟原子。多个存在的 R^3 彼此可以相同或不同。]

[0079] 式(E-3-1)



[0081] [式(E-3-1)中， R^5 表示氢原子或甲基， R^{61} 表示氢原子或氟原子， R^{62} 表示氢原子或氟原子， p 表示0以上的整数。多个存在的 R^{61} 彼此可以相同或不同。多个存在的 R^{62} 彼此可以相同或不同。其中， R^{62} 中的至少一个为氟原子。]

[0082] <8>

[0083] 根据<4>~<7>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份，(E)成分的含量在0.1质量份~10质量份的范围。

[0084] <9>

[0085] 根据<4>~<8>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂，其特征在于，(E)成分包含选自由2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟-1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯和(甲基)丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯组成的组中的一种以上。

[0086] <10>

[0087] 根据<1>~<9>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,使用喷墨法涂布。

[0088] <11>

[0089] 根据<1>~<10>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,不含2官能(甲基)丙烯酸酯低聚物、2官能(甲基)丙烯酸酯聚合物、多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物、或多官能(甲基)丙烯酸酯聚合物。

[0090] <12>

[0091] 根据<1>~<11>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,固化物的玻璃化转变温度为65℃以上且120℃以下。

[0092] <13>

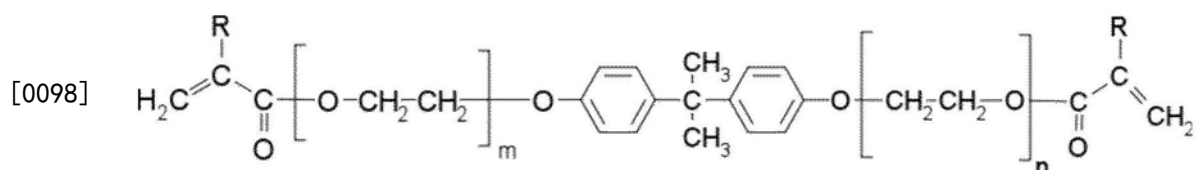
[0093] 根据<1>~<12>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(B)成分中的至少1个在分子内具有2个以上的环状结构。

[0094] <14>

[0095] 根据<1>~<13>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(B)成分中的至少2个在分子内具有2个以上的环状结构。

[0096] <15>

[0097] 根据<1>~<14>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(B)成分含有由乙氧基化邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸间苯氧基苄酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、以及下述的结构式所示的乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上。



[0099] (式中的R各自独立地为氢原子或甲基。关于式中的m、n,m+n=2~10)

[0100] <16>

[0101] 根据<1>~<15>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(A)成分为碳数12以下的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0102] <17>

[0103] 根据<1>~<16>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(A)成分含有由1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上。

[0104] <18>

[0105] 根据<1>~<17>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(C)成分含有2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦。

[0106] <19>

[0107] 根据<1>~<18>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(C)成分的含量为0.5~4质量份。

[0108] <20>

[0109] 根据<1>~<19>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,还含有(D)抗氧化剂。

[0110] <21>

[0111] 根据<20>所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,(D)成分为受阻酚类抗氧化剂。

[0112] <22>

[0113] 根据<20>或<21>所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,含有2种以上的(D)成分。

[0114] <23>

[0115] 根据<1>~<22>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,用395nm以上且500nm以下的波长使其固化。

[0116] <24>

[0117] 根据<23>所述的有机电致发光显示元件用封装剂,其特征在于,用395nm的LED灯使其固化。

[0118] <25>

[0119] 一种固化物,其是将<1>~<24>中的任一项所述的有机电致发光显示元件用封装剂固化而得到的。

[0120] <26>

[0121] 一种有机EL装置,其包含<25>所述的固化物。

[0122] <27>

[0123] 一种显示器,其包含<25>所述的固化物。

[0124] <28>

[0125] 一种具有柔性的显示器,其包含<25>所述的固化物。

[0126] <29>

[0127] 一种具有柔性的有机EL装置,其包含<25>所述的固化物。

[0128] 发明的效果

[0129] 本发明的封装剂发挥使用喷墨时的喷出性优异、且得到的有机EL元件的可靠性也优异的效果。

具体实施方式

[0130] 以下,对本实施方式进行说明。本说明书记载的数值范围在没有特别声明的情况下,是包括上限值和下限值的。在本说明书中,在没有特别声明的情况下,采用以下定义。(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酰氧基”、“(甲基)丙烯酰胺”等表达也具有同样的含义。“单官能(甲基)丙烯酸酯”是指具有1个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯,“2官能(甲基)丙烯酸酯”是指具有2个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯。“多官能(甲基)丙烯酸酯”是指具有3个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯,不包括2官能(甲基)丙烯酸酯。

[0131] 以下,以从形成在基板上的有机EL元件的与基板相反一侧出射光的顶发射型的有机EL装置为例进行说明。顶发射型的有机EL装置具有依次形成有下述元件的结构:在基板

上依次层叠有阳极、包含发光层的有机EL层、阴极的有机EL元件；覆盖该有机EL元件整体的由无机物膜和有机物膜的层叠膜形成的封装层；以及设置在封装层上的封装基板。

[0132] 作为基板，可以使用玻璃基板、硅基板、塑料基板等各种基板。这些当中，优选由玻璃基板、塑料基板组成的组中的1种以上，更优选玻璃基板。

[0133] 作为塑料基板中使用的塑料，可列举出：聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚噁二唑、芳香族聚酰胺、聚苯并咪唑、聚苯并双噻唑、聚苯并噻唑、聚噻唑、聚对苯撑乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚环烯烃、聚丙烯酸类等。这些当中，在低水分透过性、低氧透过性、耐热性优异的方面，优选由聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚噁二唑、芳香族聚酰胺、聚苯并咪唑、聚苯并双噻唑、聚苯并噻唑、聚噻唑、聚对苯撑乙烯组成的组中的1种以上，在紫外线或可见光等能量射线的透过性高的方面，更优选由聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯组成的组中的1种以上。

[0134] 作为阳极，一般使用功函数较大的（适宜为具有大于4.0eV的功函数）导电性的金属氧化物膜、半透明的金属薄膜等。作为阳极的材料，例如可列举出：铟锡氧化物（Indium Tin Oxide、以下称为ITO）、氧化锡等金属氧化物，金（Au）、铂（Pt）、银（Ag）、铜（Cu）等金属或含有它们中的至少1个的合金，聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物等有机透明导电膜等。如有需要，阳极可以由2层以上的层结构来形成。阳极的膜厚可以考虑电导率（在为底发射型的情况下还有光的透过性）来适当选择。阳极的膜厚优选为10nm～10μm，更优选为20nm～1μm，最优选为50nm～500nm。作为阳极的制作方法，可列举出：真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、镀覆法等。在为顶发射型的情况下，可以在阳极之下设置用于将出射至基板侧的光反射的反射膜。

[0135] 有机EL层至少包括由有机物形成的发光层。该发光层含有发光性材料。作为发光性材料，可列举出发出荧光或磷光的有机物（低分子化合物或高分子化合物）等。发光层可以进一步含有掺杂材料。作为有机物，可列举出：色素系材料、金属络合物系材料、高分子材料等。掺杂材料是出于提高有机物的发光效率、使发光波长变化等目的而掺杂到有机物中的。由这些有机物和根据需要而掺杂的掺杂物形成的发光层的厚度通常为2～200nm。

[0136] （色素系材料）

[0137] 作为色素系材料，可列举出：甲环戊丙胺（Cyclopentamine）衍生物、四苯基丁二烯衍生物化合物、三苯胺衍生物、噁二唑衍生物、吡唑并喹啉衍生物、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、吡咯衍生物、噻吩环化合物、吡啶环化合物、紫环酮衍生物、茈衍生物、低聚噻吩衍生物、三富马基胺（trifumalylamine）衍生物、噁二唑二聚体、吡唑啉二聚体等。

[0138] （金属络合物系材料）

[0139] 作为金属络合物系材料，可列举出：铈络合物、铂络合物等具有来自三重态激发态的发光金属络合物、铝羟基喹啉络合物、苯并羟基喹啉铍络合物、苯并噻唑基锌络合物、苯并噻唑锌络合物、偶氮甲基锌络合物、卟啉锌络合物、钼络合物等金属络合物等。作为金属络合物，可列举出：中心金属具有铽（Tb）、铕（Eu）、镝（Dy）等稀土金属、铝（Al）、锌（Zn）、铍（Be）等、配体具有噁二唑、噻二唑、苯基吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉结构等的金属络合物等。这些当中，优选中心金属具有铝（Al）、配体具有喹啉结构等的金属络合物。在中心金属具有

铝 (Al)、配体具有喹啉结构等的金属络合物当中,优选三(8-羟基喹啉)铝。

[0140] (高分子材料)

[0141] 作为高分子材料,可列举出:聚对苯撑乙烯衍生物、聚噻吩衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚硅烷衍生物、聚乙炔衍生物、聚茆衍生物、聚乙烯基咔唑衍生物、对上述色素体、金属络合物系发光材料进行高分子化而得的物质等。

[0142] 上述发光性材料中,作为发出蓝色光的材料,可列举出:二苯乙烯基亚芳基衍生物、噻二唑衍生物、聚乙烯基咔唑衍生物、聚对苯撑衍生物、聚茆衍生物、它们的聚合物等。这些当中,优选高分子材料。高分子材料当中,优选由聚乙烯基咔唑衍生物、聚对苯撑衍生物、聚茆衍生物组成的组中的1种以上。

[0143] 作为发出绿色光的材料,可列举出:噻吡啶酮衍生物、香豆素衍生物、聚对苯撑乙烯衍生物、聚茆衍生物、它们的聚合物等。这些当中,优选高分子材料。高分子材料当中,优选由聚对苯撑乙烯衍生物、聚茆衍生物组成的组中的1种以上。

[0144] 作为发出红色光的材料,可列举出:香豆素衍生物、噻吩环化合物、聚对苯撑乙烯衍生物、聚噻吩衍生物、聚茆衍生物、它们的聚合物等。这些当中,优选高分子材料。高分子材料当中,优选由聚对苯撑乙烯衍生物、聚噻吩衍生物、聚茆衍生物组成的组中的1种以上。

[0145] (掺杂材料)

[0146] 作为掺杂材料,可列举出:茆衍生物、香豆素衍生物、红荧烯衍生物、噻吡啶酮衍生物、方酸菁衍生物、卟啉衍生物、苯乙烯基系色素、并四苯衍生物、吡唑啉酮衍生物、环十轮烯、吩噻嗪酮等。

[0147] 有机EL层除了发光层以外,还可以适当设置:在发光层与阳极之间设置的层、以及在发光层与阴极之间设置的层。首先,作为在发光层与阳极之间设置的层,可列举出:用于改善空穴从阳极的注入效率的空穴注入层、用于将从阳极或空穴注入层注入的空穴向发光层输送的空穴输送层等。作为在发光层与阴极之间设置的层,可列举出:用于改善电子从阴极的注入效率的电子注入层、用于将从阴极或电子注入层注入的电子向发光层输送的电子输送层等。

[0148] (空穴注入层)

[0149] 作为形成空穴注入层的材料,可列举出:4',4''-三{2-萘基(苯基)氨基}三苯胺等苯胺类、星状胺(starburst amine)类、酞菁系、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铝等氧化物、无定型碳、聚苯胺、聚噻吩衍生物等。

[0150] (空穴输送层)

[0151] 作为构成空穴输送层的材料,可列举出:聚乙烯基咔唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、吡唑啉衍生物、芳基胺衍生物、茆衍生物、三苯基二胺衍生物、联苯胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚芳基胺或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(对苯撑乙烯)或其衍生物、聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基)或其衍生物等。

[0152] 在这些空穴注入层或空穴输送层具有拦截电子输送的功能的情况下,有时也将这些空穴输送层、空穴注入层称为电子阻挡层。

[0153] (电子输送层)

[0154] 作为构成电子输送层的材料,可列举出:噻二唑衍生物、蒽醌二甲烷或其衍生物、

苯醌或其衍生物、萘醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷或其衍生物、茚酮衍生物、二苯基二氰基乙烯或其衍生物、联苯醌衍生物、8-羟基喹啉或其衍生物、聚喹啉或其衍生物、聚喹喔啉或其衍生物、聚茚或其衍生物等。作为衍生物,可列举出金属络合物等。这些当中,优选8-羟基喹啉或其衍生物。8-羟基喹啉或其衍生物当中,在还可以用作发光层中含有的发荧光或磷光的有机物的方面,优选三(8-羟基喹啉)铝。

[0155] (电子注入层)

[0156] 作为电子注入层,根据发光层的种类,可列举出:由钙(Ca)层的单层结构形成的电子注入层、或由元素周期表IA族和IIA族且功函数为1.5~3.0eV的金属以及该金属的氧化物、卤化物和碳酸化物组成的组中的1种以上所形成的层的单层结构、或由元素周期表IA族和IIA族且功函数为1.5~3.0eV的金属以及该金属的氧化物、卤化物和碳酸化物组成的组中的1种以上所形成的层与Ca层的层叠结构形成的电子注入层等。作为功函数为1.5~3.0eV的、元素周期表IA族的金属或其氧化物、卤化物、碳酸化物,可列举出:锂(Li)、氟化锂、氧化钠、氧化锂、碳酸锂等。作为功函数为1.5~3.0eV的、元素周期表IIA族的金属或其氧化物、卤化物、碳酸化物,可列举出:锶(Sr)、氧化镁、氟化镁、氟化锶、氟化钡、氧化锶、碳酸镁等。

[0157] 在这些电子输送层或电子注入层具有拦截空穴输送的功能的情况下,有时也将这些电子输送层、电子注入层称为空穴阻挡层。

[0158] 作为阴极,优选功函数较小的(适宜为具有小于4.0eV的功函数)、容易向发光层注入电子的透明或半透明的材料。作为阴极的材料,可列举出:锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、铝(Al)、钪(Sc)、钒(V)、锌(Zn)、钇(Y)、铟(In)、铈(Ce)、钐(Sm)、铕(Eu)、铽(Tb)、镱(Yb)等金属,或由上述金属中的2种以上形成的合金,或由它们中的1种以上与金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、铜(Cu)、铬(Cr)、锰(Mn)、钛(Ti)、钴(Co)、镍(Ni)、钨(W)、锡(Sn)中的1种以上形成的合金,或石墨或石墨层间化合物,或ITO、氧化锡等金属氧化物等。

[0159] 可以将阴极制成2层以上的层叠结构。作为2层以上的层叠结构,可列举出:上述金属、金属氧化物、氟化物、它们的合金与Al、Ag、Cr等金属的层叠结构等。阴极的膜厚可以考虑电导率、耐久性来适当选择。阴极的膜厚优选为10nm~10 μ m,更优选为15nm~1 μ m,最优选为20nm~500nm。作为阴极的制作方法,可列举出:真空蒸镀法、溅射法、对金属薄膜进行热压接的层压法等。

[0160] 在这些发光层与阳极之间以及发光层与阴极之间设置的层可以根据所制造的有机EL装置要求的性能来适当选择。例如,作为本实施方式中使用的有机EL元件的结构,可以具有下述的(i)~(xv)的层构成中的任一种。

[0161] (i) 阳极/空穴输送层/发光层/阴极

[0162] (ii) 阳极/发光层/电子输送层/阴极

[0163] (iii) 阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极

[0164] (iv) 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

[0165] (v) 阳极/发光层/电子注入层/阴极

[0166] (vi) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极

[0167] (vii) 阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/阴极

- [0168] (viii) 阳极/空穴输送层/发光层/电子注入层/阴极
[0169] (ix) 阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子注入层/阴极
[0170] (x) 阳极/空穴注入层/发光层/电子输送层/阴极
[0171] (xi) 阳极/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极
[0172] (xii) 阳极/空穴注入层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极
[0173] (xiii) 阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极
[0174] (xiv) 阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极
[0175] (xv) 阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极
[0176] (在此,“/”表示各层相邻地层叠。下同。)

[0177] 封装层是为了防止水蒸气、氧气等气体接触有机EL元件、为了用对上述气体具有高阻隔性的层对有机EL元件进行封装而设置的。该封装层从下往上交替形成无机物膜和有机物膜。无机/有机层叠体可以重复2次以上来形成。

[0178] 在通过针对每个像素设置的薄膜晶体管(TFT)来控制流向各有机EL元件的电流的有源阵列方式的显示装置中,由将TFT、蓝色、绿色、红色的像素隔开的分隔壁而带来的 $0.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的凹凸存在于阴极或阳极与封装层之间。在有源阵列方式的显示装置中,需要通过封装层将上述凹凸平坦化并减小与发光的干涉的影响,并进一步提高封装性能。如果由本实施方式的封装剂形成该封装层,则可发挥可获得良好的平坦性的效果。

[0179] 无机/有机层叠体的无机物膜是为了防止有机EL元件暴露于有机EL装置所放置的环境中存在的水蒸气、氧气等气体中而设置的膜。无机/有机层叠体的无机物膜优选为针孔等缺陷少且连续的致密的膜。作为无机物膜,可列举出:SiN膜、SiO膜、SiON膜、 Al_2O_3 膜、AlN膜等单层膜、它们的层叠膜等。

[0180] 无机/有机层叠体的有机物膜是为了覆盖在无机物膜上形成的针孔等缺陷、为了对表面赋予平坦性而设置的。有机物膜形成在比形成无机物膜的区域狭小的区域。这是由于,如果与无机物膜的形成区域相同或比之更广地形成有机物膜,则在有机物膜露出的区域会发生劣化。不过,在封装层整体的最上层形成的最上位有机物膜可在与无机物膜的形成区域基本相同的区域形成。并且,以封装层的上表面平坦化的方式形成。作为有机物膜,可使用具有与上述无机物膜的密合性能良好的粘接功能的组合物。

[0181] 本实施方式的目的在于提供例如用于形成上述有机物膜的有机电致发光显示元件用封装剂,其适合于可以以短时间进行膜厚 $3\mu\text{m}$ 以上的平坦性优异的涂布的喷墨涂布,基于喷墨的喷出性和喷墨涂布后的平坦性优异,不仅具有对水蒸气等的阻隔性(以下也称为低透湿性),而且不会发生封装剂自身从无机物膜上的针孔浸透、有机EL元件的可靠性降低。如果使用基于喷墨法的涂布方法,则可以而高速且均匀地形成有机物膜。

[0182] 如果封装剂自身从无机物膜上的针孔浸透,则不仅针孔周边的OLED元件不再发光,而且在长期使用时封装剂会浸透至有机发光材料层、发光不良增大,产生所谓的暗斑。即,OLED元件的可靠性显著降低。

[0183] 然而,根据作为液体浸透的基本公式的卢卡斯-沃什伯恩(Lucas-Washburn)(式1)可知,对针孔的浸透深度 l 依赖于从液体与固体接触起之后的时间(t)、孔径(r)、液体的粘度(η)、液体表面张力(γ)、以及与固体表面的接触角(θ)。

$$l = \sqrt{\frac{r\gamma\cos\theta}{2\eta}} t$$

[0184]

(式1)

[0185] 式1中,与固体表面的接触角 θ 和孔径 r 是依赖于无机物膜的参数,因此发现,作为封装剂,通过利用式2控制浸透速度来提高有机EL元件的可靠性。

[0186] $\gamma/2\eta < 0.9\text{m/s} \cdots \text{式2}$

[0187] 如后所述,在有机EL元件中,由于封装剂的浸透,存在产生暗斑、引起发光不良的问题。通过满足上述式2的条件,可抑制这种封装剂的浸透。

[0188] 关于本实施方式的组合物的粘度,使用E型粘度计在25℃、100rpm的条件下测得的粘度优选为8mPa·s以上且50mPa·s以下。在难以进行基于喷墨的喷出的情况下,适当将喷墨头加热。如果粘度小于8mPa·s,则所涂覆的有机EL显示元件用封装剂不仅会在固化前从有机EL显示元件流出,而且会流入无机物膜上的针孔,使OLED元件的可靠性降低。如果粘度超过50mPa·s,则难以进行基于喷墨的涂布。组合物的粘度更优选为8mPa·s~25mPa·s。

[0189] 本实施方式的组合物的静态表面张力优选为14mN/m以上且40mN/m以下。静态表面张力通过平板法、挂环法、悬滴法等测定,本实施方式中规定的静态表面张力的值是基于悬滴法的。悬滴法是指从管的前端挤出液体、根据悬挂的悬滴(pendant drop)的形状来算出表面张力的方法。如果静态表面张力小于14mN/m,则所涂覆的有机EL显示元件用封装剂不仅会在固化前从有机EL显示元件流出,而且会流入无机物膜上的针孔,使OLED元件的可靠性降低。如果静态表面张力超过40mN/m,则难以进行基于喷墨的涂布。组合物的静态表面张力更优选为20mN/m~30mN/m。

[0190] 本实施方式的组合物是含有(A)非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、(B)环状单体、以及(C)光聚合引发剂的(甲基)丙烯酸类树脂组合物。上述(B)成分至少含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯。

[0191] (A)非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯是指作为主链的烷烃的碳数为6以上的2官能的(甲基)丙烯酸酯。属于非环式的(A)成分不具有环式分子结构。作为(A)成分,在对低透湿性、基于喷墨的喷出性和喷墨涂布后的平坦性的效果大的方面,优选 α, ω -直链烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯。更优选使作为主链的烷烃的碳数为12以下。 α, ω -直链烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯当中,优选由1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上,更优选由1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上,最优选1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。作为(A)成分的主链的烷烃可以是直链,也可以是支链。优选(A)成分不具有氟原子,其区别于后述的(E)成分。

[0192] 相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份,(A)成分的含量优选为10~85质量份。如果(A)的含量为10质量份以上,则可获得低透湿性,如果为85质量份以下,则粘度升高、有机EL元件的可靠性提高。在低透湿性和有机EL元件的可靠性方面,(A)的含量优选为30~70质量份,更优选为35~68质量份,最优选为45~65质量份。

[0193] (B)环状单体是指具有在分子中含有环状结构的基团、且具有1个以上的选自由

(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基和N-乙烯基组成的组中的不饱和双键基团的单体。即,具有环状结构的(B)成分与非环式的上述(A)成分不同。作为这种环状结构,可列举出具有环状酰胺基、四氢呋喃基、哌啶基等含杂原子环状结构、芳香族烃类的环状结构、脂肪族烃类的环状结构的单体等。当中,由具有芳香族烃类的环状结构、脂肪族烃类的环状结构的单体组成的组中的1种以上在基于喷墨的喷出性和低透湿性方面是优选的。更优选地,可以使用具有芳香族烃类的环状结构、脂肪族烃类的环状结构的环状(甲基)丙烯酸酯单体作为(B)成分。优选(B)成分不具有氟原子,其区别于后述的(E)成分。

[0194] 作为具有芳香族烃类的环状结构的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举出:(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸4-丁基苯酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸2,4,5-四甲基苯酯、(甲基)丙烯酸4-氯苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯(2-HPA)、2-(甲基)丙烯酰氧基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟丙基邻苯二甲酸、E0改性苯酚(甲基)丙烯酸酯、E0改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、E0改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、P0改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸间苯氧基苄酯等在分子内具有1个以上的芳香族烃类的环状结构的单官能(甲基)丙烯酸酯,乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯等2官能(甲基)丙烯酸酯。这些可以将1种以上组合使用。特别是在本实施方式的有机电致发光显示元件用封装剂中,在低透湿性和有机EL元件的可靠性方面,优选在分子内具有2个以上的环状结构。作为在分子内具有2个以上的芳香族烃类的环状结构的(甲基)丙烯酸酯,优选由乙氧基化邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸间苯氧基苄酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上,更优选由乙氧基化邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯和乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上。

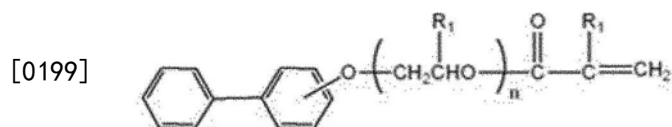
[0195] 作为具有脂肪族烃类的环状结构的单体中的脂环式烃基,可列举出:二环戊基、二环戊烯基等具有二环戊二烯骨架的基团、环己基、异冰片基、环癸基三烯基(cyclodecatriene)、降冰片基、金刚烷基等。这些当中,优选具有二环戊二烯骨架的基团。作为具有脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯,可列举出:(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸甲氧基化环癸基三烯酯等。作为具有二环戊二烯骨架的(甲基)丙烯酸酯,优选由三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯组成的组中的1种以上,由(甲基)丙烯酸二环戊酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的1种以上在低透湿性方面是更优选的。

[0196] 本发明人发现,(B)环状单体需要以规定的比率含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯的混合物。这是基于以下理由。环状单官能(甲基)丙烯酸酯在低透湿性方面效果大但沸点低,因此存在未反应物形成外溢气而会招致有机EL元件的发光不良的问题。环状2官能(甲基)丙烯酸酯因低透湿性优异、挥发性也低而在OLED元件可靠性方面效果大,但粘度较高,因此存在对喷墨喷出性产生不良影响的问题。本发明人发现,通过以规定的比率并用环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯,可获得现有技术所难以实现的、兼顾低透湿性和OLED元件可靠性的效果,从而想到了本发明。即,单

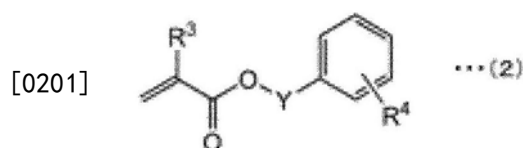
官能(甲基)丙烯酸酯与2官能(甲基)丙烯酸酯的含有比率在甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的总和100质量份中,按质量比计,优选为单官能(甲基)丙烯酸酯:2官能(甲基)丙烯酸酯=10~95:90~5的范围,更优选为40~90:60~10的范围,最优选为65~85:35~15的范围。

[0197] 作为环状单官能(甲基)丙烯酸酯,优选下述中的任一种化合物。

[0198] 下述结构式所示的环状单官能(甲基)丙烯酸酯:



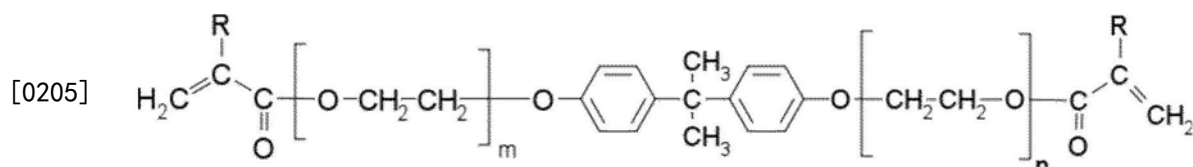
[0200] (上述式中的R₁各自独立地为氢原子或甲基,n的平均值优选为1~10,特别优选n=1。)、以及下述结构式所示的环状单官能(甲基)丙烯酸酯:



[0202] (上述式中的Y为-CH₂-、-(CH(R⁵))CH₂O-_{m1}-、-(CH(R⁵))CH₂S-_{m2}- (其中,R⁵为氢原子或甲基,m₁和m₂为1~4的数),R³为氢原子或甲基,R⁴为下述结构式所表示的任一个取代基)。



[0204] 作为环状2官能(甲基)丙烯酸酯,优选下述结构式所示的乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯化合物。下述式中的R各自独立地为氢原子或甲基。关于式中的m、n,优选m+n=2~10。



[0206] 优选(B)成分中的至少1个在分子内具有2个以上的环状结构,更优选至少2个在分子内具有2个以上的环状结构。

[0207] 相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份,(B)成分的含量优选为15~90质量份。如果(B)的含量为15质量份以上,则粘度升高、有机EL元件的可靠性提高,如果为90质量份以下,则在喷墨涂布性方面优异。(B)的含量在低透湿性和有机EL元件的可靠性方面,优选为30~70质量份,更优选为32~65质量份,最优选为45~65质量份。

[0208] (C)光聚合引发剂是为了对可见光、紫外线的活性光线进一步敏化来促进树脂组合物的光固化而使用的。作为光聚合引发剂,优选光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂,可列举出:二苯甲酮及其衍生物、苯偶姻及其衍生物、蒽醌及其衍生物、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻二甲基缩酮等苯偶姻衍生物、二乙氧基苯乙酮、4-叔丁基三氯苯乙酮等苯乙酮衍生物、2-二甲氨基乙基苯甲酸酯、对二甲氨基乙基苯甲酸酯、二苯基二硫醚、噻吨酮及其衍生物、樟脑醌、7,7-二甲基-2,3-二氧双环[2.2.1]庚烷-1-甲酸、7,7-二甲基-2,3-二氧双环[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-溴乙酯、7,7-二甲基-2,3-二氧双环[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-甲酯、7,7-二甲基-2,3-二氧双环[2.2.1]庚烷-1-甲酰氯等樟脑醌衍生物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2-苄基-2-

二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1等 α -氨基烷基苯酮衍生物、苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、苯甲酰基二乙氧基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二甲氧基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二乙氧基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等酰基氧化膦衍生物、苯基-乙醛酸-甲酯、氧-苯基-乙酸2-[2-氧-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯和氧-苯基-乙酸2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯等。光聚合引发剂可以将1种以上组合使用。这些当中,在进行固化时可以仅使用390nm以上的可见光进行固化、可以不对有机电致发光显示元件产生损伤地进行固化的方面,优选酰基氧化膦衍生物。酰基氧化膦衍生物当中,在制成显示器时可以不降低可见光的透射性地仅使用395nm以上的光进行固化的方面,最优选2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦。作为2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦,可列举出BASF Japan Ltd.制造“Irgacure TPO”等。

[0209] 相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份,(C)光聚合引发剂的含量优选为0.05~6质量份,更优选为0.5~4质量份,最优选为2~3.9质量份,进一步最优选为2.5~3.5质量份。如果(C)成分的含量为0.05质量份以上,则可确实地获得固化促进的效果,如果为6质量份以下,则在用于显示器时可见光的透射性不会降低。

[0210] 在本实施方式的组合物中,在喷墨喷出性方面,(甲基)丙烯酸酯优选为单体。(A)成分、(B)成分优选为单体。单体的分子量优选为1000以下。在喷墨喷出性方面,关于2官能(甲基)丙烯酸酯低聚物/聚合物和多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物/聚合物,在含有(A)成分、(B)成分的(甲基)丙烯酸酯100质量份中,优选含有3质量份以下,更优选含有1质量份以下,最优选不含有。

[0211] 在本实施方式的组合物中,从使涂抹后表面的自由能较低、获得高平坦性的角度来看,优选含有具有氟原子和(甲基)丙烯酰基的含氟单体作为(E)成分。需要说明的是,(甲基)丙烯酰基表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基。含氟单体可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0212] (E)成分的含量相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~4质量份,更进一步优选为0.9~1.6质量份。如果为0.1质量份以上,则可确保平坦性,如果为10质量份以下,则可以确保良好的喷墨涂布性。

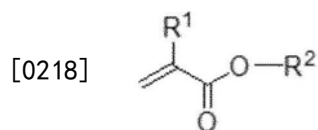
[0213] 作为(E)成分的含氟单体所具有的氟原子数为1以上即可,例如可以为2以上,优选为3以上。此外,含氟单体所具有的氟原子数的上限没有特别限定,例如可以为40以下,优选为30以下。

[0214] 相对于含氟单体的总量的氟原子的含量例如可以为1质量%以上,优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上。此外,氟原子的含量按含氟单体的总量基准计,例如可以为75质量%以下,优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下。此外,作为相对于含有(E)成分的実施方式的组合物的总量的氟原子的含量,优选为0.01~10质量%,更优选可以采用0.1~5质量%。如果氟原子的含量为上述范围内,则可以发挥平坦性变良好的效果。

[0215] 含氟单体所具有的(甲基)丙烯酰基数为1以上即可。从容易得到玻璃化转变温度低的固化物的角度来看,含氟单体所具有的(甲基)丙烯酰基数可以为1。此外,从容易得到玻璃化转变温度高的固化物的角度来看,含氟单体所具有的(甲基)丙烯酰基数可以为2以上。含氟单体所具有的(甲基)丙烯酰基数的上限没有特别限定,例如可以为4以下,从容易得到柔软性优异的固化物的角度来看,优选为3以下,更优选为2以下。

[0216] 作为含氟单体的具体例子之一,可列举出下述式(E-1)所示的化合物。

[0217] 式(E-1)



[0219] 式(E-1)中, R^1 表示氢原子或甲基。此外, R^2 表示氟代烷基、或在氟代烷基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团。

[0220] 氟代烷基可以说是烷基所具有的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的基团。氟代烷基的碳原子数没有特别限定,例如可以为1以上,优选为2以上。此外,氟代烷基的碳原子数例如可以为25以下,也可以为20以下。

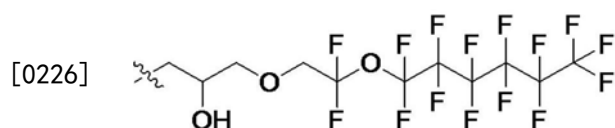
[0221] 作为氟代烷基,可以适宜地使用包含二氟亚甲基($-\text{CF}_2-$)的基团。

[0222] 作为氟代烷基的具体例子,可列举出:二氟甲基、三氟甲基、1,1-二氟乙基、2,2-二氟乙基、1,1,1-三氟乙基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、1,1,2,2-四氟丙基、1,1,1,2,2-五氟丙基、1,1,2,2,3,3-六氟丙基、全氟丙基、全氟乙基甲基、1-(三氟甲基)-1,2,2,2-四氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基、全氟丙基、1,1,2,2-四氟丁基、1,1,2,2,3,3-六氟丁基、1,1,1,2,2,3,3-七氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基、全氟丁基、1,1-双(三氟)甲基-2,2,2-三氟乙基、2-(全氟丙基)乙基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基、全氟戊基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十氟戊基、1,1-双(三氟甲基)-2,2,3,3,3-五氟丙基、2-(全氟丁基)乙基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟戊基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十氟己基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己基、全氟己基、全氟戊基甲基和全氟己基等。

[0223] 在氟代烷基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团(以下也称为 R^2 的含氧基团。)可以是在一处插入氧原子的基团,也可以是在二处以上插入氧原子的基团。

[0224] 需要说明的是,如果氧原子插入碳-碳键中,则形成醚键。此外,如果氧原子插入碳-氢键中,则形成羟基。即, R^2 的含氧基团也可以说是包含选自由醚键和羟基组成的组中的至少一种的基团。

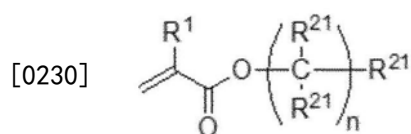
[0225] 作为 R^2 的含氧基团的具体例子,例如可列举出下述式所示的基团。



[0227] 式(E-1)所示的化合物中的氟原子含量例如可以为5质量%以上,优选为15质量%以上,更优选为30质量%以上。式(E-1)所示的化合物中的氟原子含量例如可以为75质量%以下,优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下。

[0228] 作为式(E-1)所示的化合物的具体例子之一,例如可列举出下述式(E-1-1)所示的化合物。

[0229] 式(E-1-1)



[0231] 式(E-1-1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^{21} 表示氢原子或氟原子,n表示1以上的整数。

多个存在的 R^{21} 彼此可以相同或不同。其中, R^{21} 中的至少一个为氟原子。

[0232] n 为1以上即可,优选为2以上。此外, n 的上限没有特别限定,例如可以为25以下,也可以为20以下。

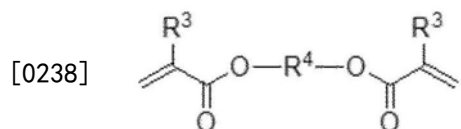
[0233] R^{21} 在式(E-1-1)中存在多个,其中的至少一个为氟原子。此外,优选 R^{21} 中的2个以上为氟原子,更优选3个以上为氟原子。 R^{21} 可以全部为氟原子。

[0234] 氟原子数相对于 R^{21} 的总数的比例例如可以为4%以上,优选为8%以上,更优选为12%以上。该比例例如可以为100%以下,优选为80%以下,更优选为75%以下。

[0235] 关于式(E-1-1)所示的化合物,优选在标以 n 的括号内的2价基团($-C(R^{21})_2-$)中的至少一个为二氟亚甲基($-CF_2-$)。

[0236] 作为含氟单体的具体例子的另一个,可列举出下述式(E-2)所示的化合物。

[0237] 式(E-2)



[0239] 式(E-2)中, R^3 表示氢原子或甲基。此外, R^4 表示氟代烷烃二基、或在氟代烷烃二基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团。多个存在的 R^3 彼此可以相同或不同。

[0240] 氟代烷烃二基可以说是烷烃二基所具有的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的基团。氟代烷烃二基的碳原子数没有特别限定,例如可以为1以上,优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上。此外,氟代烷烃二基的碳原子数例如可以为17以下,优选为12以下,更优选为10以下。

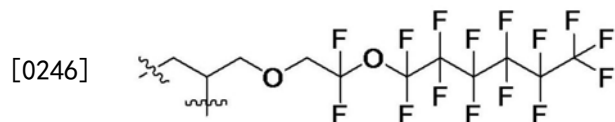
[0241] 作为氟代烷烃二基,可以适宜地使用包含二氟亚甲基($-CF_2-$)的基团。

[0242] 作为氟代烷烃二基的具体例子,可列举出:碳数1~17的直链状或支链状的氟代烷烃二基(例如为2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟-1,10-癸烷二基)、碳数1~17的氟代环烷烃二基等。

[0243] 在氟代烷烃二基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团(以下也称为 R^4 的含氧基团。)可以是在一处插入氧原子的基团,也可以是在二处以上插入氧原子的基团。

[0244] 需要说明的是,如果氧原子插入碳-碳键中,则形成醚键。此外,如果氧原子插入碳-氢键中则形成羟基。即, R^4 的含氧基团也可以说是包含选自由醚键和羟基组成的组中的至少一种的基团。

[0245] 作为 R^4 的含氧基团的具体例子,例如可列举出下述式所示的基团。

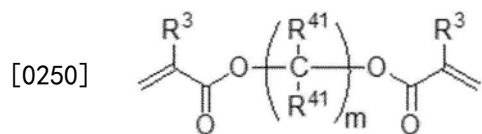


[0247] 式(E-2)所示的化合物中的氟原子含量例如可以为4质量%以上,优选为8质量%以上,更优选为12质量%以上。此外,式(E-2)所示的化合物中的氟原子含量例如可以为90质量%以下,优选为75质量%以下,更优选为65质量%以下。

[0248] 作为式(E-2)所示的化合物的具体例子之一,例如可列举出下述式(E-2-1)所示的

化合物。

[0249] 式 (E-2-1)



[0251] 式 (E-2-1) 中, R^3 表示氢原子或甲基, R^{41} 表示氢原子或氟原子, m 表示 1 以上的整数。多个存在的 R^{41} 彼此可以相同或不同。多个存在的 R^3 彼此可以相同或不同。其中, R^{41} 中的至少一个为氟原子。

[0252] m 为 1 以上即可, 优选为 2 以上, 更优选为 3 以上, 进一步优选为 4 以上。此外, m 的上限没有特别限定, 例如可以为 20 以下, 优选为 17 以下, 更优选为 15 以下。

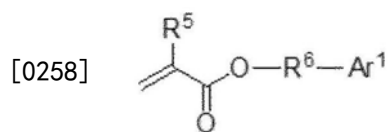
[0253] R^{41} 在式 (E-2-1) 中存在多个, 而其中的至少一个为氟原子。此外, 优选 R^{41} 中的 2 个以上为氟原子, 更优选 4 个以上为氟原子。 R^{41} 可以全部为氟原子。

[0254] 氟原子数相对于 R^{41} 的总数的比例例如可以为 1% 以上, 优选为 5% 以上, 更优选为 10% 以上。该比例例如可以为 100% 以下, 优选为 95% 以下, 更优选为 90% 以下。

[0255] 关于式 (E-2-1) 所示的化合物, 优选在标以 m 的括号内的 2 价的基团 $(-C(R^{41})_2-)$ 中的至少一个为二氟亚甲基 $(-CF_2-)$ 。

[0256] 作为含氟单体的具体例子的另一个, 可列举出下述式 (E-3) 所示的化合物。

[0257] 式 (E-3)



[0259] 式 (E-3) 中, R^5 表示氢原子或甲基。此外, R^6 表示单键、烷烃二基、氟代烷烃二基、或在烷烃二基或氟代烷烃二基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团。此外, Ar^1 表示氟代芳基。

[0260] 需要说明的是, “ R^6 表示单键” 是指 Ar^1 与氧原子直接键合。

[0261] 作为 Ar^1 的氟代芳基, 优选氟代苯基。氟代苯基也可以说是苯基中的氢原子的 1~5 个被氟原子取代的基团。氟代苯基可以具有 1 个以上的氟原子, 也可以具有 5 个。

[0262] R^6 的烷烃二基的碳原子数没有特别限定, 例如可以为 1 以上。此外, R^6 的烷烃二基的碳原子数例如可以为 17 以下, 优选为 15 以下, 更优选为 12 以下。

[0263] 作为烷烃二基的具体例子, 可列举出: 碳数 1~17 的直链状或支链状的烷烃二基 (例如亚甲基、亚乙基等)、碳数 1~17 的环烷烃二基等。

[0264] R^6 的氟代烷烃二基可以说是上述烷烃二基所具有的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的基团。 R^6 的氟代烷烃二基的碳原子数没有特别限定, 例如可以为 1 以上。此外, R^6 的氟代烷烃二基的碳原子数例如可以为 17 以下, 优选为 15 以下, 更优选为 12 以下。

[0265] 作为 R^6 的氟代烷烃二基, 可以适宜地使用包含二氟亚甲基 $(-CF_2-)$ 的基团。

[0266] 在烷烃二基或氟代烷烃二基的碳-碳键和碳-氢键的一部分中插入有氧原子的基团 (以下也称为 R^6 的含氧基团。) 可以是在一处插入氧原子的基团, 也可以是在二处以上插入氧原子的基团。

[0267] 需要说明的是, 如果氧原子插入碳-碳键中, 则形成醚键。此外, 如果氧原子插入

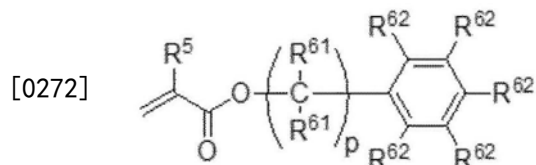
碳-氢键中,则形成羟基。即, R^6 的含氧基团也可以说是包含选自由醚键和羟基组成的组中的至少一种的基团。

[0268] 作为 R^6 的含氧基团的具体例子,例如可列举出包含 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的基团等。

[0269] 式(E-3)所示的化合物中的氟原子含量例如可以为3质量%以上,优选为7质量%以上,更优选为15质量%以上。此外,式(E-3)所示的化合物中的氟原子含量例如可以为90质量%以下,优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下。

[0270] 作为式(E-3)所示的化合物的具体例子之一,例如可列举出下述式(E-3-1)所示的化合物。

[0271] 式(E-3-1)



[0273] 式(E-3-1)中, R^5 表示氢原子或甲基, R^{61} 表示氢原子或氟原子, R^{62} 表示氢原子或氟原子, p 表示0以上的整数。 p 为1以上时,多个存在的 R^{61} 彼此可以相同或不同。此外,多个存在的 R^{62} 彼此可以相同或不同。其中, R^{62} 中的至少一个为氟原子。

[0274] p 表示0以上的整数。在此, p 为0表示苯环与氧原子直接键合。 p 可以为1以上的整数。此外, p 的上限没有特别限定,例如可以为17以下,优选为15以下,更优选为12以下。

[0275] 式(E-3-1)中存在 R^{61} 时(即 p 为1以上的整数时), R^{61} 可以全部为氢原子,可以全部为氟原子,也可以一部分为氢原子而其余为氟原子。

[0276] R^{62} 在式(E-3-1)中存在多个,其中的至少一个为氟原子。此外,可以是 R^{62} 的中的2个以上为氟原子,可以是3个以上为氟原子。此外,可以是 R^{62} 的全部(5个)为氟原子。

[0277] 氟原子数相对于 R^{61} 和 R^{62} 的总数的比例例如可以为5%以上,优选为10%以上,更优选为20%以上。该比例例如可以为100%以下,优选为95%以下,更优选为80%以下。

[0278] 含氟单体中,从低透湿性和喷墨涂布性的角度来看,优选为由2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟-1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯和(甲基)丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯组成的组中的一种以上。

[0279] 关于由本实施方式的组合物得到的固化物的玻璃化转变温度,鉴于有机EL元件的可靠性,优选为65℃以上且120℃以下,更优选为65℃以上且110℃以下,最优选为70℃以上且100℃以下。如果固化物的玻璃化转变温度在65℃以上且120℃以下的范围,则在通过CVD等方法在本实施方式的组合物的固化物上形成无机钝化膜时,发生应力松弛,无机物膜与OLED元件不易剥离,因此有机EL元件的可靠性提高。

[0280] 由本实施方式的组合物得到的固化物的玻璃化转变温度的测定方法没有特别限制,用DSC、动态粘弹谱仪等公知的方法测定,优选使用动态粘弹谱仪。动态粘弹谱仪可以在恒定升温速度下对该固化物施加应力和应变并将显示损耗角正切(以下简记为 $\tan\delta$)的峰顶的温度作为玻璃化转变温度。在从-150℃左右的足够低的温度升温至某一温度(T_a ℃)也不出现 $\tan\delta$ 的峰的情况下,作为玻璃化转变温度,考虑为-150℃以下或某一温度(T_a ℃)以上,玻璃化转变温度为-150℃以下的组合物因其结构而不做考虑,因此可以视为某一温度(T_a ℃)以上。

[0281] 本实施方式的组合物可以为了提高储藏稳定性而使用(D)抗氧化剂。作为抗氧化剂,可列举出:甲基氢醌、氢醌、3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯、2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、儿茶酚、氢醌单甲醚、单叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、对苯醌、2,5-二苯基对苯醌、2,5-二叔丁基对苯醌、苦味酸、柠檬酸、吩噻嗪、叔丁基儿茶酚、2-丁基-4-羟基茴香醚和2,6-二叔丁基对甲酚等。抗氧化剂优选将2种以上组合。这些当中,在透明性、储藏稳定性等效果大的方面,优选酚类抗氧化剂。酚类抗氧化剂当中,优选受阻酚类抗氧化剂。作为受阻酚类抗氧化剂,优选为由3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯、2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)组成的组中的1种以上,更优选含有3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯和2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)。作为3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯,可列举出BASF Japan Ltd.制造“Irganox 1076”等。作为2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚),可列举出住友化学工业株式会社制造“SUMILIZER MDP-S”等。在含有3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯和2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的情况下,3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯与2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的含有比率在3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯和2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的总和100质量份中,按质量比计,优选3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯:2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)=10~90:90~10,更优选为25~75:75~25。

[0282] 抗氧化剂的含量相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份优选为0.001~3质量份,更优选为0.01~2质量份。如果为0.001质量份以上,则可确保储藏稳定性,如果为3质量份以下,则可获得良好的粘接性,也不会出现未固化。

[0283] 本实施方式的组合物可以进一步含有该技术领域使用的添加剂,例如可以含有抗氧化剂、金属钝化剂、填料、稳定剂、中和剂、润滑剂、抗菌剂等。

[0284] 本实施方式的组合物可以作为树脂组合物使用。本实施方式的组合物可以作为光固化性树脂组合物使用。本实施方式的组合物可以作为有机EL显示元件用封装剂使用。

[0285] 作为照射可见光或紫外线使组合物固化的方法,可列举出对组合物照射可见光或紫外线中的至少一者来进行固化的方法等。作为用于照射这种可见光或紫外线的能量照射源,可列举出:氙灯、高压汞灯、超高压汞灯、低压汞灯、氙灯、氙汞混合灯、卤素灯、准分子灯、钨灯、铊灯、LED灯、无极放电灯等能量照射源。在不易对有机EL元件产生损伤的方面,本实施方式的组合物优选380nm以上的波长进行固化,更优选395nm以上的波长进行固化,最优选395nm的波长进行固化。作为能量照射源的波长,通过发出红外光而使得照射部的温度上升,会产生对有机EL元件造成损伤的可能性,因此优选为500nm以下。作为能量照射源,优选发光波长为单波长的LED灯。

[0286] 照射可见光或紫外线使组合物固化时,优选在波长395nm下对组合物照射100~8000mJ/cm²的能量射线进行固化。如果为100~8000mJ/cm²,则组合物固化,可获得足够的粘接强度。如果为100mJ/cm²以上,则组合物充分固化,如果为8000mJ/cm²以下,则不会对有机EL元件产生损伤。使组合物固化时的能量更优选为300~2000mJ/cm²。

[0287] 关于本实施方式的组合物的透明性,在有机物膜的厚度为1μm以上且10μm以下时,360nm以上且800nm以下的紫外-可见光区域的分光透射率优选为95%以上,更优选为97%以上,最优选为99%以上。如果为95%以上,则能够提供亮度、对比度优异的有机EL装置。

[0288] 由本实施方式的组合物形成的封装层如果将无机/有机层叠体记为1组,则优选为1~5组。这是由于,在无机/有机层叠体为6组以上的情况下,对有机EL元件的封装效果与为5组的情况基本相同。无机/有机层叠体的无机物膜的厚度优选为50nm~1 μ m。无机/有机层叠体的有机物膜的厚度优选为1~15 μ m,更优选为3~10 μ m。如果有机物膜的厚度小于1 μ m,则有时会无法完全覆盖在元件形成时产生的颗粒,难以在无机物膜上以良好的平坦性涂布。如果有机物膜的厚度超过15 μ m,则有时水分会从有机物膜的侧面侵入,使有机EL元件的可靠性降低。

[0289] 封装基板以覆盖封装层的最上位有机物膜的整个上表面的方式密合形成。作为该封装基板,可列举出前述的基板。这些当中,优选对可见光为透明的基板。对可见光为透明的基板(透明封装基板)当中,优选为由玻璃基板、塑料基板组成的组中的1种以上,更优选玻璃基板。

[0290] 透明封装基板的厚度优选为1 μ m以上且1mm以下,更优选为10 μ m以上且800 μ m以下,最优选为50 μ m以上且300 μ m以下。通过将透明封装基板设置在封装层的更上一层,能够抑制最上位有机物膜的表面与气体接触时进行的劣化,能够提高有机EL装置的阻隔性。

[0291] 接着,对具有这种构成的有机EL装置的制造方法进行说明。首先,通过现有公知的方法在第1基板上依次形成图案化为规定的形状的阳极、包含发光层的有机EL层、以及阴极,形成有机EL元件。例如,在使用有机EL装置作为点阵显示装置的情况下,为了将发光区域分隔成阵列状而形成围堤(bank),在由该围堤围住的区域形成包含发光层的有机EL层。

[0292] 接着,在形成有有机EL元件的基板上,通过溅射法等PVD(Physical Vapor Deposition、物理气相沉积)法、等离子体CVD(Cheical Vapor Deposition、化学气相沉积)法等CVD法等成膜方法,形成具有规定的厚度的第1无机物膜。然后,使用溶液涂布法、喷雾涂布法等涂膜形成方法、闪蒸法、喷墨法等,使本实施方式的组合物附着在第1无机物膜上。这些当中,在生产率方面优选喷墨法。然后,通过照射紫外线、电子射线、等离子体等能量射线使组合物固化,形成第1有机物膜。通过以上工序形成1组无机/有机层叠体。组合物的固化率只要可发挥本实施方式的效果则没有特别限定,例如可以使依照后述的测定方法得到的值为90%以上、优选为95%以上。

[0293] 以上所示的无机/有机层叠体的形成工序仅重复规定的次数。其中,对于最后一组、即最上层的无机/有机层叠体,可以通过涂布法、闪蒸法、喷墨法等以上表面平坦化的方式使组合物附着在无机物膜的上表面。

[0294] 接着,在基板上的附着有组合物的面贴合透明封装基板。贴合时进行位置对准。然后,通过从透明封装基板侧照射能量射线,使存在于最上层的无机物膜与透明封装基板之间的本实施方式的组合物固化。由此,组合物固化而形成最上位有机物膜,并且最上位有机物膜与透明封装基板粘接。通过以上,有机EL装置的制造方法结束。

[0295] 使组合物附着在无机物膜上后,可以局部照射能量射线使其聚合。通过如此,能够在载置透明封装基板时防止形成最上位有机物膜的组合物的形状走样。无机物膜和有机物膜的厚度可以在各无机/有机层叠体中相同,也可以在各无机/有机层叠体中不同。

[0296] 上述说明给出顶发射型的有机EL装置作为例子进行说明。对于使有机EL层中产生的光从基板侧出射的底发射型的有机EL装置,也可以应用本实施方式。

[0297] 本实施方式的有机EL元件可以作为面状光源、段式显示装置、点阵显示装置使用。

[0298] 根据本实施方式,形成用于将形成在第1基板上的有机EL元件与外部空气阻断的封装层,进一步在该封装层上配置透明封装基板,因此能够得到具有对有机EL元件而言足够的针对水蒸气和氧气的阻隔性的封装结构。根据本实施方式的实施方式,能够得到在透明封装基板与封装层之间具有足够的粘接强度的封装结构。

[0299] 根据本实施方式,在使构成封装层的最上位有机物膜的本实施方式的组合物附着后,无需使固化组合物即可载置透明封装基板,然后使组合物固化,因此可以在形成构成封装层的最上位有机物膜的同时进行封装层与透明封装基板之间的粘接。结果,本实施方式与用粘接剂粘接封装层与透明封装基板的情况相比,具有能够简化工序的效果。

[0300] 本实施方式的组合物优选依据JIS Z 0208:1976使固化物在85℃、85%RH的环境下暴露24小时测得的100μm厚度的透湿度的值为350g/m²以下。如果上述透湿度超过350g/m²,则有时水分会到达有机发光材料层,产生暗斑。

[0301] 根据本实施方式,能够通过喷墨法容易地涂布,能够提供OLED元件的可靠性、固化物的透明性和阻隔性优异的有机EL显示元件用封装剂。根据本实施方式,能够提供使用有机EL显示元件用封装剂的有机EL显示元件的制造方法。喷墨法是指从喷嘴喷出微细的液滴、以非接触方式在对象物上进行涂布的方法。

[0302] 实施例

[0303] (实验例1~8)

[0304] 通过以下方法制作组合物,进行评价。

[0305] (组合物的制作)

[0306] 使用表1的使用材料。按表2~3所示的组成将各使用材料混合,制备组合物。使用所得组合物,按以下所示的评价方法进行E型粘度、表面张力、透湿度、涂布面积的扩大率、固化率、平坦性、透明性、玻璃化转变温度、有机EL评价的测定。结果示于表2~3。表2~3的组合物名称使用表1所示的缩写。表2~3所示的氟原子含量是根据组成计算出的,以组合物总量基准示出。

[0307] [E型粘度η]

[0308] 组合物的粘度使用E型粘度计(锥板型:锥角1°34'、锥形转子的半径24mm)在温度25℃、转速100rpm的条件下测定。

[0309] [表面张力γ]

[0310] 组合物的表面张力在23℃的气氛下使用接触角仪(协和界面科学株式会社制造DM500)通过悬滴法测定。

[0311] [光固化条件]

[0312] 在评价组合物的固化物性时,通过下述光照射条件使组合物固化。利用发出395nm的波长的LED灯(HOYA社制造UV-LED LIGHT SOURCE H-4MLH200-V1),在395nm的波长的累积光量1500mJ/cm²的条件下使组合物进行光固化,得到固化物。

[0313] [透湿度]

[0314] 在前述光固化条件下制作厚度0.1mm的片状的固化物,依据JIS Z0208:1976“防湿包装材料的透湿度试验方法(杯法)”,使用氯化钙(无水)作为吸湿剂,在气氛温度85℃、相对湿度85%的条件下进行测定。

[0315] [固化率]

[0316] 对于各实验例中得到的组合物,使用上述喷墨装置以形成10 μ m的厚度的方式在用上述方法清洗过的无碱玻璃上将组合物涂布成10mm $\times$ 10mm的大小,在氧浓度小于0.1%的氮气气氛中、前述光固化条件下使其固化,按以下的步骤测定固化率。

[0317] 对于固化后的上述组合物和固化前的上述组合物,使用红外分光装置(Thermo Scientific制造、Nicolet is5、DTGS检测器、分辨率4cm⁻¹)使红外光入射该测定试样来测定红外分光光谱。在所得红外分光光谱中,将在固化前后不产生峰变化的、在2950cm⁻¹附近观测到的亚甲基的碳-氢键的伸缩振动峰作为内标,根据该内标的固化前后的峰面积、以及属于(甲基)丙烯酸酯的与碳-碳双键键合的碳-氢键的平面外弯曲振动的峰的、810cm⁻¹附近的峰的固化前后的面积,使用下式算出固化率。

[0318] 固化率(%) = $[1 - (A_x/B_x) / (A_o/B_o)] \times 100$

[0319] 在此,

[0320] A_o:表示810cm⁻¹附近的固化前的峰面积。

[0321] A_x:表示810cm⁻¹附近的固化后的峰面积。

[0322] B_o:表示2950cm⁻¹附近的固化前的峰面积。

[0323] B_x:表示2950cm⁻¹附近的固化后的峰面积。

[0324] [透明性]

[0325] 将各实验例中得到的组合物分别在25mm $\times$ 25mm $\times$ 1mmt (mm厚)的玻璃板(无碱玻璃、Corning Inc.制造Eagle XG)2片之间形成10 μ m的厚度,通过使用LED灯以照射量为1500mJ/cm²的方式照射波长395nm的紫外线来使其固化,得到固化物。对于所得固化物,用紫外-可见分光光度计(株式会社岛津制作所制造“UV-2550”)测定380nm、412nm、800nm的分光透射率,作为透明性。

[0326] [玻璃化转变温度]

[0327] 以1mm厚的硅片作为模框,将各实验例中得到的组合物夹在PET薄膜中。在所述光固化条件下使该组合物从上表面固化后,进一步在所述光固化条件下从下方使其固化,制作厚度1mm的该组合物的固化物。用切刀将所制作的固化物切成长50mm宽5mm,作为玻璃化转变温度测定用固化物。对于所得固化物,利用Seiko Instruments Inc.制造的动态粘弹性测定装置“DMS210”在氮气气氛中对前述固化物施加1Hz的拉伸方向的应力和应变,一边在升温速度每分钟2 $^{\circ}$ C的比例下从-150 $^{\circ}$ C升温至200 $^{\circ}$ C,一边测定tan δ ,将该tan δ 的峰顶的温度作为玻璃化转变温度。tan δ 的峰顶采用tan δ 为0.3以上的区域中的最大值。tan δ 在-150 $^{\circ}$ C $\sim$ 200 $^{\circ}$ C的区域中为0.3以下的情况下,如果tan δ 的峰顶超过200 $^{\circ}$ C,则玻璃化转变温度视为超过200 $^{\circ}$ C (200 $\angle$)。

[0328] [涂布面积的扩大率]

[0329] 使用喷墨喷出装置(Musashi Engineering, Inc.制造MID500B、溶剂系喷头“MID HEAD”)将各实验例中得到的组合物在70mm $\times$ 70mm $\times$ 0.7mmt的基材(无碱玻璃(Corning Inc.制造Eagle XG))上以形成4mm $\times$ 4mm $\times$ 10 μ mt的方式进行图案涂布。无碱玻璃在使用前,分别使用丙酮、异丙醇进行清洗,然后使用Technovision, Inc.制造的UV臭氧清洗装置UV-208清洗5分钟。图案涂布刚结束后在气氛温度23 $^{\circ}$ C、相对湿度50%的条件下放置5分钟,通过涂布面积的扩大率(参见下述式)评价喷墨涂布后的平坦性。涂布面积的扩大率越小,越可维持涂布后的形状,位置控制性越优异,评价为优选。

[0330] (涂布面积的扩大率) = ((自图案涂布起5分钟后与基材表面接触的组合物接触的面积) / (图案涂布刚结束后与基材表面接触的组合物接触的面积)) $\times 100$ (%)

[0331] [平坦性]

[0332] 用蚀刻法在70mm $\times$ 70mm $\times$ 0.7mm的基材(无碱玻璃(Corning Inc.制造Eagle XG))上以前后左右隔开10 μ m的间隔排列的方式制作25 μ m $\times$ 25 μ m $\times$ 3 μ m的凹陷。需要说明的是,基材在使用前分别使用丙酮、异丙醇进行清洗,然后使用Technovision, Inc.制造UV臭氧清洗装置UV-208清洗5分钟。接着,用等离子体CVD法在设有凹陷的基板上形成200nm的SiN膜。接着,使用喷墨喷出装置(Musashi Engineering, Inc.制造MID500B、溶剂系喷头“MID HEAD”)以形成50mm $\times$ 50mm $\times$ 10 μ m的方式对封装剂进行图案涂布。图案涂布后,在温度23 $^{\circ}$ C、相对湿度50%的条件下放置5分钟,观察封装剂涂膜的形状。用以下的式子求出封装剂的平坦性。结果示于表1。

[0333] 平坦性(%) = (放置5分钟后的封装剂涂膜的面积) / (50mm $\times$ 50mm)

[0334] 需要说明的是,例如平坦性50%表示进行了图案涂布的封装剂的一部分被排斥,在50mm $\times$ 50mm的范围的一半(50%)露出SiN膜。

[0335] [有机EL评价]

[0336] [有机EL元件基板的制作]

[0337] 分别使用丙酮、异丙醇清洗30mm见方的带ITO电极的玻璃基板(厚度700 μ m)。然后,用真空蒸镀法以形成薄膜的方式依次蒸镀以下化合物,得到具有由阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子注入层/阴极构成的2mm见方的有机EL元件的基板。各层的构成如下。

[0338] • 阳极ITO、阳极的膜厚150nm

[0339] • 空穴注入层4,4',4''-三{2-萘基(苯基)氨基}三苯胺(2-TNATA)

[0340] • 空穴输送层N,N'-二苯基-N,N'-二萘基联苯胺(α -NPD)

[0341] • 发光层三(8-羟基喹啉)铝(金属络合物系材料)、发光层的膜厚1000 $\text{\AA}$ 、发光层还作为电子输送层发挥作用。

[0342] • 电子注入层氟化锂

[0343] • 阴极铝膜厚150nm

[0344] [有机EL元件的制作]

[0345] 然后,以覆盖2mm $\times$ 2mm的有机EL元件的方式设置具有10mm $\times$ 10mm的开口部的掩模(遮盖物),用等离子体CVD法形成SiN膜。接着,在氮气气氛下使用上述喷墨装置以覆盖2mm $\times$ 2mm的有机EL元件的方式以厚度10 μ m涂布各实验例中得到的组合物(有机物膜),在前述光固化条件下使该组合物固化后,以覆盖该固化物的整体的方式设置具有10mm $\times$ 10mm的开口部的掩模(遮盖物),用等离子体CVD法形成SiN膜,得到有机EL显示元件。

[0346] 所形成的SiN(无机物膜)的厚度约为1 μ m。然后,使用30mm $\times$ 30mm $\times$ 25 μ m的透明无基材双面胶带与30mm $\times$ 30mm $\times$ 0.7mm的无碱玻璃(Corning Inc.制造Eagle XG)贴合,制作有机EL元件(有机EL评价)。

[0347] [初始]

[0348] 对刚结束制作后的有机EL元件施加6V的电压,用目视和显微镜观察有机EL元件的发光状态,测定暗斑的直径。

[0349] [耐久性]

[0350] 将刚结束制作后的有机EL元件在85℃、相对湿度85质量%的条件下暴露70小时后,施加6V的电压,用目视和显微镜观察有机EL元件的发光状态,测定暗斑的直径。

[0351] 暗斑的直径可以视为评价封装剂对钝化层的针孔的浸透的程度和封装剂中的水分以外溢气的形式排出的程度的指标。暗斑的直径以优选为300μm以下、更优选为50μm以下、最优选不存在暗斑进行评价。

[0352] 根据上述实验例得知以下情况。

[0353] 本实施方式的组合物能够提供有机EL元件的可靠性、基于高精度的喷墨的喷出性、喷墨涂布后的形状维持性优异、低透湿性优异的组合物。

[0354] 在使用非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯作为(A)、使用环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯作为(B)、同时满足数式(I)~(III)的情况下,可靠性、喷墨喷出性、形状维持性、低透湿性优异(实验例1~3、10~11)。

[0355] 在还含有(E)的情况下,也可理解到,由于由含氟单体使封装剂的表面自由能降低、容易追随微细的凹凸,因此平坦性提高(实验例4~9)。

[0356] 另一方面,在使用非环式的碳数小于6的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯作为(A)的情况下,涂布面积的扩大率大,无法维持喷墨涂布后的形状,即形状维持性存在问题(实验例12)。在(A)成分的含量超过85质量份、(B)成分的含量小于15质量份的情况下,粘度低、不满足数式(III),而且未能获得形状维持性、可靠性(实验例13)。在不使用环状单官能(甲基)丙烯酸酯而使用长链烷基单官能丙烯酸酯和环状2官能甲基丙烯酸酯作为(B)的情况下,粘度低、不满足数式(III),未能获得可靠性、形状维持性、低透湿性(实验例14)。在使用非环式的碳数6以上的烷烃二醇二甲基丙烯酸酯作为(A)、使用2种环状(甲基)丙烯酸酯作为(B)、满足数式(II)~(III)且粘度超过50mPa·s的情况下,虽然低透湿性优异,但无法进行喷墨喷出,未能评价可靠性、形状维持性(实验例15)。在不使用环状2官能(甲基)丙烯酸酯而仅使用环状单官能丙烯酸酯作为(B)且满足数式(I)~(III)的情况下,透明性和形状维持性差(实验例16)。

[0357] [表1]

[0358]

FA-124AS	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	日立化成
SR262	1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯	Sartomer
A-LEN-10	乙氧基化邻苯基苯酚丙烯酸酯	新中村化学
FA-513AS	丙烯酸二环戊酯	日立化成
POB-A	丙烯酸间苯氧基苄酯	共荣社化学
A-DCP	二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯	新中村化学
DCP	三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯	新中村化学
BPE-200	乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯 (m+n=4、R为甲基)	新中村化学
13F	丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯	大阪有机
LINC-162A	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟-1,10-癸二醇二丙烯酸酯	共荣社化学
L	甲基丙烯酸月桂酯	共荣社化学
MDP-S	2,2-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)	住友化学
Irg-1076	3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸十八烷基酯	BASF Japan
TP0	2,4,6-三甲苯基甲酰基-二苯基-氧化膦	

[0359] [表2]

[0360]

构成成分		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
(A)成分(质量份)		64	64	64	73	71	70	73	75	70	70	50
其他(质量份)												
(B)成分(质量份)	单官能	28		28	5	5	5	5	5	5	5	
												30
			28									
	2官能	8	8									
(E)成分(质量份)	DCP			8								
	A-DCP				22	24	25	22	20	25	25	20
					3.5	1.0	0.1					
	13F							3.6	1.0	0.1		
(C)成分(质量份)	LINC-162A											
(D)成分(质量份)	TPO	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	MDP-S	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Irg-1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
其他(质量份)	L											
氟原子含量	(组合物总量基准的mass%)	0	0	0	1.9	0.6	0.1	1.8	0.5	0.1	0	0
E型粘度η	(mPa・s)	21	16	17	18	18	19	18	17	19	18	16
表面张力γ	(mN/m)	27	27	24	27	27	28	27	27	26	26	26
γ/2η	(m/s)	0.6	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8
透湿度	85℃、85%RH (g/(m2/24hr))	305	320	300	290	280	240	250	245	235	235	205
固化率	(%)	95	95	97	92	88	87	93	95	86	84	89
透明度(%)	380nm	95	>99	95	99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
	412nm	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
	800nm	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
玻璃化转变温度	(℃)	77	36	82	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	130
涂布面积的扩大率	(%)	100	115	115	120	120	110	105	100	105	105	115
平坦性	(%)	85	85	80	100	100	100	100	100	100	90	90
有机EL评价: 暗斑直径 (μm)	初始	15	20	15	18	19	19	17	18	19	19	19
	耐久性试验(85℃、85%RH),70h后	18	40	25	28	28	27	28	27	27	26	26
备注		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例

[0361] [表3]

[0362]

构成成分			实验例12	实验例13	实验例14	实验例15	实验例16
(A)成分(质量份)		SR262		90	64	30	64
其他(质量份)		FA-124AS	64				
(B)成分(质量份)	单官能	A-LEN-10	28	8		35	36
		FA-513AS					
		POB-A					
	2官能	BPE-200	8	2	8	35	
		DCP					
		A-DCP					
(E)成分(质量份)		13F					
		LINC-162A					
(C)成分(质量份)		TPO	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
(D)成分(质量份)		MDP-S	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		Irg-1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
其他(质量份)		L			28		
氟原子含量		(组合物总量基准的mass%)	0	0	0	0	0
E型粘度 η		(mPa·s)	19	10	12	75	17
表面张力 γ		(mN/m)	27	24	24	36	24
$\gamma/2\eta$		(m/s)	0.7	1.2	1.0	0.2	0.7
透湿度		85°C、85%RH (g/(m ² /24hr))	300	290	500	250	300
固化率		(%)	96	95	95	88	96
透明性(%)		380nm	95	96	>99	93	91
		412nm	>99	>99	>99	98	97
		800nm	>99	>99	>99	98	98
玻璃化转变温度		(°C)	75	>200	>200	>200	62
涂布面积的扩大率		(%)	150	150	210		120
平坦性		(%)	80	80	80	因无法喷墨而无法评价	70
有机EL评价: 暗斑直径 (μm)		初始	15	30	30		20
		耐久性试验(85°C、85%RH),70h后	30	100	150		75
备注			比较例	比较例	比较例	比较例	比较例

[0363] 产业上的可利用性

[0364] 本实施方式的组合物的基于高精度的喷墨的喷出性和喷墨涂布后的平坦性优异，具有低透湿性、透明性，不会使有机EL元件发生劣化。本实施方式可以以短时间进行喷墨涂布。本实施方式的组合物在电子产品、特别是有机EL等显示器部件(例如可穿戴产品等中使用的具有柔性的显示器或有机EL装置)、CCD、CMOS的图像传感器等电子部件、进而半导体部件等中使用的元件封装等的粘接中可以适宜地应用。特别是在有机EL封装用的粘接中最佳，满足有机EL元件等元件封装用粘接剂、元件封装用覆盖剂所要求的特性。

[0365] 上述组合物是本实施方式的一个方案，本实施方式的有机EL元件用封装剂、固化物、有机EL装置、显示器、它们的制造方法等也具有同样的构成和效果。

专利名称(译)	有机电致发光显示元件用封装剂		
公开(公告)号	CN111345116A	公开(公告)日	2020-06-26
申请号	CN201880069222.5	申请日	2018-10-25
申请(专利权)人(译)	电化株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	电化株式会社		
[标]发明人	佐佐木麻希子 中岛刚介 栗村启之 仲田仁 结城敏尚 川村宪史		
发明人	佐佐木麻希子 中岛刚介 栗村启之 仲田仁 结城敏尚 川村宪史		
IPC分类号	H05B33/04 C09K3/10 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/02		
CPC分类号	C09K3/10 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/02 H05B33/04		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2017207622 2017-10-26 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光显示元件用封装剂，其含有：(A)非环式的碳数6以上的烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、(B)环状单体、以及(C)光聚合引发剂，(B)环状单体含有环状单官能(甲基)丙烯酸酯和环状2官能(甲基)丙烯酸酯，所述有机电致发光显示元件用封装剂同时满足下述的数式(I)和(III)。
 $8\text{mPa}\cdot\text{s}\leq\eta\leq50\text{mPa}\cdot\text{s}\dots(\text{I})$
 $\gamma/2\eta<0.9\text{m/s}\dots(\text{III})$ (式中， η 表示在25℃下利用E型粘度计测得的粘度， γ 表示通过悬滴法测得的静态表面张力)。

