

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6378450号
(P6378450)

(45) 発行日 平成30年8月22日 (2018. 8. 22)

(24) 登録日 平成30年8月3日 (2018. 8. 3)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 5 B 33/04

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

H O 5 B 33/14

A

H O 1 L 27/32 (2006. 01)

H O 1 L 27/32

C O 8 G 59/68 (2006. 01)

C O 8 G 59/68

C O 8 G 65/18 (2006. 01)

C O 8 G 65/18

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-549536 (P2017-549536)

(86) (22) 出願日 平成29年9月13日 (2017. 9. 13)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2017/032994

(87) 国際公開番号 W02018/052007

(87) 国際公開日 平成30年3月22日 (2018. 3. 22)

審査請求日 平成30年2月8日 (2018. 2. 8)

(31) 優先権主張番号 特願2016-181691 (P2016-181691)

(32) 優先日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(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

(74) 代理人 110000914

特許業務法人 安富国際特許事務所

(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

審査官 野尻 悠平

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、

前記カチオン重合性化合物 100 重量部中にシクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物を 50 重量部以上 80 重量部以下含有し、

E 型粘度計を用いて 25 、 20 r p m の条件で測定した粘度が 100 m P a ・ 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】

シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物は、エポキシ基に含まれる以外のエーテル結合、又は、エステル結合を有し、かつ、シクロアルケンオキシド基を両末端に有す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。

【請求項 3】

カチオン重合性化合物は、ビス（（3-エチルオキシタン-3-イル）メチル）エーテル、1, 2: 7, 8-ジエポキシオクタン、及び、1, 2: 5, 6-ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含有す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】

カチオン重合性化合物 100 重量部中における、ビス（（3-エチルオキシタン-3-イ

ル)メチル)エーテル、1,2:7,8-ジエポキシオクタン、及び、1,2:5,6-ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種の含有量が、10重量部以上50重量部以下であることを特徴とする請求項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。

【請求項5】

カチオン重合性化合物100重量部中における、シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物と、ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテル、1,2:7,8-ジエポキシオクタン、及び、1,2:5,6-ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種との合計の含有量が、80重量部以上であることを特徴とする請求項3又は4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。

10

【請求項6】

カチオン重合性化合物は、ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテルを含有することを特徴とする請求項3、4又は5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7】

カチオン重合開始剤として、対アニオンがボレート系である第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、3、4、5又は6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】

20

【0001】

本発明は、基板に対する密着性、低アウトガス性、変色防止性、及び、塗布性に優れ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。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンスEL表示素子(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

【0003】

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る。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。

【0004】

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光硬化性接着剤を満たし、光を照射して封止する方法が開示されている。しかしながら、このような従来の光硬化性接着剤は、光照射時にアウトガスを発生して素子を劣化させたり、塗布性に劣るものであったりするという問題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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】

【0006】

本発明は、基板に対する密着性、低アウトガス性、変色防止性、及び、塗布性に優れ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を目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

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、前記カチオン重合性化合物100重量部中にシクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物を50重量部以上80重量部以下含有し、E型粘度計を用いて25、20rpmの条件で測定した粘度が100mPa・s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。

以下に本発明を詳述する。

【0008】

本発明者は、有機EL表示素子用封止剤にカチオン重合性化合物としてシクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物を用いることにより、アウトガスの発生を防止することを検討した。しかしながら、このようなシクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物を用いた場合、得られる封止剤が基板に対する密着性や塗布性に劣るものとなったり、黄変したりすることがあった。そこで本発明者は更に鋭意検討した結果、シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物の含有量及び封止剤全体の粘度を特定の範囲とすることにより、基板に対する密着性、低アウトガス性、変色防止性、及び、塗布性に優れる有機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。

【0009】

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、シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物を含有する。上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物を含有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、低アウトガス性に優れるものとなる。

【0010】

上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物としては、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、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル等が挙げられる。なかでも、上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物は、エポキシ基に含まれる以外のエーテル結合、又は、エステル結合を有し、かつ、シクロアルケンオキシド基を両末端に有することが好ましい。

【0011】

上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、セロキサイド2021P(ダイセル社製)等が挙げられる。

【0012】

上記カチオン重合性化合物全体100重量部中における上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物の含有量の下限は50重量部、上限は80重量部である。上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物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、基板に対する密着性及び塗布性に優れ、面内封止剤として好適なものとなる。上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物の含有量の好ましい下限は60重量部、好ましい上限は78重量部、より好ましい下限は70重量部、より好ましい上限は75重量部である。

【0013】

上記カチオン重合性化合物は、上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物に加えて、その他のカチオン重合性化合物を含有する。

上記その他のカチオン重合性化合物としては、ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテル、1,2:7,8-ジエポキシオクタン、及び、1,2:5,6-ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。なかでも、ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテルが好ましい。

【0014】

上記カチオン重合性化合物100重量部中における、上記ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテル、上記1,2:7,8-ジエポキシオクタン、及び、上記

1, 2 : 5, 6 - ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種の含有量の好ましい下限は10重量部、好ましい上限は50重量部である。上記ビス((3-エチルオキシタン-3-イル)メチル)エーテル、上記1, 2 : 7, 8 - ジエポキシオクタン、及び、上記1, 2 : 5, 6 - ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種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、基板に対する密着性及び塗布性により優れるものとなる。上記ビス((3-エチルオキシタン-3-イル)メチル)エーテル、上記1, 2 : 7, 8 - ジエポキシオクタン、及び、上記1, 2 : 5, 6 - ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種の含有量のより好ましい下限は20重量部、より好ましい上限は30重量部、更に好ましい下限は23重量部、更に好ましい上限は27重量部である。

10

【0015】

上記カチオン重合性化合物100重量部中における、上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物と、上記ビス((3-エチルオキシタン-3-イル)メチル)エーテル、上記1, 2 : 7, 8 - ジエポキシオクタン、及び、上記1, 2 : 5, 6 - ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種との合計の含有量の好ましい下限は80重量部である。上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物と、上記ビス((3-エチルオキシタン-3-イル)メチル)エーテル、上記1, 2 : 7, 8 - ジエポキシオクタン、及び、上記1, 2 : 5, 6 - ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種との合計の含有量が80重量部以上であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤が、基板に対する密着性及び塗布性により優れるものとなる。上記シクロアルケンオキシド型脂環式エポキシ化合物と、上記ビス((3-エチルオキシタン-3-イル)メチル)エーテル、上記1, 2 : 7, 8 - ジエポキシオクタン、及び、上記1, 2 : 5, 6 - ジエポキシシクロオクタンからなる群より選択される少なくとも1種との合計の含有量のより好ましい下限は90重量部、更に好ましい下限は99重量部である。

20

【0016】

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、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や、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が挙げられ、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。

30

【0017】

上記熱カチオン重合開始剤としては、 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）を対アニオンとする、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、ヨードニウム塩が好ましく、スルホニウム塩がより好ましい。

【0018】

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)スルホニウム六フッ化ヒ素等が挙げられる。

40

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。

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-

50

- 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

【0019】

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-1738、CXC-1821(いずれもKing Industries社製)等が挙げられる。

【0020】

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ものとしては、例えば、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ (但し、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-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

【0021】

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

【0022】

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、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-

50

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。

【0023】

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

【0024】

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。

【0025】

20

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。

【0026】

上記光カチオン重合開始剤のうち非イオン性光酸発生型のものとしては、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、N-ヒドロキシミドスルホナート等が挙げられる。

30

【0027】

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)、IRGACURE290(BASF社製)、PI2074(ローディア社製)等が挙げられる。

【0028】

上記熱カチオン重合開始剤と上記光カチオン重合開始剤との両方に記載されているものについては、上記熱カチオン重合開始剤として用いることもでき、上記光カチオン重合開始剤として用いることもできる。

40

【0029】

上述したカチオン重合開始剤のなかでも、対アニオンがボレート系である第4級アンモニウム塩(以下、「ボレート系第4級アンモニウム塩」ともいう)が好適に用いられる。上記ボレート系第4級アンモニウム塩の対アニオンは、 BF_4^- 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)であることが好ましい。

【0030】

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、

50

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。

【0031】

本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、熱硬化剤を含有してもよい。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。

【0032】

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)、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

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-メチル-5-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。

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種以上が併用されてもよい。

【0033】

上記熱硬化剤のうち市販されているものとしては、例えば、SDH(日本ファインケム社製)、ADH(大塚化学社製)、アミキュアVDH、アミキュアVDH-J、アミキュアUDH(いずれも味の素ファインテクノ社製)等が挙げられる。

【0034】

上記熱硬化剤の含有量は、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 0.5 重量部、好ましい上限が 30 重量部である。上記熱硬化剤の含有量が 0.5 重量部以上であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤が熱硬化性により優れるものとなる。上記熱硬化剤の含有量が 30 重量部以下であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤が保存安定性により優れるものとなり、かつ、硬化物が耐湿性により優れるものとなる。上記熱硬化剤の含有量のより好ましい下限は 1 重量部、より好ましい上限は 15 重量部である。

【0035】

本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、安定剤を含有することが好ましい。上記安定剤を含有することにより、本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、より保存安定性に優れるものとなる。

【0036】

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やアミノフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0037】

上記安定剤の含有量は、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 0.001 重量部、好ましい上限が 2 重量部である。上記安定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優れた硬化性を維持したまま保存安定性により優れるものとなる。上記安定剤の含有量のより好ましい下限は 0.005 重量部、より好ましい上限は 1 重量部である。

【0038】

本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、シランカップリング剤を含有してもよい。上記シランカップリング剤は、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

10

20

30

40

50

せる役割を有する。

【0039】

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。

【0040】

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、好ましい下限が 0.1 重量部、好ましい上限が 10 重量部である。上記シランカップリング剤の含有量がこの範囲であることにより、余剰のシランカップリング剤のブリードアウトを防止しつつ、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の接着性を向上させる効果により優れるものとなる。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい下限は 0.5 重量部、より好ましい上限は 5 重量部である。

また、低アウトガス性の観点からは、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 重量部であり、より好ましい上限が 0.1 重量部であり、更に好ましい上限が 0.01 重量部である。

【0041】

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において、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。

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。

【0042】

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 - 300、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 セイメイケミカル社製）等が挙げられる。

【0043】

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、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。

【0044】

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。

【0045】

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。

【0046】

また、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、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。

【0047】

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、ホモディスパー、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安定剤やシランカップリング剤等の添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

【0048】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、E 型粘度計を用いて、25、20 rpm の条件で測定した粘度の上限が 400 mPa・s である。上記粘度が 400 mPa・s 以下であることにより、得られる有機 E L 表示素子用封止剤が塗布性に優れ、有機 E L 表示素子の面内封止剤として好適なものとなる。上記粘度の好ましい上限は 250 mPa・s、より好ましい上限は 100 mPa・s である。

また、上記粘度の好ましい下限は 5 mPa・s である。

なお、上記 E 型粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22 (東機産業社製) を用いることができ、CP1 のコンプレートにて測定することができる。

【0049】

本発明の有機 E L 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。

10

【発明の効果】

【0050】

本発明によれば、基板に対する密着性、低アウトガス性、変色防止性、及び、塗布性に優れ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】

【0051】

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。

【0052】

20

(実施例 1、2、4~7、参考例 3、比較例 1、2)

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、攪拌混合機 (シンキー社製、「AR-250」) を用い、攪拌速度 3000 rpm で攪拌混合して、実施例 1、2、4~7、参考例 3、比較例 1、2 の有機 E L 表示素子用封止剤を作製した。

【0053】

<評価>

実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機 E L 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。

【0054】

(1) 粘度

30

実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機 E L 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、20 rpm の条件における粘度を測定した。

【0055】

(2) 塗布性

ピペットを用いて実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機 E L 表示素子用封止剤 0.1 mL をガラス基板上に塗布し、1 分後に広がった直径を測定した。直径が 15 mm 以上であった場合を「○」、10 mm 以上 15 mm 未満であった場合を「△」、10 mm 未満であった場合を「×」として、塗布性を評価した。

【0056】

40

(3) 変色防止性

100 µm 厚みの PET フィルムで作製した型に実施例、参考例、及び、比較例で得られた各有機 E L 表示素子用封止剤を入れ、100 °C オープンで 30 分加熱することにより封止剤を硬化させた後、PET フィルムを剥がすことにより試験片を得た。

得られた試験片について、分光光度計 (日立ハイテクサイエンス社製、「U-3900」) を用いて、350~800 nm の波長における透過率を測定し、イエローインデックス (YI) 値を導出した。YI 値が 2.5 未満であった場合を「○」、2.5 以上 5.0 未満であった場合を「△」、5.0 以上であった場合を「×」として、変色防止性を評価した。

【0057】

50

(4) 基板に対する密着性

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100重量部に対して、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のポリマービーズ(積水化学工業社製、「ミクロパールSP」)0.3重量部を遊星式攪拌装置によって分散させて均一な液とした。得られた液を2枚のガラス基板のうちの一方の中央部にとり、もう一方のガラス基板を重ね合わせて封止剤を押し広げ、100度オーブンで30分加熱して硬化させて接着試験片を得た。実施例7で得られた封止剤については、100度オーブンで30分加熱する代わりに $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、80度オーブンで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について押し込み試験機を用いて剥離接着強度を測定した。その結果、剥離接着強度が $5.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上であった場合を「○」、 $2.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $5.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 未満であった場合を「△」、 $2.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 未満であった場合を「×」として、基板に対する密着性を評価した。

10

【0058】

(5) 低アウトガス性

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、バイアル瓶中に300mg計量して封入した後、100度で30分間加熱を行うことで硬化させた。更に、このバイアル瓶を85度の恒温オーブンで100時間加熱し、バイアル瓶中の気化成分を、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。

気化成分量が50ppm未満であった場合を「○」、50ppm以上100ppm未満であった場合を「△」、100ppm以上であった場合を「×」として低アウトガス性を評価した。

20

【0059】

【表 1】

表 1													
	組成 (重量部)	カチオン 重合性化合物	シクロアルケンオキシジド型 脂環式エポキシ化合物	実施例	参考例	実施例				比較例			
						1	2	3	4	5	6	7	1
組成 (重量部)	カチオン 重合性化合物	シクロアルケンオキシジド型 脂環式エポキシ化合物	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ノールポキシレート (ダイセル社製、「セロキサイド2021P」)	75	50	80	75	75	-	75	30	45	
			ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル	-	-	-	-	-	75	-	70	-	
			ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテル (東亜合成社製、「アロンオキセタンOXT-221」)	25	50	20	-	-	25	25	-	55	
		その他	1, 2:7, 8-ジエポキシオクタン	-	-	-	25	-	-	-	-	-	
			1, 2:5, 6-ジエポキシシクロオクタン	-	-	-	-	25	-	-	-	-	
			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」)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0
増感剤	カチオン 重合開始剤	ポレート系 第4級アンモニウム塩	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-		
		ポレート系 ヨードニウム塩	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		アントラセン化合物	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-		
評価		粘度 (mPa・s)	100	40	150	40	40	40	80	100	100	20	
			塗布性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
			変色防止性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
		基板に対する密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
			低アウトガス性	○	△	○	△	△	○	○	○	○	×
				○	△	○	△	△	○	○	○	○	×

【産業上の利用可能性】

【0060】

10

20

30

40

50

本発明によれば、基板に対する密着性、低アウトガス性、変色防止性、及び、塗布性に優れ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

(51)Int.Cl. F I
G 0 9 F 9/30 (2006.01) G 0 9 F 9/30 3 6 5

(56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 0 5 8 2 7 3 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 2 2 9 4 9 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 1 3 7 1 6 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 0 6 8 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 0 4
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于有机电致发光显示元件的密封剂		
公开(公告)号	JP6378450B2	公开(公告)日	2018-08-22
申请号	JP2017549536	申请日	2017-09-13
[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 H01L27/32 C08G59/68 C08G65/18 G09F9/30		
CPC分类号	C08G59/24 C08G59/68 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/04		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A H01L27/32 C08G59/68 C08G65/18 G09F9/30.365		
优先权	2016181691 2016-09-16 JP		
其他公开文献	JPWO2018052007A1		
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，其具有优异的低除气性，防变色性，可涂布性和对基材的粘附性。本发明是一种有机电致发光显示元件用密封剂，该密封剂含有阳离子聚合性化合物和阳离子聚合引发剂，其中：有机电致发光显示元件用密封剂含有50重量份~80重量份的环烯烃。氧化物型脂环族环氧化合物，相对于100重量份所述阳离子聚合性化合物;用E型粘度计在25°C，20rpm的条件下测定的粘度为400mPa·s以下。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6378450号 (P6378450)
(45) 発行日 平成30年8月22日 (2018. 8. 22)		(24) 登録日 平成30年8月3日 (2018. 8. 3)
(51) Int. Cl. F I H 0 5 B 33/04 (2006.01) H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 1 L 27/32 (2006.01) C 0 8 G 59/68 (2006.01) C 0 8 G 65/18 (2006.01)		
(21) 出願番号 特願2017-549536 (P2017-549536) (86) (22) 出願日 平成29年9月13日 (2017. 9. 13) (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/032994 (87) 国際公開番号 W02018/052007 (87) 国際公開日 平成30年3月22日 (2018. 3. 22) 審査請求日 平成30年2月8日 (2018. 2. 8) (31) 優先権主張番号 特願2016-181691 (P2016-181691) (32) 優先日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)		
(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 (74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所 (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 審査官 野尻 悠平		
早期審査対象出願 請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く 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		