

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-219996

(P2015-219996A)

(43) 公開日 平成27年12月7日(2015.12.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/04 (2006.01)</b>	H05B 33/04	3K107
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14	A 4J002
<b>C08L 101/00 (2006.01)</b>	C08L 101/00	
<b>C08K 9/06 (2006.01)</b>	C08K 9/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-100930 (P2014-100930)  
 (22) 出願日 平成26年5月14日 (2014.5.14)

(71) 出願人 314012076  
 パナソニックIPマネジメント株式会社  
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号  
 (74) 代理人 100107641  
 弁理士 鎌田 耕一  
 (72) 発明者 紺田 哲史  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ  
 ソニック株式会社内  
 (72) 発明者 福岡 歩  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ  
 ソニック株式会社内  
 Fターム(参考) 3K107 AA01 CC22 CC23 CC45 EE42  
 EE49 EE53 EE55  
 4J002 BG031 DJ016 FB106 FD206 GQ00

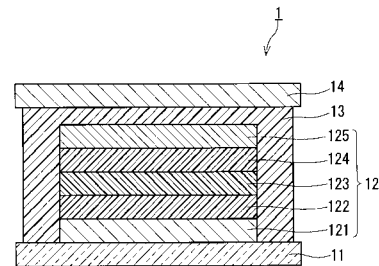
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂硬化物及び有機エレクトロルミネッセンスデバイス

(57) 【要約】

【課題】有機ELデバイスにおいて有機EL素子を直接的に覆うために用いられた場合でも、有機ELデバイスの輝度寿命の著しい低下を抑えて信頼性の向上を図ることが可能な樹脂組成物を提供する。

【解決手段】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む樹脂成分と、複数の細孔を有する無機化合物粒子と、を含む。前記無機化合物粒子は、前記樹脂成分に含まれる低分子量有機成分と親和性を有する官能基を含むシランカップリング剤により、表面修飾されている。本発明の有機ELデバイスは、一対の電極121, 125と、一対の電極121, 125の間に配置された発光層124を含む有機層と、を備えた有機EL素子12と、有機EL素子12を覆う樹脂層13と、を備える。樹脂層13は、本発明の樹脂組成物によって形成されている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む樹脂成分と、  
複数の細孔を有する無機化合物粒子と、  
を含む樹脂組成物であって、

前記無機化合物粒子は、前記樹脂成分に含まれる低分子量有機成分と親和性を有する官能基を含むシランカップリング剤により、表面修飾されている、  
樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記シランカップリング剤の前記官能基が、前記低分子量有機成分に含まれる化学構造と同じ化学構造を含む、  
請求項 1 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記シランカップリング剤の前記官能基が、フェニル基、アクリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも何れか 1 つである、  
請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記無機化合物粒子が、メソポーラスシリカである、  
請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物において、前記樹脂成分が光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を含んでおり、  
前記樹脂組成物を光又は熱により硬化させることによって得られた、  
樹脂硬化物。

## 【請求項 6】

一对の電極と、前記一对の電極の間に配置された発光層を含む機能層と、を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子と、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子の表面の少なくとも一部を覆う樹脂層と、  
を備え、

前記樹脂層が、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物を含む、又は、請求項 5 に記載の樹脂硬化物を含む、  
有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、樹脂組成物と、前記樹脂組成物を硬化させた樹脂硬化物と、前記樹脂組成物又は前記樹脂硬化物が用いられた有機エレクトロルミネッセンスデバイスと、に関する。

## 【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 (Electro Luminescence) と記載する。）デバイスは、面発光が可能、水銀レス、低温動作が可能、低コスト化が可能、軽量化が可能、フレキシブルな素子作製が可能、などの利点から、次世代発光デバイスとして大きな注目を集めている。

## 【0003】

有機 EL デバイスは、光取り出し方式の違いにより、トップエミッション型とボトムエミッション型とに分けられる。トップエミッション型の有機 EL デバイスとして、例えば、図 3 に示す構成を有する有機 EL デバイス 100 が提案されている（特許文献 1）。有機 EL デバイス 100 は、基板 101 上に配置された有機 EL 素子 102 及び有機 EL 素子 102 を封止する封止部材 103 を備えている。有機 EL 素子 102 においては、一方の電極（陰極）104 が基板 101 の表面に積層され、電極 104 の表面上に電子注入・

10

20

30

40

50

輸送層 105 を介して発光層 106 が積層され、発光層 106 上に、ホール注入・輸送層 107 を介して他方の電極（陽極）108 が積層されている。有機 EL 素子 102 は、基板 101 の有機 EL 素子 102 が配置されている表面側に設けられた封止部材（封止缶）103 によって、封止されている。有機 EL デバイス 100 では、発光層 106 で発光した光が、光透過性電極として形成される電極 108 と、透明体で形成される封止部材 103 とを通して放射されるようになっている。

#### 【0004】

ところで、一般的に、トップエミッション型の有機 EL デバイスにおいては、薄膜モードからの光取り出し効率の向上のためには、光透過性の電極と封止部材との間を透明材料で充填した構成が必要不可欠であることが知られている。

10

#### 【0005】

光透過性の電極と封止部材との間が透明材料で充填された、トップエミッション型の有機 EL デバイスとして、図 4 に示す有機 EL デバイス 200 も提案されている（特許文献 2）。有機 EL デバイス 200 は、基板 201 上に配置された有機 EL 素子 202 を備えている。有機 EL デバイス 200 は、さらに、有機 EL 素子 202 を覆う透明保護層 203 と、透明保護層 203 を覆う封止材 204 と、有機 EL 素子 202 が設けられている基板 201 に封止材 204 を介して貼り合わされた封止基板 205 とを備えている。有機 EL 素子 202 に接する透明保護層 203 には、無機酸化物または無機窒化物が用いられている。封止材 204 には樹脂材料が用いられている。有機 EL 素子 202 は、基板 201 側から順に、反射電極 206、有機 EL 層 207、電子注入層 208 及び透明電極 209 が配置された積層体によって構成されている。有機 EL デバイス 200 は、封止基板 205 と有機 EL 素子 202 の透明電極 209 との間が、透明保護層 203 及び封止材 204 で充填されているので、高い光取り出し効率を実現できる。

20

#### 【0006】

一方、ボトムエミッション型の有機 EL デバイスとして、例えば、図 5 に示す構成を有する有機 EL デバイス 300 が提案されている（特許文献 3）。有機 EL デバイス 300 は、透明基板 301 の表面上に配置された有機 EL 素子 302 を備えている。有機 EL 素子 302 は、透明基板 301 の表面上に配置された透明電極（陽極）303 と、透明電極 303 上に配置された有機発光層 304 と、有機発光層 304 上に配置された電極（陰極）305 とを備えている。有機 EL デバイス 300 は、さらに、有機 EL 素子 302 の表面を覆う 2 層の封止層 306、307 と、有機 EL 素子 302 全体を囲むように封止層 306、307 の外側に設けられた防湿層 308 とを備えている。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献 1】特開 2006 - 331694 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 293676 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 181832 号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

40

#### 【0008】

上記のとおり、トップエミッション型の有機 EL デバイスでは、有機 EL 素子に対する外部からの水分の影響を排除するため、さらには光取り出し効率を向上させるため等の目的で、有機 EL 素子が透明な樹脂材料で直接的に覆われることがある。また、ボトムエミッション型の有機 EL デバイスについても、有機 EL 素子に対する外部からの水分の影響を排除するため等の目的で、有機 EL 素子が樹脂材料で直接的に覆われることがある。

#### 【0009】

しかし、本願発明者らは、樹脂材料で有機 EL 素子を直接的に覆った場合、樹脂材料による有機 EL 素子への何らかの影響により、著しく輝度寿命が低下する等の問題が発生するという知見を得た。また、本願発明者らは、この問題が、トップエミッション型及びボ

50

トムエミッション型の有機ELデバイスに共通に発生するという知見も得た。もし、このような問題を回避しつつ、樹脂材料で有機EL素子を被覆するのであれば、例えば特許文献2の有機ELデバイスのように、有機EL素子の表面を無機材料からなる保護層で被覆し、その保護層の外側を樹脂材料で覆う構成としなければならなかった。

【0010】

本発明は上記事由に鑑みて為されたものであり、その目的は、有機ELデバイスにおいて有機EL素子を直接的に覆う樹脂材料として用いられた場合でも、有機ELデバイスの輝度寿命の著しい低下を抑えて信頼性の向上を図ることが可能な樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0011】

本発明は、  
熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む樹脂成分と、  
複数の細孔を有する無機化合物粒子と、  
を含む樹脂組成物であって、  
前記無機化合物粒子は、前記樹脂成分に含まれる低分子量有機成分と親和性を有する官能基を含むシランカップリング剤により、表面修飾されている、  
樹脂組成物を提供する。

【発明の効果】

20

【0012】

本発明の樹脂組成物は、有機ELデバイスにおいて有機EL素子を直接的に覆う樹脂材料として用いられた場合でも、有機ELデバイスの輝度寿命の著しい低下を抑えて信頼性の向上を図ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施の形態2に係るボトムエミッション型の有機ELデバイスの一例を示す断面図である。

【図2】本発明の実施の形態2に係るトップエミッション型の有機ELデバイスの一例を示す断面図である。

【図3】従来のトップエミッション型の有機ELデバイスの一例を示す概略断面図である。

30

【図4】従来のトップエミッション型の有機ELデバイスの他の例を示す概略断面図である。

【図5】従来のボトムエミッション型の有機ELデバイスの一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

上記のとおり、本願発明者らは、樹脂材料で有機EL素子を直接的に覆った場合、樹脂材料による有機EL素子への何らかの影響により、著しく有機ELデバイスの輝度寿命が低下する等の問題が発生するという知見を得た。そこで、本願発明者らは、鋭意研究を行い、この問題の発生が、樹脂材料中の低分子量有機成分（低分子量を有する有機成分）に関係していることを見出し、本発明の樹脂組成物を提供するに至った。なお、「低分子量有機成分」とは、本明細書においては、500未満の分子量を有する有機成分を意味する。さらに、本願発明者らは、本発明の樹脂組成物を硬化させることによって得られた樹脂硬化物、及び、本発明の樹脂組成物を用いることによって信頼性が向上した有機ELデバイスを提供するにも至った。

40

【0015】

本発明の第1の態様は、  
熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む樹脂成分と、  
複数の細孔を有する無機化合物粒子と、

50

を含む樹脂組成物であって、

前記無機化合物粒子は、前記樹脂成分に含まれる低分子量有機成分と親和性を有する官能基を含むシランカップリング剤により、表面修飾されている、樹脂組成物を提供する。

【0016】

第1の態様に係る樹脂組成物に含まれる無機化合物粒子は、シランカップリング剤により表面修飾されており、さらに、このシランカップリング剤は、樹脂成分に含まれる低分子量有機成分と親和性を有する官能基を含んでいる。したがって、無機化合物粒子は、低分子量有機成分を効果的に捕捉することが可能である。このように、第1の態様に係る樹脂組成物では、低分子量有機成分は無機化合物粒子に捕捉されるので、第1の態様に係る樹脂組成物で有機EL素子を直接的に覆う場合であっても、有機EL素子に浸透する低分子量有機成分が低減される。これにより、第1の態様に係る樹脂組成物は、有機ELデバイスにおいて有機EL素子を直接的に覆う樹脂材料として用いられた場合でも、トップエミッション型及びボトムエミッション型の違いに関わらず、樹脂組成物の素子内部への侵入による素子構造の破壊が生じにくく、さらに、素子内部へ侵入した樹脂組成物による電子及び正孔の動きの障害も生じにくい。その結果、第1の態様に係る樹脂組成物は、有機ELデバイスにおいて有機EL素子を直接的に覆う樹脂材料として用いられた場合でも、有機ELデバイスの輝度寿命の低下を抑制して信頼性の向上を図ることができる。また、第1の態様に係る樹脂組成物がトップエミッション型の有機ELデバイスに適用された場合は、第1の態様に係る樹脂組成物は、上記の信頼性の向上に加えて光取り出し効率の向上という効果も併せて奏する。

10

20

【0017】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、

前記シランカップリング剤の前記官能基が、前記低分子量有機成分に含まれる化学構造と同じ化学構造を含む、樹脂組成物を提供する。

【0018】

第2の態様に係る樹脂組成物では、無機化合物粒子を表面修飾するシランカップリング剤が、低分子量有機成分に含まれる化学構造と同じ化学構造を含む官能基を有するので、無機化合物粒子が低分子量有機成分をより効果的に捕捉することができる。したがって、第2の態様に係る樹脂組成物は、有機ELデバイスにおいて有機EL素子を直接的に覆う樹脂材料として用いられた場合でも、有機ELデバイスの輝度寿命の低下を抑制して信頼性の向上を図ることができる。

30

【0019】

本発明の第3の態様は、第1又は第2の態様において、

前記シランカップリング剤の前記官能基が、フェニル基、アクリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも何れか1つである、樹脂組成物を提供する。

【0020】

樹脂組成物に低分子量有機成分として含まれる可能性があるものとしては、例えば熱又は光硬化性樹脂に含まれ得る重合開始剤、各種添加剤等（例えば触媒成分、酸化防止成分、紫外線吸収剤）及び原料モノマ等が挙げられる。また、熱可塑性樹脂に含まれる触媒成分、酸化防止成分、重合禁止剤、紫外線吸収剤及び原料モノマ等も挙げられる。第3の態様に係る樹脂組成物では、シランカップリング剤がフェニル基、アクリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも何れか1つの官能基を含むことにより、上記に例示した低分子量有機成分を効果的に捕捉することができる。例えば、フェニル構造を有する低分子量有機成分をフェニル系シランカップリング剤で表面修飾された無機化合物粒子で、アクリル構造を有する低分子量有機成分をアクリル系シランカップリング剤で表面修飾された無機化合物粒子で、エポキシ構造を有する低分子量有機成分をエポキシ系シランカップリング剤で表面修飾された無機化合物粒子で、アミン構造を有する低分子量有機成分

40

50

をアミン系シランカップリング剤で表面修飾された無機化合物粒子で、それぞれ効果的に捕捉することができる。

【0021】

本発明の第4の態様は、第1～第3の態様のいずれか1つの態様において、前記無機化合物粒子が、メソポーラスシリカである、樹脂組成物を提供する。

【0022】

第4の態様に係る樹脂組成物において、無機化合物粒子がメソポーラス構造を有することにより、無機化合物粒子による低分子量有機成分の捕捉がより容易となる。

【0023】

本発明の第5の態様は、上記第1～第4の態様のいずれか1つの態様に係る樹脂組成物において、前記樹脂成分が光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を含んでおり、前記樹脂組成物を光又は熱により硬化させることによって得られた、樹脂硬化物を提供する。

【0024】

第5の態様に係る樹脂硬化物は、第1～第4の態様のいずれか1つの態様に係る樹脂組成物を硬化させることによって得られたものであるので、第1～第4の態様の樹脂組成物と同じ効果を奏することができる。

【0025】

本発明の第6の態様は、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置された発光層を含む機能層と、を備えた有機EL素子と、前記有機EL素子の表面の少なくとも一部を覆う樹脂層と、を備え、前記樹脂層が、第1～第4の態様のいずれか1つの態様に係る樹脂組成物を含む、又は、第5の態様に係る樹脂硬化物を含む、有機ELデバイスを提供する。

【0026】

第6の態様に係る有機ELデバイスは、有機EL素子の表面の少なくとも一部を覆う樹脂層に、第1～第5の態様の何れか1つの態様の樹脂組成物又は第5の態様の樹脂硬化物を用いている。したがって、第7の態様によれば、輝度寿命の低下が抑制された、高い信頼性を有する有機ELデバイスを提供できる。

【0027】

以下、本発明の実施の形態について、より詳しく説明する。

【0028】

(実施の形態1)

本発明の樹脂組成物の実施の形態について説明する。

【0029】

本実施の形態の樹脂組成物は、樹脂成分と、複数の細孔を有する無機化合物粒子とを含む。

【0030】

樹脂成分は、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を含んでいる。樹脂成分に含まれる樹脂は、1種類の樹脂のみからなってもよいし、複数の種類の樹脂からなってもよい。

【0031】

まず、樹脂成分として熱可塑性樹脂が含まれる場合について説明する。本実施の形態の樹脂組成物において、用いられる熱可塑性樹脂は特には限定されない。しかし、例えば、本実施の形態の樹脂組成物を有機EL素子の表面を被覆する樹脂材料として使用することを考えた場合、有機EL素子への浸透や悪影響を考慮して、分子量が5000以上を有す

10

20

30

40

50

る熱可塑性樹脂を用いることが望ましい。分子量がこれよりも小さい場合、本実施の形態の樹脂組成物で有機EL素子を直接的に覆うと、素子内部に樹脂成分が侵入しやすくなるので、素子構造が破壊されて輝度特性が低下してしまう場合がある。有機EL素子への浸透をより確実に抑制して、より高い輝度特性を得るために、熱可塑性樹脂の分子量は、10000以上が好ましく、50000以上がより好ましい。熱可塑性樹脂の種類は特に限定されない。例えば、メタクリルモノマー及びアクリルモノマーから選ばれる少なくとも何れか1種を重合させることによって得られる樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリスチレン樹脂が、好適に用いられる。本実施の形態の樹脂組成物が、例えば有機EL素子等の表面の被覆に用いられる場合は、被覆時に反応が伴わない樹脂系が選択されることが望ましい。熱可塑性樹脂には、触媒成分、酸化防止成分、重合禁止剤、紫外線吸収剤及び原料モノマ等が含まれていてもよく、これらは樹脂成分に含まれる低分子量有機成分となる場合がある。

10

#### 【0032】

樹脂成分として光又は熱硬化性樹脂が含まれる場合、用いられる硬化性樹脂は特に限定されない。熱又は光硬化性樹脂には、重合開始剤、触媒成分、酸化防止成分、紫外線吸収剤及び原料モノマ等が含まれていてもよく、これらは樹脂成分に含まれる低分子量有機成分となる場合がある。

#### 【0033】

無機化合物粒子は、複数の細孔を有しており、シランカップリング剤によって表面修飾されている。表面修飾に用いられるシランカップリング剤は、樹脂成分に含まれる低分子量有機成分と親和性を有する官能基を含んでいる。ここで、低分子量有機成分と親和性を有する官能基としては、例えば、低分子量有機成分に含まれる化学構造と同じ化学構造を含む官能基、又は、極性の有無が低分子量有機成分と同じ官能基が挙げられる。例えば、本実施の形態の樹脂組成物が有機EL素子の表面の少なくとも一部を被覆する樹脂材料として用いられる場合に、樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂に含まれる可能性のある低分子量有機成分を考慮すると、シランカップリング剤に含まれる官能基として、例えば、フェニル基、アクリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも何れか1つを挙げることができる。

20

#### 【0034】

複数の細孔を有する無機化合物粒子は、特に限定されないが、メソポーラスシリカであることが好ましい。メソポーラスシリカとは、メソ領域(例えば5~50nm)の規則細孔を有する多孔質材料である。本実施の形態の樹脂組成物では、無機化合物粒子として公知のメソポーラスシリカを用いることが可能である。

30

#### 【0035】

樹脂組成物における無機化合物粒子の含有量は、特に限定されない。低分子量有機成分の捕捉という観点からは、無機化合物粒子の含有量が多いことが望ましい。しかし、樹脂組成物に求められる透明度及び樹脂成分の粘度等の他のあらゆる要因も考慮した上で、無機化合物の含有量を適宜調整することが望ましい。

#### 【0036】

(実施の形態2)

本発明の有機ELデバイスの実施の形態について説明する。本実施の形態の有機ELデバイスは、有機EL素子と、前記有機EL素子の表面の少なくとも一部を覆う樹脂層と、を備える。樹脂層には、実施の形態1で説明した樹脂組成物が用いられる。以下、図面を参照しながら、本実施の形態の有機ELデバイスを説明する。

40

#### 【0037】

図1に示す有機ELデバイス1は、ボトムエミッション型の有機ELデバイスの一例である。透明基板11と、透明基板11上に配置された有機EL素子12と、有機EL素子12の表面を覆うように、透明基板11及び有機EL素子12の表面上に配置された樹脂層13と、樹脂層13を介して透明基板11と接合されている封止基板14とを備えている。

50

## 【0038】

有機EL素子12からの発光は、透明基板11から取り出される。透明基板11には、公知の有機ELデバイスに用いられる透明基板（例えばガラス基板）を用いることができる。透明基板11の形状、構造及び大きさ等については特に制限されず、目的の有機ELデバイスに応じて適宜選択することができる。

## 【0039】

有機EL素子12は、透明基板11上に配置された透明電極（陽極）121と、透明電極121上に配置されたホール注入層122と、ホール注入層122上に配置されたホール輸送層123と、ホール輸送層123上に配置された発光層124と、発光層124上に配置された電極（陰極）125とを含む積層体を備えている。この例では、ホール注入層122、ホール輸送層123及び発光層124が、発光層を含む有機層に相当する。有機EL素子12には、ボトムエミッション型の公知の有機ELデバイスに用いられる有機EL素子を用いることができるので、有機EL素子12を形成する積層体の構造はこれに限定されない。例えば、電極125と発光層124との間に、必要に応じて電子輸送層及び/又は電子注入層が適宜設けられていてもよい。

10

## 【0040】

樹脂層13は、実施の形態1で説明した樹脂組成物によって形成されている。水分の侵入を防ぐために、樹脂層13に乾燥剤（酸化カルシウム、シリカゲルなど）を添加してもよい。

## 【0041】

封止基板14には、ボトムエミッション型の公知の有機ELデバイスにおいて、光を取り出さない側の基板に用いることができる基板を用いることができる。封止基板14は、水分の透過が少ない基板であることが望ましく、例えばガラス基板、金属板、無機膜処理した樹脂基板等を用いることができる。

20

## 【0042】

有機ELデバイス1は、例えば次の方法によって製造できる。透明基板11上に、透明電極121、ホール注入層122、ホール輸送層123、発光層124及び電極125をこの順に形成することによって有機EL素子12を形成する。一方、封止基板14の一方の表面上に、樹脂層13の材料、すなわち実施の形態1の樹脂組成物を配置する。有機EL素子12が配置された透明基板11と、樹脂組成物が載置されている基板14とを、有機EL素子12と樹脂組成物とが向かい合う向きで樹脂組成物を介して互いに接合させて、樹脂組成物を硬化させることによって、透明基板11、有機EL素子12、樹脂層13及び封止基板14を一体化する。なお、必要に応じて、得られた積層体の周縁を樹脂で封止してもよい。なお、有機EL素子12を構成する各層は、一般的な有機EL素子を製造する際に用いられている公知の方法を用いて作製できる。

30

## 【0043】

有機ELデバイス1は、実施の形態1の樹脂組成物によって有機EL素子12の表面が直接的に覆われた構成を有している。したがって、有機EL素子12の表面が樹脂組成物と直接接しているものの、素子内部への樹脂組成物の侵入による輝度特性の低下等の問題が発生しにくい。これにより、有機ELデバイス1は高い信頼性を実現できる。

40

## 【0044】

次に、本実施の形態の有機ELデバイスの別の例として、トップエミッション型の有機ELデバイスについて説明する。図2に示す有機ELデバイス2は、トップエミッション型の有機ELデバイスの一例である。基板21と、基板21上に配置された有機EL素子22と、有機EL素子22の表面を覆うように、基板21及び有機EL素子22の表面上に配置された樹脂層23と、樹脂層23を介して基板21と接合されている封止基板24とを備えている。

## 【0045】

有機EL素子22からの発光は、樹脂層23を介して封止基板24から取り出される。したがって、封止基板24は透明材料によって形成されており、公知の有機ELデバイス

50

に用いられる透明基板（例えばガラス基板）を用いることができる。

【0046】

また、樹脂層23も、有機EL素子22に対して光取り出し側に位置するので、透明であることが求められる。したがって、樹脂層23は、実施の形態1の樹脂組成物であって、かつ透明である材料によって形成される。また、樹脂層23は、光取り出し効率の観点から、高屈折率であることが望ましい。

【0047】

基板21は、透明であっても不透明であってもよい。基板21には、トップエミッション型の公知の有機ELデバイスの光を取り出さない側の基板に用いることができる基板を用いることができる。基板21の形状、構造及び大きさ等については特に制限されず、目的の有機ELデバイスに応じて適宜選択することができる。

10

【0048】

有機EL素子22は、基板21上に配置された電極（陰極）221と、電極221上に配置された発光層222と、発光層222上に配置されたホール輸送層223と、ホール輸送層223上に配置されたホール注入層224と、ホール注入層224上に配置された透明電極（陽極）225とを含む積層体を備えている。この例では、発光層222、ホール輸送層223及びホール輸送層224が、発光層を含む有機層に相当する。有機EL素子22には、トップエミッション型の公知の有機ELデバイスに用いられる有機EL素子を用いることができるので、有機EL素子22を形成する積層体の構造はこれに限定されない。例えば、電極221と発光層222との間に、必要に応じて電子輸送層及び/又は電子注入層が適宜設けられていてもよい。

20

【0049】

有機ELデバイス2は、例えば次の方法によって製造できる。基板21上に、電極221、発光層222、ホール輸送層223、ホール注入層224及び透明電極225をこの順に形成することによって有機EL素子22を形成する。一方、封止基板24の一方の表面上に、封止樹脂層23の材料、すなわち実施の形態1の樹脂組成物を配置する。有機EL素子22が配置された基板21と、樹脂組成物が載置されている封止基板24とを、有機EL素子22と樹脂組成物とが向かい合う向きで樹脂組成物を介して互いに接合させて、樹脂組成物を硬化させることによって、基板21、有機EL素子22、樹脂層23及び封止基板24を一体化する。なお、必要に応じて、得られた積層体の周縁を樹脂で封止してもよい。なお、有機EL素子22を構成する各層は、一般的な有機EL素子を製造する際に用いられている公知の方法を用いて作製できる。

30

【0050】

有機ELデバイス2は、実施の形態1の樹脂組成物によって有機EL素子22の表面が直接的に覆われた構成を有している。したがって、有機EL素子22の表面が樹脂組成物と直接接しているものの、素子内部への樹脂組成物の侵入による輝度特性の低下等の問題が発生しにくい。また、有機EL素子22と、光が取り出される側の封止基板24との間の空間は、実施の形態1の樹脂組成物によって満たされているので、高い光取り出し効率も実現できる。このように、有機ELデバイス2によれば、高い光取り出し効率と高い信頼性とを共に実現できる。

40

【実施例】

【0051】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】

[メソポラスシリカの合成]

特開2011-051878号公報に記載の実施例2と同じ方法で、メソポラスシリカ（平均粒径50nm）を合成した。

【0053】

[メソポラスシリカへのシランカップリング剤の表面修飾]

50

< 無機化合物粒子 A >

シランカップリング剤である p - スチリルトリメトキシシラン ( 製品名 : K B M 1 4 0 3 ( 信越化学工業株式会社製 ) ) を 1 w t % になるように徐々に滴下し、シランカップリング剤水溶液を得た。得られた水溶液を、上記の合成方法によって得られたメソポーラスシリカに対して 9 5 w t % になるように添加し、室温で、フラスコ内で 3 時間攪拌し、メソポーラスシリカにシランカップリング剤を表面修飾させた。その後、1 5 0 の乾燥機内で 8 時間乾燥させて、無機化合物粒子 A を得た。後述の < 無機化合物粒子におけるシランカップリング剤の修飾量の測定方法 > に記載された方法により、T G - D T A の重量減少から、無機化合物粒子 A ではメソポーラスシリカに対して 2 w t % のシランカップリング剤が修飾していることが確認された。

10

【 0 0 5 4 】

< 無機化合物粒子 B >

シランカップリング剤として 3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( 製品名 : K B M - 5 1 0 3 ( 信越化学工業株式会社製 ) ) を用いた以外は、無機化合物粒子 A と同じ方法で無機化合物粒子 B を作製した。

【 0 0 5 5 】

[ 樹脂成分の準備 ]

< 樹脂成分 A >

メタクリル - アクリル共重合体 ( 製品名 : L A 1 1 1 4 ( 株式会社クラレ製 ) ) を、窒素置換した露点 - 9 0 、酸素濃度 0 . 5 p p m 以下のグローブボックス内で、1 5 0 で 2 時間加熱乾燥させて、メタクリル - アクリル共重合体に含まれる低分子量有機成分を揮発させた。得られた、低分子量有機成分が除去されたメタクリル - アクリル共重合体に、フェニル構造を有するジブチルヒドロキシルエン ( 東京化成工業株式会社製 ) を 5 0 p p m になるように添加して樹脂成分 A を得た。すなわち、樹脂成分 A は、低分子量有機成分としてジブチルヒドロキシルエンを含んでいた。

20

【 0 0 5 6 】

< 樹脂成分 B >

低分子量有機成分としてアクリル構造を有するヒドロキシエチルメタクリレート ( 製品名 : 2 - H E M A ( 三菱ガス化学株式会社 ) ) にした以外は、樹脂成分 A と同様の方法で樹脂成分 B を作製した。

30

【 0 0 5 7 】

[ 各実施例及び比較例の樹脂組成物 ]

< 実施例 1 >

無機化合物粒子 A を樹脂成分 A に 1 0 w t % になるように添加し、窒素置換した露点 - 9 0 、酸素濃度 0 . 5 p p m 以下のグローブボックス内で、1 5 0 で 2 時間加熱乾燥させて、実施例 1 の樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 8 】

< 実施例 2 >

無機化合物粒子 B を樹脂成分 B に 1 0 w t % になるように添加した以外は、実施例 1 と同じ方法で実施例 2 の樹脂組成物を得た。

40

【 0 0 5 9 】

< 比較例 1 >

上記の合成方法によって得られたメソポーラスシリカを、シランカップリング剤で表面修飾することなく、樹脂成分 A に 1 0 w t % になるように添加し、窒素置換した露点 - 9 0 、酸素濃度 0 . 5 p p m 以下のグローブボックス内で、1 5 0 で 2 時間加熱乾燥させて、比較例 1 の樹脂組成物を得た。

【 0 0 6 0 】

< 比較例 2 >

樹脂成分 B を用いた以外は、比較例 1 と同じ方法で、比較例 2 の樹脂組成物を得た。

【 0 0 6 1 】

50

## &lt; 比較例 3 &gt;

窒素置換した露点 - 90、酸素濃度 0.5 ppm 以下のグローブボックス内で、樹脂成分 A を 150 で 2 時間加熱乾燥させて、比較例 3 の樹脂組成物を得た。

## 【0062】

## &lt; 比較例 4 &gt;

窒素置換した露点 - 90、酸素濃度 0.5 ppm 以下のグローブボックス内で、樹脂成分 B を 150 で 2 時間加熱乾燥させて、比較例 4 の樹脂組成物を得た。

## 【0063】

[ 無機化合物粒子におけるシランカップリング剤の修飾量の測定方法 ]

TG-DTA 測定装置 ( 製品名 : TA-7000 シリーズ ( 株式会社日立ハイテクノロジーズ製 ) ) で、白金パンに約 5 mg の無機化合物粒子 A 又は B のサンプルを入れ、10 / min にて 1000 で 30 分間保持したときの重量減少量から、シランカップリング剤の修飾量を算出した。

## 【0064】

[ 有機 EL デバイスの作製方法 ]

図 2 に示した有機 EL デバイス 2 と同じ構成を有する、トップエミッション型の有機 EL デバイスを作製した。基板 21 として、厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス板 ( No. 1737 ; コーニング製 ) を用いた。まず、この基板 21 上に、真空蒸着法によってアルミニウムを 80 nm の厚みで成膜して、これを電極 ( 陰極 ) 221 とした。

## 【0065】

次に、赤色高分子 ( アメリカンダイソース社製「Light Emitting polymer ADS111RE」) をテトラヒドロフラン ( THF ) 溶媒に 1 wt % になるよう溶解した溶液を、陰極 221 上に膜厚が約 80 nm になるようにスピンコートで塗布し、100 で 10 分間焼成することによって発光層 222 を得た。

## 【0066】

次に、TFB ( Poly [ ( 9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl ) - co - ( 4,4' - ( N - ( 4-sec-butylphenyl ) ) diphenyl amine ) ; アメリカンダイソース社製「Hole Transport Polymer ADS259BE」) を THF 溶媒に 1 wt % になるよう溶解した溶液を、発光層 222 の上に、膜厚約 12 nm になるようにスピンコートで塗布して、TFB 膜を作製した。この TFB 膜を 200 で 10 分間焼成することによって、ホール輸送層 223 を得た。

## 【0067】

ホール輸送層 223 上に、ポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 ( PEDOT-PSS ; Heraeus 社製「CLEVIOUS PVP AI4083」、PEDOT : PSS = 1 : 6 ) とイソプロピルアルコールとを 1 : 1 で混合した溶液を、PEDOT-PSS の膜厚が 30 nm になるようにスピンコートで塗布し、150 で 10 分間焼成することにより、ホール注入層 224 を得た。

## 【0068】

ホール注入層 224 上に、ITO ナノ粒子 ( 粒子径約 40 nm ; シーアイ化成社製 ITCW15 wt % - G30 ) にメチルセルロース ( 信越化学社製 60SH ) を 5 wt % 混合した溶液を、スクリーン印刷機を用いて膜厚が 150 nm 程度になるようパターン形成した。形成されたパターンを 120 で 15 分間乾燥することにより透明電極 ( 陽極 ) 225 を形成して、有機 EL 素子 22 を作製した。

## 【0069】

次に、有機 EL 素子 22 の封止を行った。まず、窒素置換して露点 - 90 にしたグローブボックス内で、あらかじめ 150 に加熱していた熱盤上に、樹脂組成物 ( 本発明の樹脂組成物であり、有機 EL デバイス 2 の樹脂層 23 となる。 ) を載せた封止用ガラス板 ( 封止基板 24 ) を載せた。有機 EL 素子 22 が設けられた基板 21 を、有機 EL 素子 22 が樹脂組成物と向かい合う向きで、樹脂組成物が載せられている封止基板 24 と貼り合

10

20

30

40

50

せた。得られた積層体の周縁をエポキシ樹脂（製品名XNR5570-B1（ナガセケムテックス社製））で封印した。その後、グローブボックスから取り出し、UV硬化装置（ $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、60秒）にてエポキシ樹脂を硬化させた。

【0070】

以上の方法により、有機ELデバイス2が作製された。

【0071】

実施例1及び2、並びに、比較例1～4の樹脂組成物を用いて作製された有機ELデバイスについて、以下の方法で輝度寿命を測定した。

【0072】

[有機ELデバイスの輝度寿命の測定方法]

DC電源（ケースレイ社製）を用い、有機EL素子内部に流れる電流を $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ に固定し、輝度計（トプコン社製）で100時間通電後の輝度を測定した。有機EL素子が封止されていない有機ELデバイス（未封止の有機ELデバイス）の輝度を基準（100%）として、輝度が85%以上維持できているものを良品と判断した。

【0073】

実施例1及び2、並びに、比較例1～4の樹脂組成物と、それらの樹脂組成物を用いて作製された有機ELデバイスの輝度寿命（100時間通電後の輝度維持率）とを、表1に示す。

【0074】

【 表 1 】

	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
無機化合物 粒子	wt%	10	—	—	—	—	—
		—	10	—	—	—	—
		—	—	10	10	—	—
樹脂	90	90	90	90	100	100	
低分子量 有機成分	ppm	50	—	50	—	50	—
		—	50	—	50	—	50
		90	88	80	81	65	67
トップエミッション型有機ELデバイスの輝度維持率 (100時間後)		%	90	88	80	81	67

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

表 1 に示すように、実施例 1 の樹脂組成物（フェニル系低分子量有機成分としてジブチルヒドロキシルエンを 50 ppm 添加したメタクリル - アクリル共重合体に、フェニル系シランカップリング剤である p - スチリルメトキシシランで表面修飾されたメソポーラスシリカを 10 wt % 添加した樹脂組成物）を用いて樹脂層が形成された有機 EL デバイスは、比較例 1 の樹脂組成物（フェニル系低分子量有機成分としてジブチルヒドロキシルエンを 50 ppm 添加したメタクリル - アクリル共重合体に、無修飾メソポーラスシリカが添加された樹脂組成物）あるいは比較例 3 の樹脂組成物（フェニル系低分子量有機成分としてジブチルヒドロキシルエンを 50 ppm 添加したメタクリル - アクリル共重合体に、メソポーラスシリカが添加されない樹脂組成物）を用いて樹脂層が形成された有機 EL デバイスと比較して、輝度寿命が向上することがわかった。

10

## 【0076】

また、表 1 に示すように、実施例 2 の樹脂組成物（アクリル系低分子量有機成分としてヒドロキシエチルメタクリレート 50 ppm 添加したメタクリル - アクリル共重合体に、アクリル系シランカップリング剤である 3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面修飾されたメソポーラスシリカを 10 wt % 添加した樹脂組成物）を用いて樹脂層が形成された有機 EL デバイスは、比較例 2 の樹脂組成物（アクリル系低分子量有機成分としてヒドロキシエチルメタクリレート 50 ppm 添加したメタクリル - アクリル共重合体に、無修飾メソポーラスシリカが添加された樹脂組成物）あるいは比較例 4 の樹脂組成物（アクリル系低分子量有機成分としてヒドロキシエチルメタクリレート 50 ppm 添加したメタクリル - アクリル共重合体に、メソポーラスシリカが添加されない樹脂組成物）を用いて樹脂層が形成された有機 EL デバイスと比較して、輝度寿命が向上することがわかった。

20

## 【0077】

以上の結果から、低分子量有機成分と同様の化学構造を有する官能基を含むシランカップリング剤で表面修飾されたメソポーラスシリカは、低分子量有機成分との親和性が高いことから、低分子量有機成分の捕捉効果が高いと考えられる。したがって、このようなメソポーラスシリカが無機化合物粒子として添加された樹脂組成物は、有機 EL 素子の表面を直接的に覆う樹脂層に用いられても、有機 EL 素子に対して低分子量有機成分が浸透する等の悪影響を及ぼしにくく、高い輝度を維持できると考えられる。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0078】

本発明の樹脂組成物は、例えば、有機 EL デバイスにおいて有機 EL 素子の表面上に形成される樹脂層の材料として、好適に用いられることができる。

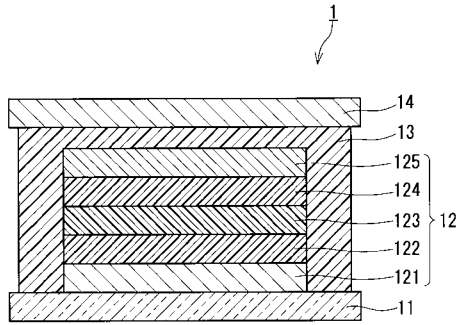
## 【符号の説明】

## 【0079】

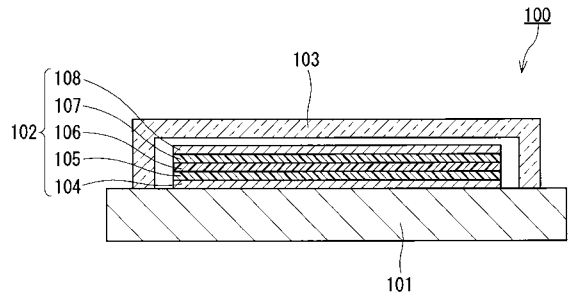
- 1, 2 有機 EL デバイス
- 11 透明基板
- 12, 22 有機 EL 素子
- 13, 23 樹脂層
- 14, 24 封止基板
- 121, 225 透明電極（陽極）
- 122, 224 ホール注入層
- 123, 223 ホール輸送層
- 124, 222 発光層
- 125, 221 電極（陰極）

40

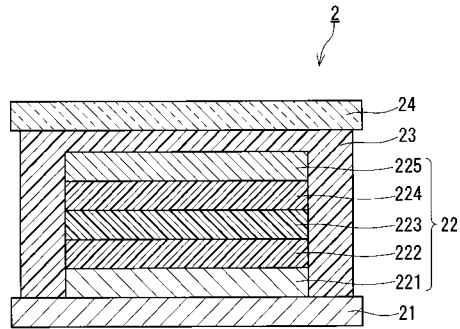
【 図 1 】



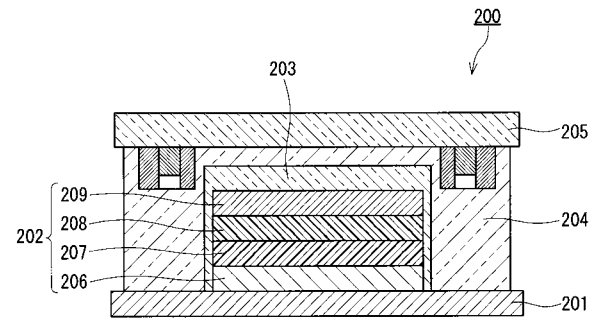
【 図 3 】



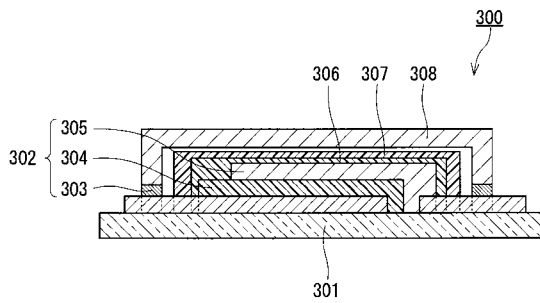
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



专利名称(译)	树脂组合物，固化树脂产品和有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2015219996A</a>	公开(公告)日	2015-12-07
申请号	JP2014100930	申请日	2014-05-14
[标]申请(专利权)人(译)	松下知识产权经营股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	松下IP管理有限公司		
[标]发明人	紺田 哲史 福岡 歩		
发明人	紺田 哲史 福岡 歩		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 C08L101/00 C08K9/06		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A C08L101/00 C08K9/06		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC22 3K107/CC23 3K107/CC45 3K107/EE42 3K107/EE49 3K107/EE53 3K107/EE55 4J002/BG031 4J002/DJ016 4J002/FB106 4J002/FD206 4J002/GQ00		
代理人(译)	蒲田浩一		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

<b>摘要(译)</b> 本发明提供一种有机EL装置，用于直接覆盖有机EL元件即使当一个显著还原反应可以在可靠性通过抑制有机EL元件的亮度寿命的树脂组合物改进到。本发明的树脂组合物包含含有热塑性树脂，光固化树脂或热固性树脂的树脂组分，和具有多个孔的无机化合物颗粒。该无机化合物颗粒，包含具有用于包含在树脂成分的低分子量有机成分具有亲性的官能团的硅烷偶联剂，进行表面改性。本发明的有机EL装置包括一对电极121和125，并且将有机层包括发光设置在对电极121和125，具有覆盖所述有机EL元件12中的树脂层的有机EL元件12之间层124它包括一个13，。树脂层13由本发明的树脂组合物形成。	(21) 出願番号	特願2014-100930 (P2014-100930)	(71) 出願人	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
	(22) 出願日	平成26年5月14日 (2014.5.14)	(74) 代理人	100107641 弁理士 磯田 耕一
		(72) 発明者	紺田 哲史 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内	
		(72) 発明者	福岡 歩 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内	
		Fターム(参考)	3K107 AA01 CC22 CC23 CC45 EE42 EE49 EE53 EE55 4J002 BG031 DJ016 FB106 FD206 GQ00	