

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6434748号
(P6434748)

(45) 発行日 平成30年12月5日 (2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日 (2018. 11. 16)

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

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-176343 (P2014-176343)	(73) 特許権者	000002174
(22) 出願日	平成26年8月29日 (2014. 8. 29)		積水化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2016-51602 (P2016-51602A)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(43) 公開日	平成28年4月11日 (2016. 4. 11)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成29年4月19日 (2017. 4. 19)		特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	西出 勝則
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	会田 哲也
			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	三笠 雄司

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

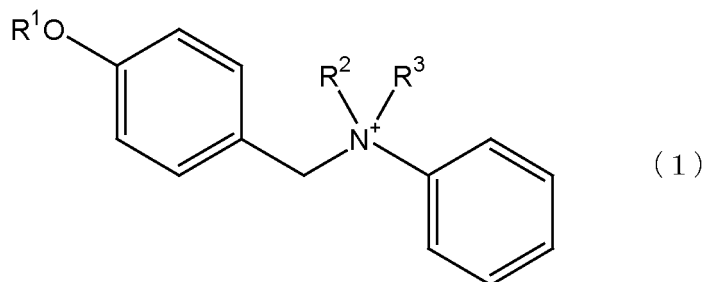
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

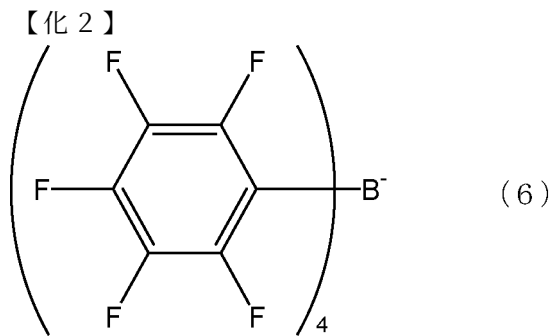
水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を含有するカチオン重合性化合物と、下記式 (1) で表されるカチオン部を有する熱カチオン重合開始剤とを含有し、前記式 (1) で表されるカチオン部を有する熱カチオン重合開始剤の含有量が、前記カチオン重合性化合物 100 重量部に対して、0.1 重量部未満であり、前記式 (1) で表されるカチオン部を有する熱カチオン重合開始剤は、下記式 (6) で表されるアニオン部を有する

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。

【化 1】



式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 のアルキル基である。



10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低温硬化性、保存安定性、及び、硬化膜の平坦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。

20

【0003】

特許文献1には、有機EL表示素子の有機発光材料層と電極とを、CVD法により形成した樹脂膜と、窒化珪素膜との積層膜により封止する方法が開示されている。ここで樹脂膜は、窒化珪素膜の内部応力による有機層や電極への圧迫を防止する役割を有する。

【0004】

特許文献1に開示された窒化珪素膜で封止を行う方法では、有機薄膜素子の表面の凹凸や異物の付着、内部応力によるクラックの発生等により、窒化珪素膜を形成する際に有機薄膜素子を完全に被覆できないことがある。窒化珪素膜による被覆が不完全であると、水分が窒化珪素膜を通して有機層内に浸入してしまう。

30

有機層内への水分の浸入を防止するための方法として、特許文献2には、無機材料膜と樹脂膜とを交互に蒸着する方法が開示されており、特許文献3や特許文献4には、無機材料膜上に樹脂膜を形成する方法が開示されている。

【0005】

無機材料膜上に樹脂膜を形成する方法として、特許文献5には、樹脂組成物を無機材料膜上に塗布する方法が開示されている。しかしながら、特に、厚さ20μm以下の樹脂膜を形成する場合、塗布膜にピンホールが発生しやすくなり、得られた樹脂膜が有機発光材料層への水分の浸入を十分に防止できな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2000-223264号公報

【特許文献2】特表2005-522891号公報

【特許文献3】特開2001-307873号公報

【特許文献4】特開2008-149710号公報

【特許文献5】特開2012-190612号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

本発明は、低温硬化性、保存安定性、及び、硬化膜の平坦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。

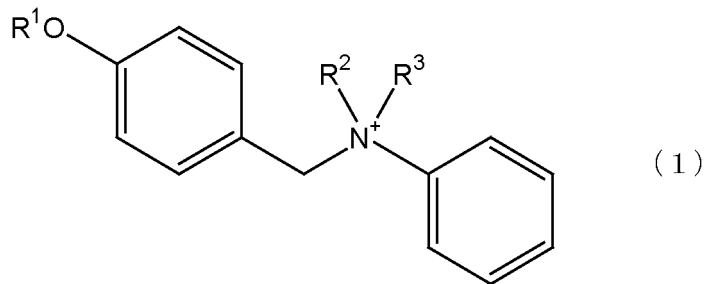
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を含有するカチオン重合性化合物と、下記式（1）で表されるカチオン部を有する熱カチオン重合開始剤とを含有し、上記式（1）で表されるカチオン部を有する熱カチオン重合開始剤の含有量が、上記カチオン重合性化合物100重量部に対して、0.1重量部未満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。

【0009】

【化1】



【0010】

式（1）中、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基である。

以下に本発明を詳述する。

【0011】

本発明者らは、有機EL表示素子の内部への水分の浸入を十分に防止すること等を目的として、従来用いられてきたアクリル化合物とラジカル重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物に代えて、エポキシ化合物やオキセタニル化合物等のカチオン重合性化合物と、熱カチオン重合開始剤や熱硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物を有機EL表示素子用封止剤として用いることを検討した。しかしながら、このような硬化性樹脂組成物は、素子ダメージ等の観点から求められる低温硬化性と、保存安定性とを両立させることができなかつたり、塗布時に波打った塗布膜がそのまま硬化して平坦性に劣るものとなることにより透湿防止性が充分に得られなかつたりするという問題があった。特にスクリーン印刷法等の印刷方式によって塗布した場合、平坦性の問題が顕著であった。

そこで本発明者らは更に鋭意検討した結果、驚くべきことに、特定のカチオン重合性化合物と特定の熱カチオン重合開始剤とを組み合わせることで、低温硬化性、保存安定性、及び、硬化膜の平坦性の全てに優れる有機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。本発明の有機EL表示素子用封止剤は、スクリーン印刷法等の印刷方式によって基板や無機材料膜上に塗布した場合でも平坦性に優れる硬化膜を形成できる。

【0012】

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、水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を含有する。

上記水添ビスフェノール骨格を有する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、低温硬化性に優れるものとなる。また、後述する熱硬化剤の配合量を少量とすることができるため、波打ちを低減した平坦性に優れる硬化膜を得ることができる。

【0013】

上記水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物のエポキシ当量の好ましい下限は1

10

20

30

40

50

50 g/eq、好ましい上限は1200 g/eqである。上記エポキシ当量が上記範囲であることにより、得られる有機EL表示素子用封止剤は、基板や無機材料膜に対する接着性に優れるものとなる。上記エポキシ当量のより好ましい下限は160 g/eq、より好ましい上限は1000 g/eqである。

なお、上記「エポキシ当量」は、(エポキシ化合物の分子量)/(エポキシ化合物1分子中のエポキシ基の数)を意味する。

【0014】

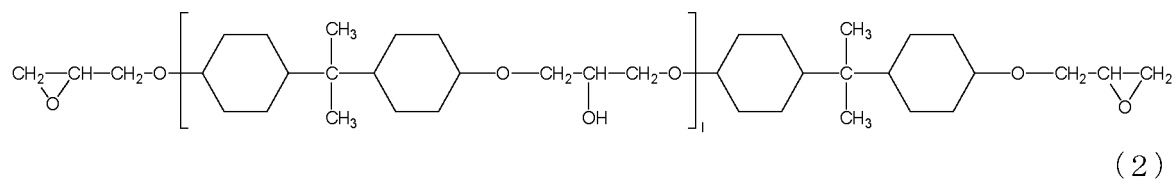
上記水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物としては、例えば、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールF型エポキシ化合物、水添ビスフェノールE型エポキシ化合物、水添ビスフェノールS型エポキシ化合物等が挙げられる。なかでも、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールF型エポキシ化合物、及び、水添ビスフェノールE型エポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。これらの水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0015】

上記水添ビスフェノールA型エポキシ化合物としては、下記式(2)で表される化合物が挙げられ、上記水添ビスフェノールF型エポキシ化合物としては、下記式(3)で表される化合物が挙げられ、上記水添ビスフェノールE型エポキシ化合物としては、下記式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0016】

【化2】

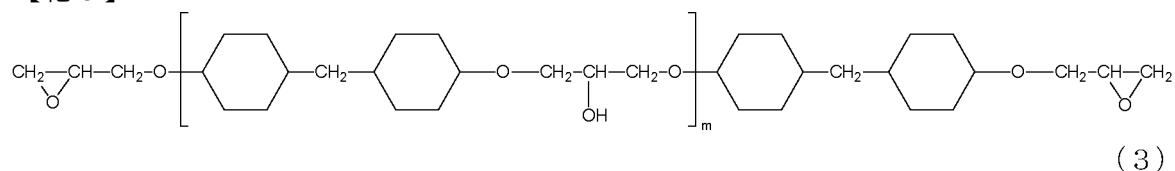


【0017】

式(2)中、1は0~100の整数を表す。

【0018】

【化3】

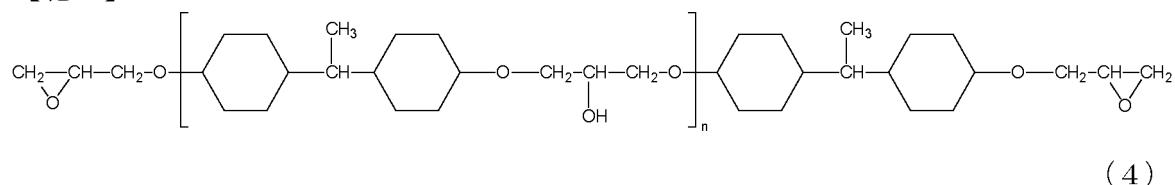


【0019】

式(3)中、mは0~100の整数を表す。

【0020】

【化4】



【0021】

式(4)中、nは0~100の整数を表す。

【0022】

上記水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物は、対応するビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を公知の方法で水素化することにより製造することができる。上記水添ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を製造する方法としては、具体的には例

えば、上記ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を、無溶剤下又は適当な有機溶剤に溶解して、ロジウム又はルテニウムを活性炭又はグラファイトに担持した触媒の存在下で該ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物の芳香環を選択的に水素化反応する方法等が挙げられる。

【0023】

上記水添ビスフェノールA型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、YX-8000（三菱化学社製、エポキシ当量205 g/e q）、YX-8034（三菱化学社製、エポキシ当量290 g/e q）、YX-8040（三菱化学社製、エポキシ当量1200 g/e q）等が挙げられる。

上記水添ビスフェノールF型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、jER1750（三菱化学社製、エポキシ当量170 g/e q）、YL-6753（三菱化学社製、エポキシ当量180 g/e q）等が挙げられる。

【0024】

上記カチオン重合性化合物は、本発明の目的を阻害しない範囲において、上記水添ビスフェノール骨格を有する化合物以外のその他のカチオン重合性化合物を含有してもよい。

上記その他のカチオン重合性化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物等のビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物や、オキセタン樹脂等が挙げられる。

【0025】

上記その他のカチオン重合性化合物を含有する場合、上記水添ビスフェノール骨格を有する化合物の含有量は、上記カチオン重合性化合物全体100重量部に対して、好ましい下限が30重量部である。上記水添ビスフェノール骨格を有する化合物の含有量が30重量部未満であると、得られる有機EL表示素子用封止剤が低温硬化性や硬化膜の平坦性に劣るものとなることがある。上記水添ビスフェノール骨格を有する化合物の含有量のより好ましい下限は50重量部である。

【0026】

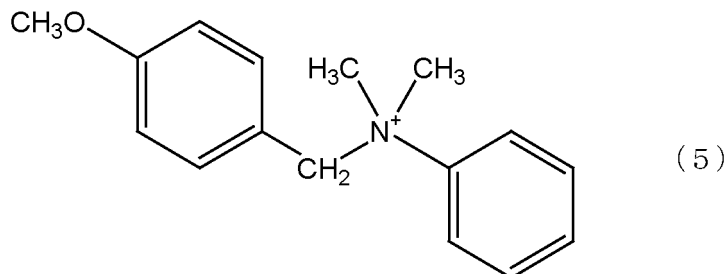
本発明の有機EL表示素子用封止剤は、上記式（1）で表されるカチオン部を有する熱カチオン重合開始剤（以下、「本発明にかかる熱カチオン重合開始剤」ともいう）を含有する。本発明にかかる熱カチオン重合開始剤を、上記水添ビスフェノール骨格を有する化合物と組み合わせて含有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は低温硬化性及び保存安定性に優れるものとなる。また、本発明にかかる熱カチオン重合開始剤の含有量を少量とすることにより、硬化膜の平坦性に優れるものとなる。

【0027】

本発明にかかる熱カチオン重合開始剤は、上記式（1）で表されるカチオン部を有する。なかでも、下記式（5）で表されるカチオン部を有するものが好適に用いられる。

【0028】

【化5】

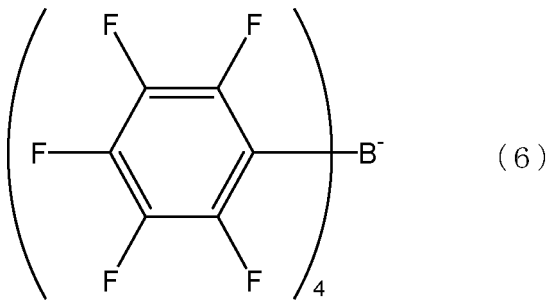


【0029】

本発明にかかる熱カチオン重合開始剤のアニオン部（対アニオン）としては、例えば、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、下記式（6）で表されるイオン等が挙げられる。なかでも、本発明にかかる熱カチオン重合開始剤は、下記式（6）で表されるアニオン部を有することが好ましい。

【0030】

【化6】



10

【0031】

本発明にかかる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、CXC-1612 (King Industries 社製) 等が挙げられる。

これらの熱カチオン重合開始剤は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が組み合わせて用いられてもよい。

【0032】

本発明にかかる熱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、0.1重量部未満である。本発明にかかるカチオン重合開始剤の含有量が0.1重量部以上であると、塗布後の波打ちを低減できずに硬化膜が平坦性に劣るものとなる。本発明にかかるカチオン重合開始剤の含有量の好ましい上限は0.09重量部、より好ましい上限は0.08重量部である。

20

また、本発明にかかる熱カチオン重合開始剤の含有量は、本発明にかかる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0.03重量部である。本発明にかかる熱カチオン重合開始剤の含有量が0.03重量部未満であると、得られる有機EL表示素子用封止剤が硬化性に劣るものとなることがある。本発明にかかるカチオン重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.04重量部である。

【0033】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、低温硬化性と保存安定性とを両立させ、かつ、硬化膜の平坦性を向上させる観点から、本発明にかかる熱カチオン重合開始剤に加えて、その他の熱カチオン重合開始剤を含有してもよい。

30

【0034】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、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布後の平坦性を更に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。

【0035】

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。なかでも、シリコン系のものが好ましく、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサンがより好ましく、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが更に好ましい。

40

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-354、BYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-313、BYK-315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-342、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-370、BYK-378、BYK-3455 (いずれもビックケミー・ジャパン社製)、サーフロンS-611 (AGCセイミケミカル社製) 等が挙げられる。

【0036】

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

50

せる役割を有する。

【0037】

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。

【0038】

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0.1重量部未満であると、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が十分に発揮されないことがある。上記シランカップリング剤の含有量が10重量部を超えると、余剰のシランカップリング剤がブリードアウトすることがある。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

【0039】

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。

【0040】

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。

20

【0041】

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。

【0042】

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。

30

【0043】

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、本発明にかかる熱カチオン重合開始剤と、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。

【0044】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、25℃における表面張力が25mN/m以下であることが好ましい。上記表面張力が25mN/m以下であることにより、塗布膜が平坦性に優れるものとなる。上記表面張力は、23mN/m以下であることがより好ましい。なお、本明細書において、上記表面張力は、動的濡れ性試験機（レスカ社製、「WET-6100型」）により測定することができる。

40

【0045】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、スクリーン印刷法により好適に塗布することができる。

また、本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布するその他の方法としては、例えば、静電塗布法、スリットコート法、ディスペンサー塗布法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法等が挙げられる。

また、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、基板や無機材料膜の全面に塗布してもよいし、基板や無機材料膜の一部に塗布してもよい。

50

【0046】

本発明の有機EL表示素子用封止剤は、コーンローター式粘度計を用いて、25℃、2.5rpmの条件で測定した全体の粘度の好ましい下限が100mPa・s、好ましい上限が6000mPa・sである。上記粘度が100mPa・s未満又は6000mPa・sを超えると、得られる有機EL表示素子用封止剤が、塗布性に劣るものとなることがある。上記粘度のより好ましい下限は1000mPa・s、より好ましい上限は5000mPa・sである。

【0047】

本発明の有機EL表示素子用封止剤により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、該積層体を完全に被覆する場合に好適に用いることができる。

10

【発明の効果】

【0048】

本発明によれば、低温硬化性、保存安定性、及び、硬化膜の平坦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】

【0049】

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。

20

【0050】

(合成例)

攪拌機、冷却器及び温度計を備えた1000mL容のオートクレープ内に、ビスフェノールE型エポキシ樹脂（プリンテック社製、「EPOX-MK R710」、エポキシ当量163g/eq）100g、テトラヒドロフラン300g、及び、5%ロジウム/95%グラファイト（グラファイトの表面積：130m²/g）触媒5.0gを仕込み、水素圧力7MPa、温度70～100℃、攪拌速度500～800rpmの条件を保持しながら、5時間還元反応を行った。反応終了後、冷却し、触媒を濾別した後、テトラヒドロフランをロータリーエバポレーターにて減圧下、温度80～120℃で留去させて、水添ビスフェノールE型エポキシ化合物を得た。得られた水添ビスフェノールE型エポキシ化合物のエポキシ当量は、169g/eqであった。

30

【0051】

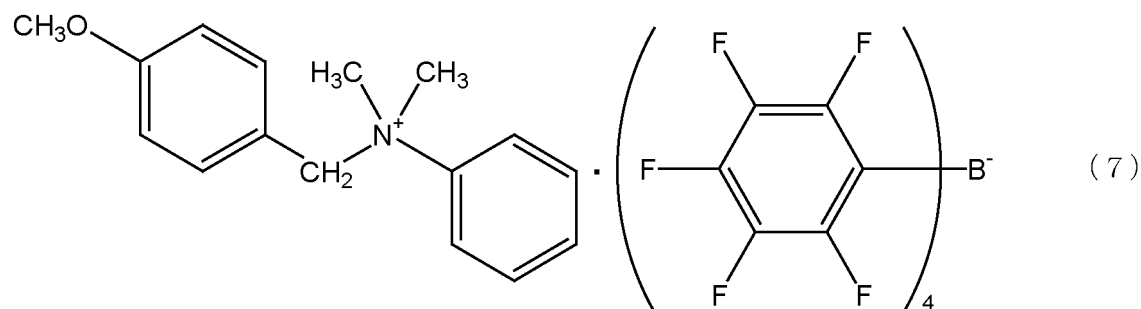
(実施例1)

水添ビスフェノール骨格を有する化合物として水添ビスフェノールA型エポキシ化合物（三菱化学社製、「YX-8000」）60重量部及び水添ビスフェノールA型エポキシ化合物（三菱化学社製、「YX-8034」）40重量部と、本発明にかかる熱カチオン重合開始剤として下記式（7）で表される化合物（King Industries社製）0.09重量部と、表面改質剤としてポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン溶液（ビックミー・ジャパン社製、「BYK-330」）0.3重量部とを混合し、遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎 AR-100」）を用い、攪拌速度2000rpm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。

40

【0052】

【化 7】



10

【0053】

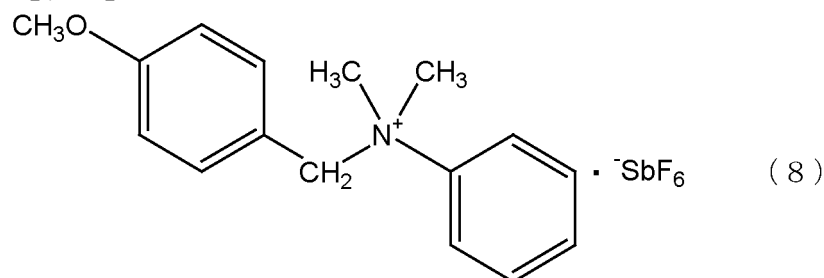
(実施例 2 ～ 10、比較例 1 ～ 7)

用いた材料及び配合量を表 1、2 に示したものとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 表示素子用封止剤を作製した。

なお、表 1、2 中における「CXC-1612」は、本発明にかかる熱カチオン重合開始剤である下記式 (8) で表される化合物である。

【0054】

【化 8】



20

【0055】

<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、2 に示した。

30

【0056】

(1) 粘度及び保存安定性

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、コーンローター式粘度計（東機産業社製、「TV-22 型」）を用いて、25℃、2.5 rpm の条件における粘度（初期粘度）を測定した。

また、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 25℃ で 1 週間保管したときの粘度を初期粘度と同様にして測定し、 $\left((25^\circ\text{C}、1\text{週間保管後の粘度}) - (\text{初期粘度}) \right) / (\text{初期粘度})$ を粘度変化率として測定した。粘度変化率が 1.05 未満であった場合を「○」、1.05 以上 1.1 未満であった場合を「△」、1.1 以上であった場合を「×」として保存安定性を評価した。

40

【0057】

(2) 硬化膜の平坦性

実施例及び比較例で得られた各有機 EL 表示素子用封止剤を、スクリーン印刷機（ニューロング精密工業社製、「LS-100VC」）を用いて、ガラス基板にスクリーン印刷方式で塗布した。塗布時には膜厚が 20 μm 以下になるように印刷速度等を調整した。次いで、100℃ オープンの中にて 30 分間加熱し、有機 EL 表示素子用封止剤を硬化し、硬化膜を得た。得られた硬化膜を目視し、硬化膜に凹凸が全く無い場合を「○」、凹凸がややある場合を「△」、大きな又は多数の凹凸や弾きがあった場合を「×」として硬化膜の平坦性を評価した。

【0058】

50

(3) 低温硬化性

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、100℃で30分間加熱して硬化させた時のエポキシ基の反応率（エポキシ基由来のピークの減少率）を、赤外分光装置（Agilent Technologies社製、「UMA600」）を用いて測定し、反応率が90%以上であるものを「◎」、90%未満80%以上であるものを「○」、80%未満であるものを「×」として低温硬化性を評価した。

【0059】

(4) 有機EL表示素子の信頼性

（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）

ガラス基板にITO電極を1000Å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-ヒドロキシキノリル)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れ、真空チャンバー内を、 1×10^{-4} 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15Å/sで基板に堆積させ、膜厚600Åの正孔輸送層を成膜した。次いで、Alq₃の入った坩堝を加熱し、15Å/sの蒸着速度で膜厚600Å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ポートにフッ化リチウム200mgを、別のタングステン製ポ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0.2Å/sの蒸着速度で5Å成膜した後、アルミニウムを20Å/sの速度で1000Å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SiH₄ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量をSiH₄ガス10sccm及び窒素ガス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Aの厚さは、約1μmであった。

【0061】

（樹脂保護膜の形成）

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、スクリーン印刷機（ニューロング精密工業社製、「LS-100VC」）を用いて、無機材料膜Aにより被膜されたガラス基板にスクリーン印刷方式で塗布した。塗布時には膜厚が20μm以下になるように印刷速度等を調整した。次いで、100℃オープンの中にて30分間加熱し、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。

【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 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（2 インチセル）を、温度 85℃、湿度 85% の環境下で 100 時間暴露した後、10 V 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。ダークスポットがなく、均一に発光した場合を「○」、発光はしたものの、ダークスポットがあった場合を「△」、全く発光しなかった場合を「×」として評価した。

【0064】

【表 1】

			実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
組成 (重量部)	カチオン 重合性化合物	水添ビスフェノール骨格を 有する化合物	水添ビスフェノールA型エポキシ化合物 (三菱化学社製、「YX-8000」、エポキシ当量205g/eq)										
			水添ビスフェノールA型エポキシ化合物 (三菱化学社製、「YX-8034」、エポキシ当量290g/eq)										
			水添ビスフェノールF型エポキシ化合物 (三菱化学社製、「YL-6753」、エポキシ当量180g/eq)										
			水添ビスフェノールE型エポキシ化合物 (エポキシ当量169g/eq)										
			3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (宇部興産社製、「EHO」)										
	熱カチオン 重合開始剤	その他の カチオン重合性化合物	3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン (東亜合成社製、「OXT-212」)										
			式(7)で表される化合物 (King Industries社製)										
			式(8)で表される化合物 (King Industries社製、「CXC-1612」)										
	表面改質剤	ポリエーテル変性ポリメチルシロキサン溶液 (ビックケミー・ジャパン社製、「BYK-330」)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	粘度 (mPa・s)			4000	4000	4000	4000	1200	1500	1600	1500	4000	4000
保存安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
硬化膜の平坦性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
低温硬化性			◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	
有機EL表示素子の信頼性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【表 2】

				比較例						
				1	2	3	4	5	6	7
組成 (重量部)	カチオン 重合性化合物	水添ビスフェノールA型エポキシ化合物 有する化合物	水添ビスフェノールA型エポキシ化合物 (三菱化学社製、「YX-8000」、エポキシ当量205g/eq)	—	—	60	60	60	60	60
			水添ビスフェノールA型エポキシ化合物 (三菱化学社製、「YX-8034」、エポキシ当量290g/eq)	—	—	40	40	40	40	40
	カチオン 重合性化合物	その他の カチオン重合性化合物	ビスフェノールF型エポキシ化合物 (DIC社製、「830CRP」、エポキシ当量160g/eq)	100	100	—	—	—	—	—
			式(7)で表される化合物 (King Industries社製)	0.08	—	—	—	—	0.12	—
			式(8)で表される化合物 (King Industries社製、「CXC-1612」)	—	0.08	—	—	—	—	0.12
	熱カチオン 重合開始剤	その他の 熱カチオン重合開始剤	(三新化学工業社製、「SI-B3A」)	—	—	0.08	—	—	—	—
			(三新化学工業社製、「SI-60」)	—	—	—	0.08	—	—	—
			(サンアプロ社製、「TA-100」)	—	—	—	—	0.08	—	—
	表面改質剤		ポリエーテル変性ポリメチルシロキサン溶液 (ビツケミー・ジャパン社製、「BYK-330」)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			粘度 (mPa・s)	1500	1500	4000	4000	4000	4000	4000
評価			保存安定性	○	○	×	×	○	△	△
			硬化膜の平坦性	×	×	△	△	○	△	△
			低温硬化性	×	×	◎	◎	×	◎	◎
			有機EL表示素子の信頼性	×	×	○	○	×	○	○

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明によれば、低温硬化性、保存安定性、及び、硬化膜の平坦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。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-81156 (JP, A)
国際公開第2013/067947 (WO, A1)
特許第4952866 (JP, B2)
特開2008-308596 (JP, A)
特開2010-18797 (JP, A)
特開2007-299725 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/04
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP6434748B2	公开(公告)日	2018-12-05
申请号	JP2014176343	申请日	2014-08-29
[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	西出勝則 会田哲也		
发明人	西出 勝則 会田 哲也		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 C08G59/68		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A C08G59/68		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC45 3K107/EE49 3K107/FF14 4J036/AB02 4J036/AB07 4J036/AD08 4J036/GA02 4J036/GA06 4J036/GA21 4J036/HA12 4J036/JA07		
其他公开文献	JP2016051602A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 要解决的问题：为有机电致发光显示元件提供密封剂，其具有优异的低温固化性，储存稳定性和固化膜的平整度。含有具有氢化双酚骨架的环氧化合物和具有由下式 (1) 表示的阳离子部分的热阳离子聚合引发剂的阳离子可聚合化合物被包含在式 (1) 中，其中，基于100重量份的阳离子可聚合化合物，具有阳离子部分的热阳离子聚合引发剂的含量小于0.1重量份。在式 (1) 中，R 1，R 2和R 3各自独立地为具有1至6个碳原子的烷基。【选择图】无

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特 許 公 報(B2)	(11) 特許番号 特許第6434748号 (P6434748)
(45) 発行日 平成30年12月5日(2018.12.5)	(24) 登録日 平成30年11月16日(2018.11.16)	
(51) Int. Cl. H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)	F I H05B 33/04 H05B 33/14 C08G 59/68	A
請求項の数 1 (全 14 頁)		
(21) 出願番号 特願2014-176343 (P2014-176343)	(73) 特許権者 000002174 积水化学工業株式会社	
(22) 出願日 平成26年8月29日(2014.8.29)	大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号	
(65) 公開番号 特開2016-51602 (P2016-51602A)	(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所	
(43) 公開日 平成28年4月11日(2016.4.11)	(72) 発明者 西出 勝則 大阪府三島郡島本町百山2-1 积水化学工業株式会社内	
審査請求日 平成29年4月19日(2017.4.19)	(72) 発明者 会田 哲也 大阪府三島郡島本町百山2-1 积水化学工業株式会社内	
審査官 三笠 雄司		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		