

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/136715

発行日 平成29年4月27日(2017. 4. 27)

(43) 国際公開日 平成28年9月1日(2016. 9. 1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	4J026
C08F 279/02 (2006.01)	C08F 279/02	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

出願番号	特願2016-511838 (P2016-511838)	(71) 出願人	000002174
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/055191		積水化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成28年2月23日(2016. 2. 23)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(11) 特許番号	特許第6062107号 (P6062107)	(74) 代理人	110000914
(45) 特許公報発行日	平成29年1月18日(2017. 1. 18)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2015-34359 (P2015-34359)	(72) 発明者	渡邊 康雄
(32) 優先日	平成27年2月24日(2015. 2. 24)		日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		水化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC23 CC25 EE49
			EE53 EE55 FF14 FF15
			4J026 AA67 AA68 AC10 AC11 BA27
			BA40 BB01 BB03 DA04 DA07
			DA15 DB04 DB08 DB15 DB23
			DB24 DB25 DB27
			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) 【要約】

本発明は、硬化物のバリア性及び靱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。

本発明は、カチオン重合性化合物と、オレフィン系ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤と、アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーとを含有し、前記オレフィン系ゴム粒子は、コアシェル構造を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る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン重合性化合物と、オレフィン系ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤と、アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーとを含有し、前記オレフィン系ゴム粒子は、コアシェル構造を有す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】

オレフィン系ゴム粒子は、共役ジエン系ゴムからなるコア層と、重合性不飽和二重結合を有する化合物に由来するセグメントを有する樹脂からなるシェル層とを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。

10

【請求項 3】

オレフィン系ゴム粒子の含有量が、カチオン重合性化合物 100 重量部に対して、5.0～80 重量部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】

アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーとして、酸化カルシウム及び／又は酸化マグネシウム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。

【請求項 5】

アルカリ土類金属系の吸水性フィラーとして、比表面積が $10.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の酸化カルシウムを含有することを特徴とする請求項 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。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化物のバリア性及び韌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（以下、「有機 EL」ともいう）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積層体構造を有し、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発光する。このように有機 EL 表示素子は自己発光を行うことから、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、薄型化が可能であり、しかも直流低電圧駆動が可能であるという利点を有している。

30

【0003】

有機 EL 表示素子を構成する有機発光材料層や電極は、水分や酸素等により特性が劣化しやすいという問題がある。従って、実用的な有機 EL 表示素子を得るためには、有機発光材料層や電極を大気と遮断して長寿命化を図る必要がある。有機発光材料層や電極を大気と遮断する方法としては、封止剤を用いて有機 EL 表示素子を封止することが行われている（例えば、特許文献 1）。有機 EL 表示素子を封止剤で封止する場合、通常、水分や酸素等の透過を十分に抑えるため、有機発光材料層を有する積層体上にパッシベーション膜と呼ばれる無機膜を設け、該無機膜上を封止剤で封止する方法が用いられている。

40

【0004】

近年、有機発光材料層から発せられた光を、発光素子を形成した基板面側から取り出すボトムエミッション方式の有機 EL 表示素子に代わって、有機発光層の上面側から光を取り出すトップエミッション方式の有機 EL 表示素子が注目されている。この方式は、開口率が高く、低電圧駆動となることから、長寿命化に有利であるという利点がある。このようなトップエミッション方式の有機 EL 表示素子では、発光層の上面側が透明であることが必要であることから、発光素子の上面側に透明な封止樹脂を介してガラス等の透明防湿性

50

基材を積層することにより封止している（例えば、特許文献２）。

しかしながら、このようなトップエミッション方式の有機ＥＬ表示素子では、光の取り出し方向を遮蔽してしまわないようにするために乾燥剤を配置するスペースがなく、十分な防湿効果が得られにくく寿命が短くなるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００７－１１５６９２号公報

【特許文献２】特開２００９－０５１９８０号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、硬化物のバリア性及び靱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。

【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、オレフィン系ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤と、アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーとを含有し、上記オレフィン系ゴム粒子は、コアシェル構造を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る。

20

以下に本発明を詳述する。

【０００８】

本発明者は、有機ＥＬ表示素子用封止剤のバリア性（透湿防止性）を向上させるため種々の吸湿剤について検討した結果、酸化カルシウム等のアルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーを用いた場合、特に優れたバリア性が発揮されることを見出した。しかしながら、このような吸水性フィラーを用いた場合、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤の硬化物が高温高湿条件等における信頼性試験において膨張し、ロール貼り合わせ工程を行った場合やフレキシブル基板を使用した場合に屈曲によりクラックが発生する等の問題があった。

30

そこで、本発明者は鋭意検討した結果、樹脂成分としてカチオン重合性化合物とコアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子とを組み合わせる用い、該アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーを分散させることで、硬化物のバリア性及び靱性の両方に優れる有機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としては、カチオン重合性基として、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等を有する化合物が挙げられる。

【００１０】

上記カチオン重合性化合物としては、エポキシ基を有する化合物が好ましい。なかでも、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、及び、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも１種のエポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂が更に好ましい。

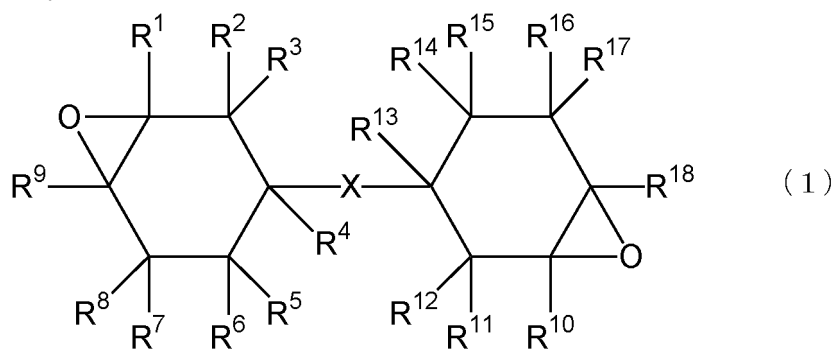
40

【００１１】

また、上記カチオン重合性化合物として、アウトガスの発生を抑制する観点から、下記式（１）で表される化合物及び／又は下記式（２）で表される化合物を含有してもよい。

【００１２】

【化 1】



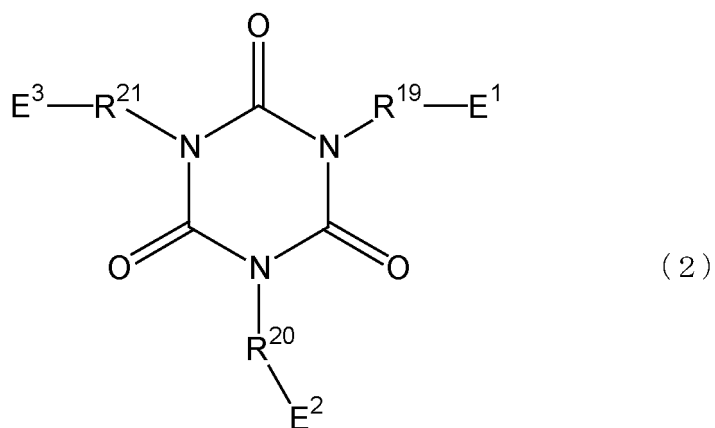
10

【 0 0 1 3 】

式(1)中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基であり、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。 X は、結合手、酸素原子、炭素数1～5のアルキレン基、オキシカルボニル基、炭素数2～5のアルキレンオキシカルボニル基、又は、第二級アミノ基である。

【 0 0 1 4 】

【化 2】



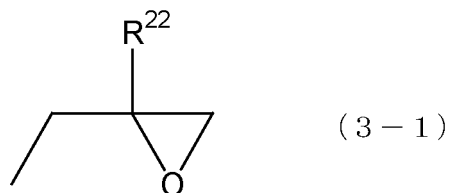
20

【 0 0 1 5 】

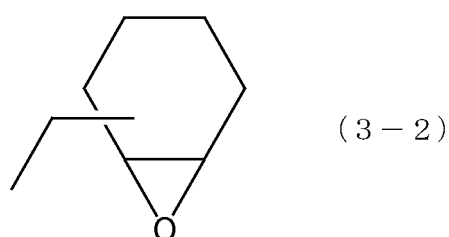
式(2)中、 $R^{19} \sim R^{21}$ は、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基であり、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。 $E^1 \sim E^3$ は、それぞれ独立して下記式(3-1)又は下記式(3-2)で表される有機基を表す。

【 0 0 1 6 】

【化 3】



40



50

【 0 0 1 7 】

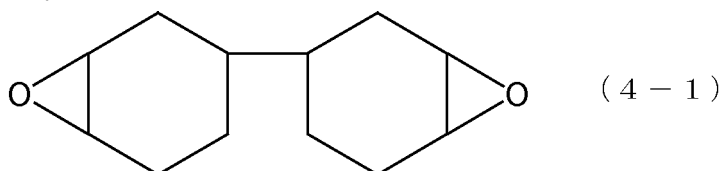
式 (3 - 1) 中、 R^{22} は、水素原子又はメチル基である。

【 0 0 1 8 】

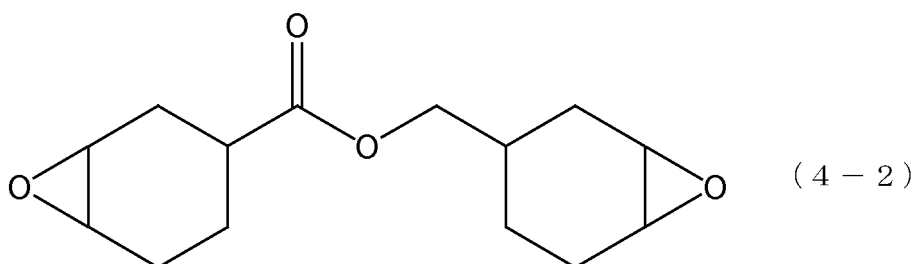
上記式 (1) で表される化合物及び / 又は上記式 (2) で表される化合物としては、下記式 (4 - 1) で表される化合物、下記式 (4 - 2) で表される化合物、及び、下記式 (4 - 3) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

【 0 0 1 9 】

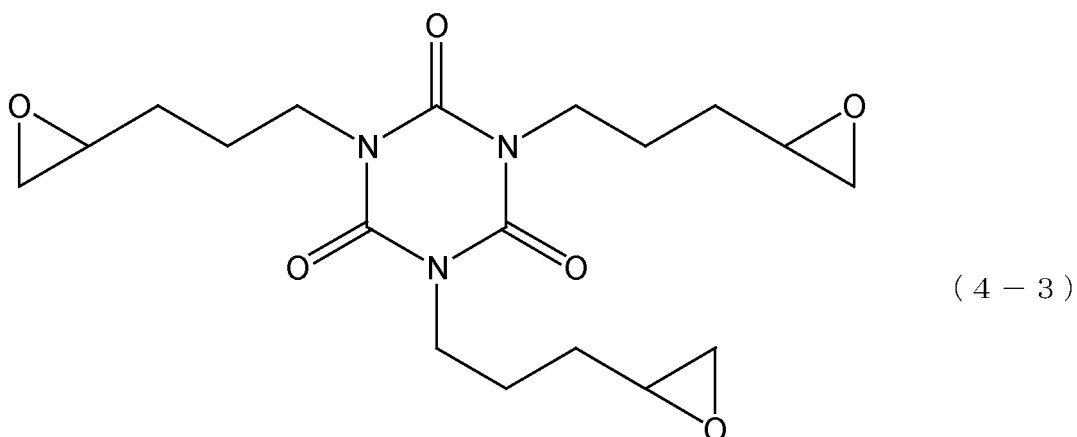
【 化 4 】



10



20



30

【 0 0 2 0 】

上記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、E P I C L O N E X A - 8 3 0 L V P (D I C 社製)、j E R 4 0 0 5 P (三菱化学社製)、セロキサイド 8 0 0 0、セロキサイド 2 0 2 1 P (いずれもダイセル社製)、T E P I C - V L (日産化学社製) 等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤は、オレフィン系ゴム粒子を含有する。

上記オレフィン系ゴム粒子は、コアシェル構造を有する。

上記コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子を含有することにより、得られる有機 E L 表示素子用封止剤の硬化物が韌性に優れるものとなる。また、オレフィン系ゴム粒子は、他のゴム粒子に比べて分解性が低いため、アウトガスの発生を抑制する効果も有する。

40

【 0 0 2 2 】

上記オレフィン系ゴム粒子は、上記カチオン重合性化合物中における分散性の観点から、共役ジエン系ゴムからなるコア層と、重合性不飽和二重結合を有する化合物に由来するセグメントを有する樹脂とからなるシェル層とを有することが好ましい。

50

【 0 0 2 3 】

上記共役ジエン系ゴムとしては、例えば、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム等が挙げられる。なかでも、ブタジエンゴムが好ましい。

また、上記共役ジエン系ゴムは、ガラス転移温度 (T_g) が 0 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

上記重合性不飽和二重結合を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル化合物、スチレン系化合物、アクリロニトリル系化合物等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル化合物が好ましい。

なお、本明細書において上記「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。

【 0 0 2 5 】

上記(メタ)アクリル化合物のうち単官能のものとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、 n -オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ビシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

なお、本明細書において上記「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

【 0 0 2 6 】

上記(メタ)アクリル化合物のうち2官能のものとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2- n -ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)

10

20

30

40

50

）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエニルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、カーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエーテルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0027】

上記（メタ）アクリル化合物のうち3官能以上のものとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

10

【0028】

上記スチレン系化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

20

【0029】

上記アクリロニトリル系化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0030】

上記オレフィン系ゴム粒子は、上記コアシェル構造を有するものであれば、上記コア層と上記シェル層とからなる2層構造体であってもよく、上記コア層と上記シェル層との間に更に中間層を有する3層以上の多層構造体であってもよい。

【0031】

上記オレフィン系ゴム粒子は、平均粒子径の好ましい下限が10nm、好ましい上限が2000nmである。上記オレフィン系ゴム粒子の平均粒子径が10nm以上であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤の硬化物が靱性により優れるものとなる。上記オレフィン系ゴム粒子の平均粒子径が2000nm以下であることにより、シェル層の被覆率が高くなり、面材料として用いる場合の透明性により優れるものとなる。上記オレフィン系ゴム粒子の平均粒子径のより好ましい上限は300nmであり、更に好ましい上限は100nmである。

30

なお、上記オレフィン系ゴム粒子の平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。上記レーザー回折式粒度分布測定装置としては、マスターサイザー2000（マルバーン社製）等を用いることができる。

【0032】

上記オレフィン系ゴム粒子の含有量は、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5.0重量部、好ましい上限が80重量部である。上記オレフィン系ゴム粒子の含有量が5.0重量部以上であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤の硬化物が靱性により優れるものとなる。上記オレフィン系ゴム粒子の含有量が80重量部以下であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤の硬化物がバリア性により優れるものとなる。上記オレフィン系ゴム粒子の含有量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は70重量部である。

40

【0033】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、光カチオン重合開始剤を含有する。

上記光カチオン重合開始剤は、光照射によりプロトン酸又はルイス酸を発生するものであ

50

れば特に限定されず、イオン性光酸発生型であってもよいし、非イオン性光酸発生型であってもよい。

【0034】

上記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、 $(\text{BX}_4)^-$ （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。

【0035】

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。

【0036】

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-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。

【0037】

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。

【0038】

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

10

20

30

40

50

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。

【0039】

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。

10

【0040】

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ナート等が挙げられる。

20

【0041】

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)、UVI 6990、UVI 6974 (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)、IRGACURE 261 (BASF社製)、PI 2074 (ローディア社製)等が挙げられる。

【0042】

上記光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0.1重量部、好ましい上限が10重量部である。上記光カチオン重合開始剤の含有量が0.1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光硬化性により優れるものとなる。上記光カチオン重合開始剤の含有量が10重量部以下であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤の硬化反応が速くなりすぎず、作業性により優れるものとなり、硬化物をより均一なものとすることができる。上記光カチオン重合開始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。

30

【0043】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、アルカリ土類金属系及び/又はマグネシウム系の吸水性フィラーを含有する。上記アルカリ土類金属系及び/又はマグネシウム系の吸水性フィラーを含有することにより、得られる有機EL表示素子用封止剤の硬化物がバリア性に優れるものとなる。

40

【0044】

上記アルカリ土類金属系及び/又はマグネシウム系の吸水性フィラーとしては、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム等が挙げられる。なかでも、吸水性の観点から、酸化カルシウム及び/又は酸化マグネシウムを含有することが好ましく、上記アルカリ土類金属系の吸水性フィラーとして比表面積が $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の酸化カルシウムを含有することがより好ましい。

また、アルカリ土類金属系の吸水性フィラーとマグネシウム系の吸水性フィラーとを組み合わせ含有する場合、酸化カルシウムと酸化マグネシウムとを組み合わせ含有することが好ましく、炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムとの複塩であるドロマイトを加熱することにより得られる軽焼ドロマイトを含有することがより好ましい。

50

【0045】

上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの含有量は、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 3.0 重量部、好ましい上限が 100 重量部である。上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの含有量が 3.0 重量部以上であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の硬化物がバリア性により優れるものとなる。上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの含有量が 100 重量部以下であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の硬化物の靱性が向上し、クラックの発生及びパネル剥がれを抑制する効果により優れるものとなる。上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの含有量のより好ましい下限は 5.0 重量部、より好ましい上限は 80 重量部である。

10

【0046】

また、上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの総表面積は、上記カチオン重合性化合物 100 g 当たりの好ましい下限が 10 m^2 、好ましい上限が 200 m^2 である。上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの総表面積が 10 m^2 以上であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の硬化物がバリア性により優れるものとなる。上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの総表面積が 200 m^2 以下であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の硬化物の靱性が向上し、クラックの発生及びパネル剥がれを抑制する効果により優れるものとなる。上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの総表面積の好ましい下限は 20 m^2 、好ましい上限は 150 m^2 である。

20

なお、上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの総表面積は、上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーの含有量と BET 比表面積とから算出される。具体的には、例えば、比表面積測定装置（島津製作所社製、ASAP-2000）で窒素ガスを用い測定した BET 比表面積から算出する。

【0047】

本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、接着性を向上させること等を目的として、本発明の目的を阻害しない範囲において、上記アルカリ土類金属系及び／又はマグネシウム系の吸水性フィラーに加えて、その他のフィラーを含有してもよい。

上記その他のフィラーとしては、例えば、シリカ、タルク、アルミナ等の無機フィラーや、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等の有機フィラー等が挙げられる。なかでも、耐湿性を向上させる効果に優れることから、タルクが好ましい。

30

【0048】

上記その他のフィラーの含有量は、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 5 重量部、好ましい上限が 100 重量部である。上記その他のフィラーの含有量がこの範囲であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の塗布性を悪化させることなく、接着性を向上させる等の効果を充分に発揮できる。上記その他のフィラーの含有量のより好ましい下限は 10 重量部、より好ましい上限は 80 重量部である。

【0049】

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。

40

【0050】

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

50

(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。

【0051】

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。

10

【0052】

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。

【0053】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、増感剤を含有してもよい。上記増感剤は、上記光カチオン重合開始剤の重合開始効率をより向上させて、本発明の有機EL表示素子用封止剤の硬化反応をより促進させる役割を有する。

20

【0054】

上記増感剤としては、例えば、9,10-ジブトキシアントラセン等のアントラセン系化合物や、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物や、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等が挙げられる。

【0055】

上記増感剤の含有量は、上記カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は3重量部である。上記増感剤の含有量が0.05重量部以上であることにより、増感効果がより発揮される。上記増感剤の含有量が3重量部以下であることにより、吸収が大きくなりすぎずに深部まで光を伝えることができる。上記増感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1重量部である。

30

【0056】

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等を目的として、安定剤を含有することが好ましい。

上記安定剤としては、例えば、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。

40

【0057】

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、硬化阻害を抑制しつつ、得られる有機EL表示素子用封止剤の保存安定性を向上させる等の効果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0.05重量部、より好ましい上限は1重量部である。

【0058】

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せる役割を有する。

50

【 0 0 5 9 】

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。

【 0 0 6 0 】

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 1 0 0 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 1 0 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によるブリードアウトを抑制しつつ、得られる有機 E L 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。

10

【 0 0 6 1 】

本発明の有機 E L 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 E L 表示素子用封止剤に塗膜の平坦性を付与することができる。

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。

【 0 0 6 2 】

上記界面活性剤や上記レベリング剤としては、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。

20

上記界面活性剤や上記レベリング剤のうち市販されているものとしては、例えば、B Y K - 3 4 5、B Y K - 3 4 0 (いずれもビックケミー・ジャパン社製)、サーフロン S - 6 1 1 (A G C セイメイケミカル社製) 等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

本発明の有機 E L 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、イオン交換樹脂を含有してもよい。

【 0 0 6 4 】

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。

30

【 0 0 6 5 】

また、本発明の有機 E L 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。

【 0 0 6 6 】

本発明の有機 E L 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、オレフィン系ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤と、アルカリ土類金属系及び / 又はマグネシウム系の吸水性フィラーと、必要に応じて添加する添加剤とを混合する方法等が挙げられる。上記オレフィン系ゴム粒子は、予め上記カチオン重合性化合物中に分散させてから他の成分と混合してもよい。

40

【 0 0 6 7 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤が面内の封止を目的とする場合、E 型粘度計を用いて測定した、2 5 における粘度の好ましい下限は 5 0 m P a ・ s、好ましい上限は 8 0 0 0 m P a ・ s である。上記粘度がこの範囲であることにより、得られる本発明の有機 E L 表示素子用封止剤が塗布性や硬化物の透明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 6 0 m P a ・ s、より好ましい上限は 3 0 0 0 m P a ・ s、更に好ましい下限は 7 0 m P a ・ s、更に好ましい上限は 1 0 0 0 m P a ・ s である。

なお、上記粘度は、例えば、E 型粘度計として V I S C O M E T E R T V - 2 2 (東機産業社製) を用い、C P 1 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が

50

ら適宜 1 ~ 1 0 0 r p m の回転数を選択することにより測定することができる。

【 0 0 6 8 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤が周辺の封止を目的とする場合、E 型粘度計を用いて測定した、2 5 における粘度の好ましい下限は 1 0 0 P a ・ s 、好ましい上限は 5 0 0 P a ・ s である。上記粘度がこの範囲であることにより、真空貼り合わせ時における圧力差による差し込みによる接触面積の低下を防止しつつ、塗布性及び塗布後の形状安定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 2 0 0 P a ・ s 、より好ましい上限は 4 0 0 P a ・ s 、更に好ましい下限は 2 5 0 P a ・ s 、更に好ましい上限は 3 5 0 P a ・ s である。

なお、上記粘度は、例えば、E 型粘度計として V I S C O M E T E R T V - 2 2 (東機産業社製) を用い、C P 7 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 ~ 1 0 0 r p m の回転数を選択することにより測定することができる。

【 0 0 6 9 】

本発明の有機 E L 表示素子用封止剤に形成される封止部の形状としては、有機発光材料層を有する積層体を外気から保護しうる形状であれば特に限定されず、該積層体を完全に被覆する形状であってもよいし、該積層体の周辺部に閉じたパターンを形成してもよいし、該積層体の周辺部に一部開口部を設けた形状のパターンを形成してもよいが、該積層体の周辺部の封止に好適に用いることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 7 0 】

本発明によれば、硬化物のバリア性及び韌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 】

【 0 0 7 1 】

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。

【 0 0 7 2 】

(コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 A の作製)

酸素を充分に除去し窒素置換を行った反応容器に、ブタジエン 1 0 0 重量部、脱イオン水 2 0 0 重量部、リン酸三カリウム 0 . 0 5 重量部、リン酸二水素カリウム 0 . 0 4 重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0 . 0 0 2 重量部、硫酸第一鉄 7 水和塩 0 . 0 0 1 重量部、及び、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 . 5 重量部を投入し、4 5 で攪拌混合した。次に、パラメンタンヒドロパーオキシド 0 . 0 1 5 重量部とナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0 . 0 4 重量部とを投入し、重合反応を開始させた。重合反応開始から 5 時間後に追加のパラメンタンヒドロパーオキシド 0 . 0 1 重量部と、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0 . 0 0 2 重量部と、鉄 0 . 0 0 1 重量部とを投入した。重合反応開始から 1 0 時間後に残存モノマーを除去して重合を終了し、ポリブタジエンゴム粒子を含むラテックス (X - 1) を得た。

得られたポリブタジエンゴム粒子を含むラテックス (X - 1) 1 5 0 0 重量部の入った反応容器に脱イオン水 3 0 0 重量部を投入し、窒素雰囲気下中にて 5 0 で攪拌した。更に、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0 . 0 1 重量部と、鉄 0 . 0 0 5 重量部と、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0 . 2 4 重量部とを加えた後、グラフトモノマーとしてメチルメタクリレート 9 0 重量部と、t - ブチルヒドロパーオキシド 0 . 0 8 重量部とを 2 時間かけて添加し、グラフト重合を進行させた。重合反応開始から 2 時間後に重合を終了し、コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 A を含有するラテックスを得た。

得られたコアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 A の平均粒子径は 1 0 0 n m であった。

【 0 0 7 3 】

(コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 B の作製)

ブタジエン 100 重量部に代えて、ブタジエン 75 重量部とスチレン 25 重量部とを反応容器中に投入したこと以外は、上記「(コアシエル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 A の作製)」と同様にして、コア層がブタジエン - スチレンゴムからなるコアシエル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 B (平均粒子径 100 nm) を作製した。

【0074】

(コアシエル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 C の作製)

グラフトモノマーとして、メチルメタクリレート 90 重量部の代わりに、メチルメタクリレート 80 重量部及びトリアリルイソシアヌレート 10 重量部の混合物を用いたこと以外は上記「(コアシエル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 A の作製)」と同様にして、コア層がブタジエン - スチレンゴムからなるコアシエル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 C (平均粒子径 100 nm) を作製した。

10

【0075】

(実施例 1)

カチオン重合性化合物として、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (DIC 社製、「EPICLON EXA - 830LVP」) 80 重量部、及び、固形のビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、「JER 4005P」) 20 重量部に、作製したコアシエル構造を有するオレフィン系ゴム粒子 A を 50 重量部を添加し均一に攪拌混合した。次いで、光カチオン重合開始剤として芳香族ヨードニウム塩 (ローディア社製、「PI2074」) 1.0 重量部を添加し、60 で 1 時間加熱溶解した後、増感剤として 9, 10 - ジブトキシアントラセン 0.2 重量部、シランカップリング剤として 3 - グリシ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」) 3.0 重量部、吸水性フィラーとして酸化カルシウム (吉沢石灰工業社製、「生石灰」1P)、比表面積 2.5 m² / g) 40 重量部、及び、その他のフィラーとしてタルク (日本タルク社製、「MICRO ACE FG - 15」) 50 重量部を添加し、攪拌混合機 (シンキー社製、「AR - 250」) を用い、攪拌速度 3000 rpm 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。

20

【0076】

(実施例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 5)

表 1、及び、表 2 に記載された配合比の各材料を、実施例 1 と同様にして攪拌混合して、有機 EL 表示素子用封止剤を作製した。

30

【0077】

< 評価 >

実施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、及び、表 2 に示した。

【0078】

(1) 粘度

実施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 (初期粘度) を測定した。

40

【0079】

(2) 硬化物のバリア性

実施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 Ca - TEST を行った。

まず、30 mm × 30 mm のガラス基板に 2 mm × 2 mm の開口部を複数有するマスクを被せ、Ca を真空蒸着機により蒸着させた。蒸着の条件は、真空蒸着装置の蒸着器内を 2 × 10⁻³ Pa まで減圧して Ca を 5.0 / s の蒸着速度で 2000 成膜するものとした。Ca を蒸着したガラス基板を露点 (-60 以上) に管理されたグローボックス内に移動させ、表面に実施例及び比較例で得られた各有機 EL 表示素子用封止剤を塗布したガラス基板を貼り合わせた。この時、ガラス基板端面から 2 mm、4 mm、6 mm の位置に蒸着した Ca が存在するように貼り合わせた。次いで、365 nm の紫外線を 3000

50

mJ/cm^2 照射し、更に、 80°C で30分加熱することで封止剤を硬化させCa-TEST基板を作製した。得られたCa-TEST基板を、 85°C 、 $85\% \text{RH}$ の高温高湿条件に暴露し、時間毎の水分の浸入距離をCaの消失から観測した。

Ca-TESTの結果、水分の浸入距離が6mmに達するまでの時間が1000時間以上であったものを「○」、500時間以上1000時間未満であった場合を「△」、100時間以上500時間未満であった場合を「◇」、100時間未満であった場合を「×」として硬化物のバリア性を評価した。

【0080】

(3) 硬化物の靱性

実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤に365nmの紫外線を3000 mJ/cm^2 照射し、更に、 80°C で30分加熱することにより硬化物を得た。得られた硬化物について、JIS R1607 (IF法)に従い、破壊靱性値 K_{IC} を求めた。その結果、破壊靱性値 K_{IC} の値が1.0以上であった場合を「○」、0.8以上1.0未満であった場合を「△」、0.8未満であった場合を「×」として硬化物の靱性を評価した。

【0081】

(4) パネルの接着状態

(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25mm、幅25mm、厚さ0.7mm)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200mg、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200mg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 $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ まで減圧してフッ化リチウムを0.2 $\text{\AA}/\text{s}$ の蒸着速度で5 $\text{\AA}$ 成膜した後、アルミニウムを20 $\text{\AA}/\text{s}$ の速度で1000 $\text{\AA}$ 成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し、10mm $\times$ 10mmの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。

【0082】

(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、13mm $\times$ 13mmの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を用い、各々の流量を SiH_4 ガス10sccm、窒素ガス200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンバー内温度を100 $^\circ\text{C}$ 、チャンバー内圧力を0.9Torr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。

【0083】

(樹脂保護膜の形成)

真空装置内に、無機材料膜Aで被覆された積層体が配置された基板を設置し、真空装置の中に設置された加熱ボートに実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を0.5g入れ、10Paに減圧して、積層体を含む11mm $\times$ 11mmの四角形の部分に

、有機EL表示素子用封止剤を200℃にて加熱し、厚さが0.5μmになるように真空蒸着を行った。その後、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射して、有機EL表示素子用封止剤を硬化させて樹脂保護膜を形成した。

【0084】

(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、12mm×12mmの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SiH₄ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量をSiH₄ガス10sccm、窒素ガス200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンバー内温度を100℃、チャンバー内圧力を0.9Torr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1μmであった。

【0085】

(パネルの接着状態の観察)

得られた有機EL表示素子を、85℃、85%RHの環境下に500時間暴露した後のパネルの接着状態を目視にて観察した。パネル剥がれがなかった場合を「○」、パネル剥がれが一部確認された場合を「△」、パネル剥がれが大部分から確認された場合を「×」としてパネルの接着状態を評価した。

【0086】

(5)有機EL表示素子の信頼性

上記「(4)パネルの接着状態」と同様にして得られた有機EL表示素子を、85℃、85%RHの環境下に500時間暴露した後、3Vの電圧を印加し、有機EL表示素子の発光状態(ダークスポット及び画素周辺消光の有無)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「○」、僅かでもダークスポットや周辺消光が認められた場合を「×」として有機EL表示素子の信頼性を評価した。

【0087】

10

20

【表 1】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成 (重量部)	カチオン 重合性化合物	ビスフェノール型エポキシ樹脂 (DIC社製、「EPICLON EXA-830LVP」)											
		ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、「JER 4005P」)											
		ジオキセタン樹脂 (東亜合成社製、「OXT-221」)											
		ジビニルエーテル樹脂 (日本カーバイド社製、「CHDVE」)											
	オレフィン系 ゴム粒子	コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子A											
		コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子B											
		コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子C											
		オレフィン系ゴム粒子 (JX日鉱日石社製、「テトラックス3T」、コアシェル構造を有さない)											
	その他の ゴム粒子	エポキシ変性ゴム粒子 (ダイセル社製、「PB-3600」)											
		アクリル系ゴム粒子 (ガンツ化成社製、「F-351」)											
	光カチオン 重合開始剤	芳香族ヨードニウム塩 (ローディア社製、「PI2074」)											
評価	吸水性ファイラ―	酸化カルシウム (吉沢石灰工業社製、「生石灰J1P」)											
		軽焼ドロマイト(吉沢石灰工業社製、「ドロマイトJ1P」) (酸化カルシウム:酸化マグネシウム=2:1(重量比))											
		タルク (日本タルク社製、「MICRO ACE FG-15」)											
		増感剤 9, 10-ジブトキシアントラセン											
	シラン カップリング剤	3-グリジジ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」)											
		粘度(Pa・s)											
	評価	硬化物のバリア性											
		硬化物の靱性											
		パネルの接合状態											
		有機EL表示素子の信頼性											

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

【表 2】

			比較例				
			1	2	3	4	5
組成 (重量部)	カチオン 重合性化合物	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (DIC社製、「EPICLON EXA-830LVP」)	80	80	80	80	80
		ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、「JER 4005P」)	20	20	20	20	20
		ジオキセタン樹脂 (東亜合成社製、「OXT-221」)	—	—	—	—	—
		ジビニルエーテル樹脂 (日本カーバイド社製、「CHDVE」)	—	—	—	—	—
	オレフィン系 ゴム粒子	コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子A	—	—	—	—	50
		コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子B	—	—	—	—	—
		コアシェル構造を有するオレフィン系ゴム粒子C	—	—	—	—	—
		オレフィン系ゴム粒子 (JX日鉱日石社製、「テトラックス3T」、コアシェル構造を有さない)	—	50	—	—	—
	その他の ゴム粒子	エポキシ変性ゴム粒子 (ダイセル社製、「PB-3600」)	—	—	50	—	—
		アクリル系ゴム粒子 (ガンツ化成社製、「F-351」)	—	—	—	50	—
	光カチオン 重合開始剤	芳香族ヨードニウム塩 (ローディア社製、「PI2074」)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	吸水性フィラー	酸化カルシウム (古沢石灰工業社製、「生石灰J1P」)	40	40	40	40	—
		軽焼ドロマイト(古沢石灰工業社製、「ドロマイトJ1P」) (酸化カルシウム:酸化マグネシウム=2:1(重量比))	—	—	—	—	—
評価	その他の フィラー	タルク (日本タルク社製、「MICRO ACE FG-15」)	50	50	50	50	50
	増感剤	9, 10-ジプトキシアントラセン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	シラン カップリング剤	3-グリシ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」)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	粘度(Pa・s)		300	非相溶	300	1000	300
	硬化物のバリア性		○	×	○	△	×
	硬化物の靱性		×	×	×	×	○
	パネルの接着状態		×	×	×	△	○
	有機EL表示素子の信頼性		△	×	△	×	×

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明によれば、硬化物のバリア性及び靱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。

【手続補正書】

【提出日】平成28年9月15日(2016.9.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン重合性化合物と、オレフィン系ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤と、酸化カルシウムを含む吸水性フィラーとを含有し、
前記オレフィン系ゴム粒子は、共役ジエン系ゴムからなるコア層と、重合性不飽和二重結合を有する化合物に由来するセグメントを有する樹脂とからなるシェル層とからなるコアシェル構造を有し、かつ、平均粒子径が10～100nm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】

オレフィン系ゴム粒子の含有量が、カチオン重合性化合物 100 重量部に対して、5.0 ~ 80 重量部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。

【請求項 3】

吸水性フィラーとして、比表面積が $10.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の酸化カルシウム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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明は、カチオン重合性化合物と、オレフィン系ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤と、酸化カルシウムを含む吸水性フィラーとを含有し、上記オレフィン系ゴム粒子は、共役ジエン系ゴムからなるコア層と、重合性不飽和二重結合を有する化合物に由来するセグメントを有する樹脂とからなるシェル層とからなるコアシェル構造を有し、かつ、平均粒子径が 10 ~ 100 nm 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。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/04, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-002015 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 January 2005 (06.01.2005), paragraphs [0001], [0082] to [0091], [0095], [0099] to [0100], [0102], [0119] (Family: none)	1-4 5
Y	JP 2013-020900 A (Ube Material Industries, Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), paragraphs [0032], [0035] & US 2014/0166927 A1 paragraphs [0031], [0034] & WO 2013/008734 A1 & TW 201311561 A & CN 103797896 A & KR 10-2014-0048260 A	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May 2016 (02.05.16)Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-243556 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), paragraph [0023] (Family: none)	5
A	JP 2013-157205 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2012-033434 A (JSR Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 5 1 9 1	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/04, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2005-002015 A (日本化薬株式会社) 2005.01.06, 段落 [0001], [0082] - [0091], [0095], [0099] - [0100], [0102], [0119] (ファミリーなし)	1-4	
Y		5	
Y	JP 2013-020900 A (宇部マテリアルズ株式会社) 2013.01.31, 段落 [0032], [0035] & US 2014/0166927 A1 (段落[0031], [0034]) & WO 2013/008734 A1 & TW 201311561 A & CN 103797896 A & KR 10-2014-0048260 A	5	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 02.05.2016		国際調査報告の発送日 17.05.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大竹 秀紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 4074

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 5 1 9 1
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-243556 A (信越ポリマー株式会社) 2005.09.08, 段落 [0023] (ファミリーなし)	5
A	JP 2013-157205 A (積水化学工業株式会社) 2013.08.15, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2012-033434 A (J S R株式会社) 2012.02.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1 - 5

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

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	JPWO2016136715A1	公开(公告)日	2017-04-27
申请号	JP2016511838	申请日	2016-02-23
[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		
[标]发明人	渡邊康雄		
发明人	渡邊 康雄		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 C08F279/02		
CPC分类号	H01L51/50 H05B33/04		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A C08F279/02		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC25 3K107/EE49 3K107/EE53 3K107/EE55 3K107/FF14 3K107/FF15 4J026/AA67 4J026/AA68 4J026/AC10 4J026/AC11 4J026/BA27 4J026/BA40 4J026/BB01 4J026/BB03 4J026/DA04 4J026/DA07 4J026/DA15 4J026/DB04 4J026/DB08 4J026/DB15 4J026/DB23 4J026/DB24 4J026/DB25 4J026/DB27		
优先权	2015034359 2015-02-24 JP		
其他公开文献	JP6062107B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的在于提供阻隔性和固化物的韧性优异的有机电致发光显示元件用密封剂。本发明包括阳离子聚合性化合物，烯烃系橡胶粒子，光阳离子聚合引发剂，碱土金属系和/或镁系吸水性填料，其中，烯烃系橡胶粒子为具有阿舍尔结构的有机电致发光显示元件用密封剂。

(19) 日本国特許庁 (JP)		再 公 表 特 許 (A1)		(11) 国際公開番号 WO2016/136715	
発行日 平成29年4月27日 (2017. 4. 27)		(43) 国際公開日 平成28年9月1日 (2016. 9. 1)			
(51) Int. Cl. H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C08F 279/02 (2006.01)		F I H05B 33/04 H05B 33/14 C08F 279/02		テーマコード (参考) 3K107 A 4J026	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)					
出願番号 特願2016-511838 (P2016-511838)		(71) 出 発 人 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			
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/055191		(72) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所			
(22) 国際出願日 平成28年2月23日 (2016. 2. 23)		(74) 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			
(11) 特許番号 特許第6062107号 (P6062107)		Fターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 CC25 EE49 EE53 EE55 FF14 FF15 4J026 AA67 AA68 AC10 AC11 BA27 BA40 BB01 BB03 DA04 DA07 DA15 DB04 DB08 DB15 DB23 DB24 DB25 DB27			
(45) 特許公報発行日 平成29年1月18日 (2017. 1. 18)					
(31) 優先権主張番号 特願2015-34359 (P2015-34359)					
(32) 優先日 平成27年2月24日 (2015. 2. 24)					
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)					
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					