



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814970 B

(45)授权公告日 2018.01.02

(21)申请号 201480067150.2

(22)申请日 2014.12.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105814970 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据

2013-271024 2013.12.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/083546 2014.12.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/098691 JA 2015.07.02

(73)专利权人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 三原尚明 石坂靖志 三枝哲也

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成

(51)Int.Cl.

H05B 33/04(2006.01)

C08K 3/00(2006.01)

C08K 5/04(2006.01)

C08L 101/02(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

审查员 邢玉良

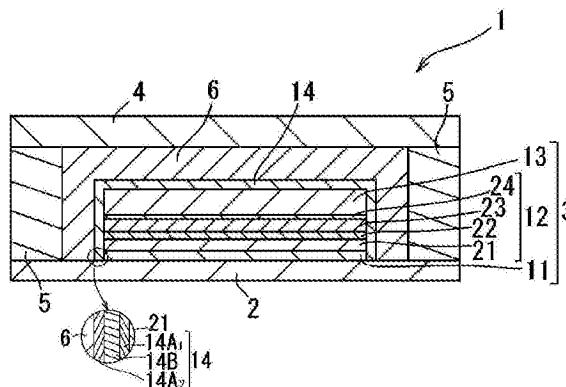
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

有机电致发光元件用填充材料和有机电致发光元件的密封方法

(57)摘要

本发明涉及一种OLED用填充材料和使用该填充材料的OLED的密封方法,该OLED用填充材料由含有烃系聚合物和有机金属化合物、且在25℃为液态的树脂组合物构成,所述烃系聚合物的数均分子量为300以上且小于20000、且碘价小于40g/100g,不具有极性基,所述有机电致发光元件用填充材料对于氮化硅的接触角为10°~40°,以甲苯换算值计,在85℃加热1小时时的水分以外的脱气量为500ppm以下。



1. 一种有机电致发光元件用填充材料,该有机电致发光元件用填充材料由含有烃系聚合物和具有干燥功能的有机金属化合物、且在25℃为液态的树脂组合物构成,所述烃系聚合物的数均分子量为300以上且小于20000、且碘价小于40g/100g,其不具有极性基团,所述有机电致发光元件用填充材料对于氮化硅的接触角为 $10^{\circ}\sim 40^{\circ}$,以甲苯换算值计,在85℃加热1小时时的水分以外的脱气量为500ppm以下,

所述烃系聚合物的至少一种为数均分子量为300以上且小于1000的环状不饱和烃的聚合物或其氢化物,

所述有机电致发光元件用填充材料在25℃、且剪切速度为 $0.1\text{S}^{-1}\sim 1000\text{S}^{-1}$ 的区域中为非牛顿流体。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述烃系聚合物的至少一种为氢化聚异丁烯。

3. 如权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,在 $25\mu\text{m}$ 的路径长度上,350nm~800nm的波长区域中的全光线透过率为90%以上。

4. 如权利要求3所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,在60℃、90%RH的环境下保管100小时后,在 $25\mu\text{m}$ 的路径长度上,350nm~800nm的波长区域中的全光线透过率为80%以上。

5. 如权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述有机金属化合物的中心金属元素为属于元素的长周期表中的第2族~第4族和第11族~第14族任一族的金属元素。

6. 如权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述树脂组合物含有1质量%~20质量%的平均粒径为10nm~60nm的无机颗粒。

7. 如权利要求6所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,对于所述无机颗粒的1个颗粒,其边缘的投影图像的轮廓线的分形维数大于1。

8. 如权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述树脂组合物含有来自松脂馏分的有机酸的氢化物的烷基酯。

9. 如权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述树脂组合物中的聚合物成分仅由烃系聚合物构成,所述烃系聚合物的数均分子量为300以上且小于20000、且碘价小于40g/100g,其不具有极性基团。

10. 如权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述烃系聚合物为选自由聚乙烯、聚丙烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(1-丁烯)、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯、氢化聚(1-丁烯)、氢化聚异丁烯、末端氢化聚异丁烯、环烯烃均聚物、环烯烃共聚物、萜烯树脂、氢化环烯烃均聚物、氢化环烯烃共聚物、氢化萜烯树脂和以C5馏分为主原料的二环戊二烯成分与作为C9馏分的芳香族成分的共聚石油树脂的氢化物组成的组中的至少1种。

11. 一种有机电致发光元件的密封方法,其至少包括将权利要求1所述的有机电致发光元件用填充材料填充至气密容器内的工序,该气密容器将被绝缘性保护层覆盖的发光部密封。

12. 如权利要求11所述的有机电致发光元件的密封方法,其中,所述绝缘性保护层由至少包含1层无机薄层的单层结构或多层结构构成,所述无机薄层由至少含有硅原子和氮原

子的化合物构成。

有机电致发光元件用填充材料和有机电致发光元件的密封方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液态填充材料和使用该液态填充材料的OLED的密封方法,该液态填充材料在湿气下保护有机电致发光二极管(Organic Light-Emitting Diode)等有机电致发光元件(也称作OLED或OLED元件),涂布时的操作性优异,脱气成分少,且能够不给显示器的可视性带来不良影响地使用。

背景技术

[0002] 近年来,有机电致发光元件正在不断向显示器、照明等发展。

[0003] 对于OLED而言,其优异的显色性和节能性具有吸引力,另一方面,作为最大的问题,可以举出耐久性弱。特别是,因水分导致的被称作暗点的非发光部的产生成为问题。

[0004] 因此,作为使水分不会侵入至OLED中的方法,例如在专利文献1中提出了下述方案:将OLED密封在中空的气密容器中,并用惰性气体气氛充满该气密容器内的空间。

[0005] 此外,例如在专利文献2和3中还提出了下述方法:将由以氮化硅为代表的水分透过性小的无机物构成的保护层等设置在OLED的OLED层或发光部等。

[0006] 但是,在气密容器内充满惰性气体的方式中,散热性不充分,因此反而给OLED的寿命带来不良影响。因此,存在无法充分延长寿命的问题。

[0007] 此外,没有微小缺陷地进行由无机物构成的保护层的成膜,这在现有技术中极其困难,在高温高湿环境下仍存在产生暗点的问题。为了解决该问题,还考虑了例如将缺陷平坦化层形成在由无机物构成的保护层上,之后进一步重叠由无机物构成的另一保护层,多次重复该方法,由此设置多层结构的保护层。但是,对于应用至面向一般家庭的显示器、照明而言,在工时、成本方面存在大问题。

[0008] 因此,在专利文献4和5中提出了下述技术:不使用惰性气体,而是将硅油等防湿油、固化性树脂用作填充剂。

[0009] 但是,在填充防湿油、固化性树脂的方法中,存在下述问题:由于防湿油、固化性树脂中所含的低分子量的有机成分和溶剂等挥发而成的脱气,在气密容器内产生气泡,从而有损显示器的美观(也称为可视性)等。此外,还产生下述问题:脱气浸透至形成OLED层的有机分子,从而产生暗点的风险增高等。

[0010] 因此,即使将防湿油、固化性树脂与保护层合用,也无法完全排除水分的影响,特别是长期在高温高湿环境下,仍产生暗点。

[0011] 因此,例如在专利文献6、7中还提出了下述方法:通过在固化性树脂等中添加氧化钙、氧化镁等吸湿性金属氧化物等,由此向填充剂赋予干燥能力。

[0012] 但是,填充剂使用固化性树脂等的情况下,由于固化性树脂等的固化收缩,导致OLED元件易被破坏,从而固化时的破坏风险成为问题。

[0013] 但是,赋予了干燥能力的填充剂若为无色透明,则也可以应用至所谓“顶发射型”的OLED元件,所谓“顶发射型”的OLED元件不是从TFT基板侧而是从密封基板(对置基板)侧

提取由OLED元件产生的光。对于顶发射型的OLED元件而言,TFT不会遮挡提取光,因此与所谓“底发射型”的OLED元件相比,发光效率良好,例如用于图像显示装置时,能够得到更高亮度的图像,在该方面很有利。

[0014] 作为这样的无色透明且具有干燥能力的填充剂,例如在专利文献8~11中提出了氧化铝醇盐等有机金属化合物、它们与树脂的混合物等。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开2002-33187号公报

[0018] 专利文献2:日本特开2005-11648号公报

[0019] 专利文献3:日本特开2011-159629号公报

[0020] 专利文献4:日本实开昭58-147191号公报

[0021] 专利文献5:日本特开2013-048115号公报

[0022] 专利文献6:国际公开第2011/62167号小册子

[0023] 专利文献7:日本专利第5144041号公报

[0024] 专利文献8:日本特开2012-38659号公报

[0025] 专利文献9:日本专利第4628210号公报

[0026] 专利文献10:日本特开2012-38660号公报

[0027] 专利文献11:日本特开2013-502312号公报

发明内容

[0028] 发明要解决的课题

[0029] 专利文献8~11中记载的有机金属化合物等均在填充时用作液态填充剂。但是,因为在由无机物构成的保护层的表面没有充分地润湿扩展、或由于填充剂中所含的低分子量的有机成分的一部分脱气化,有时一部分产生气泡状的缺陷。这样的缺陷有损OLED的美观,成为使用OLED的设备、例如平板面板等图像显示装置的制造成品率的劣化要因之一。

[0030] 因此,本发明解决上述问题,其课题在于提供一种填充材料和使用该填充材料的OLED的密封方法,该填充材料使OLED元件免受水分的损害,也没有由于固化收缩而破坏OLED元件的风险,且能够在绝缘性保护层的表面上没有缺陷地进行涂布、填充。

[0031] 用于解决课题的手段

[0032] 对于具有干燥能力的填充材料,本发明人对成为基体的各种树脂进行了研究,发现通过使用特定的烃系聚合物,并且将接触角和脱气量设定在特定的范围,从而容易地对填充材料进行涂布、填充,即使在保持液态的状态下也保持初期的干燥能力,并且不需要填充后的固化,从而也能够避免破坏风险。本发明是基于该见解而完成的。

[0033] 即,上述课题通过以下手段解决。

[0034] (1) 一种有机电致发光元件用填充材料,该有机电致发光元件用填充材料由含有烃系聚合物和有机金属化合物、在25℃为液态的树脂组合物构成,所述烃系聚合物的数均分子量为300以上且小于20000、且碘价小于40g/100g,不具有极性基团,所述有机电致发光元件用填充材料对于氮化硅的接触角为10°~40°,以甲苯换算值计,在85℃加热1小时时的水分以外的脱气量为500ppm以下。

[0035] (2) 如(1)所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述烃系聚合物的至少一种为氢化聚异丁烯。

[0036] (3) 如(1)或(2)所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述烃系聚合物的至少一种为数均分子量为300以上且小于1000的环状不饱和烃的聚合物或其氢化物。

[0037] (4) 如(1)~(3)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料,其在25℃、且剪切速度为 $0.1\sim 1000\text{S}^{-1}$ 的区域中为非牛顿流体。

[0038] (5) 如(1)~(4)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,在25 μm 的路径长度上,350~800nm的波长区域中的全光线透过率为90%以上。

[0039] (6) 如(5)所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,在60℃、90%RH的环境下保管100小时后,在25 μm 的路径长度上,350~800nm的波长区域中的全光线透过率为80%以上。

[0040] (7) 如(1)~(6)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述有机金属化合物的中心金属元素为属于元素的长周期表中的第2族~第4族和第11族~第14族任一族中的金属元素。

[0041] (8) 如(1)~(7)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述树脂组合物含有1质量%以上20质量%以下的10nm~60nm的无机颗粒。

[0042] (9) 如(8)所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,对于所述无机颗粒的1个颗粒,其边缘的投影图像的轮廓线的分形维数大于1。

[0043] (10) 如(1)~(9)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述树脂组合物含有来自松脂馏分的有机酸的氢化物的烷基酯。

[0044] (11) 如(1)~(10)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述树脂组合物中的聚合物成分仅由烃系聚合物构成,所述烃系聚合物的数均分子量为300以上且小于20000,且碘价小于40g/100g,不具有极性基团。

[0045] (12) 如(1)~(11)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料,其中,所述烃系聚合物为选自聚乙烯、聚丙烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(1-丁烯)、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯、氢化聚(1-丁烯)、氢化聚异丁烯、末端氢化聚异丁烯、环烯烃均聚物、环烯烃共聚物、萜烯树脂、氢化环烯烃均聚物、氢化环烯烃共聚物、氢化萜烯树脂和以C5馏分为主原料的二环戊二烯成分与作为C9馏分的芳香族成分的共聚石油树脂的氢化物组成的组中的至少1种。

[0046] (13) 一种有机电致发光元件的密封方法,其至少包括将(1)~(12)中任一项所述的有机电致发光元件用填充材料填充至气密容器内的工序,该气密容器将被绝缘性保护层覆盖的发光部密封。

[0047] (14) 如(13)所述的有机电致发光元件的密封方法,其中,所述绝缘性保护层由至少包含1层无机薄层的单层结构或多层结构构成,所述无机薄层由至少含有硅原子和氮原子的化合物构成。

[0048] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0049] 发明效果

[0050] 根据本发明,可以提供一种填充材料和使用该填充材料的OLED的密封方法,该填

充材料使OLED元件免受水分的损害,没有由于固化收缩而破坏OLED元件的风险,且能够在覆盖发光部等的绝缘性保护层的由无机物构成的表面没有缺陷地进行涂布、填充。

[0051] 本发明的上述以及其他特点和优点,根据下述记载和附图会更加明确。

附图说明

[0052] 图1为示出使用本发明的有机电致发光元件用填充材料的OLED元件概要的截面示意图。

[0053] 图2为示出在实施例和比较例中的填充材料的涂布方式的俯视图。

具体实施方式

[0054] 以下,对本发明具体实施方式进行说明。

[0055] 需要说明的是,本发明并不限于该实施方式,基于该方式,由本领域技术人员等进行的可实施的其他方式、实施例和运用技术等均包含在本发明的范畴。

[0056] 此外,在本发明中,石油树脂是指使石油化学工业中进行的石脑油分解的副产品油的一部分聚合反应而成的树脂。

[0057] <<有机电致发光元件用填充材料>>

[0058] 本发明的有机电致发光元件用填充材料(也称为本发明的填充材料)由树脂组合物构成,所述树脂组合物含有后述的烃系聚合物和有机金属化合物作为必须成分,在25℃(以下,在本申请说明书中也将25℃称为室温)为液态。

[0059] 此处,液态是指树脂组合物作为整体处于液体状态,也包括为含有固体分散物的悬浮液或分散液的情况。

[0060] 本发明的填充材料具有水分的干燥能力,作为在湿气下保护后述的OLED的液态填充材料被使用。由此,利用简单的操作,能够适当地抑制OLED元件产生暗点。

[0061] 本发明中所用的烃系聚合物为不具有极性基团的聚合物,其数均分子量为300以上且小于20000、且碘价小于40g/100g。这样的烃系聚合物向本发明的填充材料赋予疏水性,且赋予流动特性和较小的接触角,以确保在后述的设置绝缘性保护膜的发光部进行室温下的涂布时的良好操作性。

[0062] 烃系聚合物为不饱和烃的聚合物或它们的氢化物,可以举出例如非环状不饱和烃的聚合物或其氢化物、或环状不饱和烃的聚合物或其氢化物等。

[0063] 需要说明的是,对于氢化物的氢化程度没有特别限定,根据后述的碘价来定义。

[0064] 在本发明中,聚合物中包括均聚物和共聚物。

[0065] 作为非环状不饱和烃,优选非环状不饱和脂肪族烃,进一步优选非环状烯烃。

[0066] 对于作为非环状烯烃的聚合物的非环状聚烯烃,可以举出例如聚乙烯、聚丙烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(1-丁烯)、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物等。作为非环状聚烯烃的氢化物,可以举出例如氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯、氢化聚(1-丁烯)、(末端)氢化聚异丁烯等。

[0067] 特别是,从降低表面能而能够赋予疏水性和较小的接触角、且流动性也优异的方面考虑,优选聚异丁烯和氢化聚异丁烯,进一步优选氢化聚异丁烯。

[0068] 作为环状不饱和烃,可以举出环状不饱和脂肪族烃、芳香族烃等。环状不饱和脂肪

族烃优选环状聚烯烃。

[0069] 作为环状不饱和烃的聚合物或其氢化物,为环状不饱和烃的均聚物、环状不饱和烃与其他共聚成分的共聚物、或它们的氢化物,可以举出例如环烯烃均聚物、环烯烃共聚物、石油树脂、聚蒎烯、聚柠檬烯等萜烯树脂或它们的氢化物等。

[0070] 作为其他共聚成分,例如除了乙烯、丙烯、异戊二烯、异丁烯、丁二烯等上述非环状不饱和烃以外,可以举出间戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、茚、环戊二烯、二环戊二烯等具有烯键式不饱和基团的化合物。

[0071] 环状不饱和烃的聚合物或其氢化物优选石油树脂的氢化物(称为氢化石油树脂),更优选以C5馏分为主原料的二环戊二烯(DCPD)成分与作为C9馏分的芳香族成分的共聚石油树脂的氢化物(称为氢化C5/C9石油树脂)、由作为C9馏分的芳香族成分构成的石油树脂的氢化物(称为氢化C9石油树脂)和萜烯树脂的氢化物(称为氢化萜烯树脂),进一步优选氢化C5/C9石油树脂。

[0072] 作为烃系聚合物,只要本发明的填充材料为液态,则可以单独使用上述物质中的1种或合用2种以上。

[0073] 单独使用1种的情况下,优选在室温为液态的、非环状不饱和烃的聚合物或其氢化物。

[0074] 合用2种以上的情况下,对其组合没有特别限定。该情况下,优选至少1种为非环状不饱和烃的聚合物或其氢化物、或环状不饱和烃的聚合物或其氢化物。

[0075] 烃系聚合物在室温为固体的情况下,优选通过使其溶解或分散在其他液态材料中,从而按照作为混合物在室温为液态的方式组合使用。对于这样的在室温为固体的烃系聚合物,更优选与在室温为液态的非环状不饱和烃的聚合物或其氢化物合用。

[0076] 对于环状不饱和烃的聚合物或其氢化物,作为单质,存在即使分子量特别小在室温也为固体的物质。因此,在室温为固体的情况下,如上所述,优选与在室温为液态的非环状不饱和烃的聚合物或其氢化物组合使用。由此,能够得到水分透过率非常小、防湿性优异、表面能降低、接触角也小、且具有非牛顿的流动特性的流体。

[0077] 合用环状不饱和烃的聚合物与非环状不饱和烃的聚合物的情况下,优选氢化聚异丁烯与氢化石油树脂的组合。在本发明中,通过合用这些物质,进一步提高填充材料的流动特性,即使增大涂布面积,也能够没有缺陷地进行涂布、填充。并且,还能够抑制下述情况,即,向多个设备涂布时,在向每个设备涂布的期间不进行涂布操作的时间,本发明的填充材从分配器的料筒意外地泄漏,本发明的填充材滴落在不希望进行涂布的部分;因此还能够预防泄漏、溢出的产生。进一步通过提高本发明的填充材中的疏水性,从而还能够进一步抑制水分浸透。

[0078] 在本发明中,树脂组合物中的聚合物成分优选仅为烃系聚合物,即优选不含有烃系聚合物以外的树脂。

[0079] 作为烃系聚合物,优选为选自自由聚乙烯、聚丙烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(1-丁烯)、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯、氢化聚(1-丁烯)、氢化聚异丁烯、末端氢化聚异丁烯、环烯烃均聚物、环烯烃共聚物、萜烯树脂、氢化环烯烃均聚物、氢化环烯烃共聚物、氢化萜烯树脂和以C5馏分为主原料的二环戊二烯成分与作为C9馏分的芳香族成分的共聚石油树脂的氢化物组成的组中的至少1种。烃系聚合物的至少1种优

选为聚异丁烯或氢化聚异丁烯。

[0080] 与碘价较大的不饱和度高的烃系聚合物相比,本发明中所用的碘价小于40g/100g的烃系聚合物具有容易结晶化的性质,因此数均分子量为20000以上时,有时不能赋予本发明的填充材料流动性。例如存在下述情况:若通过进一步增加不饱和键,降低聚合物的结晶性,则即使数均分子量为20000以上,也能够确保流动性,但该情况下,抑制水分透过的效果降低。因此,从兼具流动性和水分透过抑制的观点出发,不期望增加不饱和键。因此,从抑制水分的透过性的同时赋予流动性等观点出发,数均分子量优选为10000以下,更优选为1000以下。另一方面,数均分子量小于300时,存在产生脱气的风险,此外,存在破坏OLED的情况等。在防止产生脱气和破坏OLED等方面,数均分子量优选为400以上。

[0081] 对于环状不饱和烃的聚合物或其氢化物,数均分子量特别优选小于1000。

[0082] 数均分子量为基于GPC(凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography))、以聚苯乙烯换算求出的值。

[0083] 对于本发明中所用的烃系聚合物,碘价为40g/100g以上时,存在水分透过性增大,在改善OLED设备的可靠性方面并不充分的情况等。在水分透过性等方面,碘价优选为30g/100g以下,更优选为18g/100g以下,进一步优选为15g/100g以下,最优选为小于10g/100g。碘价越小越优选,也可以取0g/100g,但优选例如低于基于后述的测定方法的检测限值(未检测到)。

[0084] 烃系聚合物的碘价可以根据不饱和烃的种类、数均分子量和氢化的程度进行适当地调整。

[0085] 需要说明的是,碘价为可以附加在100g基质(该情况下为烃系聚合物)的碘(I₂)的克数。碘价的测定方法可以举出例如利用韦氏(Wijs)法或汉诺斯(Hanus)法等显色反应的滴定法。

[0086] 具体而言,正确称量测定试样,加入环己烷等不与碘反应的有机溶剂进行稀释。接着加入韦氏(Wijs)试剂(一氯化碘的乙酸溶液)或汉诺斯(Hanus)试剂(溴化碘的乙酸溶液),放置30分钟~1小时左右,使其进行反应。接着,加入过量的碘化钾水溶液时,未反应的碘游离,形成三碘化物离子,移动至水相。加入微量的淀粉,因碘淀粉反应而显色为蓝色,缓慢滴加硫代硫酸钠水溶液,蓝色消失的时刻作为当量点。根据达到当量点为止使用的硫代硫酸钠的量,计算出反应中未使用的碘量。同样地,在没有测定试样的体系进行对照实验,求出韦氏(Wijs)试剂或汉诺斯(Hanus)试剂中原本含有的碘量。根据如此求出的基于有无测定试样的碘量差值,求出反应中所使用的碘量,将该碘量换算为每100g烃系聚合物,作为碘价。

[0087] 此处,根据烃系聚合物的碘价与数均分子量的关系,特别是,OLED元件的尺寸增大时,与较小尺寸相比较,即使严格的评价也可以有效发挥本发明的效果。

[0088] 烃系聚合物优选末端不具有极性基团。对于至少末端不具有极性基团的烃系聚合物,其末端具有氢原子、甲基或亚甲基等烷基、环戊基或环己基等环状烷基等非极性基团。如上述各基团,这样的非极性基团为仅由碳原子和氢原子构成的基团,其降低本发明的填充材料的表面能、且赋予较小的接触角。通常而言,表面能小的液体即使粘度高至一定程度的情况下,固体表面上的润湿性也良好,其能够以较小的接触角的形式观测到。因此,在得到润湿性良好的本发明的填充材料的方面,优选含有大量非极性基团的烃系聚合物。

[0089] 作为极性基团,为具有极性比仅由碳原子和氢原子构成的基团强的基团,可以举出例如含有杂原子的基,更具体地可以举出羟基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基、具有环状醚骨架的基团等。

[0090] 在使绝缘性保护层上的润湿性(也与流动性相关)良好、同时抑制水分透过性的方面,烃系聚合物在本发明的填充材料整体中所占的比例(含有率)优选为50质量%~90质量%,更优选为60质量%~80质量%。

[0091] 含有环状不饱和烃的聚合物或其氢化物的情况下,在取得流动性与水分透过抑制的平衡的方面,本发明的填充材料中的含有率优选为10质量%~40质量%,更优选为20质量%~30质量%。

[0092] 此外,合用2种以上的烃系聚合物的情况下,只要本发明的填充材料为液态,则各烃系聚合物的含有率可以在上述范围内适当设定,对其没有特别限定。

[0093] 合用非环状不饱和烃的聚合物与环状不饱和烃的聚合物、特别是氢化石油树脂的情况下,在流动性的方面,进一步优选氢化聚异丁烯等非环状不饱和烃的聚合物的含量多于环状聚烯烃等环状不饱和烃的聚合物。

[0094] 在本发明的填充材料中,本发明中所用的有机金属化合物作为干燥成分发挥功能。即,该有机金属化合物通过捕捉从外部浸入的水分,由此来抑制暗点产生。

[0095] 有机金属化合物只要为能够捕捉水分的化合物,则对其没有特别限定,可以举出具有中心金属的离子和至少其一部分为来自有机分子的配体或阴离子的络合物或化合物。有机分子的分子结构中至少含有碳原子。

[0096] 从透明性的观点出发,中心金属元素优选为属于元素的长周期表中的第2族~第4族和第11族~第14族任一族的金属元素。具体而言,优选钙、钛、锌、铝、硅、镁、钡,其中,更优选铝或钙,特别是在能够兼具干燥能力和润湿性的方面,优选铝。此外,铝等还能够得到无色透明的填充材料,也可应用于顶发射型的设备。

[0097] 成为配体或阴离子的有机分子只要为与金属元素化学结合而形成络合物或化合物的物质,则对其没有特别限定,从与烃系聚合物的相互溶解性和润湿性的观点出发,优选脂肪族醇、多元醇、 β -二酮、 β -酮酯、丙二酸二酯、脂肪族羧酸等。其中,更优选脂肪族羧酸、脂肪族醇、 β -二酮、 β -酮酯、丙二酸二酯,进一步优选脂肪族醇。从降低表面能而使润湿性良好的观点出发,有机分子1分子中的碳原子数的总量更优选为9以上,碳原子数进一步优选为10以上。另一方面,碳原子数超过18时,容易结晶化,容易产生流动性不足、白浊之类的问题,因此碳原子数最优选为10~18的范围。

[0098] 作为这样的有机分子,对其没有特别限定,可以举出例如正壬醇、异壬醇、癸醇、异癸醇、正十二烷基醇、硬脂醇、异硬脂醇、异肉豆蔻醇等脂肪族醇;壬酸、异壬酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸等脂肪族羧酸等。

[0099] 此外,作为 β -二酮,对其没有特别限定,可以举出例如4,6-壬二酮、4,6-癸二酮、5,8-十二烷二酮、1,2-环十二烷二酮、2,2-二甲基-6-乙基-3,5-癸二酮等。

[0100] 作为 β -酮酯,对其没有特别限定,可以举出例如乙酰乙酸戊酯、乙酰乙酸新戊酯、乙酰乙酸己酯、乙酰乙酸2-乙基己酯、异丁酰基乙酸丁酯、己酰乙酸甲酯、月桂酰乙酸甲酯等。

[0101] 作为丙二酸二酯,对其没有特别限定,可以举出例如丙二酸二丙酯、丙二酸二异丙

酯、丙二酸二丁酯、丙二酸二叔丁酯等。

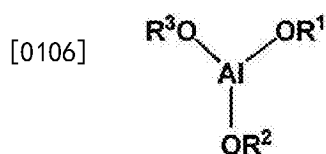
[0102] 有机金属化合物只要具有至少1分子的上述有机分子即可,优选由中心金属元素与1个或2个以上的有机分子构成。特别优选所有的有机分子为上述优选的物质,例如与同时具有碳原子数为9以上的有机分子和碳原子数为8以下的有机分子的有机金属化合物相比,更优选有机分子全部为碳原子数为9~18的、脂肪族羧酸、脂肪族醇、β-二酮、β-酮酯和丙二酸二酯的任一种的有机金属化合物。

[0103] 需要说明的是,对于含有碳原子数为3以下(包括碳原子数为0的情况)的有机分子的有机金属化合物而言,有时表面能增高、且接触角增大。因此,从润湿性等观点出发,优选含有碳原子数为3以下的有机分子的有机金属化合物与含有碳原子数为9~18的有机分子的有机金属化合物合用。

[0104] 有机金属化合物中,特别优选的物质能够以下述通式(I)表示。

[0105] [化1]

通式(I)



[0107] 式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 各自独立地表示碳原子数为1~18的烷基、碳原子数为1~18的酰基或碳原子数为5~18的、β-二酮、β-酮酯或丙二酸二酯的残基。其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 的至少1个的碳原子数为9~18。

[0108] 在接触角和流动性的方面,有机金属化合物在本发明的填充材料中的含有率优选为5质量%~40质量%,更优选为10质量%~30质量%。

[0109] 树脂组合物优选含有无机颗粒。由此,能够向本发明的填充材料赋予非牛顿性、尤其是触变性。

[0110] 作为无机颗粒,只要为无机化合物的颗粒,则对其没有特别限定,可以举出例如二氧化硅、氧化铝、蒙皂石、滑石、云母、沸石、二氧化钛等。其中,优选二氧化硅、蒙皂石、滑石。

[0111] 对于本发明中所用的无机颗粒,优选的是,与球形、方形相比,其形状为更复杂的形状。无机颗粒的形状越复杂,相对于添加量的触变性赋予的效果越大。

[0112] 对于无机颗粒的形状的复杂性,例如根据每一个无机颗粒的投影图像进行评价的情况下,能够根据描绘在平面上的投影图像的轮廓线的分形维数进行评价。分形维数可以以扫描型电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)或透射型电子显微镜(TEM)等图像为基础、应用盒子计数法等进行计算,根据上述那样的轮廓线等所示例的平面上的线、图形进行计算的情况下,取1.0~2.0的值。分形维数的详细计算方法将在下文进行叙述。

[0113] 在本发明中,从触变性的观点出发,无机颗粒的分形维数优选大于1,更优选为1.1以上,进一步优选为1.3以上。对于上限没有特别限定,如上所述,小于2.0是现实的。

[0114] 作为具备具有上述范围的分形维数的复杂颗粒形状的无机颗粒,能够从例如形成集合体的气相二氧化硅类中发现,所述集合体为数nm的二氧化硅通过Si-O共价键彼此牢固结合而成。

[0115] 从透明性的观点出发,无机颗粒的平均粒径优选为60nm以下,更优选为50nm以下。

另一方面,从赋予触变性的观点出发,平均粒径优选为10nm以上,更优选为30nm以上。平均粒径为1次颗粒的平均粒径,例如通过使两个以上的平均粒径为数nm以下的颗粒在高温下熔融粘合,彼此通过共价键结合,可以制作60nm以下的复杂形状的1次颗粒。1次颗粒通过范德华力、氢键等共价键以外的相互作用彼此结合而成的颗粒为2次凝集体,与上述的1次颗粒相区别。这样的2次凝集体脆、不稳定,因此,即使2次凝集体的分形维数大,也难以期待上述的效果。

[0116] 此处,平均粒径是指根据JIS Z 8825-1中规定的激光衍射/散射法、对于1组颗粒群进行测定得到的粒径相对于每组颗粒数的平均。

[0117] 能够实施上述的激光衍射/散射法的测定装置有各种各样的装置,优选HORIBA社的LA-960系列、岛津制作所的1G-1000系列等。

[0118] 为了提高分散性,对于无机颗粒,可以实施亲油性表面处理。可以利用例如具有烷基的硅烷偶联剂、长链羧酸或其盐、长链硫醇、烷基胺等进行表面处理。若利用这些物质进行表面处理,则分散性得到提高。

[0119] 需要说明的是,作为无机颗粒,使用实施了亲油性表面处理的蒙皂石的情况下,与环状聚烯烃或其氢化物、特别是氢化石油树脂合用时,需要留意着色(透明度)。例如蒙皂石的分散性差时,有时透明度下降,因此优选利用后述的来自松脂馏分的有机酸的氢化物的烷基酯等来提高分散性。

[0120] 无机颗粒在本发明的填充材料中的含有率优选为0~20质量%,在赋予触变性的方面,更优选为0.5质量%~20质量%,进一步优选为1质量%~20质量%,特别优选为1质量%~10质量%。

[0121] 无机颗粒可以单独使用1种或合用2种以上。

[0122] 树脂组合物优选含有来自松脂馏分的有机酸的氢化物的烷基酯。由此,能够提高烃系聚合物与有机金属化合物的相溶性。此外,含有无机颗粒的情况下还能够提高无机颗粒的分散性。

[0123] 来自松脂馏分的有机酸只要为对作为松科植物的树液的松脂进行蒸馏得到的有机酸即可,可以举出例如松香酸和构成松香酸的各种酸。作为构成松香酸的酸,可以举出例如枞酸、新枞酸、长叶松酸、海松酸、异海松酸、脱氢枞酸。其中,优选枞酸、新枞酸。

[0124] 对于将来自松脂馏分的有机酸的氢化物烷基酯化的醇,没有特别限定,优选脂肪族醇,优选脂肪族多元醇。作为脂肪族多元醇,可以举出例如甘油、乙二醇、丙二醇等。

[0125] 作为来自松脂馏分的有机酸的氢化物的烷基酯,具体地可以举出三(四氢化枞酸)甘油酯、三(四氢新枞酸)甘油酯等。

[0126] 来自松脂馏分的有机酸的氢化物的烷基酯在本发明的填充材料中的含有率优选为0~20质量%,在使触变性赋予剂的分散性良好的方面,更优选为0.5质量%~20质量%,进一步优选为1质量%~10质量%。

[0127] 这些物质可以单独使用1种或合用2种以上。

[0128] 树脂组合物可以含有烃系聚合物以外的树脂、增塑剂、硅烷偶联剂、保存稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、粘性调整剂、树脂稳定剂、溶剂等。

[0129] 需要说明的是,上述烃系聚合物以外的树脂与本发明的烃系聚合物不同,所述本发明的烃系聚合物的数均分子量为300以上且小于20000、且碘价小于40g/100g,不具有极

性基团。

[0130] <有机电致发光元件用填充材料的特性>

[0131] 由上述树脂组合物构成的本发明的填充材料具有以下特性或优选具有以下特性。

[0132] (对于氮化硅的接触角)

[0133] 本发明的填充材料对于氮化硅的接触角为 $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 。该接触角为 40° 以下时,涂布于设置在OLED层或发光部等的、含有氮化硅或与氮化硅类似的无机物的绝缘性保护层时,本发明的填充材料在绝缘性保护层的表面自然地润湿扩展,能够没有凹陷等缺陷地进行涂布。另一方面,接触角小于 10° 时,润湿扩展过度,存在超过阻挡材而污染OLED基板的外面等风险。

[0134] 接触角可以根据烃系聚合物的种类(不饱和烃的种类、数均分子量、碘价和有无极性基团)以及有机金属络合物的结构和配混量进行调整。接触角的测定方法在实施例中具体示出。

[0135] (脱气量)

[0136] 对于本发明的填充材料,以甲苯换算值计,在 85°C 加热1小时时的水分以外的脱气量为500ppm以下。该脱气量超过500ppm时,即使本发明的填充材料的涂布性好,也会产生来自脱气的气泡,从而产生气泡状的缺陷,由此,OLED的可视性下降。该情况在OLED长时间放置在温暖条件下时变得显著。在防止气泡状的缺陷和可视性的方面,脱气量优选为200ppm以下,更优选为100ppm以下。需要说明的是,脱气量理想为0ppm,但实际上达不到0ppm,例如为10ppm左右。

[0137] 该脱气量只要至少在使用(涂布时)时处于上述范围内即可。

[0138] 在上述条件下产生的气体为水(水蒸气)、烃系聚合物的低分子量成分、溶剂等。水分以外不能利用有机金属化合物捕获。

[0139] 为了使脱气量降低至上述范围,能够采取以下的手段。可以举出例如制备本发明的填充材料时,根据需要降低使用的溶剂的残留量。此外,可以举出混合上述成分后除去低分子量成分等的方法。作为这些方法,可以举出例如加热处理、减压处理或加热减压处理。加热条件和减压条件例如根据使用的溶剂、成分等来适当设定。

[0140] 优选为加热减压处理,更优选例如减压下,在 $60^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 处理30分钟 $\sim$ 3小时。

[0141] 需要说明的是,脱气量在上述范围内的情况下,可以不进一步进行用于降低的手段。

[0142] 脱气量的测定方法在实施例中具体示出。

[0143] (粘性)

[0144] 优选的是,本发明的填充材料在 25°C 、且剪切速度为 $0.1 \sim 1000\text{S}^{-1}$ 的区域中为具有非牛顿性的非牛顿流体。此处,温度 25°C 假设为本发明的填充材料涂布时的典型温度。同样地,剪切速度 $0.1 \sim 1000\text{S}^{-1}$ 假设为在本发明的填充材料的涂布工序中高速作用的剪切速度。例如剪切速度 1000S^{-1} 假设为在本发明的填充材料的涂布工序中使用分配器等进行涂布时的动态状态。此外,剪切速度 0.1S^{-1} 假设为将本发明的填充材料涂布在多个设备时,对每个设备进行涂布期间的、不进行涂布操作的时间和搬运填充结束设备至下一个对置基板贴合行程时的静态状态。

[0145] 在动态状态中,从润湿扩展的观点出发,优选为低粘度;在静态状态中,从抑制泄漏、溢出的观点出发,优选为高粘度。因此,在上述区域中,若为非牛顿流体,尤其为触变性流体,则涂布时的操作性进一步提高,并且能够几乎不产生气泡状的缺陷地进行涂布。

[0146] 非牛顿性是指流动的剪切应力与流动的速度梯度的关系不是线性的粘性的性质,将具有该性质的流体称为非牛顿流体。非牛顿流体大致分为宾汉姆流体、触变性流体、假塑性流体和胀流型流体,在本发明中,优选为触变性流体或假塑性流体,特别是更优选触变性流体。对于该触变性流体而言,流动越强或流动的时间越长,则为越容易流动的流体,为施加剪切力时粘度下降的流体。

[0147] 为了使本发明的填充材料为非牛顿流体、优选为触变性流体,可以举出选定烃系聚合物的种类(数均分子量、碘价和有无极性基团)的方法。此外,可以举出使用无机颗粒的方法,优选与来自松脂馏分的有机酸的氢化物的烷基酯一起使用无机颗粒的方法。除此之外,可以举出混合彼此难以相溶的材料后进行乳化的方法等。

[0148] 本发明的填充材料的粘性的判断在实施例中具体示出。

[0149] (全光线透过率)

[0150] 本发明的填充材料优选在可见区域(350nm~800nm)为透明,在25 μ m的路径长度上,在至少350nm~800nm的波长区域中的全光线透过率优选为90%以上。该全光线透过率为90%以上时,几乎不妨碍OLED元件的发光,能够放光至OLED元件外,特别优选作为顶发射型的OLED用填充材料。该全光线透过率更优选为95%以上,进一步优选为97%以上。

[0151] 全光线透过率有时由于有机金属化合物、无机颗粒的种类和含有率等发生变动,因此能够通过适当选定这些条件、并且根据烃系聚合物的种类和含有率等来进行调整。

[0152] (吸湿后的全光线透过率)

[0153] 本发明的填充材料在60℃、90%RH的环境下保管100小时后,在25 μ m的路径长度上,在350nm~800nm的波长区域中的全光线透过率(也称为吸湿后的全光线透过率)优选为80%以上。吸湿后的全光线透过率为80%以上时,即使放置在高温高湿环境下,也不会较大地妨碍OLED元件的发光,能够放光至元件外,特别优选作为顶发射型的OLED用填充材料。吸湿后的全光线透过率更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。吸湿后的全光线透过率的上限实际上为94%左右。

[0154] 吸湿后的全光线透过率的测定方法在实施例中具体示出。

[0155] 可以通过将上述各成分根据需要溶解或分散至溶剂中,对它们进行混合,由此以树脂组合物的形式制备本发明的填充材料。此时,对于混合方法和混合顺序等混合条件以及温度、湿度和压力等环境条件等,没有特别限定。

[0156] 需要说明的是,使用溶剂的情况下,混合后,除去溶剂直至达到上述脱气量以下。

[0157] <<OLED元件>>

[0158] 本发明的填充材料作为OLED的密封结构的一部分被应用。

[0159] 以下,对于应用本发明的填充材的OLED元件进行说明。

[0160] OLED元件具备:发光部,其具有一对对置的电极、即阳极和阴极和配置在这些电极之间的OLED层;本发明的填充材料,其填充在OLED元件内部。

[0161] OLED层至少具有发光层即可,可以为仅有发光层的单层构成。此外,还可以为例如发光层/电子输送层、空穴输送层/发光层、空穴输送层/发光层/电子输送层、发光层/电子

输送层/电子注入层、空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层、空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层等多层结构。

[0162] OLED层通常设置在具有绝缘性的、例如由矩形状的玻璃板等构成的元件基板上。

[0163] 对于由两个电极和配置在这些电极之间的OLED层构成的发光部,例如OLED层可以为1层的情况,也可以为组合2层以上的OLED层来组装的情况,可以具有各种层构成。

[0164] 参照图1,对OLED元件的一例进行说明。

[0165] OLED元件1具备:元件基板2、设置在元件基板2上的发光部3、与元件基板2对置的对置基板4、包围发光部3外周的阻挡材5、在通过这些部件而密闭的空间内以无气泡状态填充的本发明的填充材料(也简称为填充材料)6。

[0166] 如后所述,发光部3具有阳极11和阴极13、配置在这些电极之间的OLED层12。在发光部3的表面设置绝缘性保护层14。

[0167] 如此,发光部3内包于通过元件基板2、对置基板4和阻挡材5密闭的空间内,由填充材料6进行密封。

[0168] 元件基板2由硬质的材料构成,例如钇稳定氧化锆(YSZ)、玻璃、金属等无机材料或例如聚酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯等树脂材料。对于基板的形状、结构、尺寸等没有限制,可以根据目标OLED元件的构成来选择最适的基板。通常的元件基板2为平板的形状。此外,元件基板2可以为无色透明,也可以为半透明,还可以为不透明。此外,在元件基板2上,可以根据需要设置透湿防止层(阻气层)等,也可以设置由TFT等构成的驱动电路。

[0169] 在元件基板2上形成发光部3。

[0170] 具体而言,在元件基板2上形成由氧化铟锡(ITO)膜等导电材料的薄膜构成的阳极11。ITO膜可以利用例如真空蒸镀法、溅射法等PVD(Physical Vapor Deposition,物理气相沉积)法进行成膜。之后,利用基于光致抗蚀剂法的手段的蚀刻等,图案化为规定图案形状来形成。阳极11的一部分引出至元件基板2的端部而与驱动电路连接。

[0171] 作为导电材料,除了ITO之外,可以举出氧化锡、氧化锌、氧化铟等半导体性金属氧化物;例如金、银、铬、镍等金属;例如聚苯胺、聚噻吩等有机导电性材料。

[0172] 在阳极11的上面,例如利用真空蒸镀法、电阻加热法等PVD法,层积基于有机化合物材料的薄膜的OLED层12。该OLED层12形成为下述4层结构:成膜在阳极11上的空穴注入层21、成膜在空穴注入层21上面的空穴输送层22、成膜在空穴输送层22上面的发光层23、成膜在发光层23上面的电子输送层24。

[0173] 空穴注入层21和空穴输送层22分别可以由空穴输送材料形成。空穴输送材料具有从阳极11注入空穴(hole,空穴)的功能、输送空穴的功能或阻挡从阴极13注入的电子的功能的任一种功能。作为空穴输送材料,可以举出酞菁铜(CuPc)、双[N-(1-萘基)-N-苯基]联苯胺(α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺、N,N,N',N'-四(间甲苯基)-1,3-苯二胺、1,1-双[4-[N,N-二(对甲苯基)氨基]苯基]环己烷、4,4',4''-三[N,N',N''-三苯基-N,N',N''-三(间甲苯基)]氨基]-亚苯等。

[0174] 对于这些层的厚度,没有特别限定,通常为5nm~100nm,优选为数10nm。

[0175] 发光层23含有至少1种发光材料,可以根据需要含有空穴输送材料、电子输送材料等。对于发光材料,没有特别限定。

[0176] 发光材料可以举出金属络合物、低分子荧光色素或荧光性高分子化合物。

[0177] 作为金属络合物,可以举出三(8-羟基喹啉)铝络合物(Alq_3)、双(苯并羟基喹啉)铍络合物、双(8-羟基喹啉)锌络合物、菲咯啉系络合物等。作为低分子荧光色素,可以举出茈、喹吖啶酮、香豆素、2-噻吩羧酸等,作为荧光性高分子化合物,可以举出聚(对苯撑乙炔)、9-氯甲基蒽、聚芴、聚乙烯基咔唑等。

[0178] 对于发光层23的厚度,没有特别限定,通常为 $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$,优选为数 10nm 。

[0179] 电子输送层24可以由电子输送材料形成。电子输送材料具有输送电子的功能或阻挡从阳极11注入的空穴的功能的任一种功能。作为电子输送材料,可以举出氟化锂(LiF)、2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噁二唑、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑等。

[0180] 对于电子输送层24的厚度,没有特别限定,通常为 $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$,优选为数 nm 。

[0181] 阴极13在OLED层12的电子输送层24上面形成为导电材料的薄膜。作为金属薄膜的材料,可以举出例如Al、Li、Mg、In金属。阴极13的一部分引出至元件基板2的端部而与驱动电路连接。

[0182] 为了免受水分和氧的损害,阳极11、OLED层12和阴极13被绝缘性保护层14覆盖。绝缘性保护层14具有由绝缘性无机物构成的无机薄层。作为绝缘性无机物,对其没有特别限定,可以举出至少含有硅原子和氮原子的化合物、金属氮化物和金属氧化物等,优选至少含有硅原子和氮原子的化合物,特别是在防湿性与透明性的平衡优异的方面,优选氮化硅或氮氧化硅。

[0183] 无机薄层可以利用选自等离子体CVD、离子束辅助蒸镀、反应溅射法等的方法来设置。

[0184] 绝缘性保护层14至少具有1层无机薄层,可以由1层无机薄层构成的单层结构,也可以为由至少2层无机薄层构成的多层结构。

[0185] 为多层结构的情况下,在减小通过无机薄层内产生的微小缺陷的水分透过的不良影响方面,优选在相邻的2层无机薄层 $14A_x$ 与无机薄层 $14A_{x+1}$ 之间设置平坦化层14B。平坦化层14B由具有绝缘性的无机物或有机物构成,能够利用选自各种蒸镀法、旋涂法、喷雾法等方法来成膜。该平坦化层14B中所用的材料只要为与无机薄层不同的物质即可,若为无机物,则可以适当使用氧化硅或碳化硅氧化物、氧化铝等;若为有机物,则可以适当使用氟树脂或丙烯酸系树脂、聚酰亚胺等。

[0186] 无机薄层 $14A_x$ 与平坦化层14B的层积结构越为多层,越能够抑制微小缺陷的不良影响,从而提高对于水分、氧的阻隔性,但对于可应用于面向一般的制品而言,从成本方面考虑,无机薄层 $14A_1$ /平坦化层14B/无机薄层 $14A_2$ 的3层结构切实可行。

[0187] 如此,通过由阳极11、OLED层12和阴极13的层积结构构成的发光部3与绝缘性保护层14,形成层积体。

[0188] 气密容器形成在元件基板2上,所述气密容器为通过元件基板2与例如矩形的对置基板4和阻挡材5内包层积体的方式,所述元件基板2上搭载有被绝缘性保护层14覆盖的发光部3。

[0189] 作为对置基板4的材料,特别可以使用选自金属、玻璃、由聚合物构成的膜等材料。其中,若为例如玻璃、PET、PEN、脂肪族聚酰亚胺等无色透明的材料,则能够采用从OLED元件1上面通过对置基板4提取光的顶发射型。顶发射型的情况下,可以在对置基板4上贴合滤色

片。为了抑制水分、氧透过对置基板4,可以利用蒸镀等方法设置由氮化硅等构成的无机层。

[0190] 对于阻挡材5,没有特别限定,例如可以通过下述方法形成:利用分配器等将由环氧树脂、丙烯酸系树脂等热固化性树脂或光固化性树脂与无机颗粒的混合物等构成的粘接剂,以包围基板外周部的方式涂布在两基板2和4上,并进行固化。或者可以通过将作为阻挡材5的窗框型玻璃激光热粘至两基板2和4等的方法来形成。如此形成的阻挡材5具有下述作用:防止对置基板4接触发光部3,同时内包发光部3,保持气密容器的气密性,防止后述的液态填充材6露出到外面。

[0191] 如此形成的气密容器内部用本发明的填充材料6填充。

[0192] 具有本发明的填充材料的OLED元件利用本发明的密封方法对发光部进行密封来进行制造。因此,本发明的密封方法也是OLED元件的制造方法。

[0193] 对于本发明的密封方法和包含该密封方法的OLED元件的制造方法,具体地进行说明。需要说明的是,下述说明并不限定本发明,基于本发明的主旨进行设计变更的内容均包含在本发明的技术范围。

[0194] 本发明的密封方法至少具有在密封、包围被绝缘性保护层覆盖的发光部的气密容器内填充本发明的有机电致发光元件用填充材料的工序。

[0195] 在本发明的密封方法中,由元件基板、对置基板和阻挡材构成的气密容器以及包含发光部3的层积体可以如上所述进行设置。

[0196] 在本发明的密封方法中,将对置基板粘接于阻挡材之前,在层积体上或层积体与阻挡材的空间中填充本发明的填充材料。

[0197] 对于本发明的填充材料,为了防止水分的混入,优选在室温下且惰性气体、例如氮气气氛下进行填充。

[0198] 涂布量通常为等于气密容器内的空间容积的容量或略微多于该空间容积的量。

[0199] 本发明的液态材料的填充通过分配器、缝模、丝网印刷等进行涂布来实施,特别是,即使不特别变更机械、夹具等的规格,也能够涂布在各种尺寸、形状的设备上,在该方面分配器是优异的。用分配器等进行涂布时,在容易从料筒挤出的方面,本发明的填充材料的粘度越小越优选,更优选为小于1000Pa·sec,进一步优选小于100Pa·sec。粘度越高于1000Pa·sec,在润湿扩展方面越不利。

[0200] 但另一方面,涂布在多个设备时,涂布在每个设备期间的、在不进行涂布操作的时间,若粘度低,则会发生填充材从分配器的料筒意外地泄漏,填充材滴落在不希望进行涂布的部分的异常。因此,在未被从料筒挤出的静态状态中,若填充材料的粘度小于100Pa·sec,则难以操作。因此,粘度越大越优选,更优选为1000Pa·sec以上。

[0201] 此外,静态粘度高时,将本发明的填充材料涂布结束的设备从涂布工序搬送至下一工序时,在抑制本发明的填充材料洒落或是溢出的异常的方面,也是有利的。需要说明的是,下一工序例如为阻挡材与对置基板的贴合工序。

[0202] 对于从料筒挤出本发明的填充材料时的动态粘度与未被挤出时的静态粘度的技术要求存在矛盾,在牛顿流体的填充材的情况下,有时无法解决该矛盾。通过使用非牛顿流体的填充材料,粘度因剪切流速发生变化,从而能够解决上述矛盾,在这样的本发明中,能够兼具在动态状态中为低粘度、在静态状态中为高粘度的矛盾的流动特性。其结果,可以实现在包括基于分配器等涂布工序的OLED密封工序中的优异的操作性。尤其在绝缘性保护层

上容易没有缺陷地润湿扩展的方面,特别优选粘度与时间/速度存在相关性的触变性液体。

[0203] 填充本发明的填充材料后,在上述温度和气氛下放置至填充材料润湿扩展。此时,可以静置,也可以施加振动等。由此,本发明的填充材料能够在绝缘性保护层的表面没有缺陷地流动扩展。

[0204] 如此,使本发明的填充材料流动扩展,从而在包含发光部的层积体与阻挡材的空间中填充填充材料。

[0205] 填充本发明的填充材料后,进行将对置基板粘接于阻挡材,对层积体进行密封的工序。如此,对OLED元件进行密封,制造OLED元件。

[0206] 如此,使用本发明的填充材料时,能够以高制造成品率制造OLED元件。

[0207] 实施例

[0208] 以下,基于实施例,对本发明进行进一步详细地说明。但本发明并不限于这些实施例。

[0209] [实施例1]

[0210] 将在室温为液态的氢化聚异丁烯(“SH0”(商品名)、日油社制、数均分子量:600、碘价<10g/100g)、氢化C5/C9系石油树脂(“I-MARV P100”(商品名)、出光兴产社制、数均分子量:900、碘价<10g/100g)的甲苯50%溶液、三异壬氧基铝的甲苯50%溶液以质量比1:1:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。

[0211] 如此制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0212] 将制备的OLED用填充材料填充至用于密封被绝缘性保护层覆盖的发光部的气密容器内,制造与图1所示的OLED元件同样的OLED元件1。

[0213] 作为元件基板2,使用3.6cm×3.6cm和7.6cm×7.6cm的已蒸镀ITO的玻璃这2种,在这些元件基板2上分别实施基于光致抗蚀剂法的蚀刻,图案化为规定图案形状,形成厚度为100nm的阳极11。需要说明的是,将ITO膜的一部分引出至元件基板2的端部而与未图示的驱动电路连接。

[0214] 接着,利用电阻加热法,在阳极11上面以70nm的膜厚成膜由酞菁铜(CuPc)构成的空穴注入层21,在该空穴注入层21上面以30nm的膜厚成膜由双[N-(1-萘基)-N-苯基]联苯胺(α -NPD)构成的空穴输送层22。进一步在空穴输送层22上面以50nm的膜厚成膜由三(8-羟基喹啉)铝络合物构成的发光层23。

[0215] 接着,在发光层23上面以7nm的膜厚成膜由氟化锂构成的电子输送层24,进一步在电子输送层24上以150nm的膜厚物理蒸镀铝从而成膜阴极13。需要说明的是,将阴极13的一部分引出至元件基板2的端部而与未图示的驱动电路连接。如此,得到搭载有由阳极11、OLED层12和阴极13构成的发光部3的元件基板2。

[0216] 接着,如下进行,在该发光部3的表面,成膜包含无机薄层的3层结构的绝缘性保护层14,形成被绝缘性保护层14覆盖的发光部3作为层积体,所述无机薄膜由至少含有硅原子和氮原子的化合物构成。

[0217] 成膜与无机薄层14A₁/平坦化层14B/无机薄层14A₂的3层结构对应的绝缘性保护层14。首先,利用等离子体CVT法,在发光部3的表面形成1nm厚度的由氮化硅构成的无机薄层14A₁后,利用旋涂法,以2 μ m的厚度,对在丙烯酸丁酯中以0.1质量%的比例混合有2,2-二乙氧基乙酰苯而成的混合物进行涂布后,利用UV照射使其固化,形成平坦化层14B。之后,通过

再次利用等离子体CVT法,形成1nm厚度的由氮化硅构成的无机薄层14A₂,由此来成膜3层结构的绝缘性保护层14。

[0218] 使用行星式混合机将双酚A型环氧树脂(“RE310S”(商品名)、日本化药社制)、二氧化硅颗粒(“S0-C1”(商品名)、Admatechs社制)、光阳离子催化剂(“Adeka Optomer SP170”(商品名)、Adeka社制)以质量比100:30:1进行混合,制备光固化性的阻挡材。

[0219] 接着,在经露点为-76℃以下的氮气置换的手套箱中,用分配器,在搭载有层积体的元件基板2的外周部以呈框状包围层积体的方式涂布制备的阻挡材,使其宽度达到3mm、高度达到40μm。接着,用分配器将等于气密容器的空间容积的容量分的OLED用填充材料涂布在层积体的表面上,所述气密容器由元件基板2与未固化的阻挡材构成。如图2所示,OLED用填充材料6在绝缘性保护层14的表面涂布为十字状和斜十字状。

[0220] 之后,在手套箱中放置2分钟,使OLED用填充材料润湿扩展。接着,将对置基板4与阻挡材5贴合后,照射紫外线,使阻挡材5固化。通过使阻挡材5固化,从而在气密容器内以液态填充OLED用填充材料6,该气密容器由阻挡材5、对置基板4和元件基板2构成,其用于密封被绝缘性保护层14覆盖的发光部3。

[0221] 如此,制造尺寸不同的2种OLED元件1,其具有使OLED用填充材料6以液态填充在气密容器内的密封结构。

[0222] [实施例2]

[0223] 将在室温为液态的氢化聚异丁烯(“SH0”(商品名)、日油社制、数均分子量:600、碘价<10g/100g)、氢化C5/C9系石油树脂(“I-MARVP100”(商品名)、出光兴产社制、数均分子量:900、碘价<10g/100g)的甲苯50%溶液、三异壬氧基铝的甲苯50%溶液以质量比1:1:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。在如此得到的组合物中添加合成蒙皂石颗粒(“LucentiteSAN”(商品名)、Co-op chemical社制、平均粒径:40nm)使其达到3%的质量分率,使用均质器使其分散。

[0224] 如此制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0225] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0226] [实施例3]

[0227] 使用纳米类型的气相二氧化硅颗粒(“Aerosil IRX50”(商品名)、日本Aerosil社制、平均粒径:60nm)代替合成蒙皂石颗粒,除此之外,与实施例2同样地进行,制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0228] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0229] [实施例4]

[0230] 将在室温为液态的氢化聚异丁烯(“SH0”(商品名)、日油社制、数均分子量:600、碘价<10g/100g)、氢化C5/C9系石油树脂(“I-MARVP100”(商品名)、出光兴产社制、数均分子量:900、碘价<10g/100g)的甲苯50%溶液、三异壬氧基铝的甲苯50%溶液、三(四氢化枞酸)甘油酯的甲苯50%溶液以质量比4:4:4:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。在如此得到的组合物中添加纳米类型的正圆球二氧化硅颗粒(“ST”(商品名)、日产化学社制、平均粒径:15nm)使其达到3%的质量分率,使用均质器使其分散。

[0231] 如此制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0232] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0233] [实施例5]

[0234] 使用合成蒙皂石颗粒(“LucentiteSAN”(商品名)、Co-op chemical社制、平均粒径:40nm)代替纳米类型的正圆球二氧化硅颗粒,除此之外,与实施例4同样地进行,制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0235] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0236] [实施例6]

[0237] 使用氢化C9系石油树脂(“AlconP90”(商品名)、荒川化学工业社制、数均分子量:600、碘价<10g/100g)代替氢化C5/C9系石油树脂,使用纳米类型的气相二氧化硅颗粒(“AerosiIRX50”(商品名)、日本Aerosil社制、平均粒径:60nm)代替纳米类型的正圆球二氧化硅颗粒,除此之外,与实施例4同样地进行,制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0238] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0239] [实施例7]

[0240] 将在室温为液态的聚异丁烯(“3N”(商品名)、日油社制、数均分子量:720、碘价35g/100g)、氢化萘烯树脂(“ClearonP105”(商品名)、YASUHARA CHEMICAL社制、数均分子量:600、碘价<10g/100g)的甲苯50%溶液、三异壬氧基铝的甲苯50%溶液、三(四氢化枞酸)甘油酯的甲苯50%溶液以质量比4:6:4:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。在如此得到的组合物中添加纳米类型的气相二氧化硅颗粒(“AerosiIRX50”(商品名)、日本Aerosil社制、平均粒径:60nm)使其达到3%的质量分率,使用均质器使其分散。

[0241] 如此制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0242] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0243] [实施例8]

[0244] 将在室温为液态的氢化聚异丁烯(“PARLEAM4”(商品名)、日油社制、数均分子量:400、碘价<10g/100g)、固态聚异丁烯(“OppanoI-B13”(商品名)、BASF社制、数均分子量:19000、碘价<10g/100g)的甲苯50%溶液、三异壬氧基铝的甲苯50%溶液、三(四氢化枞酸)甘油酯的甲苯50%溶液以质量比6:3:3:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。在如此得到的组合物中添加纳米类型的气相二氧化硅颗粒(“AerosiIRX50”(商品名)、日本Aerosil社制、平均粒径:60nm)使其达到3%的质量分率,使用均质器,使其分散。

[0245] 如此制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0246] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0247] [实施例9]

[0248] 将在室温为液态的氢化聚异丁烯(“SH0”(商品名)、日油社制、数均分子量:600、碘价<10g/100g)、二异壬氧基钙的甲苯50%溶液、三(四氢化枞酸)甘油酯的甲苯50%溶液以质量比7:4:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。在如此得到的组合物中添加纳米类型的气相二氧化硅颗粒(“AerosiIRX50”(商品名)、日本Aerosil社制、平均粒径:60nm)使其达到1%的质量分率,使用均质器使其分散。

[0249] 如此制备本发明的OLED用填充材料。该OLED用填充材料在25℃为液态。

[0250] 使用该OLED用填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件1。

[0251] [比较例1]

[0252] 使用在室温为液态的聚异丁烯(“0N”(商品名)、日油社制、数均分子量:400、碘价70g/100g)作为填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件。

[0253] [比较例2]

[0254] 将在室温为液态的聚异丁烯(“015N”(商品名)、日油社制、数均分子量:600、碘价40g/100g)利用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥,制备填充材料。

[0255] 使用该填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件。

[0256] [比较例3]

[0257] 使用三异壬氧基铝作为填充材料,与实施例1同样地进行,制备尺寸不同的2种OLED元件。

[0258] [比较例4]

[0259] 将在室温为液态的聚异丁烯(“0N”(商品名)、日油社制、数均分子量:400、碘价70g/100g)、三环己氧基铝的甲苯50%溶液以质量比3:1进行混合后,使用蒸发器,在40℃进行1小时的减压干燥。

[0260] 如此制备填充材料。该填充材料在25℃为液态。

[0261] 使用该填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件。

[0262] [比较例5]

[0263] 将在室温为液态的聚异丁烯(“015N”(商品名)、日油社制、数均分子量:600、碘价40g/100g)、三辛氧基铝的甲苯50%溶液以质量比3:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。

[0264] 如此制备填充材料。该填充材料在25℃为液态。

[0265] 使用该填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件。

[0266] [比较例6]

[0267] 将在室温为液态的聚异戊二烯(“KurapreneLIR30”(商品名)、Kuraray社制、数均分子量:28000、碘价370g/100g)、三辛氧基铝的甲苯50%溶液以质量比3:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。

[0268] 如此制备填充材料。该填充材料在25℃为液态。

[0269] 使用该填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件。

[0270] [比较例7]

[0271] 将在室温为液态的聚异丁烯(“0N”(商品名)、日油社制、数均分子量:400、碘价70g/100g)、聚异丁烯(“OppanoIB14N”(商品名)、BASF社制、数均分子量:20000、碘价<10g/100g)的甲苯50%溶液、三辛氧基铝的甲苯50%溶液以质量比6:3:1进行混合后,使用蒸发器,在80℃进行1小时的减压干燥。

[0272] 如此制备填充材料。该填充材料在25℃为液态。

[0273] 使用该填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件。

[0274] [比较例8]

[0275] 将在室温为液态的聚异丁烯(“015N”(商品名)、日油社制、数均分子量:600、碘价40g/100g)、辛酸氧化铝三聚体的甲苯50%溶液以质量比3:2进行混合后,使用蒸发器,在40℃进行1小时的减压干燥。

[0276] 如此制备填充材料。该填充材料在25℃为液态。

[0277] 使用该填充材料,与实施例1同样地进行,制造尺寸不同的2种OLED元件。

[0278] (无机颗粒的分形维数)

[0279] 对于实施例中所用的各无机颗粒,使用透射型电子显微镜(TEM),得到无机颗粒的投影图像后,抽出随机选择的10个无机颗粒作为样品,根据各自的投影图像的轮廓线,利用盒子计数法,由下述式求出分形维数。

[0280] 式: $\log(\text{轮廓线长度}) = (1-D) \log(\text{分辨率}) + \log(\text{常数})$

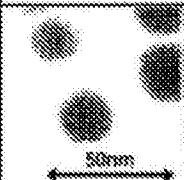
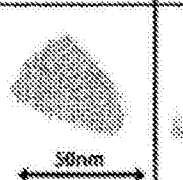
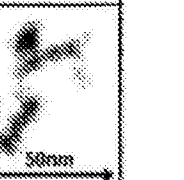
[0281] 式中,D表示分形维数,常数表示由轮廓线的形状、大小确定的固有值,相当于使轮廓线近似于最单一形状时的长度。复杂性仅能够由分形维数D的大小进行评价,常数的大小与复杂性无关。

[0282] 无机颗粒的分形维数为平均值或包含10个各自的值的范围。

[0283] 将各无机颗粒的TEM图像、平均粒径和轮廓线的分形维数列于表1。

[0284] 表1

[0285]

颗粒种类	正圆球二氧化硅	蒙皂石	气相二氧化硅
TEM图像			
平均粒径	15nm	40nm	60nm
轮廓线的分形维数	1.0	1.1	1.3~1.4

[0286] 对于在实施例和比较例中制备或使用的各填充材料,如下进行下述项目的评价。

[0287] (接触角)

[0288] 在利用真空蒸镀在表面形成有氮化硅膜的平滑的晶片上,滴注实施例和比较例的各填充材料,将JISR3257中规定的静滴法的蒸馏水替换为填充材料,用该方法对滴注液与氮化硅膜表面的接触角进行测定。

[0289] (脱气量)

[0290] 对于实施例和比较例的各填充材料,用JIS K 0114中规定的气相色谱分析法,对脱气量进行测定。通过顶空采样装置,捕集并分析将各填充材料在85℃加热1小时时挥发的成分。脱气量将除了水分以外的挥发成分的量以甲苯换算求出。

[0291] (全光线透过率)

[0292] 用厚度25μm的框型分隔件以及2张2mm厚的聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA)板夹持(路径长25μm)实施例和比较例的各填充材料,使用可见/紫外光分光计“UV-3600”(岛津制作所制),将仅用2张PMMA板进行测定的部分作为背景(基准),对350~800nm的波长区域中的透过率进行测定。取平均值,作为全光线透过率(在表2和表3中标记为初期)。

[0293] (吸湿后的全光线透过率)

[0294] 在培养皿上,将实施例和比较例的各个填充材料在60℃、相对湿度90%下保管100小时。对于该吸湿后的各填充材料,与上述“全光线透过率”同样地进行,求出全光线透过率(在表2和表3中标记为吸湿后)。

[0295] 需要说明的是,在60℃、90%RH下保管100小时,使用恒温恒湿槽(ESPEC株式会社

制的PR-1J)。

[0296] (粘性)

[0297] 使用E型粘度计,以 0.1S^{-1} 、 10S^{-1} 和 1000S^{-1} 的各剪切速度,对实施例和比较例的各填充材料在 25°C 的粘度进行测定。

[0298] 对于粘性的判断,将每个剪切速度中测定的粘度不同的情况判断为非牛顿性,特别是将随着剪切速度增大粘度变小的情况判断填充材料为触变性(在表2和表3中标记为“非牛顿触变性”)。

[0299] 此外,将在3种剪切速度中测定的3种粘度为恒定(相同值)、即剪切速度与剪切应力具有线性关系的情况判断为牛顿性。

[0300] (填充材料的溢出/泄漏的评价)

[0301] 对是否观察到填充材料溢出、泄漏至气密容器外等进行评价。

[0302] 具体而言,用肉眼从外部观察在各个实施例和比较例中制造的各个2种OLED元件,确认有无溢出和泄漏。

[0303] 对于评价基准,具有 $3.6\text{cm}\times 3.6\text{cm}$ 的元件基板的OLED元件(称为小型OLED元件)和具有 $7.6\text{cm}\times 7.6\text{cm}$ 的元件基板的OLED元件(称为大型OLED元件)的两种元件均未能确认到溢出和泄漏的情况为“A”,在小型OLED元件中未能确认到溢出和泄漏、但在大型OLED元件中能够确认到溢出和泄漏的情况为“B”,在小型OLED元件中能够确认到溢出和泄漏的情况为“C”。

[0304] 溢出和泄漏的评价是对填充材料的污染性进行评价的试验,如后所述,在大型OLED元件中的评价是作为试片的严格试验。

[0305] 因此,对于评价,评价基准为“B”的情况为合格水平,为“A”的情况是作为OLED用填充材料期望的水平。

[0306] (气泡状缺陷和未填充部分的评价)

[0307] 将制造的各OLED元件在相对湿度 0.003% 的干燥气氛下于 60°C 放置24小时后,用显微镜观察在气密容器内是否存在气泡或未被填充材料润湿的部分(未填充部分)。

[0308] 对于评价基准,小型OLED元件和大型OLED元件的两种元件均未能确认到气泡状缺陷和未填充部分的情况为“A”,在小型OLED元件中未能确认到气泡状缺陷和未填充部分、但在大型OLED元件中能够确认到气泡状缺陷和未填充部分的情况为“B”,在小型OLED元件中确认到气泡状缺陷和未填充部分的情况为“C”。

[0309] 气泡状缺陷和未填充部分的评价是对填充材料的润湿性和影响显示器的美观进行评价的试验。

[0310] 需要说明的是,OLED元件作为例如数码表、便携式音乐播放器等的显示器使用的情况下,不限于采用 $7.6\times 7.6\text{cm}$ 尺寸以上的大型元件,但考虑到制造大型元件的可能性和OLED元件用于其他用途的情况等,作为严格试验来实施。

[0311] 因此,对于评价,评价基准为“B”的情况为合格水平,为“A”的情况是作为OLED用填充材料期望的水平。

[0312] (暗点的产生)

[0313] 在实施例和比较例中制造的2种OLED元件中,进行将各小型OLED元件在温度 60°C 、相对湿度 90% 的环境中放置500小时的高温高湿放置试验。放置时间经过500小时后,使各

小型OLED元件发光,用显微镜观察发光状态。

[0314] 在上述经过时间中,未发现暗点的情况为合格水平“A”,发现的情况为“C”。

[0315] 对得到的结果进行汇总,列于下述表2和表3。

[0316]

表 2

组成		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
		物质名	物质名	物质名	物质名	物质名	物质名	物质名	物质名	物质名
烃系 聚合物	成分 1	碘价 (g/100g)	<10	<10	<10	<10	<10	35	<10	<10
		Mn	600	600	600	600	600	720	19000	600
		含有率	50.0%	48.5%	45.7%	45.7%	45.7%	40.8%	15.3%	73.0%
	成分 2	物质名	氢化 C5/C9 石油 树脂	氢化 C5/C9 石油树 脂	氢化 C5/C9 石油树 脂	氢化 C5/C9 石油 树脂	氢化 C9 石油树脂	氢化 萜烯树脂	氢化 聚异丁烯	-
		碘价 (g/100g)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	-
		Mn	900	900	900	900	600	600	400	-
		含有率	25.0%	24.3%	24.3%	22.8%	22.8%	30.7%	61.3%	-
来自松脂馏分的有 机酸的烷基酯	物质名	-	-	-	三(四氢化 枞酸)H油 酯	三(四氢化 枞酸)H油 酯	三(四氢化枞 酸)甘油酯	三(四氢化枞 酸)甘油酯	三(四氢化枞 酸)甘油酯	三(四氢化 枞酸)甘油 酯
	含有率				5.7%	5.7%	5.7%	5.1%	5.1%	5.1%
有机金属化合物	化学式	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Ca(OC ₉ H ₁₉) ₂
	含有率	25.0%	24.3%	24.3%	22.8%	22.8%	22.8%	20.5%	15.3%	20.9%
无机颗粒	物质名	-	蒙皂石	气相二氧化硅	正圆球	蒙皂石	气相二氧化硅	气相二氧化硅	气相二氧化硅	气相二氧化 硅

[0317]

特性	平均粒径	-	40nm	60nm	15nm	40nm	60nm	60nm	60nm	60nm
		-	1.1	1.3~1.4	1	3.0%	3.0%	1.3~1.4	1.3~1.4	1.3~1.4
		-	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	1.0%
	接触角(°)	27	32	34	34	40	40	33	30	25
	脱气量 (ppm)	100	100	100	100	100	100	100	400	200
	全光线透过率(%) λ=350-800nm	95	80	93	98	93	98	96	98	95
		83	71	80	94	87	91	88	94	75
		610	820	1100	700	850	1500	900	530	240
	粘度(Pa · s)	360	370	400	380	410	560	390	290	110
		91	20	7	78	30	9	5	20	24
评价有无溢出、泄漏 有无气泡状缺陷欠陥和未充填部 暗点产生	流体	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性	非牛顿 触变性
	有无溢出、泄漏	B	B	A	B	B	A	A	B	B
	有无气泡状缺陷欠陥和未充填部	A	A	A	A	A	A	A	B	B
	暗点产生	B	B	B	B	B	B	B	B	B

表 3

组成	烃系 聚合物	成分 1	物质名 碘价 (g/100g)	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
				聚异丁烯	聚异丁烯	-	聚异丁烯	聚异丁烯	聚异戊二烯	聚异丁烯	聚异丁烯
				70	40	-	70	40	370	<10	40

[0318]

		Mn	400	600	-	400	600	28000	20000	600
成分 2	含有率		100.0%	100.0%	-	85.7%	85.7%	85.7%	18.8%	75.0%
	物质名		-	-	-	-	-	-	聚异丁烯	-
	碘价 (g/100g)		-	-	-	-	-	-	70	-
	Mn		-	-	-	-	-	-	400	-
来自松脂馏分的有机酸的 氯化物的烷基酯	含有率		-	-	-	-	-	-	75.0%	-
	物质名		-	-	-	-	-	-	-	-
	含有率		-	-	-	-	-	-	-	-
	物质名		-	-	-	-	-	-	-	-
有机金属化合物	物质名		-	-	Al(OC ₉ H ₁₉) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al ₃ O ₃ (OCOC ₇ H ₁₅) ₃
	含有率		-	-	100.0%	14.3%	14.3%	14.3%	6.2%	25.0%
	物质名		-	-	-	-	-	-	-	-
	平均粒径		-	-	-	-	-	-	-	-
无机颗粒	分形维数		-	-	-	-	-	-	-	-
	含有率		-	-	-	-	-	-	-	-
	接触角(°)		23	23	71	42	42	49	36	44
	脱气量(ppm)		600	200	<100	550	200	<100	500	550
特性	全光线透速率 (%) λ=350-800nm		94	98	96	94	94	93	91	94
	粘度 (Pa · s)		92	98	33	69	70	77	72	66
			0.13	0.16	230	6.8	7.1	200	90	3.0

[0319]

		@10S ⁻¹	0.13	0.16	120	6.8	7.1	200	90	3.0
		@1000S ⁻¹	0.13	0.16	30	6.8	7.1	200	90	3.0
评价结果		流 体	牛顿性	牛顿性	非牛顿触变性	牛顿性	牛顿性	牛顿性	牛顿性	牛顿性
	有无溢出、泄漏		C	C	B	C	C	C	C	C
	有无气泡状缺陷和未充填部		A	A	C	C	C	C	C	C
	暗点的产生		C	C	B	C	B	B	C	B

[0320] 由表2可知,对于任意实施例的OLED用填充材料而言,在25℃为液态,填充材料的溢出/泄漏的评价、气泡状缺陷和未填充部分的评价以及暗点的产生为合格水平。

[0321] 需要说明的是,实施例的OLED用填充材料均不具有固化性,阻挡材的固化时也不发生固化,保持液态地进行填充。因此,在OLED元件的制造中,能够避免由于固化收缩而破

坏OLED元件的风险。

[0322] 如此可知,实施例的OLED用填充材料能够使OLED元件免受水分损害,能够在没有由于固化收缩而破坏OLED元件的风险的情况下进行涂布、填充。此外可知,能够在覆盖发光部等的绝缘性保护层的由无机物构成的表面,没有气泡状缺陷和未填充部分并且也没有泄漏、溢出地进行涂布、填充。

[0323] 特别是,实施例1~7中,即使为 7.6×7.6 cm尺寸的大型元件,也能够没有气泡状缺陷和未填充部分地进行涂布、填充。进一步,实施例3、6和7中,能够没有气泡状缺陷和未填充部分并且也没有泄漏、溢出地进行涂布、填充。

[0324] 此外可知,能够制造不易产生暗点、可视性优异的OLED,制造时的破损风险也小、制造成品率好。

[0325] 由表3可知,对于任意比较例的OLED用填充材料而言,填充材料的溢出/泄漏的评价、气泡状缺陷和未填充部分的评价以及暗点的产生的至少一个为不合格。

[0326] 虽说明了本发明与其实施方式,但只要本发明没有特别指定,则即使在说明本发明的任一细部中,皆非用以限定本发明,且只要在不违反权利要求书所示的发明精神与范围下,应作最大范围的解释。

[0327] 本申请主张基于2013年12月27日在日本提出专利申请的日本特愿2013-271024的优先权,本发明是参照此申请案并将其内容加入作为本说明书记载的一部分。

[0328] 符号说明

- [0329] 1 OLED元件
- [0330] 2 元件基板
- [0331] 3 发光部
- [0332] 4 对置基板
- [0333] 5 阻挡材
- [0334] 6 填充材料
- [0335] 11 阳极
- [0336] 12 OLED层
- [0337] 13 阴极
- [0338] 14 绝缘性保护层
- [0339] 14A₁、14A₂无机薄层
- [0340] 14B平坦化层
- [0341] 21 空穴注入层
- [0342] 22 空穴输送层
- [0343] 23 发光层
- [0344] 24 电子输送层

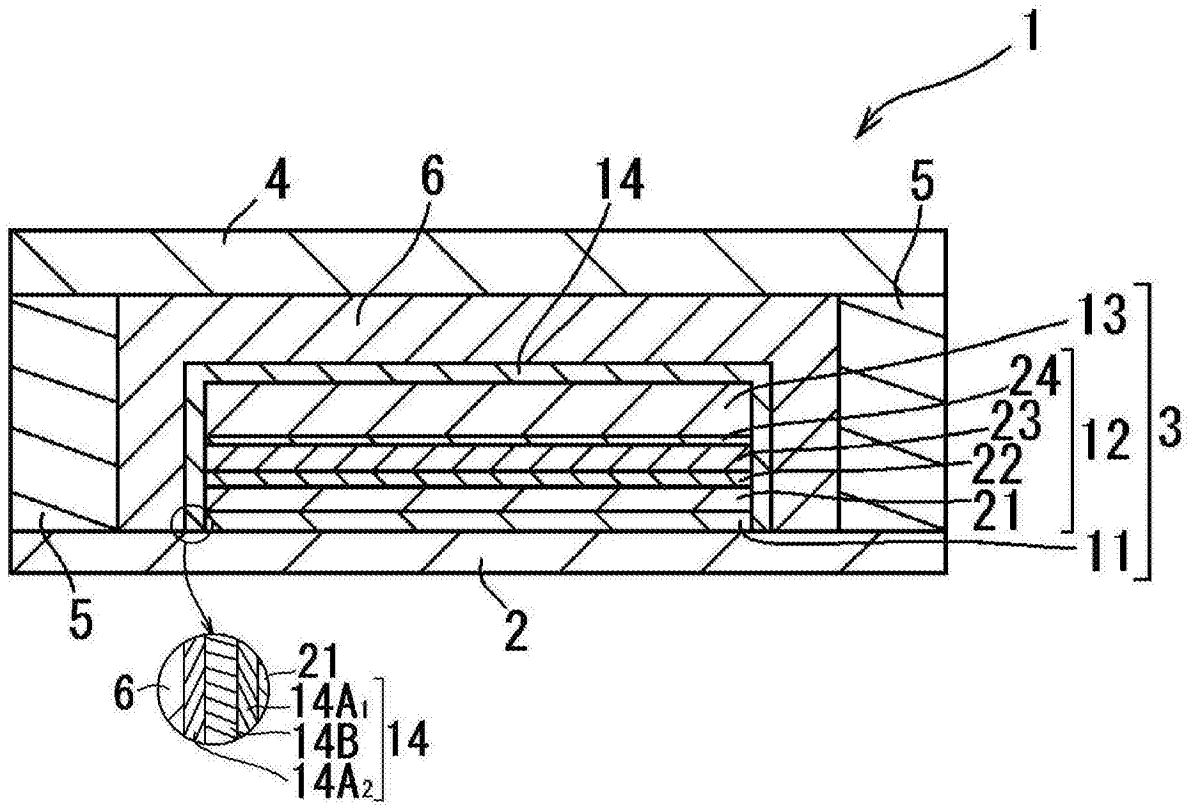


图1

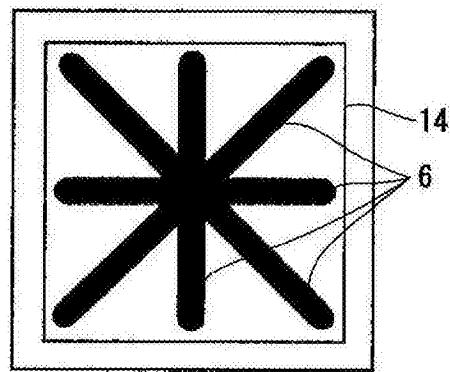


图2

专利名称(译)	有机电致发光元件用填充材料和有机电致发光元件的密封方法		
公开(公告)号	CN105814970B	公开(公告)日	2018-01-02
申请号	CN201480067150.2	申请日	2014-12-18
申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
[标]发明人	三原尚明 石坂靖志 三枝哲也		
发明人	三原尚明 石坂靖志 三枝哲也		
IPC分类号	H05B33/04 C08K3/00 C08K5/04 C08L101/02 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5253 C08K3/36 C08K5/057 C08K5/56 C08L23/22 H01L51/0001 H01L51/004 H01L51/0077 H01L51/0081 H01L2251/5369 C08L57/02 C08K3/34		
审查员(译)	邢玉良		
优先权	2013271024 2013-12-27 JP		
其他公开文献	CN105814970A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种OLED用填充材料和使用该填充材料的OLED的密封方法，该OLED用填充材料由含有烃系聚合物和有机金属化合物、且在25℃为液态的树脂组合物构成，所述烃系聚合物的数均分子量为300以上且小于20000、且碘价小于40g/100g，不具有极性基，所述有机电致发光元件用填充材料对于氮化硅的接触角为10°~40°，以甲苯换算值计，在85℃加热1小时时的水分以外的脱气量为500ppm以下。

