

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5959273号
(P5959273)

(45) 発行日 平成28年8月2日 (2016.8.2)

(24) 登録日 平成28年7月1日 (2016.7.1)

(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

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-83112 (P2012-83112)	(73) 特許権者	000005290
(22) 出願日	平成24年3月30日 (2012.3.30)		古河電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2013-214366 (P2013-214366A)		東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(43) 公開日	平成25年10月17日 (2013.10.17)	(74) 代理人	100076439
審査請求日	平成27年1月14日 (2015.1.14)		弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100161469
			弁理士 赤羽 修一
		(74) 代理人	100131288
			弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	鈴木 俊宏
			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	服部 聡
			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】 封止材及び当該封止材を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の硬化性接着層と第2の硬化性接着層よりなる2層構造の接着シートを有し、
前記第1の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーが、前記第2の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーよりも小さく、前記第1の硬化性接着層を封止対象物に接着させ、該第2の硬化性接着層を封止基板に接着して用いることを特徴とする封止材。

【請求項 2】

第1の硬化性接着層と第2の硬化性接着層よりなる2層構造の接着シートを有し、かつ該接着シートが、硬化性成分、硬化剤、硬化促進剤および非硬化性のポリマー成分を含有する封止材であって、

10

前記第1の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーが、前記第2の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーよりも小さく、前記第1の硬化性接着層を封止対象物に接着させ、該第2の硬化性接着層を封止基板に接着して用いることを特徴とする封止材。

【請求項 3】

前記第2の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーから前記第1の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーを差し引いた値が5 mN / m以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の封止材。

【請求項 4】

20

前記接着シートが、該接着シートの全固形分 100 質量部に対して、非硬化性のポリマー成分を 10 ~ 90 質量部含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 5】

非硬化性のポリマー成分として、フェノキシ樹脂を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 6】

非硬化性のポリマー成分として、ガラス転移温度 (T_g) - 20 ~ 80 の、アクリル系ポリマーまたはポリエステル樹脂を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の封止材。

10

【請求項 7】

前記接着シートが、乾燥剤を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 8】

前記接着シートが、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 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 9】

硬化性成分として、エポキシ樹脂を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 10】

硬化剤として、フェノール系樹脂を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の封止材。

20

【請求項 11】

硬化促進剤として、イミダゾール類を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 12】

前記第 1 の硬化性接着層および前記第 2 の硬化性接着層が、いずれも硬化性成分、硬化剤、硬化促進剤および非硬化性のポリマー成分を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 13】

前記第 2 の硬化性接着層のみに、乾燥剤を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の封止材。

30

【請求項 14】

封止対象物が有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の封止材。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の封止材により封止されたことを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の封止材の第 1 の硬化性接着層で、発光側基板上の有機エレクトロルミネッセンス素子の上面および全ての側面を覆って封止されたことを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着シートを有する封止材に関する。また、本発明は当該封止材を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

50

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス（EL）素子や有機EL素子が挙げられる。無機EL素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるには交流の高電圧が必要である。有機EL素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】

10

しかしながら、実用化に向けた有機EL素子の開発においては、湿度や空気に接触したときの性能の劣化の問題が付いて回る。劣化の代表的な例として湿度や空気に接した部分の有機EL素子が発光しない、いわゆるダークスポットが挙げられる。有機EL素子の耐久性を改善し、長寿命化を達成する技術が強く望まれている。

【0004】

特許文献1には、薄い有機EL素子を形成させることが可能な、バリア性を有する封止フィルムを用いた有機ELパネルが開示されている。特許文献1に記載の有機ELパネルでは、有機EL素子領域の外周部に枠状に設けた接着剤を介して、防湿性の封止フィルムが貼り合わされている。

【0005】

20

外部から水分や酸素等の浸入による有機EL素子の劣化を改善するために、特許文献2には、有機EL素子／樹脂層／液状の接着剤層／封止基材（プラスチック基材を含む）で構成された有機EL装置が開示されている。特許文献2は、樹脂層を形成した有機EL素子の基板上に液状接着剤を滴下装置で塗布し、自重で封止基材を貼り合せる方法である。しかし、この方法では液状接着剤を薄膜化し、かつ膜厚均一性を備えた形で形成することが困難である。すなわち、接着剤層が厚膜であることから低透湿性を実現することが難しく、有機EL素子の耐久性が十分とはいえない。また、膜厚制御を目的に液状接着剤中にスペーサを設けた場合、貼り合せ時にスペーサがめり込み、有機EL素子の損傷、スペーサによる光散乱の為にトップエミッションに使用できないなどの問題があった。

【0006】

30

一方、特許文献3には、有機EL素子／シート状接着剤／液状接着剤／封止基材（プラスチック基材を含む）の構成による有機EL素子の封止方法が開示されている。この特許文献3に記載の方法では、シート状接着剤を貼り付けた有機EL素子基板と液状接着剤を形成した封止基板とを貼り合せている。しかしこの方法では、プラスチック基材のような可撓性フィルムを封止基板に用いた場合は気泡が入らないように可撓性フィルムを撓ませながら貼り合せるが、その際には液状接着剤の液だれが問題になる。すなわち、貼り合せ時に接着剤が塗れ広がってしまい、貼り合わせ領域の前方と後方とで接着剤の厚みを均一に制御することが困難となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0007】

【特許文献1】特開2007-59311号公報

【特許文献2】特開2007-5107号公報

【特許文献3】特開2007-80711号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、硬化性の封止剤であり、かつ、硬化後の防湿機能に優れた封止材を提供することを課題とする。また、本発明は、当該封止材を用いて封止された長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、硬化後における表面自由エネルギーの異なる2層の硬化性接着層を有する接着シートを用い、硬化後の表面自由エネルギーが小さな接着層を有機EL素子側に向けて当該有機EL素子を封止すると、この有機EL素子の気密性がより高められ、ダークスポットの発生が効果的に抑制でき、有機EL素子の長寿命化が実現できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づき完成させるに至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明の上記課題は下記的手段により達成された。

10

<1> 第1の硬化性接着層と第2の硬化性接着層よりなる2層構造の接着シートを有し、
前記第1の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーが、前記第2の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーよりも小さく、前記第1の硬化性接着層を封止対象物に接着させ、該第2の硬化性接着層を封止基板に接着して用いることを特徴とする封止材。

<2> 第1の硬化性接着層と第2の硬化性接着層よりなる2層構造の接着シートを有し、かつ該接着シートが、硬化性成分、硬化剤、硬化促進剤および非硬化性のポリマー成分を含有する封止材であって、

前記第1の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーが、前記第2の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーよりも小さく、前記第1の硬化性接着層を封止対象物に接着させ、該第2の硬化性接着層を封止基板に接着して用いることを特徴とする封止材。

20

<3> 前記第2の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーから前記第1の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーを差し引いた値が5 mN/m以上であることを特徴とする、<1>または<2>に記載の封止材。

<4> 前記接着シートが、該接着シートの全固形分100質量部に対して、非硬化性のポリマー成分を10～90質量部含有することを特徴とする、<1>～<3>のいずれかに記載の封止材。

<5> 非硬化性のポリマー成分として、フェノキシ樹脂を含有することを特徴とする、<1>～<4>のいずれかに記載の封止材。

30

<6> 非硬化性のポリマー成分として、ガラス転移温度(T_g)-20～80の、アクリル系ポリマーまたはポリエステル樹脂を含有することを特徴とする、<1>～<5>のいずれかに記載の封止材。

<7> 前記接着シートが、乾燥剤を含有することを特徴とする、<1>～<6>のいずれかに記載の封止材。

<8> 前記接着シートが、酸化マグネシウムを含有することを特徴とする、<1>～<7>のいずれかに記載の封止材。

<9> 硬化性成分として、エポキシ樹脂を含有することを特徴とする、<1>～<8>のいずれかに記載の封止材。

<10> 硬化剤として、フェノール系樹脂を含有することを特徴とする、<1>～<9>のいずれかに記載の封止材。

40

<11> 硬化促進剤として、イミダゾール類を含有することを特徴とする、<1>～<10>のいずれかに記載の封止材。

<12> 前記第1の硬化性接着層および前記第2の硬化性接着層が、いずれも硬化性成分、硬化剤、硬化促進剤および非硬化性のポリマー成分を含有することを特徴とする、<1>～<11>のいずれかに記載の封止材。

<13> 前記第2の硬化性接着層のみに、乾燥剤を含有することを特徴とする、<1>～<12>のいずれかに記載の封止材。

<14> 封止対象物が有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする、<1>～<13>のいずれかに記載の封止材。

50

< 1 5 > ~ < 1 3 > のいずれかに記載の封止材により封止されたことを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

< 1 6 > ~ < 1 3 > のいずれかに記載の封止材の第 1 の硬化性接着層で、発光側基板上の有機エレクトロルミネッセンス素子の上面および全ての側面を覆って封止されたことを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0011】

本発明の封止材は、これを用いて有機 EL 素子等の封止対象物を封止することで、当該対象物の気密性をより高めることができる。

10

本発明の有機 EL 素子は気密性に優れるため、性能の劣化がより抑えられ、長寿命である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本発明の封止材により封止された構造に水分子が侵入して拡散する様子を示すイメージ図である。図 1 の左側は硬化後の接着シートに表面自由エネルギー差（第 2 硬化層の表面自由エネルギー - 第 1 硬化層の表面自由エネルギー）がある場合、右側は硬化後の接着シートに表面自由エネルギー差がない場合を示す。矢印は水分子の侵入・拡散方向のイメージを示す。

【図 2】本発明の有機 EL 素子の好ましい形態の断面を模式的に示す図である。

20

【図 3】表面自由エネルギーの測定方法の説明図である。a は研磨方向を示す。b 側から接触角 c を測定した。

【発明を実施するための形態】

【0013】

〔封止材〕

本発明の封止材は、第 1 の硬化性接着層と第 2 の硬化性接着層よりなる 2 層構造の接着シートを少なくとも有する。当該第 1 の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーは、上記第 2 の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層の表面自由エネルギーよりも小さい。また、本発明の封止材は、上記第 1 の硬化性接着層を封止対象物に接着させて用いられる。

30

【0014】

（接着シート）

本発明の封止材が有する接着シートは、少なくとも第 1 の硬化性接着層と第 2 の硬化性接着層の 2 層から構成される。本明細書において、第 1 の硬化性接着層と第 2 の硬化性接着層に共通する構成を説明する場合には、「本発明における硬化性接着層」という用語を用いる。

【0015】

本発明における硬化性接着層は、少なくとも硬化性成分、硬化剤、硬化促進剤及びポリマー成分を含有する。

【0016】

40

- 硬化性成分 -

上記硬化性成分とは、熱、光などにより硬化反応を起こす成分をいう。具体的には例えば、一般的な接着剤に使用される公知のポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルイミド樹脂、フェノキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、メラミン樹脂等、又はこれらの混合物を使用することができる。なかでも、エポキシ樹脂を好適に用いることができる。

【0017】

50

本発明に用いるエポキシ樹脂は、硬化して接着作用を呈するものであれば特に制限はないが、二官能基以上で、好ましくは分子量が5000未満、より好ましくは3000未満のエポキシ樹脂が好ましい。当該エポキシ樹脂の分子量は好ましくは500以上、より好ましくは800以上である。また、エポキシ当量は100～1000 g / eqであることが好ましく、150～500 g / eqであることが更に好ましい。

このようなエポキシ樹脂としては、例えば、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ピフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のジグリシジルエーテル化物、アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などの二官能エポキシ樹脂が挙げられる。また、多官能エポキシ樹脂や複素環含有エポキシ樹脂等、一般に知られているものを適用することもできる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0018】

- 硬化剤 -

硬化剤は、上記硬化性成分と反応して硬化物を形成するものであれば制限はなく、一般的に用いられる硬化剤を採用することができる。

上記硬化性成分がエポキシ樹脂の場合を例にとると、硬化剤としてはフェノール系樹脂が好ましい。フェノール系樹脂としては、アルキルフェノール、多価フェノール、ナフトール、ピフェニレン等のフェノール類とアルデヒド類との縮合物等が挙げられる。これらのフェノール系樹脂に含まれるフェノール性水酸基は、エポキシ樹脂のエポキシ基と加熱により容易に付加反応して、耐衝撃性の高い硬化物を形成する。

【0019】

上記フェノール系樹脂の具体例としては、フェノールノボラック樹脂、o-クレゾールノボラック樹脂、p-クレゾールノボラック樹脂、t-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンクレゾール樹脂、ポリパラビニルフェノール樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂、フェノールピフェニレン樹脂、あるいはこれらの変性物等が挙げられる。

フェノール系樹脂の含有量としては、エポキシ樹脂のエポキシ当量/フェノール系樹脂の水酸基当量で0.5～2程度が好ましく、0.8～1.2程度がより好ましい。

【0020】

また、その他の硬化剤として、熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤を使用することもできる。この硬化剤は、室温ではエポキシ樹脂と反応せず、ある温度以上の加熱により活性化し、エポキシ樹脂と反応するタイプの硬化剤である。硬化反応が引き起こされる態様の例としては、加熱による化学反応で活性種（アニオン、カチオン）を生成して硬化反応が開始するもの、室温付近ではエポキシ樹脂中に安定に分散しており、高温になるとエポキシ樹脂と相溶・溶解し、硬化反応が開始するもの、マイクロカプセルが高温下で崩壊して硬化剤を高温で溶出して硬化反応が開始するもの、マイクロカプセルが高温下で崩壊して硬化反応が開始するもの等が挙げられる。

熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤として機能する化合物として具体的には、各種のオニウム塩や、二塩基酸ジヒドラジド化合物、ジシアンジアミド、アミンアダクト硬化剤、イミダゾール化合物等の高融点活性水素化合物等を挙げることができる。

【0021】

- 硬化促進剤 -

本発明に用いる硬化促進剤としては特に制限が無く、上記硬化性成分がエポキシ樹脂の場合を例にとると、例えば、第三級アミン、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩などを用いることができる。本発明において好ましく使用されるイミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリ

10

20

30

40

50

メリテート等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を併用することもできる。硬化促進剤として用いるイミダゾール類は、例えば、四国化成工業社から、2E4MZ、2PZ、2PZ-CN、2PZ-CNSという商品名で市販されている。

硬化促進剤の含有量はエポキシ樹脂100質量部に対し0.02～5質量部が好ましく、0.1～2質量部含有することがより好ましい

【0022】

- ポリマー成分 -

本発明における硬化性接着層に非硬化性のポリマー成分を含有させることで、接着層に可とう性を付与することができる。このようなポリマー成分の重量平均分子量は5万以上であることが好ましく、10万～200万であることがより好ましい。重量平均分子量を5万以上とすることで、シート状またはフィルム状としたときの可とう性、強度、タック性が適度な範囲とすることができる。また、適度な流動性を示すために配線回路への充填性が向上する。

10

また、同様の観点から、ポリマー成分のガラス転移温度(T_g)は、 $-20 \sim 80$ であることが好ましく、 $0 \sim 60$ であることがさらに好ましい。

本発明に用いるポリマー成分としては、非硬化性のアクリル系ポリマー、ゴム系ポリマー、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。

【0023】

また、本発明における硬化性接着層は、その全固形分100質量部に対して、ポリマー成分を10～90質量部、より好ましくは30～70質量部含有することが好ましい。

20

【0024】

本発明における硬化性接着層は、さらに乾燥剤を含有してもよい。当該乾燥剤は、フィラータイプの乾燥剤であることが好ましい。当該乾燥剤としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化物、過塩素酸塩、有機物が挙げられる。

【0025】

上記アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra等が挙げられる。

【0026】

上記アルカリ金属酸化物としては、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)が挙げられる。また、上記アルカリ土類金属酸化物としては、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化マグネシウム(MgO)が挙げられる。

30

【0027】

上記硫酸塩としては、硫酸リチウム(Li_2SO_4)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、硫酸カルシウム(CaSO_4)、硫酸マグネシウム(MgSO_4)、硫酸コバルト(CoSO_4)、硫酸ガリウム($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸チタン($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸ニッケル(NiSO_4)などが挙げられる。これらの硫酸塩は無水塩が好適に用いられる。

【0028】

上記金属ハロゲン化物としては、塩化カルシウム(CaCl_2)、塩化マグネシウム(MgCl_2)、塩化ストロンチウム(SrCl_2)、塩化イットリウム(YCl_3)、塩化銅(CuCl_2)、ふっ化セシウム(CsF)、ふっ化タンタル(TaF_5)、ふっ化ニオブ(NbF_5)、臭化カルシウム(CaBr_2)、臭化セリウム(CeBr_3)、臭化セレン(SeBr_4)、臭化バナジウム(VBr_2)、臭化マグネシウム(MgBr_2)、よう化バリウム(BaI_2)、よう化マグネシウム(MgI_2)などが挙げられる。これらの金属ハロゲン化物は無水塩が好適に用いられる。

40

【0029】

上記過塩素酸塩としては、過塩素酸バリウム($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$)、過塩素酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)が挙げられる。これらの過塩素酸塩も無水塩が好適に用いら

50

れる。

【0030】

さらに、乾燥剤として酸無水物やシランカップリング剤を用いることもできる。

【0031】

本発明に用いる乾燥剤の平均粒子径は0.1～20 μmであることが好ましい。また、乾燥剤は、接着シートと有機EL素子との密着性の観点から、第2の硬化性接着層に含有されることが好ましい。硬化性接着層中の乾燥剤の含有量は、硬化性接着層中の全固形分100質量部に対して5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがさらに好ましい。

【0032】

本発明における硬化性接着層は、さらに、異種材料間の界面結合を向上させるため、カップリング剤を配合してもよい。カップリング剤としてはシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。カップリング剤の配合量は、添加による効果や耐熱性およびコストの観点から、硬化性接着層100質量部中、0.1～20質量部含有させることができる。

【0033】

本発明における硬化性接着層は、その粘着特性等を実質的に阻害しない範囲において、例えば、残部に分散助剤、酸化防止剤、樹脂安定剤などを含有してもよい。

【0034】

(接着シートの特性)

本発明において接着シートは、第1の硬化性接着層と第2の硬化性接着層とが2層に重なり合った構造である。当該第1の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層(第1硬化層ともいう。)の表面自由エネルギーは、上記第2の硬化性接着層を硬化させた際の当該硬化層(第2硬化層ともいう。)の表面自由エネルギーよりも小さい。ここで、硬化層の表面自由エネルギーは後述する実施例に記載の方法で測定される値である。

第2硬化層の表面自由エネルギーから第1硬化層の表面自由エネルギーを差し引いた値は5 mN/m以上であることが好ましい。この値は、通常には50 mN/m以下である。

このような表面自由エネルギー差は、例えば、第1の硬化性接着層と第2の接着層の硬化性成分、硬化剤、ポリマー成分の種類、含有比率を適宜に相違させることで達成することができる。また、第1の硬化性接着層を構成する各材料の極性基の量を、第2の硬化性接着層を構成する各材料の極性基の量よりも相対的に減らして、第1の硬化性接着層を、第2の硬化性接着層よりも相対的に疎水性にすることで達成することができる。また、第1又は第2の硬化性接着層に添加剤(シリコン、フッ素、カチオン系界面活性剤など)を適宜に含有させることで達成することもできる。

図1に示されるように、2層の硬化層の間に表面自由エネルギー差が存在することにより、硬化層に侵入した水分子の拡散方向が表面自由エネルギーの高い第2硬化層側へとシフトする。したがって、第1硬化層が封止対象物側に配設されるように封止材を接着させることにより、封止対象物への水分子の接触をより効果的に抑制することが可能となる。

第1硬化層及び第2硬化層は、その表面自由エネルギーは50 mN/m以下であることが好ましく、25～50 mN/mであることがより好ましく、30～50 mN/mであることがさらに好ましい。

【0035】

(剥離シート)

本発明の封止材において、接着シートの外表面には剥離シートが貼合されていることが好ましい。剥離シートは接着シートの取り扱い性を良くする目的で、また接着シートを保護する目的で用いられる。

【0036】

剥離シートとしては、たとえば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等が用いられる。またこれらの架橋フィルムも用いられる。さらにこれらの積層フィルムであってもよい。特にコスト、取り扱い性等の面からポリエチレンテレフタレートを使用することが好ましい。

10

【0037】

剥離シートの表面張力は、 40 mN/m 以下であることが好ましく、 35 mN/m 以下であることがより好ましい。このような表面張力の低い剥離シートは、材質を適宜に選択して得ることが可能であり、またシートの表面にシリコーン樹脂等を塗布して離型処理を施すことで得ることもできる。

剥離シートから接着剤層を剥離する際の剥離力は、 0.3 N/20 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.2 N/20 mm である。剥離力の下限に特に制限はないが、 0.005 N/20 mm 以上が实际的である。また、両面に剥離フィルムを仮着させる場合には、取り扱い性を良くするために、剥離力の異なるものを使用することが好ましい。

20

【0038】

剥離シートの膜厚は、通常は $5\sim300\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim200\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【0039】

（封止材の調製）

本発明の封止材は、上記硬化性接着層に含有される各成分を含有する樹脂組成物を用いて調製する。当該樹脂組成物は、上記硬化性接着層に含有される各成分を溶剤中に混合し、均質に攪拌することで得ることができる。混合・攪拌には、一般的に用いられる混合攪拌機やホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、2本ロール混練機、3本ロール混練機、ニーダー、バンバリーミキサー、1軸押出機、2軸押出機等の混練機を用いても良い。混合・攪拌は、目視で塊状物がなくなるまで行うことが好ましい。

30

【0040】

上記溶剤としては、比較的低沸点の、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、ブチルセロソルブ、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールなどを用いるのが好ましい。また、塗膜性を向上するなどの目的で、高沸点溶剤を加えても良い。高沸点溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0041】

以下、本発明の封止材の調製についてより具体的に説明する。

まず、硬化後の硬化膜が互いに異なる表面自由エネルギーを示す2種類の樹脂組成物を用意する。この樹脂組成物をそれぞれ剥離シート上に所望の膜厚となるように塗工し、次いでこれを乾燥させた後、乾燥面上にさらに剥離シートをラミネートして2種類のフィルムを調製する。

40

続いて、各フィルムから剥離シートを剥がして各フィルムの一方向の面を露出させ、この露出面同士を貼合することで、本発明の封止材を得ることができる。なお、上記乾燥面上に剥離シートをラミネートする工程は適宜省略することができる。

【0042】

本発明の封止材において、第1の硬化性接着層の厚みは $1\sim15\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\sim10\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $3\sim8\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、第2の硬化性接着層の厚みは $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\sim20\text{ }\mu$

50

mであることがより好ましい。

本発明の封止材において、粘着シート全体の厚みは6～75 μmであることが好ましく、10～50 μmであることがより好ましい。

【0043】

本発明の封止材により封止しうる対象物は電子部品であることが好ましく、具体的には、有機EL素子、半導体素子等が挙げられる。

【0044】

[有機EL素子]

本発明の有機EL素子（有機EL素子パネル）は、本発明の封止材を用いて封止された構造を有する。

本発明の有機EL素子の好ましい態様を図2示す。図2では、発光側基板（11）上に、有機EL素子（12）が設けられており、当該有機EL素子に密着して、第1の硬化性接着層に由来する第1硬化層（13）及び第2の硬化性接着層に由来する第2硬化層（14）が設けられている。本発明の有機EL素子は、図2に示すように、第2硬化層上に封止基板（15）が配設されていることが好ましい。

このため、本発明では、第2硬化性樹脂層を封止基板に接着して用いる。

本発明の有機EL素子では、第2硬化層に侵入した水分子は表面自由エネルギーの低い第1硬化層へと拡散しにくく、第1硬化層へ侵入した水分子の拡散は、その拡散方向が表面自由エネルギーの高い第2硬化膜側へとシフトする。したがって、有機EL素子への水分子の接触がより効果的に抑制され、性能の劣化がより抑えられている。

なお、本発明の有機EL素子の構成は上記態様に限定されるものではなく、有機EL素子として機能しうる素子の構成を有し、かつ気密性を高めるべく本発明の封止材で封止されていれば、いずれも本発明の有機EL素子に包含される。

本発明の有機EL素子は、気密性に優れ、性能の劣化がより抑えられた素子である。

【0045】

以下、実施例に基づき本発明の構成を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。

【実施例】

【0046】

[分析方法、定義]

（硬化層の表面自由エネルギーの測定）

表面自由エネルギー（単位：mN/m）は、水及びジヨードメタンの20°での接触角を測定し（液滴容量：水2 μL、ジヨードメタン3 μL、読み取り時間：滴下30秒後）、以下の式から算出される値とした。

【0047】

10

20

30

【数 1】

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

$$72.8(1 + \cos \theta^H) = 2(21.8\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + 2(51.0\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}$$

$$50.8(1 + \cos \theta^I) = 2(48.5\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + 2(2.3\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}$$

10

γ_s : 表面自由エネルギー

γ_s^p : 表面自由エネルギーの極性成分

γ_s^d : 表面自由エネルギーの分散成分

20

θ^H : 固体表面に対する水の接触角

θ^I : 固体表面に対するジヨードメタンの接触角

【0048】

後述の調製例で得られた2層構造の接着シートを有する各封止材について、表面自由エネルギー測定の対象でない側の剥離シートを剥離し、ガラス基板上に60℃に加熱しながら貼り合わせた。その後、表面自由エネルギー測定の対象となる側の剥離シートを剥離して露出させ、加熱炉中で100℃で3時間静置して加熱硬化させた。続いて、露出面（ガラス基板の接着面とは反対側の面）を細研磨用の耐水性紙やすり（＃1500）を使用し、蒸留水をつけて図3に示すように一定方向に20往復して研磨した。得られた研磨面を蒸留水を含ませたワイプで拭き取り、細研磨面を得た。この研磨面について、上述の方法で表面自由エネルギーを算出した。算出時の接触角は、図3に示すように研磨方向の垂直方向から測定した。

30

【0049】

（ガラス転移温度（T_g））

示差走査型熱量分析装置（島津製作所製、DSC-60）を用いて、-50℃～200℃まで昇温速度5℃/分で測定した。JIS K 7121「プラスチックの転移温度測定方法」の、補外ガラス転移開始温度をT_gとした。

【0050】

40

（重量平均分子量）

THF溶液で調製した試料溶液を、高速GPC装置（東洋曹達株式会社製、HLC-802A、カラム：TSKgel HZM-M 1本）にかけて、前記THF溶液で溶離し、25℃で屈折率検出器により溶出プロファイルを得、標準ポリスチレンで校正した分子量分布曲線より重量平均分子量を求めた。

【0051】

（エポキシ当量）

エポキシ基1つ（1当量）当たりの分子量であり、g/eqで表される。JIS K7236に規定されているエポキシ樹脂のエポキシ当量の試験方法に従って、エポキシ当量を測定した。

50

【 0 0 5 2 】

(水 酸 基 当 量)

水 酸 基 1 つ (1 当 量) 当 た り の 分 子 量 で あ り 、 $g / e q$ で 表 さ れ る 。 JIS K 0070-1992 化 学 製 品 の 酸 化 , け ん 化 価 , エ ス テ ル 価 , よ う 素 価 , 水 酸 基 価 及 び 不 け ん 化 物 の 試 験 方 法 に よ り 測 定 し た 。

【 0 0 5 3 】

(平 均 粒 子 径)

平 均 粒 子 径 は 、 レ ー ザ 回 折 光 散 乱 法 に よ り 求 め た 粒 度 分 布 か ら 算 術 計 算 に よ っ て 得 ら れ た 数 値 を 用 い て 算 出 し た 。 H O R I B A 製 レ ー ザ 回 折 / 散 乱 式 流 祖 分 布 測 定 装 置 L A - 9 2 0 を 用 い 、 有 機 溶 媒 中 で の 粒 度 分 布 を 測 定 し て 決 定 し た 。

10

【 0 0 5 4 】

[調 製 例 1] 樹 脂 組 成 物 の 調 製

表 1 に 示 す 配 合 組 成 (単 位 : 質 量 部) で 、 さ ら に 適 量 の メ チ ル エ チ ル ケ ト ン を 配 合 し 、 混 合 ・ 攪 拌 す る こ と で 樹 脂 組 成 物 を 調 製 し た (調 製 例 1 ~ 1 2) 。 表 1 に 記 載 の 原 料 に つ い て 以 下 に 説 明 す る 。

【 0 0 5 5 】

(ポ リ マ ー 成 分)

A 1 ア ク リ ル ポ リ マ ー : 重 量 平 均 分 子 量 8 0 万 ガ ラ ス 転 移 温 度 (T_g) 5

A 2 フ ェ ノ キ シ 樹 脂 : ビ ス フ ェ ノ ール A 型 樹 脂 重 量 平 均 分 子 量 5 万

A 3 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 : 重 量 平 均 分 子 量 3 万 、 ガ ラ ス 転 移 温 度 (T_g) 5

20

【 0 0 5 6 】

(硬 化 性 成 分)

B 1 エ ポ キ シ 樹 脂 : 液 状 ビ ス フ ェ ノ ール F 型 樹 脂 エ ポ キ シ 当 量 1 6 0 ~ 1 9 0 $g / e q$ B 2 エ ポ キ シ 樹 脂 : ビ ス フ ェ ノ ール A 型 樹 脂 エ ポ キ シ 当 量 4 5 0 ~ 5 0 0 $g / e q$

【 0 0 5 7 】

(硬 化 剤)

C 1 硬 化 剤 : フ ェ ノ ール ア ラ ル キ ル 型 フ ェ ノ ール 樹 脂 水 酸 基 当 量 1 7 2 $g / e q$ C 2 硬 化 剤 : ノ ボ ラ ッ ク 型 フ ェ ノ ール 樹 脂 水 酸 基 当 量 9 7 $g / e q$

【 0 0 5 8 】

(硬 化 促 進 剤)

D 1 硬 化 促 進 剤 : 2 - フ ェ ニ ル イ ミ ダ ゾ ール

30

【 0 0 5 9 】

(乾 燥 剤)

E 1 乾 燥 剤 : 酸 化 マ グ ネ シ ウ ム 平 均 粒 径 0 . 5 μm

【 0 0 6 0 】

【表 1】

表 1	樹脂組成物		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			100	100	—	—	—	—	—	100	—	—	—	100
ポリマー成分	A 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化性成分	B 1	72	72	126	126	126	—	—	144	48	189	99	63	48
	B 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤	C 1	78	78	—	—	—	—	—	156	52	—	41	37	52
	C 2	—	—	74	74	86	86	86	—	—	111	—	—	—
硬化促進剤	D 1	1.5	1.5	2	2	2	2	2	3	1	3	1.5	1	1
乾燥剤	E 1	—	—	—	—	—	—	—	120	60	120	75	60	60

【0061】

[調製例 2] 2 層構造の接着シートを有する封止材の調製

上記調製例 1 で製造した樹脂組成物のうち、第 1 の硬化性接着層を形成するための樹脂組成物を剥離シート上に塗工し、110 で 1 分間乾燥させ、膜厚が 5 μm の第 1 の硬化性接着層が形成されたフィルムを調製した。

同様に、膜厚 15 μm の第 2 の硬化性接着層が形成されたフィルムを調製した。

得られた各フィルムの接着層の露出面同士を 70 にてシリコンゴムロールを用いて加

10

20

30

40

50

押しながら貼合し、上下を剥離シートで挟まれた2層構造の粘着シート（接着シート厚20 μm ）を有する封止材を得た（実施例1～4、比較例1及び2）。得られた封止材の第1の硬化性接着層及び第2の硬化性接着層と、用いた樹脂組成物との対応関係を表2に示す。また、各層を硬化させた際の硬化膜の表面自由エネルギーについても併せて表2に示した。

【0062】

【表2】

表2

封止材		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
表面エネルギー	第1の接着層	樹脂組成物1	樹脂組成物2	樹脂組成物3	樹脂組成物4	樹脂組成物5	樹脂組成物6
	第2の接着層	樹脂組成物7	樹脂組成物8	樹脂組成物9	樹脂組成物10	樹脂組成物11	樹脂組成物12
		47	47	34	34	34	34
	第1硬化層						
	第2硬化層	42	45	36	38	39	45
差(第2硬化層－第1硬化層)		-5	-2	2	4	5	11
ダークスポット		×	×	○	○	◎	◎

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

〔 試験例 〕 ダークスポットの評価

調製例 2 で得られた各封止材について、第 2 の接着層側の剥離シートを剥離し、封止基板にロールラミネーターを用いて 6 0 で加熱しながら貼り合わせた。貼合後、第 1 の接着層側の剥離シートを剥離し、真空ラミネーター（ニチゴーモートン社製、商品名：小型加圧式真空ラミネーター モデル V 1 3 0 ）を用いて 8 0 / 0 . 1 M P a / 3 0 秒の条件で、有機 E L 素子が設けられている発光側基板に第 1 の接着層を加熱圧着させた。その後、加熱炉中で 1 0 0 、 3 時間静置することで、接着シートを加熱硬化させた。こうして得られた有機 E L パネルについて、連続点灯で 6 0 、相対湿度 9 0 % の環境でダークスポットの成長を観察した。1 0 0 0 時間経過後において、5 0 μ m 以上のダークスポットが無い場合を 、 1 0 0 μ m 以上のダークスポットがない場合を ○、1 0 0 μ m 以上のダークスポットがある場合を × とした。結果を表 2 示す。

10

【 0 0 6 4 】

表 2 に示されるように、第 1 硬化層の表面自由エネルギーが第 2 硬化層の表面自由エネルギーよりも大きい比較例 1 及び 2 の封止材を用いて封止した有機 E L 素子では、1 0 0 μ m 以上のダークスポットが認められ、耐久性に劣る結果となった。

これに対し、第 1 硬化層の表面自由エネルギーが第 2 硬化層の表面自由エネルギーよりも小さい実施例 1 ~ 4 の封止材を用いて封止した有機 E L 素子では、6 0 、相対湿度 9 0 % という過酷条件で 1 0 0 0 時間もの間連続点灯させても 1 0 0 μ m 以上のダークスポットは認められず、当該有機 E L 素子の耐久性が顕著に高められていることがわかった。なかでも、第 2 硬化層の表面自由エネルギーから第 1 硬化層の表面自由エネルギーを差し引いた値が 5 m N / m 以上の封止材を用いて封止した有機 E L 素子では、ダークスポットが一切認められず、耐久性がさらに高められていた（実施例 3 及び 4 ）。

20

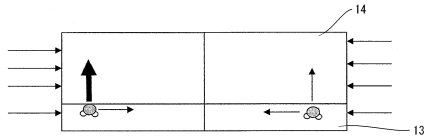
【 符号の説明 】

【 0 0 6 5 】

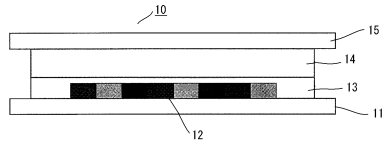
- 1 0 封止された有機 E L 素子
- 1 1 発光側基板
- 1 2 有機 E L 素子
- 1 3 第 1 硬化層
- 1 4 第 2 硬化層
- 1 5 封止基板

30

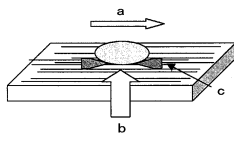
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 福田 秀人
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 齋藤 恵司
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 中村 俊光
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 浅沼 匠
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 山川 貴紀
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 中山 佳美

- (56)参考文献 特開2007-073504(JP,A)
特開2001-176653(JP,A)
特開2011-028887(JP,A)
特表2015-502868(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56
H01L 27/32
H05B 33/00 - 33/28

专利名称(译)	使用密封材料密封材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP5959273B2	公开(公告)日	2016-08-02
申请号	JP2012083112	申请日	2012-03-30
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	鈴木俊宏 服部聡 三枝哲也 福田秀人 齋藤恵司 中村俊光 浅沼匠 山川貴紀		
发明人	鈴木 俊宏 服部 聡 三枝 哲也 福田 秀人 齋藤 恵司 中村 俊光 浅沼 匠 山川 貴紀		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC23 3K107/EE42 3K107/EE49 3K107/EE50 3K107/EE53 3K107/EE55 3K107/FF07		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀 宫前NaoYu		
审查员(译)	中山 佳美		
其他公开文献	JP2013214366A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

摘要：要解决的问题：提供一种包含可固化粘合片的密封材料，并且在固化后具有优异的防潮功能。解决方案：密封材料包括由第一可固化粘合剂层和第二可固化粘合剂层组成的双层结构的粘合片。通过固化第一可固化粘合剂层获得的固化层的表面自由能小于通过固化第二可固化粘合剂层获得的固化层的表面自由能。通过将第一可固化粘合剂层粘合到待密封的物体上来使用密封材料。

項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
合計	100	100	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100
A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A2	-	-	100	100	100	100	-	-	100	50	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	100	-	-	50	100	-
B1	72	72	126	126	-	-	144	48	108	99	63	48
B2	-	-	-	-	114	114	-	-	-	-	-	-
C1	78	78	-	-	-	-	138	82	-	41	37	82
C2	-	-	74	74	86	86	-	-	111	-	-	-
D1	15	15	2	2	2	2	3	1	3	15	1	1
E1	-	-	-	-	-	-	120	60	120	75	60	60