

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6530767号
(P6530767)

(45) 発行日 令和1年6月12日 (2019.6.12)

(24) 登録日 令和1年5月24日 (2019.5.24)

(51) Int.Cl.	F I
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A
C08G 59/20 (2006.01)	C08G 59/20
C08G 65/18 (2006.01)	C08G 65/18

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-567694 (P2016-567694)	(73) 特許権者	000002174
(86) (22) 出願日	平成28年11月1日 (2016.11.1)		積水化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/082407		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(87) 国際公開番号	W02017/086144	(74) 代理人	110000914
(87) 国際公開日	平成29年5月26日 (2017.5.26)		特許業務法人 安富国際特許事務所
審査請求日	平成30年4月11日 (2018.4.11)	(72) 発明者	渡邊 康雄
(31) 優先権主張番号	特願2015-226637 (P2015-226637)		日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積
(32) 優先日	平成27年11月19日 (2015.11.19)		水化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

早期審査対象出願

審査官 辻本 寛司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤

(57) 【特許請求の範囲】

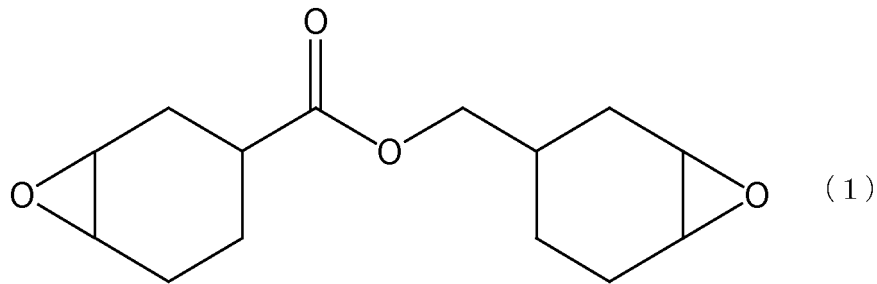
【請求項1】

カチオン重合性化合物と熱カチオン重合開始剤とを含有する有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤（ただし、硬化性樹脂シートを除く）であって、
前記カチオン重合性化合物は、カチオン重合性基とエーテル結合又はエステル結合とを有し、かつ、該エーテル結合又は該エステル結合が加水分解により切断された場合に全ての分解物がカチオン重合性基を有する加水分解性カチオン重合性化合物を含有し、
前記加水分解性カチオン重合性化合物は、エーテル結合又はエステル結合を有する脂環式エポキシ化合物を含有し、
バイアル瓶中に300mgを計量して封入し、100℃で30分間加熱して硬化、又は、
紫外線を1500mJ/cm²照射した後、80℃で30分加熱して硬化させ、更に、85℃で100時間加熱した際のアウトガス発生量が50ppm以下であり、
25℃においてE型粘度計を用いて測定した粘度が5mPa・s以上、500mPa・s以下である
ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤。

【請求項2】

エーテル結合又はエステル結合を有する脂環式エポキシ化合物は、下記式（1）で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤。

【化 1】



【請求項 3】

10

カチオン重合性化合物全体 100 重量部中における加水分解性カチオン重合性化合物の含有量が 20 重量部以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤。

【請求項 4】

熱カチオン重合開始剤は、第 4 級アンモニウム塩を含有することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブル基板等に対しても接着性に優れ、かつ、素子の劣化による表示不良を抑制することができる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機 EL」ともいう）表示素子や有機薄膜太陽電池素子等の有機薄膜素子を用いた有機光デバイスの研究が進められている。有機薄膜素子は真空蒸着や溶液塗布等により簡便に作製できるため、生産性にも優れる。

【0003】

有機 EL 表示素子は、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料層が挟持された薄膜構造体を有する。この有機発光材料層に一方の電極から電子が注入されるとともに他方の電極から正孔が注入されることにより有機発光材料層内で電子と正孔とが結合して自己発光を行う。バックライトを必要とする液晶表示素子等と比較して視認性がよく、より薄型化が可能であり、かつ、直流低電圧駆動が可能であるという利点を有する。

30

【0004】

ところが、このような有機 EL 表示素子は、有機発光材料層や電極が外気に曝されるとその発光特性が急激に劣化し寿命が短くなるという問題があった。従って、有機 EL 表示素子の安定性及び耐久性を高めることを目的として、有機 EL 表示素子においては、有機発光材料層や電極を大気中の水分や酸素から遮断する封止技術が不可欠となっている。

【0005】

特許文献 1 には、上面発光型有機 EL 表示素子等において、有機 EL 表示素子基板の間に封止剤を満たして封止する方法が開示されている。しかしながら、従来の封止剤は、硬化時及び硬化後にアウトガスを発生して素子を劣化させやすいという問題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2001-357973 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、フレキシブル基板等に対しても接着性に優れ、かつ、素子の劣化による表示不良を抑制することができる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を提供するこ

50

とを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、カチオン重合性化合物とカチオン重合開始剤とを含有する有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤であって、上記カチオン重合性化合物は、カチオン重合性基とエーテル結合又はエステル結合とを有し、かつ、該エーテル結合又は該エステル結合が加水分解により切断された場合に全ての分解物がカチオン重合性基を有する加水分解性カチオン重合性化合物を含有し、バイアル瓶中に300mgを計量して封入し、100℃で30分間加熱して硬化、又は、紫外線を1500mJ/cm²照射した後、80℃で30分加熱して硬化させ、更に85℃で100時間加熱した際のアウトガス発生量が100ppm以下である有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤である。

10

以下に本発明を詳述する。

【0009】

本発明者は、従来の封止剤におけるアウトガス発生の原因が、封止剤中に含まれるカチオン重合性化合物のエーテル結合又はエステル結合が重合開始剤等に由来する酸によって加水分解していることであると考えた。そこで本発明者は、カチオン重合性化合物としてエーテル結合及びエステル結合を有さないものを用いることを検討したが、得られた封止剤は、アウトガスの発生を抑制できたものの、硬化収縮が大きく、特にフレキシブル基板等に対する接着性が充分に得られなかった。そこで本発明者は更に鋭意検討した結果、カチオン重合性基とエーテル結合又はエステル結合とを有し、かつ、該エーテル結合又はエステル結合が加水分解により切断された場合も全ての分解物がカチオン重合性基を有する加水分解性カチオン重合性化合物を用い、硬化時及び硬化後のアウトガス発生量を特定値以下となるようにすることにより、フレキシブル基板等に対しても接着性に優れ、かつ、素子の劣化による表示不良を抑制することができる有機EL表示素子用封止剤を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

【0010】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、バイアル瓶中に300mgを計量して封入し、100℃で30分間加熱して硬化、又は、紫外線を1500mJ/cm²照射した後、80℃で30分間加熱して硬化させ、更に、85℃で100時間加熱した際のアウトガス発生量の上限が100ppmである。上記アウトガス発生量が100ppm以下であることにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、素子の劣化による表示不良を充分に抑制することができる。上記アウトガス発生量の好ましい上限は50ppm、より好ましい上限は30ppmである。

30

上記アウトガス発生量は少ないほど好ましく、下限は特にないが、実質的には5ppm以上となる。

なお、上記アウトガス発生量は、ガスクロマトグラフ質量分析計（例えば、JMS-Q1050（日本電子社製）等）を用いて測定することができる。

【0011】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、カチオン重合性化合物を含有する。

上記カチオン重合性化合物は、カチオン重合性基とエーテル結合又はエステル結合とを有し、かつ、該エーテル結合又は該エステル結合が加水分解により切断された場合に全ての分解物がカチオン重合性基を有する加水分解性カチオン重合性化合物（以下、「本発明にかかる加水分解性カチオン重合性化合物」ともいう）を含有する。本発明にかかる加水分解性カチオン重合性化合物は、エーテル結合又はエステル結合を有することにより硬化収縮が大きくなり過ぎず、得られる有機EL表示素子用封止剤がフレキシブル基板等に対する接着性に優れるものとなり、また、該エーテル結合又は該エステル結合が加水分解により切断された場合に全ての分解物がカチオン重合性基を有することにより、該分解物がアウトガス発生の原因となることを防止できる。

40

上記カチオン重合性化合物として本発明にかかる加水分解性カチオン重合性化合物を用い、かつ、アウトガス発生の原因となるような他の成分を用いない、又は、用いる場合でも

50

含有量を少量とすることにより、上記アウトガス発生量を上述した範囲とすることができる。

【0012】

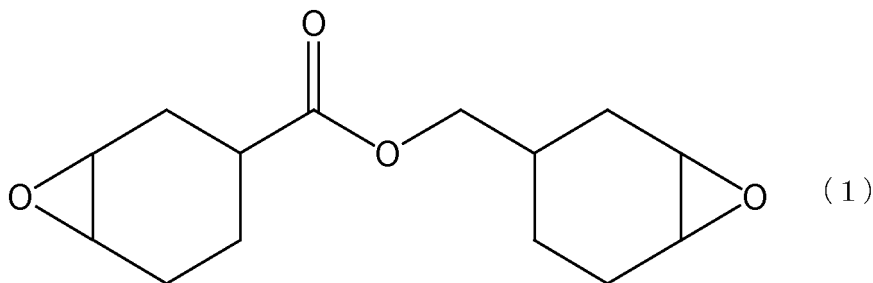
上記カチオン重合性基としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等が挙げられる。なかでも、エポキシ基が好ましい。

【0013】

本発明にかかる加水分解性カチオン重合性化合物としては、具体的には例えば、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（下記式（1）で表される化合物）、3-エチル-3（（（3-エチルオキセタン-3-イル）メトキシ）メチル）オキセタン（下記式（2）で表される化合物）、4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジグリシジル（下記式（3）で表される化合物）等が挙げられる。なかでも、得られる有機EL表示素子用封止剤がフレキシブル基板等に対する接着性により優れるものとなることから、エーテル結合又はエステル結合を有する脂環式エポキシ化合物が好ましく、下記式（1）又は下記式（2）で表される化合物がより好ましく、下記式（1）で表される化合物が更に好ましい。

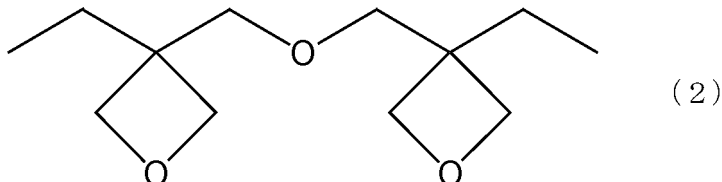
【0014】

【化1】



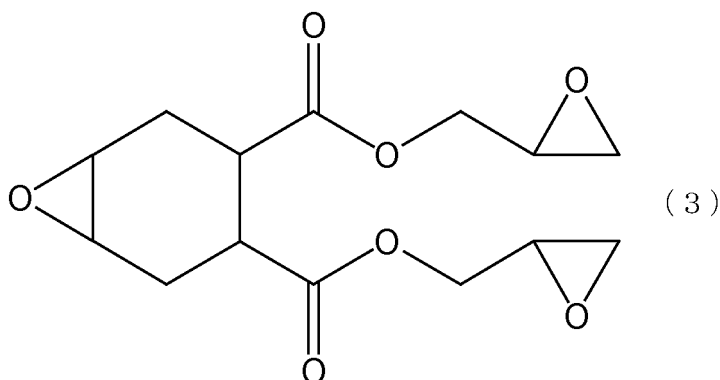
【0015】

【化2】



【0016】

【化3】



【0017】

本発明にかかる加水分解性カチオン重合性化合物のうち市販されているものとしては、例えば、セロキサイド2021P（ダイセル社製）、OXT-221（東亜合成社製）等が挙げられる。

【0018】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、その他のカチ

オン重合性化合物として、エーテル結合及びエステル結合を有さないカチオン重合性化合物や、エーテル結合又はエステル結合を有するものの該エーテル結合又は該エステル結合が加水分解により切断された場合に少なくとも一部の分解物がカチオン重合性を有さないカチオン重合性化合物を含有してもよいが、フレキシブル基板等に対する接着性と、素子の劣化による表示不良を抑制する効果とを両立させる観点から、上記その他のカチオン重合性化合物を含有しないことが好ましい。

【0019】

上記その他のカチオン重合性化合物の含有する場合、フレキシブル基板等に対する接着性と、素子の劣化による表示不良を抑制する効果とを両立させる観点から、カチオン重合性化合物全体100重量部中における本発明にかかる加水分解性カチオン重合性化合物の含有量の好ましい下限は20重量部、より好ましい下限は50重量部、更に好ましい下限は70重量部である。

10

【0020】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、カチオン重合開始剤を含有する。

上記カチオン重合開始剤としては、光照射によりプロトン酸又はルイス酸を発生する光カチオン重合開始剤や、加熱によりプロトン酸又はルイス酸を発生する熱カチオン重合開始剤が挙げられる。これらであれば特に限定されず、イオン性酸発生型であってもよいし、非イオン性酸発生型であってもよい。

【0021】

上記光カチオン重合開始剤のうち、イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ （ただし、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）で構成される、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族アンモニウム塩、又は、 $(2, 4\text{-シクロペンタジエン-1-イル})$ （ (1-メチルエチル) ベンゼン）-Fe塩等が挙げられる。

20

【0022】

上記芳香族スルホニウム塩としては、例えば、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

30

40

【0023】

上記芳香族ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

50

、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

【0024】

上記芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

10

【0025】

上記芳香族アンモニウム塩としては、例えば、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

20

【0026】

上記（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe塩としては、例えば、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）ヘキサフルオロホスフェート、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）ヘキサフルオロアンチモネート、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）テトラフルオロボレート、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

30

【0027】

上記非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホネート等が挙げられる。

【0028】

上記光カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、DTS-200（みどり化学社製）、UVI6990、UVI6974（いずれもユニオンカーバイド社製）、SP-150、SP-170（いずれもADEKA社製）、FC-508、FC-512（いずれも3M社製）、イルガキュア290（BASF社製）、PI2074（ローディア社製）等が挙げられる。

40

【0029】

上記熱カチオン重合開始剤としては、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ （ただし、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素若しくはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）で構成される、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、第4級アンモニウム塩、ジアゾニウム塩、又は、ヨードニウム塩等が挙げられる。

【0030】

上記スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウム四フッ化ホウ素、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン、トリフェニルスルホニウム六フッ化ヒ素、トリ（4-メトキシフェニル）スルホニウム六フッ化ヒ素、ジフェニル（4-フェニルチオフェニル

50

）スルホニウム六フッ化ヒ素等が挙げられる。

【0031】

上記ホスホニウム塩としては、エチルトリフェニルホスホニウム六フッ化アンチモン、テトラブチルホスホニウム六フッ化アンチモン等が挙げられる。

【0032】

上記第4級アンモニウム塩としては、例えば、ジメチルフェニル（4-メトキシベンジル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル（4-メトキシベンジル）アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル（4-メトキシベンジル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルフェニル（4-メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル（4-メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル（4-メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルフェニルジベンジルアンモニウム、メチルフェニルジベンジルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネートヘキサフルオロホスフェート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェニルトリベンジルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルフェニル（3, 4-ジメチルベンジル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチル-N-ベンジルアニリニウム六フッ化アンチモン、N, N-ジエチル-N-ベンジルアニリニウム四フッ化ホウ素、N, N-ジメチル-N-ベンジルピリジニウム六フッ化アンチモン、N, N-ジエチル-N-ベンジルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。

10

20

【0033】

上記熱カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、サンエイドSI-60、サンエイドSI-80、サンエイドSI-B3、サンエイドSI-B3A、サンエイドSI-B4（いずれも三新化学工業社製）、CXC-1612、CXC-1821（いずれもKing Industries社製）等が挙げられる。

【0034】

なかでも、上記カチオン重合開始剤は、得られる有機EL表示素子用封止剤がよりアウトガスの発生を抑制することができるものとなることから、第4級アンモニウム塩を含有することが好ましい。

30

【0035】

上記カチオン重合開始剤の含有量は、上記カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましい下限が0.05重量部、好ましい上限が10重量部である。上記カチオン重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤が硬化性、保存安定性、及び、硬化物の耐湿性により優れるものとなる。上記カチオン重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は5重量部である。

【0036】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記カチオン重合性化合物及び上記カチオン重合開始剤に加えて他の成分を含有してもよい。

【0037】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、本発明の有機EL表示素子用封止剤と基板等との接着性を向上させる目的で、上記他の成分としてシランカップリング剤を含有してもよいが、アウトガスの発生を抑制する観点からシランカップリング剤を含有しないことが好ましい。

40

【0038】

上記シランカップリング剤としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0039】

50

上記シランカップリング剤を含有する場合、上記シランカップリング剤の含有量は、上記カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましい上限が0.5重量部である。上記シランカップリング剤の含有量が0.5重量部以下であることにより、アウトガスの発生や余剰のシランカップリング剤のブリードアウトを抑制しつつ、より高い接着性向上効果を発揮できる。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい上限は0.1重量部である。

【0040】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、保存安定性を向上させる観点で、上記他の成分として安定剤を含有してもよい。

上記安定剤としては、例えば、ベンジルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。

10

【0041】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、上記他の成分として熱硬化剤を含有してもよい。上記熱硬化剤としては、例えば、ヒドラジド化合物、イミダゾール誘導体、酸無水物、ジシアンジアミド、グアニジン誘導体、変性脂肪族ポリアミン、各種アミンとエポキシ樹脂との付加生成物等が挙げられる。

上記ヒドラジド化合物としては、例えば、1,3-ビス（ヒドラジノカルボノエチル-5-イソプロピルヒダントイン）等が挙げられる。

上記イミダゾール誘導体としては、例えば、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、N-（2-（2-メチル-1-イミダゾリル）エチル）尿素、2,4-ジアミノ-6-（2'-メチルイミダゾリル-（1'））-エチル-s-トリアジン、N, N'-ビス（2-メチル-1-イミダゾリルエチル）尿素、N, N'-（2-メチル-1-イミダゾリルエチル）-アジポアミド、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

20

上記酸無水物としては、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられる。

これらの熱硬化剤は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

【0042】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、上記他の成分として表面改質剤を含有してもよい。上記表面改質剤を含有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤の塗膜の平坦性を向上させることができる。

30

上記表面改質剤としては、例えば、界面活性剤やレベリング剤等が挙げられる。

【0043】

上記表面改質剤としては、例えば、シリコン系、アクリル系、フッ素系等のものが挙げられる。

上記表面改質剤のうち市販されているものとしては、例えば、BYK-302、BYK-331（いずれも、ビックケミー・ジャパン社製）、UVX-272（楠本化成社製）、サーフロンS-611（AGCセイミケミカル社製）等が挙げられる。

【0044】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、上記他の成分として、素子電極の耐久性を向上させるために、有機EL表示素子用封止剤中に発生した酸と反応する化合物又はイオン交換樹脂を含有してもよい。

40

【0045】

上記発生した酸と反応する化合物としては、酸と中和する物質、例えば、アルカリ金属の炭酸塩若しくは炭酸水素塩、又は、アルカリ土類金属の炭酸塩若しくは炭酸水素塩等が挙げられる。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が用いられる。

【0046】

上記イオン交換樹脂としては、陽イオン交換型、陰イオン交換型、両イオン交換型のいずれも使用することができるが、特に塩化物イオンを吸着することのできる陽イオン交換型又は両イオン交換型が好適である。

50

【0047】

また、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、上記他の成分として、必要に応じて、硬化遅延剤、補強剤、軟化剤、可塑剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

【0048】

本発明の有機EL表示素子用封止剤を製造する方法としては、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、カチオン重合性化合物と、カチオン重合開始剤と、必要に応じて添加する他の成分とを混合する方法等が挙げられる。

【0049】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、25℃においてE型粘度計を用いて測定した粘度の好ましい下限が5mPa・s、好ましい上限が500mPa・sである。上記粘度がこの範囲であることにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤が塗布性により優れるものとなる。上記粘度のより好ましい下限は10mPa・s、より好ましい上限は100mPa・sである。

なお、上記粘度は、例えば、E型粘度計としてVISCOMETER TV-22（東機産業社製）を用い、CP1のコーンプレートにて、各粘度領域における最適なトルク数から適宜1～100rpmの回転数を選択することにより測定することができる。

【0050】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、有機発光材料層を有する積層体を被覆して封止する面内封止剤として特に好適に用いられる。

【発明の効果】

【0051】

本発明によれば、フレキシブル基板等に対しても接着性に優れ、かつ、素子の劣化による表示不良を抑制することができる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0052】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0053】

(実施例1)

本発明にかかる加水分解性カチオン重合性化合物として、上記式(1)で表される化合物（ダイセル社製、「セロキサイド2021P」）100重量部と、熱カチオン重合開始剤としてジメチルフェニル（4-メトキシベンジル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（King Industries社製、「CXC-1821」）0.5重量部とを、攪拌混合機（シンキー社製、「AR-250」）を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合して、有機EL表示素子用封止剤を作製した。

得られた有機EL表示素子用封止剤をバイアル瓶中に300mg計量して封入し、100℃で30分間加熱して硬化させた。更に、このバイアル瓶を85℃の恒温オーブンで100時間加熱し、バイアル瓶中の気化成分をアウトガス発生量として、ガスクロマトグラフ質量分析計（日本電子社製、「JMS-Q1050」）を用いて測定した。結果を表1に示した。

【0054】

(実施例4、6、参考例2、3、5、比較例1～3)

表1に記載された各材料を、表1に記載された配合比に従い、実施例1と同様にして攪拌混合して、実施例4、6、参考例2、3、5、比較例1～3の有機EL表示素子用封止剤を作製した。

得られた各有機EL表示素子用封止剤について、実施例1と同様にしてアウトガス発生量を測定した。結果を表1に示した。なお、参考例2で得られた封止剤については、100

10

20

30

40

50

℃で30分間加熱を行う代わりに紫外線を $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、80℃で30分加熱して硬化させた。

【0055】

<評価>

実施例、参考例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤について以下の評価を行った。結果を表1に示した。

【0056】

(1) 粘度

実施例、参考例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤について、E型粘度計（東機産業社製、「VISCOMETER TV-22」）を用いて、25℃における粘度を測定した。

【0057】

(2) フレキシブル基板に対する接着性

実施例、参考例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を極微量、 $20\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ のポリカーボネート板（タキロン社製）の中央部に取り、その上に同じ大きさのポリカーボネート板を重ね合わせて封止剤を押し広げた。その状態で封止剤を硬化（実施例1、4、6、参考例3、5、及び、比較例1～3で得られた各封止剤は100℃で30分間加熱して硬化、参考例2で得られた封止剤は紫外線を $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、80℃で30分加熱して硬化）させ、接着試験片を得た。得られた接着試験片の接着強度を、EZ graph（島津製作所社製）を用いて測定した。その際、接着強度が $1.0\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上であったものを「○」、接着強度が $0.5\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $1.0\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 未満であったものを「△」、接着強度が $0.5\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 未満であったものを「×」として、フレキシブル基板に対する接着性を評価した。

【0058】

(3) 硬化性

実施例、参考例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤について、硬化（実施例1、4、6、参考例3、5、及び、比較例1～3で得られた各封止剤は100℃で30分間加熱して硬化、参考例2で得られた封止剤は紫外線を $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、80℃で30分加熱して硬化）させた際の硬化前後の発熱量をDSC装置（Agilent Technologies社製、「UMA600」）を用いて測定し、エポキシ基の反応率を下記式から導出した。

エポキシ基の反応率（％）＝ $100 \times (\text{硬化前の発熱量} - \text{硬化後の発熱量}) / \text{硬化前の発熱量}$

エポキシ基の反応率が90％以上であった場合を「○」、70％以上90％未満であった場合を「△」、70％未満であった場合を「×」として硬化性を評価した。

【0059】

(4) 有機EL表示素子の表示性能

（有機発光材料層を有する積層体が配置された基板の作製）

ガラス基板（長さ 30 mm 、幅 30 mm 、厚さ 0.7 mm ）にITO電極を $1000\text{ \AA}$ の厚さで成膜したものを基板とした。上記基板をアセトン、アルカリ水溶液、イオン交換水、イソプロピルアルコールにてそれぞれ15分間超音波洗浄した後、煮沸させたイソプロピルアルコールにて10分間洗浄し、更に、UV-オゾンクリーナ（日本レーザー電子社製、「NL-UV253」）にて直前処理を行った。

次に、この基板を真空蒸着装置の基板フォルダに固定し、素焼きの坩堝にN，N'-ジ（1-ナフチル）-N，N'-ジフェニルベンジジン（ α -NPD）を 200 mg 、他の異なる素焼き坩堝にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（ Alq_3 ）を 200 mg 入れ、真空チャンバー内を、 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した。その後、 α -NPDの入った坩堝を加熱し、 α -NPDを蒸着速度 $15\text{ \AA}/\text{s}$ で基板に堆積させ、膜厚 $600\text{ \AA}$ の正孔輸送層を成膜した。次いで、 Alq_3 の入った坩堝を加熱し、 $15\text{ \AA}/\text{s}$ の蒸着速度で膜厚 $600\text{ \AA}$ の有機発光材料層を成膜した。その後、正孔輸送層及び有機発光材料層が形成

された基板を別の真空蒸着装置に移し、この真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ボートにフッ化リチウム200mgを、別のタングステン製ボートにアルミニウム線1.0gを入れた。その後、真空蒸着装置の蒸着器内を 2×10^{-4} Paまで減圧してフッ化リチウムを $0.2 \text{ \AA/s}$ の蒸着速度で5 Å成膜した後、アルミニウムを $20 \text{ \AA/s}$ の速度で1000 Å成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し、有機発光材料層を有する積層体が配置された基板を取り出した。

【0060】

(無機材料膜Aによる被覆)

得られた積層体が配置された基板の、該積層体全体を覆うように、開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Aを形成した。

プラズマCVD法は、原料ガスとして SiH_4 ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を SiH_4 ガス10 sccm、窒素ガス200 sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45 GHz)、チャンバー内温度を100℃、チャンバー内圧力を0.9 Torrとする条件で行った。

形成された無機材料膜Aの厚さは、約1 μmであった。

【0061】

(樹脂保護膜の形成)

実施例、参考例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を、インクジェット吐出装置(マイクロジェット社製、「ナノプリンター300」)を用いて、ガラス基板にインクジェット方式で80 pLの吐出量で塗布した。塗布時には膜厚が20 μm以下になるよう調整した。次いで、有機EL表示素子用封止剤を硬化(実施例1、4、6、参考例3、5、及び、比較例1~3で得られた各封止剤は100℃で30分間加熱して硬化、参考例2で得られた封止剤は紫外線を1500 mJ/cm²照射した後、80℃で30分加熱して硬化)させ、樹脂保護膜を形成した。

【0062】

(無機材料膜Bによる被覆)

樹脂保護膜を形成した後、該樹脂保護膜の全体を覆うように、開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Bを形成して有機EL表示素子を得た。

プラズマCVD法は、原料ガスとして SiH_4 ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を SiH_4 ガス10 sccm、窒素ガス200 sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45 GHz)、チャンバー内温度を100℃、チャンバー内圧力を0.9 Torrとする条件で行った。

形成された無機材料膜Bの厚さは、約1 μmであった。

【0063】

(有機EL表示素子の発光状態)

得られた有機EL表示素子を温度85℃、湿度85%の条件下にて100時間暴露した後、10Vの電圧を印加し、素子の発光状態(発光及びダークスポットの有無)を目視で観察した。ダークスポットや周辺消光が無く均一に発光した場合を「○」、ダークスポットや周辺消光が認められた場合を「△」、非発光部が著しく拡大した場合を「×」として評価した。

【0064】

【表 1】

	実施例	参考例		実施例	参考例	実施例	比較例		
		1	2		3	4	1	2	3
組成 (重量部)	本発明にかかる 加水分解性 カチオン 重合性化合物	式(1)で表される化合物 (ダイセル社製、「セロキサイド2021P」)		100	100	50	100	70	—
		式(2)で表される化合物 (東亜合成社製、「OXT-221」)		—	—	—	—	—	—
	その他	3, 4, 3', 4'-ジエポキシビスクロヘキシル (ダイセル社製、「セロキサイド8000」)		—	—	50	—	—	100
		ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (DIC社製、「EPICLON EXA-830LVP」)		—	—	—	—	30	—
	熱カチオン 重合開始剤	ジメチルフェニル(4-メトキシベンジル)アンモニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート (King Industries社製、「CXC-1821」)		0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5
	光カチオン 重合開始剤 シラン カップリング剤	芳香族スルホニウム塩 (みどり化学社製、「DTS-200」) 3-グリジドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、「KBM-403」)		—	1	—	—	—	—
評価	アウトガス発生量(ppm)		20	20	80	20	200	150	20
	粘度(mPa・s)		250	250	10	120	250	750	70
	フレキシブル基板に対する接着性		○	○	○	△	○	○	×
	硬化性		○	○	○	○	○	○	○
	有機EL表示素子の表示性能		○	○	○	○	×	×	○

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明によれば、フレキシブル基板等に対しても接着性に優れ、かつ、素子の劣化による

10

20

30

40

50

表示不良を抑制することができる有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2015/129670 (WO, A1)
特開2012-241118 (JP, A)
国際公開第2014/175129 (WO, A1)
特開2014-105286 (JP, A)
中国特許出願公開第102010686 (CN, A)
特許第3876630 (JP, B2)
国際公開第2014/013716 (WO, A1)
特開2007-326988 (JP, A)
国際公開第2014/017524 (WO, A1)
特開2013-170223 (JP, A)
特開2009-019077 (JP, A)
国際公開第2003/011939 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/04
C08G 59/20
C08G 65/18
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP6530767B2	公开(公告)日	2019-06-12
申请号	JP2016567694	申请日	2016-11-01
[标]申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
[标]发明人	渡邊康雄		
发明人	渡邊 康雄		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 C08G59/20 C08G65/18		
CPC分类号	H05B33/04 C08G59/24 C08G65/22 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A C08G59/20 C08G65/18		
优先权	2015226637 2015-11-19 JP		
其他公开文献	JPWO2017086144A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种用于有机电致发光显示元件的密封剂，其对柔性基板等的粘合性优异，并且能够抑制由于元件劣化导致的显示缺陷。本发明是含有阳离子聚合性化合物和阳离子聚合引发剂的有机电致发光显示元件用密封剂，阳离子聚合性化合物具有阳离子聚合性基团和醚键或酯键。并且，当醚键或酯键被水解裂解时，所有分解产物都含有可水解的阳离子可聚合化合物，其具有可阳离子聚合的基团，并且在小瓶中重300mg。密封并在100°C下加热30分钟进行固化，或者用1500mJ / cm²的UV光照射，然后在80°C下固化30分钟进行固化;它是用于有机电致发光显示元件的密封剂，其在加热时的逸气产生量为100ppm或更少。

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)		(11) 特許番号 特許第6530767号 (P6530767)	
(45) 発行日 令和1年6月12日 (2019. 6. 12)		(24) 登録日 令和1年5月24日 (2019. 5. 24)			
(51) Int. Cl.		F I			
H 0 5 B 33/04 (2006. 01)		H 0 5 B 33/04			
H 0 1 L 51/50 (2006. 01)		H 0 5 B 33/14		A	
C 0 8 G 59/20 (2006. 01)		C 0 8 G 59/20			
C 0 8 G 65/18 (2006. 01)		C 0 8 G 65/18			
請求項の数 4 (全 14 頁)					
(21) 出願番号 特願2016-567694 (P2016-567694)		(73) 特許権者 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号			
(86) (22) 出願日 平成28年11月1日 (2016. 11. 1)		(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所			
(86) 国際出願番号 PCT/JP2016/082407		(72) 発明者 渡邊 康雄 日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内			
(87) 国際公開番号 W02017/086144		審査官 辻本 寛司			
(87) 国際公開日 平成29年5月26日 (2017. 5. 26)					
審査請求日 平成30年4月11日 (2018. 4. 11)					
(31) 優先権主張番号 特願2015-226637 (P2015-226637)					
(32) 優先日 平成27年11月19日 (2015. 11. 19)					
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)					
早期審査対象出願					
(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤		最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス表示素子用封止剤