

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5667281号
(P5667281)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/04 (2006.01)

H O 5 B 33/04

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

C O 8 L 101/02 (2006.01)

C O 8 L 101/02

C O 8 K 5/04 (2006.01)

C O 8 K 5/04

請求項の数 15 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-271024 (P2013-271024)

(22) 出願日 平成25年12月27日(2013.12.27)

審査請求日 平成26年7月9日(2014.7.9)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

(74) 代理人 100131288

弁理士 宮前 尚祐

(72) 発明者 三原 尚明

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 石坂 靖志

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古

河電気工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用充填材料及び有機電界発光素子の封止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

数平均分子量が300以上20000未満、かつヨウ素価が40g/100g未満であって極性基を有しない炭化水素系ポリマー及び有機金属化合物を含有し、25℃で液状の樹脂組成物からなる有機電界発光素子用充填材料であって、該樹脂組成物中に含有するポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリブテン-1、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、水素化ポリイソブレン、水素化ポリブタジエン、水素化ポリブテン-1、(末端)水素化ポリイソブチレン、シクロオレフィンホモポリマー、シクロオレフィンコポリマー、テルペン樹脂、水素化シクロオレフィンホモポリマー、水素化シクロオレフィンコポリマー、水素化テルペン樹脂、およびC5留分を主原料とするジシクロペンタジエン成分とC9留分である芳香族成分との共重合石油樹脂の水素化物から選択される、数平均分子量が300以上20000未満、かつヨウ素価が40g/100g未満であって極性基を有しない炭化水素系ポリマーのみであって、窒化ケイ素に対する接触角が10～40°であり、85℃に1時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で500ppm以下である有機電界発光素子用充填材料。

【請求項2】

前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、ポリイソブチレンまたは水素化ポリイソブチレンである請求項1に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項3】

前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、水素化ポリイソブチレンである請求項 1 または 2 に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 4】

前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、数平均分子量が 300 以上 1000 未満の環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 5】

前記有機金属化合物の含有量が、充填材料全体に対して 5 ~ 40 質量%である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 6】

25 で、せん断速度が $0.1 \sim 1000 \text{ S}^{-1}$ の領域において、非ニュートン流体である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 7】

350 ~ 800 nm の波長領域における全光線透過率が、経路長 25 μm で 90 % 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 8】

60 、 90 % RH の環境下に 100 時間保管後の 350 ~ 800 nm の波長領域における全光線透過率が、経路長 25 μm で 80 % 以上である請求項 7 に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 9】

前記有機金属化合物の中心金属元素が、元素の長周期表における第 2 族 ~ 第 4 族及び第 11 族 ~ 第 14 族のいずれかの族に属する金属元素である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 10】

前記有機金属化合物の中心金属元素が、カルシウム、マグネシウム、バリウムまたはアルミニウムであって、アルミニウムの場合、配位子または陰イオンとなる有機分子が、全て脂肪族アルコールである請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 11】

前記樹脂組成物が、平均粒径 10 ~ 60 nm の無機粒子を 1 ~ 20 質量%含む請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 12】

前記無機粒子の 1 粒子辺りの投影像の輪郭線のフラクタル次元が、1 より大きい請求項 11 に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 13】

前記樹脂組成物が、松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルを含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

【請求項 14】

少なくとも、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止する気密容器内に請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用充填材料を充填する工程を含む有機電界発光素子の封止方法。

【請求項 15】

前記絶縁性保護層が、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物よりなる無機薄層を少なくとも 1 層含む単層構造又は多層構造よりなる請求項 14 に記載の有機電界発光素子の封止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光ダイオード (Organic Light - Emitting

10

20

30

40

50

D i o d e) 等の有機電界発光素子 (O L E D 又は O L E D 素子ともいう。) を湿気から保護し、塗布時の作業性に優れ、アウトガス成分が少なく、ディスプレイの視認性に悪影響を与えることなく使用できる液状充填材料及びそれを用いた O L E D の封止方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

近年、有機電界発光素子のディスプレイや照明等への展開が進みつつある。

O L E D は、その優れた発色性及び省エネルギー性が魅力的である一方で、最大の課題として耐久性の弱さが挙げられる。特に、水分に起因するダークスポットと呼ばれる非発光部の発生が問題となっている。

10

【 0 0 0 3 】

そこで、水分を O L E D に侵入させない方法として、例えば特許文献 1 において、中空の気密容器中に O L E D を封止し、この気密容器内の空間を不活性ガス雰囲気を満たす方式が提案されている。

また、例えば特許文献 2 及び 3 において、窒化ケイ素に代表される水分透過性の小さな無機物よりなる保護層等を O L E D の O L E D 層又は発光部等に設ける方法も提案されている。

【 0 0 0 4 】

ところが、気密容器内に不活性ガスを満たす方式では、放熱性が十分でないため、O L E D の寿命に却って悪影響を与えてしまう。そのため、十分に長寿命化できないという問題があった。

20

また、無機物よりなる保護層を微小欠陥なしに成膜することは現行の技術では極めて困難であり、高温高湿環境下ではやはりダークスポットが発生する問題があった。これを解決するために、例えば欠陥平坦化層を無機物よりなる保護層の上に形成した上に、さらに無機物よりなる別の保護層を重ねるといった方法を何度も繰り返して多層構造の保護層を設けることも考えうる。しかし、一般家庭向けのディスプレイや照明への適用には、手間やコストの面で大きな問題があった。

【 0 0 0 5 】

そこで、特許文献 4 及び 5 において、不活性ガスではなく、シリコン油等の防湿油や硬化性樹脂を充填剤として用いる技術が提案されている。

30

しかし、防湿油や硬化性樹脂を充填する方法では、防湿油や硬化性樹脂に含まれる低分子量の有機成分及び溶媒等が揮発したアウトガスによって、気密容器内に気泡が生じてディスプレイの美観 (視認性ともいう) を損なうなどの問題があった。また、O L E D 層を形成する有機分子にアウトガスが浸透してダークスポットが発生するリスクが高くなるなどの問題も生じている。

そのうえ、防湿油や硬化性樹脂を保護層と併用したとしても、水分の影響を完全に排除することはできず、特に長期に亘る高温高湿環境下ではやはりダークスポットが発生する。

【 0 0 0 6 】

そのため、例えば特許文献 6 や 7 では、硬化性樹脂等に酸化カルシウムや酸化マグネシウム等の吸湿性金属酸化物等を添加することで、充填剤に乾燥能力を付与する方法も提案されている。

40

しかし、充填剤に硬化性樹脂等を用いた場合は、硬化性樹脂等の硬化収縮により O L E D 素子が破壊されやすく、硬化時の破壊リスクが問題となっている。

【 0 0 0 7 】

ところで、乾燥能力を付与した充填剤が無色透明であれば、O L E D 素子で発生した光を T F T 基板側ではなく、封止基板 (対向基板) 側から取り出す、所謂「トップエミッション型」の O L E D 素子への適用も可能となる。トップエミッション型の O L E D 素子は、取り出し光を T F T が遮らないために、所謂「ボトムエミッション型」のものに比べて、発光効率が良く、例えば画像表示装置に用いるとより高輝度な画像が得られる点で有利

50

である。

このような無色透明かつ乾燥能力を有する充填剤として、例えば特許文献 8 ～ 11 に、アルミニウムオキシドアルコキシド等の有機金属化合物、それらと樹脂の混合物等が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2002 - 33187 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 11648 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 159629 号公報

【特許文献 4】実開昭 58 - 147191 号公報

【特許文献 5】特開 2013 - 048115 号公報

【特許文献 6】国際公開第 2011 / 62167 号パンフレット

【特許文献 7】特許第 5144041 号公報

【特許文献 8】特開 2012 - 38659 号公報

【特許文献 9】特許第 4628210 号公報

【特許文献 10】特開 2012 - 38660 号公報

【特許文献 11】特開 2013 - 502312 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献 8 ～ 11 に記載された有機金属化合物等は、いずれも、充填時には液状充填剤として用いるものである。しかし、無機物よりなる保護層の表面に十分に濡れ拡がらないため、又は充填剤中に含まれる低分子量の有機成分の一部がアウトガス化することによって、気泡状の欠陥が一部に生じる場合があった。このような欠陥は、OLED の美観を損なわせ、OLED を用いたデバイス、例えば、フラットパネル等の画像表示装置の製造歩留まりの悪化要因の一つとなっていた。

【0010】

そこで、本発明は、上記問題点を解決し、OLED 素子を水分から保護し、硬化収縮によって OLED 素子を破壊するリスクもなく、かつ絶縁性保護層の表面に欠陥なく塗布、充填できる充填材料及びこれを用いた OLED の封止方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、乾燥能力をもつ充填材料について、ベースとなる種々の樹脂を検討するなかで、特定の炭化水素系ポリマーを用い、しかも接触角及びアウトガス量を特定の範囲に制御することによって、充填材料を塗布、充填しやすく、液状のままでも初期の乾燥能力を保持し、しかも充填後の硬化を不要として破壊リスクをも回避できることを、見出した。本発明は、この知見に基づきなされたものである。

【0012】

すなわち、上記課題は以下の手段により解決された。

(1) 数平均分子量が 300 以上 20000 未満、かつヨウ素価が 40 g / 100 g 未満であって極性基を有しない炭化水素系ポリマー及び有機金属化合物を含有し、25 で液状の樹脂組成物からなる有機電界発光素子用充填材料であって、該樹脂組成物中に含有するポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリブテン - 1、ポリイソブチレン、エチレン - プロピレン共重合体、水素化ポリイソブレン、水素化ポリブタジエン、水素化ポリブテン - 1、(末端)水素化ポリイソブチレン、シクロオレフィンホモポリマー、シクロオレフィンコポリマー、テルペン樹脂、水素化シクロオレフィンホモポリマー、水素化シクロオレフィンコポリマー、水素化テルペン樹脂、および C5 留分を主原料とするジシクロペンタジエン成分と C9 留分である芳香族成分との共重合石油樹脂の水素化物から選択される、数平均分子量が 300 以上 20000 未満

10

20

30

40

50

、かつヨウ素価が40 g / 100 g未満であって極性基を有しない炭化水素系ポリマーのみであって、窒化ケイ素に対する接触角が10～40°であり、85℃に1時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で500 ppm以下である有機電界発光素子用充填材料。

(2) 前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、ポリイソブチレンまたは水素化ポリイソブチレンである(1)に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(3) 前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、水素化ポリイソブチレンである(1)または(2)に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(4) 前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、数平均分子量が300以上1000未満の環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物である(1)～(3)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(5) 前記有機金属化合物の含有量が、充填材料全体に対して5～40質量%である(1)～(4)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(6) 25℃で、せん断速度が0.1～1000 S⁻¹の領域において、非ニュートン流体である(1)～(5)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(7) 350～800 nmの波長領域における全光線透過率が、経路長25 μmで90%以上である(1)～(6)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(8) 60℃、90% RHの環境下に100時間保管後の350～800 nmの波長領域における全光線透過率が、経路長25 μmで80%以上である(7)に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(9) 前記有機金属化合物の中心金属元素が、元素の長周期表における第2族～第4族及び第11族～第14族のいずれかの族に属する金属元素である(1)～(8)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(10) 前記有機金属化合物の中心金属元素が、カルシウム、マグネシウム、バリウムまたはアルミニウムであって、アルミニウムの場合、配位子または陰イオンとなる有機分子が、全て脂肪族アルコールである(1)～(9)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(11) 前記樹脂組成物が、10～60 nmの無機粒子を1質量%以上20質量%以下含む(1)～(10)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(12) 前記無機粒子の1粒子辺りの投影像の輪郭線のフラクタル次元が、1より大きい(11)に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(13) 前記樹脂組成物が、松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルを含む(1)～(12)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

(14) 少なくとも、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止する気密容器内に(1)～(13)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用充填材料を充填する工程を含む有機電界発光素子の封止方法。

(15) 前記絶縁性保護層が、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物よりなる無機薄層を少なくとも1層含む単層構造又は多層構造よりなる(14)に記載の有機電界発光素子の封止方法。

【0013】

本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、OLED素子を水分から保護し、硬化収縮によってOLED素子を破壊するリスクなく、かつ発光部等を覆う絶縁性保護層の無機物よりなる表面に欠陥なく塗布、充填できる充填材料、及びこれを用いたOLEDの封止方法を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】図 1 は、本発明の有機電界発光素子用充填材料を用いた O L E D 素子の概略を示す断面概略図である。

【図 2】図 2 は、実施例及び比較例において充填材料の塗布態様を示す上面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

なお、この実施の形態により本発明が限定されるものではなく、この形態に基づいて当業者等によりなされる実施可能な他の形態、実施例及び運用技術等はすべて本発明の範疇に含まれる。

10

また、本発明で石油樹脂とは、石油化学工業で行われるナフサ分解の副生油の一部を重合反応した樹脂を意味する。

【 0 0 1 7 】

< < 有機電界発光素子用充填材料 > >

本発明の有機電界発光素子用充填材料（本発明の充填材料ともいう）は、後述する炭化水素系ポリマー及び有機金属化合物を必須成分として含有する、25（以後、本願明細書では、25を室温ともいう）で液状の樹脂組成物からなる。

ここで、液状とは、樹脂組成物が全体として液体状態にあることをいい、固体分散物を含む懸濁液又は分散液である場合も含む。

本発明の充填材料は、水分の乾燥能力を有し、後述する O L E D を湿気から保護する液状充填材料として用いられる。これにより、簡便な作業にて O L E D 素子のダークスポット発生を好適に抑止できる。

20

【 0 0 1 8 】

本発明に用いる炭化水素系ポリマーは、数平均分子量が 300 以上 20000 未満、かつヨウ素価が 40 g / 100 g 未満であって極性基を有しないポリマーである。このような炭化水素系ポリマーは、本発明の充填材料に、疎水性を付与し、かつ後述する絶縁性保護膜が設けられた発光部に室温で塗布する際の良好な作業性を担保するための流動特性及び小さな接触角をも付与する。

【 0 0 1 9 】

炭化水素系ポリマーは、不飽和炭化水素の重合体又はそれらの水素化物であり、例えば、非環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物、又は、環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物等が挙げられる。

30

なお、水素化物の水素化の程度は、特に限定されず、後述するヨウ素価によって定義される。

本発明において、重合体には単独重合体及び共重合体を含む。

【 0 0 2 0 】

非環状不飽和炭化水素としては、非環状不飽和脂肪族炭化水素が好ましく、非環状オレフィンがさらに好ましい。

非環状オレフィンの重合体である非環状ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリブテン - 1、ポリイソブチレン、エチレン - プロピレン共重合体等が挙げられる。非環状ポリオレフィンの水素化物としては、例えば、水素化ポリイソブレン、水素化ポリブタジエン、水素化ポリブテン - 1、（末端）水素化ポリイソブチレン等が挙げられる。

40

特に、表面エネルギーを小さくして疎水性と小さな接触角を付与でき、かつ流動性にも優れる点で、ポリイソブチレン及び水素化ポリイソブチレンが好ましく、水素化ポリイソブチレンがさらに好ましい。

【 0 0 2 1 】

環状不飽和炭化水素としては、環状不飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。環状不飽和脂肪族炭化水素は環状ポリオレフィンが好ましい。

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物としては、環状不飽和炭化水素の単独重

50

合体、環状不飽和炭化水素と他の共重合成分との共重合体、又は、これらの水素化物であり、例えば、シクロオレフィンホモポリマー、シクロオレフィンコポリマー及び石油樹脂、ポリピネンやポリリモネンといったテルペン樹脂、又は、これらの水素化物等が挙げられる。

他の共重合成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブレン、イソブチレン、ブタジエン等の上記非環状不飽和炭化水素の他に、ピペリレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等のエチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられる。

【0022】

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物は、石油樹脂の水素化物（水素化石油樹脂という）が好ましく、C5留分を主原料とするジシクロペンタジエン（DCPD）成分とC9留分である芳香族成分との共重合石油樹脂の水素化物（水素化C5/C9石油樹脂という）、C9留分である芳香族成分からなる石油樹脂の水素化物（水素化C9石油樹脂という）及びテルペン樹脂の水素化物（水素化テルペン樹脂という）がより好ましく、水素化C5/C9石油樹脂がさらに好ましい。

【0023】

炭化水素系ポリマーとしては、本発明の充填材料が液状となる限り、上記のもののうち1種単独で、又は2種以上を併用することができる。

1種単独で用いる場合には、室温で液状の、非環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物が好ましい。

【0024】

2種以上を併用する場合、その組み合わせは特に限定されない。この場合、少なくとも1種は、非環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物、又は、環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物が好ましい。

炭化水素系ポリマーが室温で固体である場合には、他の液状材料に溶解又は分散させることで、混合物として室温にて液状となるように、組み合わせ用いるのが好ましい。このような室温で固体の炭化水素系ポリマーは、より好ましくは、室温で液状の非環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物と併用される。

【0025】

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物は、単体としては、特に分子量が小さいものでも、室温で固体のものもある。したがって、室温で固体である場合には、上述のように、好ましくは室温で液状の非環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物と組み合わせ用いる。これにより、水分透過率が非常に小さくなって防湿性に優れ、表面エネルギーが小さくなって接触角も小さく、かつ非ニュートン的な流動特性を持った流体を得ることができる。

環状不飽和炭化水素の重合体と非環状不飽和炭化水素の重合体とを併用する場合、水素化ポリイソブチレンと水素化石油樹脂の組み合わせが好ましい。本発明では、これらを併用することにより、充填材料の流動特性がさらに向上して、塗布面積を大きくしても、欠陥なく塗布、充填できる。しかも、複数のデバイスに塗布する際、デバイス毎に塗布する間の、塗布作業をしない時間に、意図せずディスペンサーのシリンジから本発明の充填材が漏れ、塗布したくない部分に本発明の充填材が滴下することも抑制できるので、漏れやみ出しの発生も予防できる。更に、本発明の充填材中の疎水性も向上することで、水分浸透もより抑制できる。

【0026】

本発明に用いるヨウ素価が40g/100g未満の炭化水素系ポリマーは、ヨウ素化がより大きな不飽和度の高い炭化水素系ポリマーと比較して結晶化しやすい性質があるので、数平均分子量が20000以上であると、本発明の充填材料に流動性を付与できない場合がある。例えば、不飽和結合をより増やすことで、ポリマーの結晶性を小さくすれば、数平均分子量が20000以上であっても流動性は確保できる場合があるが、その場合は水分の透過を抑制する効果が小さくなってしまう。そのため、流動性と水分透過抑制を両

10

20

30

40

50

立させる観点からは不飽和結合を増やすことは望ましくない。したがって、水分の透過性を抑制しつつ、流動性を付与する観点等から、数平均分子量は10000以下が好ましく、1000以下がより好ましい。一方、数平均分子量が300未満であると、アウトガスが発生するリスクがあり、またOLEDを破壊する場合等がある。アウトガスの発生及びOLED破壊の防止等の点で、数平均分子量は、400以上が好ましい。

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物は、数平均分子量が1000未満のものが特に好ましい。

数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography））によるポリスチレン換算で求めた値である。

【0027】

10

本発明に用いる炭化水素系ポリマーは、ヨウ素価が40g/100g以上であると、水分透過性が大きくなり、OLEDデバイスの信頼性を改善する点で十分ではない場合等がある。水分透過性等の点で、ヨウ素価は、30g/100g以下が好ましく、18g/100g以下がより好ましく、15g/100g以下がさらに好ましく、10g/100g未満が最も好ましい。ヨウ素価は、少ないほど好ましく、0g/100gをとることもできるが、例えば後述する測定方法による検出限界値未満（未検出）が好ましい。

【0028】

炭化水素系ポリマーのヨウ素価は、不飽和炭化水素の種類、数平均分子量、及び、水素化の程度によって、適宜に調整できる。

なお、ヨウ素価は、基質、この場合は炭化水素系ポリマー、100gに付加しうるヨウ素（ I_2 ）のグラム数である。ヨウ素価の測定方法は、例えば、ウィイス法又はハヌス法等の呈色反応を利用した滴定法が挙げられる。

20

【0029】

具体的には、測定試料を正確に秤量し、シクロヘキサン等の、ヨウ素と反応しない有機溶媒を加えて希釈する。次にウィイス試薬（一塩化ヨウ素の酢酸溶液）又はハヌス試薬（臭化ヨウ素の酢酸溶液）を加え、30分～1時間程度放置して反応を進行させる。次に過剰量のヨウ化カリウム水溶液を加えると、未反応のヨウ素が遊離して三ヨウ化物イオンを形成し水相へ移動する。微量のデンプンを加えてヨウ素デンプン反応によって藍色に呈色させ、チオ硫酸ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下し、藍色が消失した時点で当量点とする。当量点に達するまでに使用したチオ硫酸ナトリウムの量から、反応に使われなかったヨウ素量を算出する。同様にして、試料が無い系で対照実験を行ってウィイス試薬又はハヌス試薬に元々含まれていたヨウ素量を求める。このようにして求めた、試料の有無によるヨウ素量の差分から反応に使われたヨウ素量を求め、このヨウ素量を、炭化水素系ポリマー100g当りに換算して、ヨウ素価とする。

30

【0030】

ここで、炭化水素系ポリマーのヨウ素価と数平均分子量の関係により、特にOLED素子のサイズが大きくなると、小さなサイズと比較し、厳しい評価でも本発明の効果を効果的に発揮させることが可能になる。

【0031】

炭化水素系ポリマーは、極性基を、好ましくは末端に有していない。少なくとも末端に極性基を有しない炭化水素系ポリマーは、その末端に、水素原子、メチル基やメチレン基等のアルキル基、シクロペンチル基やシクロヘキシル基等の環状アルキル基等の非極性基を有する。このような非極性基は、上記各基のように炭素原子と水素原子のみからなる基であり、本発明の充填材料の表面エネルギーを小さくし、小さな接触角を付与する。一般に表面エネルギーが小さい液体は、仮に粘度がある程度高い場合であっても、固体表面への濡れ性が良好であり、それは小さな接触角として観測できる。したがって、非極性基を多く含む炭化水素系ポリマーは濡れ性が良好な本発明の充填材料を得る点で好適である。

40

極性基としては、炭素原子と水素原子のみからなる基よりも強い極性を有する基であり、例えば、ヘテロ原子を含む基が挙げられ、より具体的には、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、環状エーテル骨

50

格を持つ基等が挙げられる。

【0032】

炭化水素系ポリマーの、本発明の充填材料全体に占める割合（含有率）は、絶縁性保護層への濡れ性（流動性とも関係する）を良好にしつつ、水分透過性を抑制する点で、50～90質量％が好ましく、60～80質量％がより好ましい。

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物を含有する場合、流動性と水分透過抑制のバランスをとる点で、本発明の充填材料中の含有率は10～40質量％が好ましく、より好ましくは20～30質量％である。

【0033】

また、炭化水素系ポリマーを2種以上併用する場合、各炭化水素系ポリマーの含有率は、本発明の充填材料が液状となる限り、上記範囲内において適宜に設定され、特に限定されない。

非環状不飽和炭化水素の重合体と環状不飽和炭化水素の重合体、特に水素化石油樹脂とを併用する場合、水素化ポリイソブチレン等の非環状不飽和炭化水素の重合体の方が非環状ポリオレフィン等の環状不飽和炭化水素の重合体より含有量が多いことが流動性の点でさらに好ましい。

ただし、本発明では、有機電界発光素子用充填材料の樹脂組成物中に含有するポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリブテン-1、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、水素化ポリイソブレン、水素化ポリブタジエン、水素化ポリブテン-1、（末端）水素化ポリイソブチレン、シクロオレフィンホモポリマー、シクロオレフィンコポリマー、テルペン樹脂、水素化シクロオレフィンホモポリマー、水素化シクロオレフィンコポリマー、水素化テルペン樹脂、およびC5留分を主原料とするジシクロペンタジエン成分とC9留分である芳香族成分との共重合石油樹脂の水素化物から選択される、数平均分子量が300以上2000未満、かつヨウ素価が40g/100g未満であって極性基を有しない炭化水素系ポリマーのみである。

【0034】

本発明に用いる有機金属化合物は、本発明の充填材料において乾燥成分として機能するものである。すなわち、この有機金属化合物は、外部から浸入してきた水分を捕捉することで、ダークスポット発生を抑止する。

有機金属化合物は、水分を捕捉可能な化合物であれば特に限定されないが、中心金属のイオンと、少なくともその一部が有機分子に由来する配位子又は陰イオンとを有する錯体又は化合物が挙げられる。有機分子は、少なくとも炭素原子をその分子構造に含むものである。

【0035】

中心金属元素は、元素の長周期表における第2族～第4族及び第11族～第14族のいずれかの族に属する金属元素が、透明性の観点から好ましい。具体的には、カルシウム、チタン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、バリウムが好ましく、その中でも、アルミニウム又はカルシウムがより好ましく、特にアルミニウムが乾燥能力及び濡れ性を両立できる点で、好ましい。また、アルミニウム等は、無色透明な充填材料を得ることもでき、トップエミッション型のデバイスにも適用可能である。

【0036】

配位子又は陰イオンとなる有機分子は、金属元素と化学結合して錯体又は化合物を形成するものであれば特に限定されないが、炭化水素系ポリマーとの相互溶解性及び濡れ性の観点から、脂肪族アルコール、ポリオール、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、マロン酸ジエステル、脂肪族カルボン酸等が好ましい。この中でも、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、マロン酸ジエステルがより好ましく、脂肪族アルコールがさらに好ましい。表面エネルギーを小さくして濡れ性を良くする観点から、有機分子は、1分子中の炭素原子数の合計が9以上のものがより好ましく、炭素原子数

が 10 以上のものがさらに好ましい。一方、炭素原子数が 18 を越えると結晶化しやすくなり、流動性の不足や白濁といった問題が生じ易くなるため、炭素原子数は 10 ~ 18 の範囲が最も好ましい。

【 0037 】

このような有機分子としては、特に限定されないが、例えば、ノルマルノニルアルコール、イソノニルアルコール、デシルアルコール、イソデシルアルコール、ノルマルドデシルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、イソミリスチルアルコール等の脂肪族アルコール、ノニル酸、イソノニル酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸等の脂肪族カルボン酸等が挙げられる。

【 0038 】

また、 β -ジケトンとしては、特に限定されないが、例えば、4, 6-ノナンジオン、4, 6-デカンジオン、5, 8-ドデカンジオン、1, 2-シクロドデカンジオン、2, 2-ジメチル-6-エチル-3, 5-デカンジオン等が挙げられる。

β -ケトエステルとしては、特に限定されないが、例えば、アセト酢酸ペンチル、アセト酢酸ネオペンチル、アセト酢酸ヘキシル、アセト酢酸 2-エチルヘキシル、ブチルイソブチロイルアセテート、カプロイル酢酸メチル、ラウロイル酢酸メチル等が挙げられる。

マロン酸ジエステルとしては、特に限定されないが、例えば、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジターシャリーブチル等が挙げられる。

【 0039 】

有機金属化合物は、上記の有機分子を少なくとも 1 分子有していればよく、中心金属元素と、1 つ又は 2 つ以上の有機分子とからなるものが好ましい。特に、すべての有機分子が上記好ましいものであるのが好ましく、例えば、有機分子のすべてが、炭素原子数 9 ~ 18 の、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、 β -ジケトン、 β -ケトエステル及びマロン酸ジエステルのいずれかである有機金属化合物が、炭素原子数が 9 以上の有機分子と炭素数 8 以下の有機分子を共に有する有機金属化合物より好ましい。

【 0040 】

なお、炭素原子数が 3 以下（炭素原子数 0 の場合を含む）の有機分子を含む有機金属化合物は、表面エネルギーを高くし、接触角を大きくしてしまうことがある。したがって、濡れ性等の観点から、炭素原子数 3 以下の有機分子を含む有機金属化合物は炭素原子数 9 ~ 18 の有機分子を含む有機金属化合物と併用するのが好ましい。

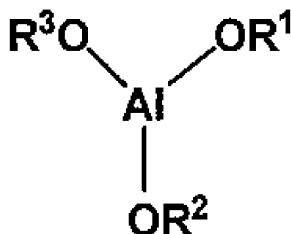
【 0041 】

有機金属化合物のうち、特に好ましいものは、下記一般式 (I) で表すことができる。

【 0042 】

【 化 1 】

一般式 (I)



【 0043 】

式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアシル基、又は、炭素数 5 ~ 18 の、 β -ジケトン、 β -ケトエステル若しくはマロン酸ジエステルの残基を表す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも 1 つの炭素数は 9 ~ 18 である。

【0044】

有機金属化合物の、本発明の充填材料中の含有率は、接触角と流動性の点で、5～40質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましい。

【0045】

樹脂組成物は、無機粒子を含有するのが好ましい。これにより、本発明の充填材料に非ニュートン性、とりわけチクソ性を付与できる。

無機粒子としては、無機化合物の粒子であれば特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、スメクタイト、タルク、マイカ、ゼオライト、チタニア等が挙げられる。中でも、シリカ、スメクタイト、タルクが好ましい。

【0046】

本発明に用いる無機粒子は、その形状が球形や方形よりも、より複雑な形状であるのが好ましい。無機粒子の形状が複雑であるほど、添加量に対するチクソ性付与の効果が大きくなる。

【0047】

無機粒子の形状の複雑性は、例えば、無機粒子1個当りの投影像から評価する場合、平面上に描かれた投影像の輪郭線のフラクタル次元により、評価できる。フラクタル次元は、走査型電子顕微鏡（SEM）、原子間力顕微鏡（AFM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）等の画像を元にボックスカウント法等を適用して計算することができ、上記の様な輪郭線などに例示される平面上の線や図形に関して計算された場合は、1.0～2.0の値をとる。フラクタル次元の詳細な算出方法は後述する。

本発明において、無機粒子のフラクタル次元は、チクソ性の観点から、1より大きいものが好ましく、より好ましくは1.1以上であり、さらに好ましくは1.3以上である。上限は特に限定されるものでないが、上記のように2.0未満が現実的である。

上記範囲のフラクタル次元をもつ複雑な粒子形状を有するものとしては、例えば、数nmのシリカがSi-O共有結合によって互いに強固に結びついた集合体を形成したフェュームドシリカ類の中から見出すことができる。

【0048】

無機粒子は、透明性の観点から、平均粒径は60nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。一方、平均粒径は、チクソ性付与の観点から10nm以上が好ましく、30nm以上がより好ましい。平均粒径は、1次粒子の平均粒径であり、例えば複数の平均粒径が数nm以下の粒子を高温で融着させることで互いに共有結合により結びつけて60nm以下の複雑な形状の1次粒子を作製しても良い。1次粒子がファンデルワールス力、水素結合などの共有結合以外の相互作用で互いに結びついたものは2次凝集体として、上記の1次粒子とは区別される。この様な2次凝集体は脆く、不安定なため、2次凝集体が仮にフラクタル次元が大きかったとしても、先に述べた効果は期待し難い。

ここで、平均粒径は、JIS Z 8825-1で規定するレーザー回折・散乱法によって1群の粒子集団について測定された粒子径の粒子数当たりの平均をいう。

上記のレーザー回折・散乱法を実施できる測定装置は様々なものがあるが、HORIBA社のLA-960シリーズや、島津製作所のIG-1000シリーズなどが好適である。

【0049】

無機粒子は、分散性向上のために、親油性表面処理が施されていてもよい。例えば、アルキル基を有するシランカップリング剤、長鎖カルボン酸やその塩、長鎖チオールやアルキルアミン等により表面処理されていてもよい。これらにより表面処理されると分散性が向上する。

【0050】

なお、無機粒子として、親油性表面処理を施されたスメクタイトを用いる場合、環状ポリオレフィン又はその水素化物、特に水素化石油樹脂との併用時は着色（透明度）に留意する必要がある。例えば、スメクタイトの分散性が悪いと透明度が低下することがあるので、後述する松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステル等により分散性を向上さ

10

20

30

40

50

せるのが好ましい。

【0051】

無機粒子の、本発明の充填材料中の含有率は、0～20質量％が好ましく、チクソ性付与の点で0.5～20質量％がより好ましく、1～10質量％がさらに好ましい。

無機粒子は1種単独で、又は2種以上を併用できる。

【0052】

樹脂組成物は、松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルを含有するのが好ましい。これにより、炭化水素系ポリマーと有機金属化合物の相溶性を高めることができる。また、無機粒子を含有する場合は無機粒子の分散性を向上させることもできる。

【0053】

松脂留分由来有機酸は、松科の植物の樹液である松脂を蒸留して得られる有機酸であればよく、例えば、ロジン酸及びロジン酸を構成する各種酸が挙げられる。ロジン酸を構成する酸としては、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、イソピマール酸、デヒドロアビエチン酸が挙げられる。この中でも、アビエチン酸、ネオアビエチン酸が好ましい。

松脂留分由来有機酸の水素化物をアルキルエステル化するアルコールは、特に限定されないが、脂肪族アルコールが好ましく、脂肪族多価アルコールが好ましい。脂肪族多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

【0054】

松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルとしては、具体的には、トリ（テトラヒドロアビエチン酸）グリセリル、トリ（テトラヒドロネオアビエチン酸）グリセリル等が挙げられる。

松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルの、本発明の充填材料中の含有率は、0～20質量％が好ましく、チクソ性付与剤の分散性を良くする点で0.5～20質量％がより好ましく、1～10質量％がさらに好ましい。

これらは1種単独で、又は2種以上を併用できる。

【0055】

樹脂組成物は、炭化水素系ポリマー以外の樹脂、可塑剤、シランカップリング剤、保存安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、タック調整剤や樹脂安定剤、溶媒等を含有してもよい。

なお、上記炭化水素系ポリマー以外の樹脂は、数平均分子量が300以上20000未満、かつヨウ素価が40g/100g未満であって極性基を有しない本発明の炭化水素系ポリマーとは異なるものである。

【0056】

<有機電界発光素子用充填材料の特性>

上記樹脂組成物からなる本発明の充填材料は、以下の特性を有するか、又は有するのが好ましい。

【0057】

（窒化ケイ素に対する接触角）

本発明の充填材料は、窒化ケイ素に対する接触角が10～40°である。この接触角が40°以下であると、OLED層又は発光部等に設けられた、窒化ケイ素やそれに類似した無機物を含む絶縁性保護層に塗布する際に本発明の充填材料が絶縁性保護層の表面に自然に濡れ拡がり、ハジキ等の欠陥なく、塗布することができる。一方、接触角が10°未満であると、濡れ拡がりが増大となり、ダム材を越えてOLED基板の外面などを汚染するリスクがある。

接触角は、炭化水素系ポリマーの種類（不飽和炭化水素の種類、数平均分子量、ヨウ素価及び極性基の有無）、並びに、有機金属錯体の構造及び配合量によって、調整できる。接触角の測定方法は、実施例で具体的に示す。

【0058】

(アウトガス量)

本発明の充填材料は、85 に1時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で500ppm以下である。このアウトガス量が500ppmを越えると、本発明の充填材料の塗布性がよくてもアウトガスに由来する気泡が発生して気泡状の欠陥が生じ、これによりOLEDの視認性が低下する。この点はOLEDが温暖な条件下に長期間おかれた場合に顕著になる。アウトガス量は、気泡状の欠陥防止及び視認性の点で、200ppm以下が好ましく、100ppm以下がより好ましい。なお、アウトガス量は、理想的には0ppmであるが、現実的には、0ppmにはならず、例えば10ppm程度である。

【0059】

このアウトガス量は、少なくとも使用時(塗布時)に上記範囲内にあればよい。

上記条件で発生するガスは、水(水蒸気)、炭化水素系ポリマーの低分子量成分や溶媒等である。水分以外は有機金属化合物で捕獲されない。

【0060】

アウトガス量を上記の範囲に低減するため、以下の手段をとることができる。例えば、本発明の充填材料を調製する際に必要により使用する溶媒の残留量を低減することが挙げられる。また、上記成分を混合した後に低分子量成分等を除去する方法が挙げられる。これらの方法として、例えば、加熱処理、減圧処理又は加熱減圧処理が挙げられる。加熱条件及び減圧条件は、例えば用いる溶媒、成分等によって、適宜に設定される。

好ましくは加熱減圧処理であり、例えば、減圧下、60～90 で30分～3時間処理するのがより好ましい。

なお、アウトガス量が上記範囲内にある場合には、さらに低減するための手段を行わなくてもよい。

アウトガス量の測定方法は、実施例で具体的に示す。

【0061】

(粘性)

本発明の充填材料は、25 で、せん断速度が $0.1 \sim 1000 \text{ S}^{-1}$ の領域において非ニュートン性を有する非ニュートン流体であるのが好ましい。ここで、温度25 は本発明の充填材料の塗布時の代表的な温度を想定している。同様に、せん断速度 $0.1 \sim 1000 \text{ S}^{-1}$ は、本発明の充填材料の塗布工程において高速に作用するせん断速度を想定している。例えば、せん断速度 1000 S^{-1} は、本発明の充填材料の塗布工程においてディスペンサー等を用いて塗布する際の動的な状態を想定している。また、せん断速度 0.1 S^{-1} は、本発明の充填材料を複数のデバイスに塗布する際、デバイス毎に塗布する間の、塗布作業をしない時間、及び充填済みデバイスが次の対向基板貼り合せ行程に搬送される際の静的な状態を想定している。

【0062】

動的な状態では濡れ拡がりの観点から低粘度であることが好ましく、静的な状態では漏れやはみ出しを抑制する観点から高粘度であることが好ましい。したがって、上記領域において、非ニュートン流体とりわけチクソ性流体であると、塗布時の作業性がより向上し、しかも気泡状の欠陥をほとんど発生させることなく塗布できる。

【0063】

非ニュートン性とは、流れのせん断応力と流れの速度勾配の関係が線形ではない粘性の性質をいい、この性質を持つ流体を非ニュートン流体という。非ニュートン流体は、ビンガム流体、チクソ性流体、擬塑性流体及びダイラタント流体に大別されるが、本発明においては、チクソ性流体又は擬塑性流体であるのが好ましく、特にチクソ性流体がより好ましい。このチクソ性流体は、流れが強くなるほど、又は流れる時間が長くなるほど、流動しやすくなる流体であり、せん断力がかかった際に粘度が下がる流体である。

【0064】

本発明の充填材料を非ニュートン流体、好ましくはチクソ性流体とするには、炭化水素系ポリマーの種類(数平均分子量、ヨウ素価及び極性基の有無)を選定する方法が挙げら

10

20

30

40

50

れる。また、無機粒子を用いる方法、好ましくは松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルとともに無機粒子を用いる方法が挙げられる。他には、互いに相溶しにくい材料同士を混ぜ合わせた後に乳化するといった方法等が挙げられる。

【0065】

本発明の充填材料の粘性の判断は、実施例で具体的に示す。

【0066】

(全光線透過率)

本発明の充填材料は、可視領域(350nm~800nm)で透明であるのが好ましく、少なくとも、350~800nmの波長領域における全光線透過率が経路長25μmで90%以上であるのが好ましい。この全光線透過率が90%以上であると、OLED素子の発光をほとんど妨げることがなくOLED素子外に放光でき、特にトップエミッション型のOLED用充填材料として好適である。この全光線透過率は、95%以上がより好ましく、97%以上がさらに好ましい。

10

全光線透過率は、有機金属化合物、無機粒子の種類及び含有率等により変動することがあるので、これらを適宜に選定することにより、また炭化水素系ポリマーの種類及び含有率等により、調整できる。

【0067】

(吸湿後の全光線透過率)

本発明の充填材料は、60%、90%RHの環境下に100時間保管後の、350~800nmの波長領域における全光線透過率(吸湿後の全光線透過率ともいう)が、経路長25μmで80%以上であるのが好ましい。吸湿後の全光線透過率が80%以上であると、たとえ高温高湿環境下におかれても、OLED素子の発光を大きく妨げることがなく素子外に放光でき、特にトップエミッション型のOLED用充填材料として好適である。吸湿後の全光線透過率は、90%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましい。吸湿後の全光線透過率の上限は、現実的には94%程度である。

20

吸湿後の全光線透過率の測定方法は、実施例で具体的に示す。

【0068】

本発明の充填材料は、上記の各成分を必要により溶媒に溶解又は分散させ、これらを混合することにより、樹脂組成物として、調製できる。このとき、混合方法及び混合順等の混合条件、並びに、温度、湿度及び圧力等の環境条件等は、特に限定されない。

30

なお、溶媒を用いる場合には、混合後に溶媒を上記アウトガス量以下になるまで除去する。

【0069】

<<OLED素子>>

本発明の充填材料は、OLEDの封止構造の一部として適用される。

以下に、本発明の充填材が適用されるOLED素子について説明する。

OLED素子は、一对の対向した電極、すなわち陽極及び陰極と、それらの電極の間に配置されたOLED層を有する発光部と、OLED素子の内部に充填される本発明の充填材料とを備えている。

40

【0070】

OLED層は、少なくとも発光層を有していればよく、発光層のみの単層構成であってもよく、例えば、発光層/電子輸送層、正孔輸送層/発光層、正孔輸送層/発光層/電子輸送層、発光層/電子輸送層/電子注入層、正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層、正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層等の多層構成であってもよい。

OLED層は、通常、絶縁性を有する、例えば矩形状のガラス板等からなる素子基板上に設けられる。

【0071】

2つの電極とそれらの電極の間に配置されたOLED層とからなる発光部は、例えばOLED層が1つの場合もあれば2個以上のOLED層が組み合わさって組み込まれたもの

50

もであってもよく、種々の層構成を有することができる。

【0072】

OLED素子の一例を、図1を参照して、説明する。

OLED素子1は、素子基板2と、素子基板2上に設けられた発光部3と、素子基板2に対向する対向基板4と、発光部3の外周を囲うダム材5と、これらで密閉された空間に無気泡状態に充填された本発明の充填材料(単に充填材料ともいう)6とを備えている。

発光部3は、後述するように、陽極11及び陰極13と、それらの電極の間に配置されたOLED層12とを有している。発光部3の表面には絶縁性保護層14が設けられている。

このように、発光部3は、素子基板2、対向基板4及びダム材5で密閉された空間に内包され、充填材料6により封止されている。

10

【0073】

素子基板2は、硬質の材料、例えばジルコニア安定化イットリウム(YSZ)、ガラス、金属等の無機材料、又は、例えばポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート等の樹脂材料からなる。基板は、その形状、構造、寸法等に制限はなく、目的とするOLED素子の構成に応じて最適なものを選択することができる。一般的な素子基板2は、プレートの形状である。また、素子基板2は、無色透明であってもよく、半透明であってもよく、不透明であってもよい。また、素子基板2には、必要に応じて、透湿防止層(ガスバリア層)等を設けてもよく、TFT等からなる駆動回路を設けてもよい。

【0074】

20

素子基板2上には、発光部3が形成されている。

具体的には、素子基板2上に酸化インジウム錫(ITO)膜等の導電材料の薄膜よりなる陽極11が形成されている。ITO膜は、例えば真空蒸着法、スパッタ法等のPVD(Physical Vapor Deposition)法により成膜できる。その後、フォトリソ法の手段によるエッチング等で所定パターン形状にパターニングされ、形成される。陽極11の一部は、素子基板2の端部まで引き出されて駆動回路に接続される。

導電材料としては、ITOの他に、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム等の半導電性金属酸化物、例えば金、銀、クロム、ニッケル等の金属、例えばポリアニリン、ポリチオフェン等の有機導電性材料が挙げられる。

30

【0075】

陽極11の上面には、例えば、真空蒸着法、抵抗加熱法等のPVD法により、有機化合物材料の薄膜によるOLED層12が積層されている。このOLED層12は、陽極11の上に成膜されたホール注入層21と、ホール注入層21の上面に成膜されたホール輸送層22と、ホール輸送層22の上面に成膜される発光層23と、発光層23の上面に成膜される電子輸送層24との4層構造として、形成されている。

【0076】

ホール注入層21及びホール輸送層22は、それぞれ、ホール輸送材料から形成することができる。ホール輸送材料は、陽極11からホール(正孔)を注入する機能、ホールを輸送する機能又は陰極13から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有している。ホール輸送材料としては、銅フタロシアニン(CuPc)、ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル]ベンジジン(α -NPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)ベンジジン、N,N,N',N'-テトラキス(m-トリル)-1,3-フェニレンジアミン、1,1'-ビス[4-{N,N'-ジ(p-トリル)アミノ}フェニル]シクロヘキサン、4,4',4''-トリス[N,N',N''-トリフェニル-N,N',N''-トリ(m-トリル)]アミノ-フェニレン等が挙げられる。

40

これらの層の厚さは、特に限定されないが、通常、5~100nmであり、好ましくは数10nmである。

【0077】

発光層23は、少なくとも1種類の発光材料を含み、必要に応じてホール輸送材料、電

50

子輸送材料等を含んでいてもよい。発光材料は、特に限定されるものではない。

発光材料は、金属錯体、低分子蛍光色素もしくは蛍光性高分子化合物が挙げられる。

金属錯体としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(A1q3)、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、ビス(8-キノリノラト)亜鉛錯体、フェナントロリン系ユウロピウム錯体が挙げられる。低分子蛍光色素としては、ペリレン、キナクリドン、クマリン、2-チオフェンカルボン酸等が挙げられ、蛍光性高分子化合物としては、ポリ(p-フェニレンビニレン)、9-クロロメチルアントラセン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。

発光層23の厚さは、特に限定されないが、通常、5~100nmであり、好ましくは数10nmである。

10

【0078】

電子輸送層24は、電子輸送材料から形成することができる。電子輸送材料は、電子を輸送する機能又は陽極11から注入されたホールを障壁する機能のいずれかを有している。電子輸送材料としては、フッ化リチウム(LiF)、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール等が挙げられる。

電子輸送層24の厚さは、特に限定されないが、通常、5~100nmであり、好ましくは数nmである。

【0079】

20

陰極13は、OLED層12の電子輸送層24の上面に導電材料の薄膜として形成されている。金属薄膜の材料としては、例えばAl、Li、Mg、Inの金属が挙げられる。陰極13の一部は、素子基板2の端部まで引き出されて駆動回路に接続される。

【0080】

陽極11、OLED層12及び陰極13は、水分及び酸素からこれを保護するために絶縁性保護層14で覆われている。絶縁性保護層14は、絶縁性無機物よりなる無機薄層を有する。絶縁性無機物としては、特に限定されないが、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物、金属窒化物及び金属酸化物等が挙げられ、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物が好ましく、窒化ケイ素又はオキシ窒化ケイ素が特に防湿性と透明性のバランスに優れている点で好ましい。

30

無機薄層は、プラズマCVD、イオンビームアシスト蒸着、反応スパッタ法等から選択される方法により、設けることができる。

【0081】

絶縁性保護層14は、無機薄層を少なくとも1層有しており、1層の無機薄層からなる単層構造であっても、少なくとも2層の無機薄層からなる多層構造であってもよい。

多層構造である場合は、隣接する2つの無機薄層14Axと無機薄層14Ax+1の間に平坦化層14Bを設けることが、無機薄層内に生じる微小欠陥を通じた水分透過の悪影響を小さくする上で好ましい。平坦化層14Bは、絶縁性を有する無機物又は有機物からなり、各種蒸着法やスピンコート法、噴霧法等から選択される方法により、成膜できる。この平坦化層14Bに用いる材料は、無機薄層と異なる物質であればよく、無機物であれば酸化ケイ素又は炭化ケイ素オキシドや酸化アルミニウム等を、有機物であればフッ素樹脂又はアクリル樹脂や、ポリイミド等を好適に用いることができる。

40

【0082】

無機薄層14Axと平坦化層14Bの積層構造は、多層であるほど微小欠陥の悪影響を抑えて水分や酸素に対するバリア性を高めることができるが、一般向けの製品に適応し得るのは、コスト面から見て無機薄層14A1/平坦化層14B/無機薄層14A2の3層構造が現実的である。

【0083】

このようにして、陽極11、OLED層12及び陰極13の積層構造からなる発光部3と絶縁性保護層14とにより、積層体が形成されている。

50

【0084】

絶縁性保護層14で覆われた発光部3を搭載した素子基板2と、矩形的対向基板4及びダム材5により、積層体を内包する形の気密容器が素子基板2上に形成されている。

【0085】

対向基板4の材料としては、特に金属やガラス、ポリマーよりなるフィルム等から選択された材料を用いることができる。なかでも、例えば、ガラスやPET、PEN、脂肪族ポリイミドといった無色透明な材料であれば、OLED素子1上面から対向基板4を通じて光を取り出すトップエミッション型を採用することができる。トップエミッション型の場合は、対向基板4にカラーフィルタが貼り合わされていてもよい。対向基板4には水分や酸素の透過を抑制するために、窒化ケイ素等よりなる無機層が蒸着等の方法により設けられていてもよい。

10

【0086】

ダム材5は、特に限定しないが、例えば、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等の熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂及び無機粒子の混合物等よりなる接着剤をディスペンサー等により基板外周部を囲うように両基板2及び4に塗布して硬化する方法や、ダム材5としての窓枠型ガラスを両基板2及び4にレーザー融着する等の方法を用いることで形成できる。このように形成されたダム材5は、対向基板4が発光部3に接触するのを防ぐと共に、発光部3を内包して、気密容器の気密性を保持し、後述する液状充填材6が外に漏れ出すのを防ぐ役割を有する。

【0087】

20

このようにして形成された気密容器内部は、本発明の充填材料6で満たされている。

【0088】

本発明の充填材料を有するOLED素子は、本発明の封止方法により発光部を封止して、製造される。したがって、本発明の封止方法は、OLED素子の製造方法でもある。

本発明の封止方法、及び、これを含むOLED素子の製造方法について具体的に説明する。なお、下記説明は本発明を限定するものではなく、本発明の趣旨に照らし合わせて設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0089】

本発明の封止方法は、少なくとも、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止、包囲する気密容器内に本発明の有機電界発光素子用充填材料を充填する工程からなる。

30

本発明の封止方法において、素子基板、対向基板及びダム材からなる気密容器、並びに、発光部3を含む積層体は、上記のようにして設けることができる。

【0090】

本発明の封止方法においては、対向基板をダム材に接着する前に、積層体上又は積層体とダム材との空間に本発明の充填材料を充填する。

本発明の充填材料は、水分の混入を防ぐため、室温で、不活性ガス、例えば窒素ガス雰囲気下において、充填される。

塗布量は、通常、気密容器内の空間容積と等しい容量、又は、これよりも僅かに多い量である。

【0091】

40

本発明の液状材料の充填は、ディスペンサー、スリットダイ、スクリーン印刷等により塗布して行われるが、特にディスペンサーが機械や治具等の仕様を特に変更しなくても様々なサイズや形状のデバイスに塗布できる点で、優れている。ディスペンサー等で塗布する際、シリンジから押し出し易い点で、本発明の充填材料の粘度は、小さいほど好ましく、より好ましくは1000Pa・sec未満であり、更に好ましくは100Pa・sec未満である。1000Pa・secより高粘度であるほど濡れ拡がりの点で不利になる。

【0092】

しかしその一方で、複数のデバイスに塗布する際、デバイス毎に塗布する間の、塗布作業をしない時間に、粘度が低いと意図せずディスペンサーのシリンジから充填材が漏れ、塗布したくない部分に充填材が滴下してしまうエラーが起きるため、シリンジから押し出

50

さない静的な状態においては、充填材料の粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 未満であると作業が難しい。このため、粘度は、大きいほど好ましく、より好ましくは $1000\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以上である。

また、静的な粘度が高い方が、塗布工程から次工程に本発明の充填材料塗布済みのデバイスを搬送する際に本発明の充填材料が零れたりはみ出したりするエラーを抑制する点でも有利である。なお、次工程はダム材と対向基板との貼合わせ工程である。

【0093】

シリンジから本発明の充填材料を押し出す際の動的な粘度と、押し出さない際の静的な粘度への技術的要求は矛盾しており、ニュートン流体の充填材ではこの矛盾を解決できない場合がある。非ニュートン流体の充填材を使用することで、せん断流速によって粘度が変化し、上記矛盾を解決することができる本発明では、該非ニュートン流体の充填材料を使用することで、動的な状態において低粘度、静的な状態において高粘度という矛盾した流動特性を両立し、ディスペンサー等による塗布工程を含むOLED封止工程における優れた作業性を実現することが可能となった。とりわけ、粘度に時間・速度依存性があるチクソ性液体が、絶縁性保護層上に欠陥なく濡れ拡がり易い点で特に好ましい。

【0094】

本発明の充填材料を充填した後、上記温度及び雰囲気下で充填材料が濡れ拡がるまで放置する。このとき、静置してもよいし、振動等を与えてもよい。これにより、本発明の充填材料は絶縁性保護層の表面に欠陥なく流延することができる。

放置後、本発明の充填材料を流延させ、発光部を含む積層体とダム材との空間に充填材料を充填する。

【0095】

本発明の充填材料を充填した後に、対向基板をダム材に接着して、積層体を封止する工程を行なう。このようにして、OLED素子を封止し、OLED素子を製造する。

このように、本発明の充填材料を用いると、高い製造歩留まりでOLED素子を製造できる。

【実施例】

【0096】

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0097】

[実施例1]

室温で液状の水素化ポリイソブチレン(「SH0」(商品名)、日油社製、数平均分子量:600、ヨウ素価 $<10\text{ g}/100\text{ g}$)と、水素化C5/C9系石油樹脂(「アイマープ100」(商品名)、出光興産社製、数平均分子量:900、ヨウ素価 $<10\text{ g}/100\text{ g}$)のトルエン50%溶液と、アルミニウムトリイソノニロオキシドのトルエン50%溶液を、質量比1:1:1で、混和した後、エバポレーターを用いて80℃で1時間の減圧乾燥を行った。

このようにして本発明のOLED用充填材料を調製した。このOLED用充填材料は、25℃で液状であった。

【0098】

調製したOLED用充填材料を、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止する気密容器内に充填して、図1に示されるOLED素子と同様のOLED素子1を製造した。

素子基板2として、 $3.6\text{ cm}\times 3.6\text{ cm}$ 及び $7.6\text{ cm}\times 7.6\text{ cm}$ のITO蒸着済みガラス2種類を用いて、これら素子基板2それぞれに、フォトレジスト法によるエッチングを施し所定パターン形状にパターンニングして、厚さ 100 nm の陽極11を形成した。なお、ITO膜の一部を素子基板2の端部まで引き出し、図示しない駆動回路と接続した。

【0099】

次に、陽極11の上面に、抵抗加熱法により 70 nm の膜厚で銅フタロシアニン(Cu

10

20

30

40

50

Pc) からなるホール注入層 21 を成膜し、このホール注入層 21 上面に 30 nm の膜厚でビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル]ベンジジン(α -NPD) からなるホール輸送層 22 を成膜し、さらにホール輸送層 22 の上面に 50 nm の膜厚でトリス(8-キノリノラト)アルミニウムからなる発光層 23 を成膜した。

次いで、発光層 23 の上面に 7 nm の膜厚でフッ化リチウムからなる電子輸送層 24 を成膜し、さらに、電子輸送層 24 上に 150 nm の膜厚でアルミニウムを物理蒸着して陰極 13 を成膜した。なお、陰極 13 の一部を素子基板 2 の端部まで引き出して、図示しない駆動回路に接続した。このようにして、陽極 11、OLED 層 12 及び陰極 13 からなる発光部 3 が搭載された素子基板 2 を得た。

【0100】

10

次いで、この発光部 3 の表面に以下のようにして、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物よりなる無機薄層を含む 3 層構造の絶縁性保護層 14 を成膜し、積層体として絶縁性保護層 14 で覆われた発光部 3 を形成した。

【0101】

無機薄層 14 A₁ / 平坦化層 14 B / 無機薄層 14 A₂ の 3 層構造に対応する絶縁性保護層 14 を成膜した。まず、発光部 3 の表面にプラズマ CVD 法により 1 nm の厚さの窒化ケイ素よりなる無機薄層 14 A₁ を形成した後、スピンコートにより 2 μ m の厚みでアクリル酸ブチルに 0.1 質量% の割合で 2,2-ジエトキシアセトフェノンを混合したものを塗布した後、UV 照射により硬化させて平坦化層 14 B を形成し、その後、再びプラズマ CVD 法により 1 nm の厚さの窒化ケイ素よりなる無機薄層 14 A₂ を形成することで、3 層構造の絶縁性保護層 14 を成膜した。

20

【0102】

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(「RE310S」(商品名)、日本化薬社製)と、シリカ粒子(「SO-C1」(商品名)、アドマテックス社製)と、光カチオン触媒(「アデカオプトマー SP170」(商品名)、アデカ社製)を、質量比 100:30:1 で、プラネタリーミキサーを用いて混合し、光硬化性のダム材を調製した。

【0103】

次いで、露点 -76 以下の窒素ガスで置換されたグローブボックス中で、積層体を搭載した素子基板 2 の外周部に、積層体を枠状に包囲するように、幅 3 mm、高さ 40 μ m となるように、調製したダム材をディスペンサーで塗布した。次に、素子基板 2 と未硬化のダム材よりなる気密容器の空間容積に等しい容量分の OLED 用充填材料を積層体の表面上にディスペンサーで塗布した。OLED 用充填材料 6 は、図 2 に示されるように、絶縁性保護層 14 の表面に、十字状及び斜め十字状に塗布した。

30

その後、グローブボックス中で、2 分間放置して OLED 用充填材料を濡れ拡がらせた。次に、対向基板 4 をダム材 5 と貼り合わせた後に紫外線を照射して、ダム材 5 を硬化させた。ダム材 5 を硬化させることで、ダム材 5、対向基板 4 及び素子基板 2 からなり、絶縁性保護層 14 で覆われた発光部 3 を封止する気密容器内に OLED 用充填材料 6 を液状のまま充填した。

【0104】

このようにして、OLED 用充填材料 6 を液状のまま気密容器内に充填した封止構造を有する、異サイズの OLED 素子 1 を 2 種類製造した。

40

【0105】

[実施例 2]

室温で液状の水素化ポリイソブチレン(「SH0」(商品名)、日油社製、数平均分子量: 600、ヨウ素価 < 10 g / 100 g)と、水素化 C5 / C9 系石油樹脂(「アイマー P100」(商品名)、出光興産社製、数平均分子量: 900、ヨウ素価 < 10 g / 100 g)のトルエン 50% 溶液と、アルミニウムトリイソノニロキシドのトルエン 50% 溶液を、質量比 1:1:1 で、混和した後、エバポレーターを用いて 80 で 1 時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、3% の質量分率になるように合成スメクタイト粒子(「ルーセントライト SAN」(商品名)、コープケミカル社製、平均粒径: 4

50

0 nm) を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明の O L E D 用充填材料を調製した。この O L E D 用充填材料は、25 で液状であった。

この O L E D 用充填材料を用いて実施例 1 と同様にして、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子 1 を製造した。

【 0 1 0 6 】

[実施例 3]

合成スメクタイト粒子に代えてナノタイプのフュームドシリカ粒子(「アエロジル R X 50」(商品名)、日本アエロジル社製、平均粒径: 60 nm)を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、本発明の O L E D 用充填材料を調製した。この O L E D 用充填材料は、25 で液状であった。

この O L E D 用充填材料を用いて実施例 1 と同様にして、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子 1 を製造した。

【 0 1 0 7 】

[実施例 4]

室温で液状の水素化ポリイソブチレン(「SH0」(商品名)、日油社製、数平均分子量: 600、ヨウ素価<10 g/100 g)と、水素化 C5/C9 系石油樹脂(「アイマップ P100」(商品名)、出光興産社製、数平均分子量: 900、ヨウ素価<10 g/100 g)のトルエン 50% 溶液と、アルミニウムトリイソノニロキシドのトルエン 50% 溶液と、トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリルのトルエン 50% 溶液を、質量比 4:4:4:1 で、混和した後、エバポレーターを用いて 80 で 1 時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、3% の質量分率になるようにナノタイプの真球シリカ粒子(「ST」(商品名)、日産化学社製、平均粒径: 15 nm)を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明の O L E D 用充填材料を調製した。この O L E D 用充填材料は、25 で液状であった。

この O L E D 用充填材料を用いて実施例 1 と同様にして、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子 1 を製造した。

【 0 1 0 8 】

[実施例 5]

ナノタイプの真球シリカ粒子に代えて合成スメクタイト粒子(「ルーセントライト SAN」(商品名)、コープケミカル社製、平均粒径: 40 nm)を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして、本発明の O L E D 用充填材料を調製した。この O L E D 用充填材料は、25 で液状であった。

この O L E D 用充填材料を用いて実施例 1 と同様にして、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子 1 を製造した。

【 0 1 0 9 】

[実施例 6]

水素化 C5/C9 系石油樹脂に代えて水素化 C9 系石油樹脂(「アルコン P90」(商品名)、荒川化学工業社製、数平均分子量: 600、ヨウ素価<10 g/100 g)、ナノタイプの真球シリカ粒子に代えてナノタイプのフュームドシリカ粒子(「アエロジル R X 50」(商品名)、日本アエロジル社製、平均粒径: 60 nm)を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして、本発明の O L E D 用充填材料を調製した。この O L E D 用充填材料は、25 で液状であった。

この O L E D 用充填材料を用いて実施例 1 と同様にして、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子 1 を製造した。

【 0 1 1 0 】

[実施例 7]

室温で液状のポリイソブチレン(「3N」(商品名)、日油社製、数平均分子量: 720、ヨウ素価 35 g/100 g)と、水素化テルペン樹脂(「クリアロン P105」(商

10

20

30

40

50

品名)、ヤスハラケミカル社製、数平均分子量: 600、ヨウ素価<10g/100g)のトルエン50%溶液と、アルミニウムトリイソノニロキシドのトルエン50%溶液と、トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリルのトルエン50%溶液を、質量比4:6:4:1で、混和した後、エバポレーターを用いて80℃で1時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、3%の質量分率になるようにナノタイプのフュームドシリカ粒子(「アエロジルRX50」(商品名)、日本アエロジル社製、平均粒径: 60nm)を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明のOLED用充填材料を調製した。このOLED用充填材料は、25℃で液状であった。

このOLED用充填材料を用いて実施例1と同様にして、サイズが異なる2種類のOLED素子1を製造した。

【0111】

[実施例8]

室温で液状の水素化ポリイソブチレン(「パールリーム4」(商品名)、日油社製、数平均分子量: 400、ヨウ素価<10g/100g)と、固体状ポリイソブチレン(「Oppanol-B13」(商品名)、BASF社製、数平均分子量: 19000、ヨウ素価<10g/100g)のトルエン50%溶液と、アルミニウムトリイソノニロキシドのトルエン50%溶液と、トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリルのトルエン50%溶液を、質量比6:3:3:1で、混和した後、エバポレーターを用いて80℃で1時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、3%の質量分率になるようにナノタイプのフュームドシリカ粒子(「アエロジルRX50」(商品名)、日本アエロジル社製、平均粒径: 60nm)を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明のOLED用充填材料を調製した。このOLED用充填材料は、25℃で液状であった。

このOLED用充填材料を用いて実施例1と同様にして、サイズが異なる2種類のOLED素子1を製造した。

【0112】

[実施例9]

室温で液状の水素化ポリイソブチレン(「SH0」(商品名)、日油社製、数平均分子量: 600、ヨウ素価<10g/100g)と、カルシウムジイソノニロキシドのトルエン50%溶液と、トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリルのトルエン50%溶液を、質量比7:4:1で、混和した後、エバポレーターを用いて80℃で1時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、1%の質量分率になるようにナノタイプのフュームドシリカ粒子(「アエロジルRX50」(商品名)、日本アエロジル社製、平均粒径: 60nm)を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明のOLED用充填材料を調製した。このOLED用充填材料は、25℃で液状であった。

このOLED用充填材料を用いて実施例1と同様にして、サイズが異なる2種類のOLED素子1を製造した。

【0113】

[比較例1]

充填材料として、室温で液状のポリイソブチレン(「0N」(商品名)、日油社製、数平均分子量: 400、ヨウ素価70g/100g)を用いて、実施例1と同様にして、サイズが異なる2種類のOLED素子を製造した。

【0114】

[比較例2]

室温で液状のポリイソブチレン(「015N」(商品名)、日油社製、数平均分子量: 600、ヨウ素価40g/100g)をエバポレーターにより80℃で1時間の減圧乾燥を行って、充填材料を調製した。

この充填材料を用いて実施例1と同様にして、サイズが異なる2種類のOLED素子を

10

20

30

40

50

製造した。

【 0 1 1 5 】

[比較例 3]

充填材料としてアルミニウムトリイソノニロキシドを用いて、実施例 1 と同様に、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子を製造した。

【 0 1 1 6 】

[比較例 4]

室温で液状のポリイソブチレン (「 0 N 」 (商品名) 、日油社製、数平均分子量 : 4 0 0 、ヨウ素価 7 0 g / 1 0 0 g) と、アルミニウムトリシクロヘキシロキシドのトルエン 5 0 % 溶液を、質量比 3 : 1 で混和した後、エバポレーターを用いて 4 0 で 1 時間の減圧乾燥を行った。

10

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、2 5 で液状であった。

この充填材料を用いて実施例 1 と同様に、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子を製造した。

【 0 1 1 7 】

[比較例 5]

室温で液状のポリイソブチレン (「 0 1 5 N 」 (商品名) 、日油社製、数平均分子量 : 6 0 0 、ヨウ素価 4 0 g / 1 0 0 g) と、アルミニウムトリオクチロキシドのトルエン 5 0 % 溶液を、質量比 3 : 1 で混和した後、エバポレーターを用いて 8 0 で 1 時間の減圧乾燥を行った。

20

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、2 5 で液状であった。

この充填材料を用いて実施例 1 と同様に、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子を製造した。

【 0 1 1 8 】

[比較例 6]

室温で液状のポリイソブレン (「 クラブレン L I R 3 0 」 (商品名) 、クラレ社製、数平均分子量 : 2 8 0 0 0 、ヨウ素価 3 7 0 g / 1 0 0 g) と、アルミニウムトリオクチロキシドのトルエン 5 0 % 溶液を、質量比 3 : 1 で混和した後、エバポレーターを用いて 8 0 で 1 時間の減圧乾燥を行った。

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、2 5 で液状であった。

30

この充填材料を用いて実施例 1 と同様に、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子を製造した。

【 0 1 1 9 】

[比較例 7]

室温で液状のポリイソブチレン (「 0 N 」 (商品名) 、日油社製、数平均分子量 : 4 0 0 、ヨウ素価 7 0 g / 1 0 0 g) と、ポリイソブチレン (「 オパノール B 1 4 N 」 (商品名) 、B A S F 社製、数平均分子量 : 2 0 0 0 0 、ヨウ素価 < 1 0 g / 1 0 0 g) のトルエン 5 0 % 溶液と、アルミニウムトリオクチロキシドのトルエン 5 0 % 溶液を、質量比 6 : 3 : 1 で、混和した後、エバポレーターを用いて 8 0 で 1 時間の減圧乾燥を行った。

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、2 5 で液状であった。

40

この充填材料を用いて実施例 1 と同様に、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子を製造した。

【 0 1 2 0 】

[比較例 8]

室温で液状のポリイソブチレン (「 0 1 5 N 」 (商品名) 、日油社製、数平均分子量 : 6 0 0 、ヨウ素価 4 0 g / 1 0 0 g) と、アルミニウムオキサイドオクチレート 3 量体のトルエン 5 0 % 溶液を、質量比 3 : 2 で、混和した後、エバポレーターを用いて 4 0 で 1 時間の減圧乾燥を行った。

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、2 5 で液状であった。

この充填材料を用いて実施例 1 と同様に、サイズが異なる 2 種類の O L E D 素子を

50

製造した。

【 0 1 2 1 】

(無機粒子のフラクタル次元)

実施例に用いた各無機粒子について、透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて無機粒子の投影画像を得た後、ランダムに選らんだ無機粒子 1 0 個を標本として抽出し、それぞれの投影画像の輪郭線から、ボックスカウント法により、下記式によりフラクタル次元を求めた。

【 0 1 2 2 】

式： $\log (\text{輪郭線長さ}) = (1 - D) \log (\text{分解能}) + \log (\text{定数})$

【 0 1 2 3 】

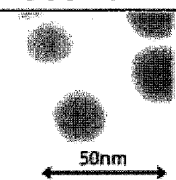
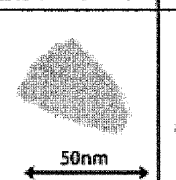
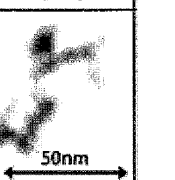
式中、Dはフラクタル次元を表し、定数は輪郭線の形や大きさによって決まる固有値を表し、輪郭線を最も単純な形に近似した際の長さに相当する。複雑性はフラクタル次元Dの大小でのみ評価でき、定数の大小は複雑性とは関係がない。

無機粒子のフラクタル次元は、平均値、又は、1 0 個それぞれの値を含む範囲とした。

各無機粒子の T E M 画像、平均粒径及び輪郭線のフラクタル次元を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

【表 1】

粒子種類	真球シリカ	合成スメタイト	フュームシリカ
TEM画像			
平均粒径	15nm	40um	60um
輪郭線のフラクタル次元	1.0	1.1	1.3~1.4

【 0 1 2 5 】

実施例及び比較例で調製又は使用した充填材料それぞれについて、以下のようにして、下記項目を評価した。

【 0 1 2 6 】

(接触角)

真空蒸着により表面に窒化ケイ素膜を形成した平滑なウェハ上に、実施例及び比較例の充填材料それぞれを滴下し、滴下液と窒化ケイ素膜表面との接触角を、J I S R 3 2 5 7 に規定された静滴法の蒸留水を充填材料に代えた方法で、測定した。

【 0 1 2 7 】

(アウトガス量)

実施例及び比較例の充填材料それぞれについて、J I S K 0 1 1 4 で規定されるガスクロマトグラフ分析法で、アウトガス量の測定を行った。各充填材料を 8 5 で 1 時間加熱した際に揮発した成分をヘッドスペースサンプリング装置によって捕集して分析した。

【 0 1 2 8 】

(全光線透過率)

実施例及び比較例の充填材料それぞれを、厚さ 2 5 μ m の枠型セパレータとともに 2 m m 厚のポリメタクリル酸メチルエステル樹脂 (P M M A) 板 2 枚で挟み込み (経路長 2 5 μ m) 、可視・紫外分光計「U V - 3 6 0 0」(島津製作所製) を用いて、P M M A 板 2 枚のみで測定した分をバックグラウンド (リファレンス) として、3 5 0 ~ 8 0 0 n m の波長領域における透過率を測定し、これを平均して全光線透過率 (表 2 及び表 3 において初期と表記する。) とした。

【 0 1 2 9 】

(吸湿後の全光線透過率)

実施例及び比較例の充填材料それぞれをシャーレ上で、60、相対湿度90%で100時間保管した。この吸湿後の充填材料それぞれについて、上記「全光線透過率」と同様に全光線透過率(表2及び表3において吸湿後と表記する。)を求めた。

なお、60、90%RHでの100時間の保管は、恒温恒湿槽(エスベック株式会社製のPR-1J)を使用した。

【0130】

(粘性)

実施例及び比較例の充填材料それぞれを、E型粘度計を用いて、 0.1 S^{-1} 、 10 S^{-1} 及び 1000 S^{-1} の各せん断速度で、25における粘度を測定した。

10

粘性の判断は、せん断速度毎に測定された粘度が異なっている場合を非ニュートン性と判断し、特にせん断速度を大きくするに従って粘度が小さくなった場合を充填材料がチクソ性である(表2及び表3において「非ニュートンチクソ性」と表記する。)と判断した。

また、3種のせん断速度において測定された3種の粘度が一定(同値)である、つまり、せん断速度とせん断応力とが線形関係を有していた場合を、ニュートン性と判断した。

【0131】

(充填材料のはみ出し・漏れの評価)

充填材料の気密容器外へのはみ出し、漏れ等がみられるか否かを評価した。

具体的には、実施例及び比較例それぞれにおいて製造した2種類のOLED素子それぞれを外部から肉眼で観察し、はみ出し及び漏れの有無を確認した。

20

評価基準は、 $3.6\text{ cm} \times 3.6\text{ cm}$ の素子基板を有するOLED素子(小型OLED素子という)及び $7.6\text{ cm} \times 7.6\text{ cm}$ の素子基板を有するOLED素子(大型OLED素子という)の両素子とも、はみ出し及び漏れを確認できなかったものを「 $\square$ 」とし、小型OLED素子ではみ出し及び漏れを確認できなかったものの、大型OLED素子ではみ出し及び漏れを確認できたものを「 $\circ$ 」とし、小型OLED素子ではみ出し及び漏れを確認できたものを「 $\times$ 」とした。

【0132】

はみ出し及び漏れの評価は、充填材料の汚染性を評価する試験であり、後述するように、大型OLED素子での評価はテストピースとしては過酷試験である。

30

したがって、評価は、評価基準が「 $\circ$ 」である場合が合格レベルであり、「 $\square$ 」である場合はOLED用充填材料として望ましいレベルである。

【0133】

(気泡状欠陥及び未充填部分の評価)

製造したOLED素子それぞれを、相対湿度0.003%の乾燥雰囲気下にて、60で24時間放置した後、気密容器内に、気泡又は充填材料で濡れていない部分(未充填部分)が存在するか否かを、顕微鏡で観察した。

評価基準は、小型OLED素子及び大型OLED素子の両素子とも気泡状欠陥及び未充填部分を確認できなかったものを「 $\square$ 」とし、小型OLED素子で気泡状欠陥及び未充填部分を確認できなかったものの、大型OLED素子で気泡状欠陥及び未充填部分を確認できたものを「 $\circ$ 」とし、小型OLED素子で気泡状欠陥及び未充填部分を確認できたものを「 $\times$ 」とした。

40

【0134】

気泡状欠陥及び未充填部分の評価は、充填材料の濡れ性及びディスプレイの美観への影響を評価する試験である。

なお、例えばデジタル時計や携帯音楽プレーヤー等のディスプレイとして用いられるOLED素子の場合、 $7.6 \times 7.6\text{ cm}$ サイズ以上の大型のものを採用するとは限らないが、大型のものを製造する可能性、及び、その他の用途に使用するOLED素子の場合等を考慮して、過酷試験として、実施した。

したがって、評価は、評価基準が「 $\circ$ 」である場合が合格レベルであり、「 $\square$ 」である

50

場合はO L E D用充填材料として望ましいレベルである。

【 0 1 3 5 】

(ダークスポットの発生)

実施例及び比較例で製造した2種類のO L E D素子のうち、小型O L E D素子それぞれを、温度60、相対湿度90%の環境に500時間放置する高温高湿放置試験を行った。放置時間が500時間経過後、小型O L E D素子それぞれを発光させて、発光状態を顕微鏡で観察した。

上記経過時間において、ダークスポットが見られなかったものを合格レベル「○」とし、見られたものを「×」とした。

【 0 1 3 6 】

得られた結果をまとめて、下記表2及び表3に示す。

【 0 1 3 7 】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
組成	炭化水素系 ポリマー	物質名	水素化 ポリイソブチレン	水素化 ポリイソブチレン	水素化 ポリイソブチレン	水素化 ポリイソブチレン	水素化 ポリイソブチレン	水素化 ポリイソブチレン	水素化 ポリイソブチレン	水素化 ポリイソブチレン	
		ヨウ素価 (g/100g)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
		Mn	600	600	600	600	600	600	720	19000	600
		含有率	50.0%	48.5%	48.5%	45.7%	45.7%	45.7%	40.8%	15.3%	73.0%
		物質名	水素化 C5/C9石油樹脂	水素化 C5/C9石油樹脂	水素化 C5/C9石油樹脂	水素化 C5/C9石油樹脂	水素化 C5/C9石油樹脂	水素化 C9石油樹脂	水素化 テルペン樹脂	水素化 ポリイソブチレン	-
	松脂留分由来有機酸の 水素化物のアルキルエステル	成分2	ヨウ素価 (g/100g)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	-
		Mn	900	900	900	900	900	600	600	400	-
		含有率	25.0%	24.3%	24.3%	22.8%	22.8%	22.8%	30.7%	61.3%	-
		物質名	-	-	-	トリ(テトラヒドロピ エチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロピ エチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロピ エチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロピ エチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロピ エチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロピ エチン酸)グリセリル
		含有率	-	-	-	5.7%	5.7%	5.7%	5.1%	5.1%	5.1%
特性	有機金属化合物	化学式	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Al(OC ₃ H ₇) ₃	Al(OC ₃ H ₇) ₃	
		含有率	25.0%	24.3%	24.3%	22.8%	22.8%	22.8%	20.5%	15.3%	20.9%
		物質名	-	スチグライト	フェニルトリシカ	真球	スチグライト	フェニルトリシカ	フェニルトリシカ	フェニルトリシカ	フェニルトリシカ
		平均粒径	-	40nm	60nm	15nm	40nm	60nm	60nm	60nm	60nm
		フタリル次元	-	1.1	1.3~1.4	1	1.1	1.3~1.4	1.3~1.4	1.3~1.4	1.3~1.4
	無機粒子	含有率	-	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	1.0%
		SIN	27	32	34	34	40	40	33	30	25
		ppm	100	100	100	100	100	100	100	400	200
		初期	95	80	93	98	93	98	96	98	95
		吸湿後	83	71	80	94	87	91	88	94	75
粘度 (Pa・s)	@0.1S ⁻¹	610	820	1100	700	850	1500	900	530	240	
	@10S ⁻¹	360	370	400	380	410	560	390	290	110	
	@1000S ⁻¹	91	20	7	78	30	9	5	20	24	
	流体	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	非ニュートン チクソ性	
	はみ出し、漏れの有無	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	
評価結果	気泡状欠陥及び未充填部の有無	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	
	ダークスポットの発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【表 3】

3 表

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	
組成	炭化水素系 ポリマー	物質名	ポリイソブチレン	-	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	
		成分1	ヨウ素価 (g/100g)	70	-	-	70	40	370	<10
		Mn	400	600	-	400	600	28000	20000	600
	成分2	含有率	100.0%	100.0%	-	85.7%	85.7%	85.7%	18.8%	75.0%
		物質名	-	-	-	-	-	-	ポリイソブチレン	-
		ヨウ素価 (g/100g)	-	-	-	-	-	-	70	-
	松脂留分由来有機酸の 水素化物のアルキルエステル	Mn	-	-	-	-	-	-	400	-
		含有率	-	-	-	-	-	-	75.0%	-
		物質名	-	-	-	-	-	-	-	-
	有機金属化合物	含有率	-	-	-	-	-	-	-	-
物質名		-	-	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al(OC ₈ H ₁₇) ₃	Al ₃ O ₃ (OCOC ₂ H ₅) ₂
含有率		-	-	100.0%	14.3%	14.3%	14.3%	6.2%	25.0%	
無機粒子	物質名	-	-	-	-	-	-	-	-	
	平均粒径	-	-	-	-	-	-	-	-	
	ワザル次元	-	-	-	-	-	-	-	-	
	含有率	-	-	-	-	-	-	-	-	
特性	接触角(°)	23	23	71	42	42	49	36	44	
	アウトガス量(ppm)	600	200	<100	550	200	<100	500	550	
	全光線透過率(%) λ=350-800nm	初期	94	98	96	94	94	93	91	94
		吸湿後	92	98	33	69	70	77	72	66
	粘度(Pa・s)	@0.1S ⁻¹	0.13	0.16	230	6.8	7.1	200	90	3.0
@10S ⁻¹		0.13	0.16	120	6.8	7.1	200	90	3.0	
@1000S ⁻¹		0.13	0.16	30	6.8	7.1	200	90	3.0	
評価結果	流体	ニュートン性	ニュートン性	非ニュートン チケル性	ニュートン性	ニュートン性	ニュートン性	ニュートン性	ニュートン性	
		はみ出し、漏れの有無	×	×	○	×	×	×	×	×
		気泡状欠陥及び未充填部の有無	◎	◎	×	×	×	×	×	×
		ダークスポットの発生	×	×	×	×	○	○	×	○

【 0 1 3 9 】

表 2 から明らかなように、実施例の O L E D 用充填材料は、いずれも、25 で液状であり、充填材料のはみ出し・漏れの評価、気泡状欠陥及び未充填部分の評価並びにダークスポットの発生が合格レベルであった。

なお、実施例のＯＬＥＤ用充填材料は、いずれも硬化性を有しておらず、ダム材の硬化時にも硬化せず、液状のまま充填されている。したがって、ＯＬＥＤ素子の製造において、硬化収縮によりＯＬＥＤ素子が破壊するリスクを回避できる。

このように、実施例のOLED用充填材料は、OLED素子を水分から保護し、硬化収縮によってOLED素子を破壊するリスクなく、塗布、充填できることが分かった。また、発光部等を覆う絶縁性保護層の無機物よりなる表面に、気泡状欠陥及び未充填部分がなく、しかも漏れやはみ出しもなく塗布、充填できることが分かった。

【0140】

特に、実施例1～7は、7.6×7.6cmサイズの大型のものでも、気泡状欠陥及び未充填部分がなく、塗布、充填することができた。さらに、実施例3、6及び7は、気泡状欠陥及び未充填部分がなく、しかも漏れやはみ出しもなく塗布、充填できた。

また、ダークスポットが発生しにくく、視認性に優れたOLEDを、製造時の破損リスクも小さく製造歩留まりよく製造できることも分かった。

10

【0141】

表3から明らかなように、比較例のOLED用充填材料は、いずれも、充填材料のはみ出し・漏れの評価、気泡状欠陥及び未充填部分の評価、並びに、ダークスポットの発生の少なくとも一つが、不合格であった。

【符号の説明】

【0142】

1 OLED素子

2 素子基板

3 発光部

4 対向基板

20

5 ダム材

6 充填材料

11 陽極

12 OLED層

13 陰極

14 絶縁性保護層

14A₁、14A₂ 無機薄層

14B 平坦化層

21 ホール注入層

22 ホール輸送層

30

23 発光層

24 電子輸送層

【要約】

【課題】OLED素子を水分から保護し、硬化収縮によってOLED素子を破壊するリスクもなく、かつ絶縁性保護層の表面に欠陥なく塗布、充填できる充填材料及びこれを用いたOLEDの封止方法を提供することを課題とする。

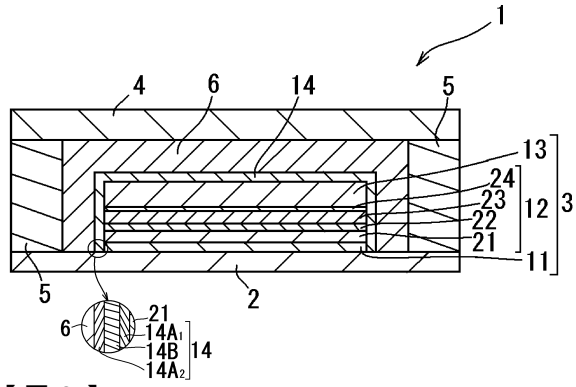
【解決手段】数平均分子量が300以上20000未満、かつヨウ素価が40g/100g未満であって極性基を有しない炭化水素系ポリマー及び有機金属化合物を含有し、25

で液状の樹脂組成物からなるOLED用充填材料であって、窒化ケイ素に対する接触角が10～40°であり、85℃に1時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で500ppm以下であるOLED用充填材料、及び、これを用いたOLEDの封止方法。

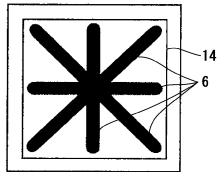
40

【選択図】図1

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 3/00 (2006.01) C 0 8 K 3/00

(72)発明者 三枝 哲也
東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 8 0 2 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 2 8 5 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 5 9 8 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 3 0 5 5 8 0 (J P , A)
特許第 5 0 7 4 4 2 3 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 5 B 3 3 / 0 4
C 0 8 K 3 / 0 0
C 0 8 K 5 / 0 4
C 0 8 L 1 0 1 / 0 2
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 1 0

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的填充材料		
公开(公告)号	JP5667281B1	公开(公告)日	2015-02-12
申请号	JP2013271024	申请日	2013-12-27
申请(专利权)人(译)	古河电气有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	古河电气有限公司		
[标]发明人	三原尚明 石坂靖志 三枝哲也		
发明人	三原 尚明 石坂 靖志 三枝 哲也		
IPC分类号	H05B33/04 H05B33/10 H01L51/50 C08L101/02 C08K5/04 C08K3/00		
CPC分类号	H01L51/5253 C08K3/36 C08K5/057 C08K5/56 C08L23/22 H01L51/0001 H01L51/004 H01L51/0077 H01L51/0081 H01L2251/5369 C08L57/02 C08K3/34		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14.A C08L101/02 C08K5/04 C08K3/00		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/CC32 3K107/CC45 3K107/DD03 3K107/EE42 3K107/EE48 3K107/EE50 3K107/EE51 3K107/FF03 3K107/FF06 3K107/FF09 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/FF17 3K107/FF18 3K107/GG28 4J002/BB021 4J002/BB111 4J002/BB151 4J002/BB171 4J002/BB201 4J002/BL011 4J002/DE137 4J002/DE147 4J002/DJ017 4J002/DJ037 4J002/DJ047 4J002/EC076 4J002/EE026 4J002/EG026 4J002/EG036 4J002/EG056 4J002/EG096 4J002/FD017 4J002/FD206 4J002/GP00 4J002/GQ00		
代理人(译)	Toshizo饭 宫前NaoYu		
审查员(译)	滨野隆		
其他公开文献	JP2015125955A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种填充材料，其可以保护OLED元件免受潮气影响，并且没有因固化收缩而破坏OLED元件的风险，并且可以无损地涂覆和填充在绝缘保护层的表面上，以及使用该填充材料的OLED密封方法。挑战在于提供。溶液：一种树脂组合物，包含数均分子量为300或更高且小于20,000且碘值小于40 g / 100 g且不具有极性基团的烃基聚合物和有机金属化合物，并且在25°C下为液体。作为用于OLED的填充材料，其中相对于氮化硅的接触角为10°至40°，并且在加热至85°C下1小时时除水以外的废气的总量以甲苯计为500ppm以下，并采用OLED密封方法。[选型图]图1

