

(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2010-123271

(P2010-123271A)

(43) 公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/04 (2006.01)	H 0 5 B 33/04	3 K 1 0 7
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2008-293104 (P2008-293104)	(71) 出願人	000005810
(22) 出願日	平成20年11月17日 (2008.11.17)		日立マクセル株式会社
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
		(74) 代理人	100111257
			弁理士 宮崎 栄二
		(74) 代理人	100110504
			弁理士 原田 智裕
		(72) 発明者	金野 公彦
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	磯江 昇
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC05 DD03 EE42 EE55 FF05 FF06 FF14 FF18

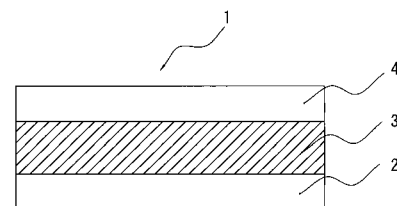
(54) 【発明の名称】 充填層用粘着性樹脂組成物、充填層用粘着テープ、及び有機EL表示素子

(57) 【要約】

【課題】有機EL素子基板と封止基板との間に充填層を形成する場合に、高屈折率無機粒子を含有しても低い曇度で、透過率に優れるとともに、充填性及び粘着性に優れた充填層を形成可能な充填層用粘着性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】結合剤と、高屈折率無機粒子とを含有し、前記結合剤と前記高屈折率無機粒子との合計量に対して、前記結合剤の含有量が15～55質量%、前記高屈折率無機粒子の含有量が45～85質量%であり、前記結合剤は、2,000以下の分子量を有し、且つ分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー及び/または多官能オリゴマーを結合剤成分として少なくとも含有し、前記結合剤成分の合計量に対して、前記多官能モノマー及び多官能オリゴマーの合計含有量が50質量%以上である充填層用粘着性樹脂組成物を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機 E L 素子基板と封止基板との間に充填され、1.5 ~ 2.0 の屈折率を有する充填層を形成するための充填層用粘着性樹脂組成物であって、

結合剤と、高屈折率無機粒子とを含有し、

前記結合剤と前記高屈折率無機粒子との合計量に対して、前記結合剤の含有量が 15 ~ 55 質量%、前記高屈折率無機粒子の含有量が 45 ~ 85 質量%であり、

前記結合剤は、2,000 以下の分子量を有し、且つ分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー及び/または多官能オリゴマーを結合剤成分として少なくとも含有し、

前記結合剤成分の合計量に対して、前記多官能モノマー及び多官能オリゴマーの合計含有量が 50 質量%以上である充填層用粘着性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記多官能モノマー及び多官能オリゴマーは、0 以下のガラス転移温度を有する請求項 1 に記載の充填層用粘着性樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、シラン系カップリング剤、及びリン酸エステル系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の分散剤を含有する請求項 1 または 2 に記載の充填層用粘着性樹脂組成物。

【請求項 4】

離型層と、前記離型層上に請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の充填層用粘着性樹脂組成物を硬化させた粘着層とを有する充填層用粘着テープ。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の充填層用粘着性樹脂組成物を用いて形成された充填層を有する有機 E L 表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機 E L 表示素子の有機 E L 素子基板と封止基板との間に充填される充填層を形成するための充填層用粘着性樹脂組成物、及びそれを用いた充填層用粘着テープ、並びに有機 E L 表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

平板表示素子の一つとして、有機発光層を備えた有機 E L 表示素子が知られている。この種の有機 E L 表示素子は、陽極と陰極との間に有機 E L 層が挟持された有機 E L 素子構造を有するものが一般的であるが、有機 E L 層などの構成層が大気中の水分などと反応して劣化しやすい。そのため、透明な素子基板の表面上に有機発光層が形成された有機 E L 素子基板を封止基板により封止することが行われている。

【0003】

上記の封止基板としては、ガラス基板の他、ポリカーボネート (PC) 基板、ポリエチレンテレフタレート (PET) 基板、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 基板などが使用されており、これらの材料の屈折率は一般に 1.5 ~ 1.6 程度であるが、有機 E L 素子基板の最上層に形成される窒化珪素などからなる保護層の屈折率は 2.0 程度であることから、封止基板、有機 E L 素子基板、及びこれらの基板間の内部空間は屈折率がそれぞれ異なっている。そのため、有機 E L 素子基板から放射された光が内部空間に入射する際、及び内部空間から封止基板に入射する際に内面反射が生じ、透過率が低下するという問題がある。

【0004】

上記内面反射の問題を解決するため、内部空間に充填層を充填することが検討されており、例えば、有機 E L 素子基板の保護層の屈折率と封止基板の屈折率との間の屈折率 (1

10

20

30

40

50

．５～２．０）を有し、 $10^3 \sim 10^6$ mPa・sの粘度を有する充填層を設けた有機ＥＬ表示素子が提案されている（特許文献１）。上記のような充填層を形成するにあたっては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂などの透明な樹脂粘着剤を含有する樹脂組成物が用いられているが、一般にこれらの透明樹脂の屈折率は１．５程度と低い。そのため、上記のような透明樹脂中に、酸化チタンなどの高屈折率無機粒子を添加した樹脂組成物とし、これを封止基板上にスピンコートした後、加熱硬化させることにより、上記範囲の屈折率を有する充填層を形成している。

【特許文献１】特開２００６－１７２８１８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００５】

しかしながら、上記のような屈折率を有する充填層を形成することにより、内部空間での内面反射による透過率の低減は抑制できるものの、高屈折率無機粒子によって充填層に入射した光が充填層内部で散乱しやすく、そのため曇度が高くなり、期待された程透過率が向上しないという問題がある。低屈折率のアクリル系樹脂などを含有する充填層を高屈折率化するためには、高屈折率無機粒子の含有量を増加させる必要があることから、高屈折率無機粒子の含有量が多くなるほど、曇度が高くなる。

【０００６】

また、上記のような樹脂組成物からなる充填層を形成する場合、内面反射を低減するため有機ＥＬ素子基板や封止基板と充填層との間に間隙がなくなるよう、充填層がこれらの基板の表面を密に被覆すること、及び有機ＥＬ素子基板と封止基板とを充填層で貼り合わせた後では、両者が充填層によって固定されることが必要であり、そのため充填性と粘着性との優れた充填層であることが要求される。特許文献１で使用されているようなアクリル系樹脂粘着剤は通常単官能モノマーの重合物を主成分とするものであり、そのため重合体の凝集力が小さく、硬化後でも変形可能な一定の粘度を有する充填層を形成できる反面、粘着性が低いという問題がある。

20

【０００７】

本発明は上記課題を解決するためのものであり、本発明の目的は、有機ＥＬ素子基板と封止基板との間に充填層を形成する場合に、高屈折率無機粒子を含有しても低い曇度で、透過率に優れるとともに、充填性及び粘着性に優れた充填層を形成可能な充填層用粘着性樹脂組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明は、有機ＥＬ素子基板と封止基板との間に充填され、１．５～２．０の屈折率を有する充填層を形成するための充填層用粘着性樹脂組成物であって、

結合剤と、高屈折率無機粒子とを含有し、

前記結合剤と前記高屈折率無機粒子との合計量に対して、前記結合剤の含有量が１５～５５質量％、前記高屈折率無機粒子の含有量が４５～８５質量％であり、

前記結合剤は、２，０００以下の分子量を有し、且つ分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー及び／または多官能オリゴマー（以下、これらを総称して多官能モノマー等という）を結合剤成分として少なくとも含有し、

40

前記結合剤成分の合計量に対して、前記多官能モノマー等の合計含有量が５０質量％以上であることを特徴とする。

【０００９】

上記多官能モノマー等は、０以下のガラス転移温度を有することが好ましい。

また、上記充填層用粘着性樹脂組成物は、シラン系カップリング剤、及びリン酸エステル系化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の分散剤を含有することが好ましい。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、有機ＥＬ素子基板と封止基板との間に充填層を形成する場合に、高屈

50

折率無機粒子を含有しても低い曇度で、透過率に優れるとともに、充填性及び粘着性に優れた充填層を形成可能な充填層用粘着性樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本実施の形態の充填層用粘着性樹脂組成物は、2,000以下の分子量を有し、且つ分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー等を結合剤成分として含有する。高屈折率無機粒子を含有する樹脂組成物からなる充填層の曇度が高くなる原因は、これらの無機粒子が高分子量の樹脂中で均一に分散されておらず、粒子径の大きな凝集物を形成するためと考えられる。本発明者等の検討によれば、アクリル系樹脂などの高分子樹脂でなく、低分子量の多官能モノマー等を用いることにより、高屈折率無機粒子の凝集が抑えられ、高屈折率無機粒子が良好に分散された樹脂組成物を調製でき、それによって低い曇度の充填層を形成できることを見出した。多官能モノマー等の分子量が2,000より大きいと、高屈折率無機粒子の分散性が低下し、充填層に曇りが発生しやすくなる。一方、多官能モノマー等の分子量は低いほど高屈折率無機粒子の分散性に優れるため、その下限は特に限定されるものではないが、通常、300以上であり、より好ましくは340~1,700である。なお、分子量は、多官能モノマー等をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定し、ポリスチレン換算により求めた数平均分子量を意味する（溶媒：テトラヒドロフラン）。

10

【0012】

また、上記多官能モノマー等は、分子内にアルキレングリコール鎖を含有する。既述したように、充填層には有機EL素子基板や封止基板の表面を密に被覆する充填性と、充填後にはこれらの基板を固定するための粘着性が要求されるが、一般にエネルギー線硬化性樹脂である多官能モノマー等の重合物は硬化性を目的とするため、硬化後に高硬度となり、変形しにくく、また粘着性に劣る。本発明者等は上記の低い曇度を維持しつつ、充填性及び粘着性を満足できる多官能モノマー等について検討した結果、分子内にアルキレングリコール鎖を含有する多官能モノマー等であれば、硬化後でも変形が可能であり、粘着性に優れた充填層を形成できることを見出した。この理由は必ずしも明らかではないが、分子内のアルキレングリコール鎖が硬化後でもミクロブラウン運動可能であり、そのため硬化後でも変形が可能なためと考えられる。また、分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー等は脂肪族系の多官能モノマーなどに比べて低ガラス転移温度の重合物が得られるためと考えられる。このようなアルキレングリコール鎖としては、エチレングリコール鎖、及びプロピレングリコール鎖からなる群から選ばれる1種が好ましく、エチレングリコール鎖がより好ましい。

20

30

【0013】

また、上記多官能モノマー等は、側鎖及び/または末端に紫外線などのエネルギー線により重合反応させるための官能基として、アクリル性二重結合を2個以上有する。単官能モノマーや単官能オリゴマーのみでは、硬化によりネットワーク構造が形成されないため、凝集力が不足し、得られる重合物の粘着性が低下する。官能基数は多いほど粘着性が向上するため好ましいが、樹脂組成物が高粘度となり取り扱い性が低下するため、6個以下が好ましい。なお、熱硬化性樹脂は硬化時の硬化収縮が大きく、そのため有機EL素子基板や封止基板との間に隙間が形成されやすいが、本実施の形態では多官能モノマー等のエネルギー線硬化性樹脂が用いられるため、封止基板または有機EL素子基板に充填層用粘着性樹脂組成物を直接付着させ、硬化させても優れた充填性を有する充填層を形成することができる。

40

【0014】

上記多官能モノマー等は、0以下のガラス転移温度を有することを好ましく、-45~-0のガラス転移温度を有することがより好ましく、-42~-8のガラス転移温度を有することがさらに好ましい。低ガラス転移温度の多官能モノマー等を用いることによりさらに充填性及び粘着性を向上することができる。なお、上記多官能モノマー等のガラス転移温度は、多官能モノマー等と、開始剤として2-メチル-1-[4-(メチルチオ

50

フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンとを混合した混合物(多官能モノマー等/開始剤の質量比:100/5)に積算光量500mJ/cm²のエネルギーを有する紫外線を照射して多官能モノマー等単体の重合物を形成し、この重合物を示差熱量測定装置により測定したときのガラス転移温度を意味する。

【0015】

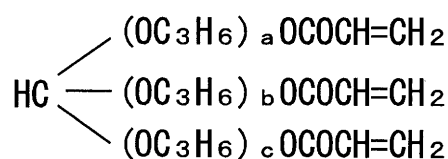
上記のような多官能モノマー等としては、具体的には、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(1000)ジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらはエチレンオキサイド変性体、プロピレンオキサイド変性体、カプロラクトン変性体などであってもよい。また、シクロヘキサジメタノールあるいはネオペンチルグリコールにエチレングリコールを付加した(メタ)アクリレート基を有する(メタ)アクリレート化合物なども挙げられる。この場合、一分子中に含まれるエチレングリコールの当量は6以上が好ましい。さらに、以下の化学式で示される多官能(メタ)アクリレートモノマーも好ましく用いることができる。これらは単独でも複数混合して使用してもよい。

10

20

【0016】

【化1】

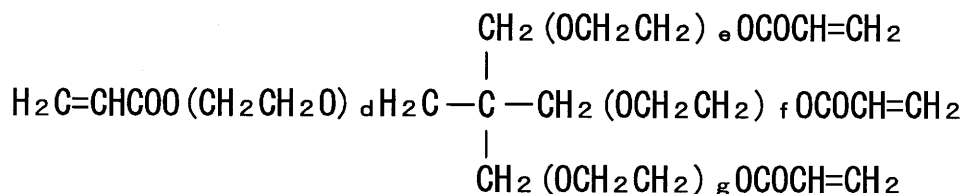


30

(ただし、式中、 $a + b + c$ は3または5、5である)

【0017】

【化2】

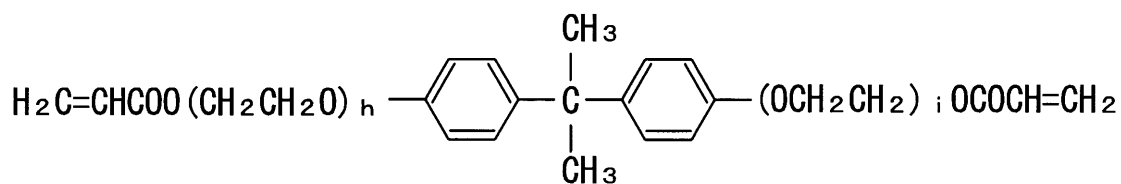


40

(ただし、式中、 $d + e + f + g$ は4である)

【0018】

【化 3】

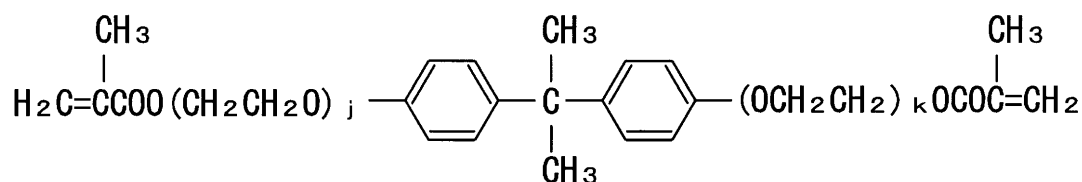


10

(ただし、式中、 $h + i$ は 1 である)

【 0 0 1 9 】

【化 4】

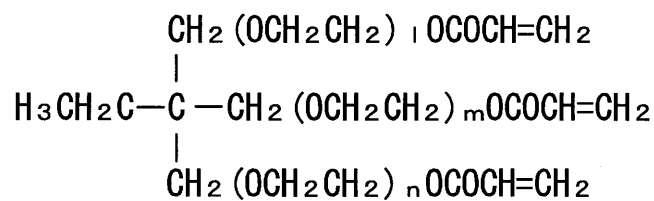


20

(ただし、式中、 $j + k$ は 1 0 または 3 0 である)

【 0 0 2 0 】

【化 5】



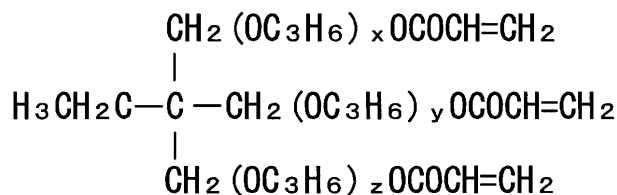
30

(ただし、式中 $1 + m + n$ は 3 , 6 , 9 , または 1 5 である)

【 0 0 2 1 】

40

【化 6】



10

(ただし、式中 $x + y + z$ は 3 である)

【0022】

上記の多官能モノマー等の含有量は、結合剤成分の合計量に対して、50質量%以上が好ましい。多官能モノマー等の含有量が50質量%未満では、重合物の架橋が進まなくなるため、粘着性が低下したり、あるいは高屈折率無機粒子の分散性が低下し、充填層の曇度が高くなりやすい。

【0023】

結合剤は、上記多官能モノマー等を一定量含有していれば、他の結合剤成分をさらに含有してもよい。このような結合剤成分としては、具体的には、例えば、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレン(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2アクリロイロキシエチルフタル酸、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは、単独でも複数混合して使用してもよい。ただし、これらの他の結合剤成分の含有量が多すぎると、曇度、充填性及び粘着性などが低下するため、結合剤成分全体に対して、50質量%未満が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

20

30

【0024】

結合剤の含有量は、結合剤と高屈折率無機粒子との合計に対して、15～55質量%である。結合剤の含有量が15質量%未満では、結合剤成分の不足により充填性及び粘着性が低下したり、高屈折率無機粒子の分散性が低下し、曇度が高くなる場合がある。一方、結合剤の含有量が55質量%より多いと、高屈折率無機粒子による塗膜の補強効果が低下するため、充填層の凝集力が低下し、粘着性が低下する。また、高屈折率無機粒子の含有量が低下するため、屈折率が低下しやすい。

40

【0025】

本実施の形態の充填層用粘着性樹脂組成物は、高屈折率無機粒子を含有する。一般に上記のような多官能モノマー等の屈折率は硬化後1.5程度であるため、結合剤成分のみでは1.5～2.0の屈折率を有する充填層が得られ難い。このため、高屈折率無機粒子を添加することにより、高屈折率の充填層を形成することができ、内面反射を低減すること

50

ができる。また、高屈折率無機粒子を含有させることにより充填層の曇度が高くなりやすいが、上記多官能モノマー等は高屈折率無機粒子の分散性に優れるため、低い曇度の充填層を形成することができる。このため、充填層内部での散乱も抑えられ、内部透過率を向上させることができる。

【0026】

高屈折率無機粒子としては、具体的には、例えば、五酸化二ニオブ粒子、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化亜鉛粒子、ITO粒子、ATO粒子などの1.7以上の屈折率を有するものが好ましい。これらは単独でも複数混合して使用してもよい。これらの中でも、分散性に優れる、酸化チタン粒子、及び酸化ジルコニア粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。樹脂組成物中の高屈折率無機粒子の粒子径は充填層の曇度を低減するために、小さいほど好ましく、100nm以下がより好ましい。本実施の形態では、高屈折率無機粒子の分散性に優れる多官能モノマー等を結合剤成分として含有するため、このような粒子径の小さい状態で高屈折率無機粒子が分散した樹脂組成物を調製することができる。なお、粒子径は、光学式粒度分布計で計測した平均粒子径(D50)から求めることができる。

10

【0027】

高屈折率無機粒子の含有量は、結合剤と高屈折率無機粒子との合計に対して、45～85質量%である。高屈折率無機粒子の含有量が45質量%未満では、高屈折率無機粒子による塗膜の補強効果が低下するため、充填層の凝集力が低下し、粘着性が低下する。また、高屈折率無機粒子の含有量が低下するため屈折率が低下しやすい。一方、高屈折率無機粒子の含有量が85質量%より多いと、充填層の屈折率は高くなるが、充填性が低下する。特に、本実施の形態では、結合剤成分として高屈折率無機粒子の分散性に優れる多官能モノマー等を含有するため、高屈折率無機粒子を60質量%以上と多量に含有しても、曇度の低い充填層を形成することができる。

20

【0028】

本実施の形態の充填層用粘着性樹脂組成物は、上記の多官能モノマー等と高屈折率無機粒子とを含有してれば、さらに光重合開始剤、分散剤などを含有してもよい。

【0029】

光重合開始剤としては、具体的には、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4-ジエチルチオキサントン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェン、ベンジル、2-クロロチオキサントン、ジイソプロピルチオザンソン、9,10-アントラキノ、ベンソイン、ベンソインメチルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトンなどが挙げられる。これらは、単独でも複数混合して使用してもよい。光重合開始剤の含有量は、多官能モノマー等の種類及び含有量にもよるが、結合剤に対し、1～20質量%が好ましい。光重合開始剤の含有量が1質量%以上であれば、樹脂組成物を短時間で硬化させることができる。一方、光重合開始剤の含有量が20質量%以下であれば、充填性及び粘着性の低下を抑えることができる。

30

40

【0030】

分散剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、リン酸エステル系化合物、チタン系カップリング剤などが挙げられる。これらの中でも、シラン系カップリング剤、及びリン酸エステル系化合物からなる群から選ばれる1種が好ましい。シラン系カップリング剤としては、具体的には、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルト

50

リエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルエチル) 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 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p - スチルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1 , 3 - ジメチル - ブチリデン) プロピルアミン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。チタン系カップリング剤としては、具体的には、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、テトラキス (2 - エチルヘキシル) チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコレート、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、プロパンジオキシチタンビス (エチルアセトナートアセテート) 、トリノルマルブトキシチタンモノステアレートなどが挙げられる。リン酸エステル系化合物としては、具体的には、ポリアルキレングリコールリン酸エステル系化合物などが挙げられる。市場で入手可能なシラン系カップリング剤としては、信越化学工業社製の K B E 5 0 3 、 K B M 5 0 2 、 K B M 5 1 0 3 などが挙げられる。また市場で入手可能なリン酸エステル系化合物としては、東邦化学工業社製のフォスファノール R S - 4 1 0 、フォスファノール R S - 6 1 0 、フォスファノール R S - 7 1 0 、楠本化成社製の H I P L L A D E D 1 5 1 などが挙げられる。分散剤の含有量は、高屈折率無機粒子の含有量にもよるが、高屈折率無機粒子に対し、3 ~ 2 0 質量 % が好ましい。分散剤の含有量が上記範囲であれば、高屈折率無機粒子の分散性を向上することができ、曇度の増加を抑えることができるとともに、充填性及び粘着性の低下を抑えることができる。

【 0 0 3 1 】

本実施の形態の充填層用粘着性樹脂組成物の調製にあたっては、従来公知の方法を使用することができる。例えば、結合剤と、高屈折率無機粒子と、必要により光重合開始剤、分散剤などの添加剤を混合機で混合することにより樹脂組成物を調製する方法が挙げられる。混合機としては、具体的には、例えば、ボールミル、サンドミル、アジテータなどが挙げられる。このとき、結合剤や光重合開始剤は分散処理初期に高屈折率無機粒子とともに混合してもよいし、高屈折率無機粒子を分散した分散液に混合してもよい。また、結合剤や光重合開始剤は1度に全量混合してもよいし、分散処理初期に一部を混合し、分散処理途中または分散処理後に残部を混合してもよい。さらに、調製にあたっては、有機溶剤などの分散溶剤を添加してもよい。多官能モノマー等の種類によっては樹脂組成物が高粘度となるため、有機溶剤を添加することにより樹脂組成物を低粘度化することができ、取り扱い性を向上させることができる。このような有機溶剤としては、具体的には、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶剤；エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール系有機溶剤；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系有機溶剤；テトラヒドロフラン

、ジオキサンなどのエーテル系有機溶剤；ヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ ブチロラクトンなどのエステル系有機溶剤などが挙げられる。これらは単独でも複数混合して用いてもよい。有機溶剤を用いる場合、固形分濃度は特に限定されるものではないが、1～50質量%が好ましい。

【0032】

次に、本実施の形態の充填層用粘着性樹脂組成物を用いて有機EL素子基板と封止基板との間に充填層を形成する方法を説明する。

【0033】

本実施の形態の充填層用粘着性樹脂組成物を用いて充填層を形成する方法としては、例えば、該樹脂組成物を硬化させた粘着層を有する充填層用粘着テープを作製し、これを有機EL素子基板と封止基板との間に貼着させる方法が挙げられる。

10

【0034】

図1は、本実施の形態の充填層用粘着テープを示す断面概略図である。この充填層用粘着テープ1の作製にあたっては、まず離型層2上に上記のようにして調製した充填層用粘着性樹脂組成物をスピンコートなどにより塗布して所定厚みの樹脂組成物からなる樹脂塗膜層を作製する。有機溶剤を使用する場合には、さらに樹脂塗膜層を加熱乾燥してもよい。次に、樹脂塗膜層にエネルギー線を照射して、樹脂組成物を硬化させた硬化物からなる粘着層3（有機EL素子基板と封止基板との間で充填層となる層）を形成する。エネルギー線としては、照射強度100～5,000mJ/cm²の紫外線を用いることができる。硬化物のガラス転移温度は、使用する多官能モノマー等の種類や含有量、及び高屈折率無機粒子の含有量にもよるが、高い粘着性を得るために0以下が好ましく、-53～-9がより好ましい。ついで、粘着層3の表面にさらに離型層4を貼り付けることにより、充填層用粘着テープ1を作製することができる。なお、硬化後、直ちに封止基板に粘着層を貼り付ける場合には、離型層4は必ずしも必要でない。

20

【0035】

図2は、上記のようにして作製した充填層用粘着テープ1を用いて有機EL表示素子を製造する製造工程を示す部分断面概略図である。まず上記の充填層用粘着テープ1を所定サイズに切り出した後、図2(A)に示すように、離型層2を剥離し、粘着層3を封止基板20の有機EL素子基板10と対向する面に貼着させ、さらに離型層4を剥離して、充填層5を形成する。封止基板20としては、従来公知のものを使用することができ、具体的には、例えば、ガラス基板、PC基板、PET基板、PMA基板などが挙げられる。これらの材料の屈折率は、一般に1.5～1.6程度である。本実施の形態の充填層5は、分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー等を硬化させた硬化物を含有するため、硬化後でも充填性及び粘着性に優れており、封止基板20の有機EL素子基板と対向する面を均一に隙間なく覆うことができる。

30

【0036】

次に、図2(B)に示すように、上記のようにして充填層5を形成した封止基板20と、有機EL素子基板10とを充填層5を介して貼り合わせる。この有機EL素子基板10は、素子基板11上にTF12、有機平坦化膜13などが積層形成されている。また、その上部には画素（素子）単位の陽極14であるCr電極が形成されており、その各画素の周囲がポリイミド製の素子分離膜15で覆われている。さらに、陽極14及び素子分離膜15上には、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び電子注入層を有する有機EL層16が形成されている。そして、その上部には陰極17であるITO電極が形成されて積層構造体とされ、該積層構造体の上部を完全に覆うように、保護層である窒化珪素（屈折率約2.0）からなるパッシベーション層18が形成されている。

40

【0037】

上記のようにして充填層5が形成された封止基板20と有機EL素子基板10とを貼り合わせた後、外界からの水分のバリア性を向上するため、封止基板20の周辺がシール材19で封止される。シール材としては、従来公知の紫外線硬化性接着剤を使用することができる。

50

【0038】

上記のようにして製造される本実施の形態の有機EL表示素子は、充填層5が高屈折率無機粒子を一定量含有しており、1.5～2.0の有機EL素子基板10と封止基板20の間の屈折率を有するため、内面反射を抑えることができる。充填層の屈折率としては、上記のように1.5～2.0が好ましく、1.6～2.0がより好ましい。また、本実施の形態の充填層5は、高屈折率無機粒子の分散性に優れる2,000以下の分子量を有する多官能モノマー等を用いて形成されているため、高屈折率無機粒子を多量に含有していても低い曇度を有している。このため、充填層内部での散乱が抑えられ、光取り出し効率に優れた有機EL表示素子を得ることができる。さらに、図に示すように、有機EL素子基板10の表面は電極等により凹凸が形成されているが、本実施の形態の充填層5は、分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー等を硬化させることにより形成されているため、硬化後でも変形可能であり、有機EL素子基板10及び封止基板20の表面を密に被覆することができる。これにより光取り出し効率が向上する。そして、分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー等を硬化させた充填層5は、低いガラス転移温度を有するため、粘着性に優れており、そのため有機EL素子基板10及び封止基板20とを高い接着強度で接着することができる。

10

【0039】

(その他の実施の形態)

(1) 上記実施の形態では、充填層用粘着テープを封止基板に貼着した後、有機EL素子基板と封止基板とを貼り合わせたが、有機EL素子基板に粘着層を貼着させてもよい。

20

(2) 上記実施の形態では、充填層用粘着テープを用いて充填層を形成する製造方法について説明したが、充填層を封止基板に直接形成してもよい。この場合、まず充填層用粘着性樹脂組成物を有機EL素子基板と対向させる封止基板の一面上に精密ディスペンサなどにより塗布し、所定厚みの樹脂組成物からなる樹脂塗膜層を形成する。次に、上記と同様にして、樹脂塗膜層に紫外線などのエネルギー線を照射して、樹脂組成物を硬化させ、充填層を形成する。そして、充填層を形成した封止基板を、上記と同様にして有機EL素子基板の表面に貼着させ、封止基板の周辺部をシール材で封止することにより有機EL表示素子を製造することができる。

30

(3) 上記実施の形態では、周辺部において有機EL素子基板と対向する面から垂下する垂下壁を有する封止基材を用いたが、垂下壁を有さない封止基板を用いてもよい。この場合、有機EL素子基板と封止基板との間をシール材で封止することが好ましい。

(4) 上記実施の形態では、トップエミッション式の有機EL表示素子を製造する場合について説明したが、ボトムエミッション式の有機EL表示素子にも本実施の形態の充填層を適用することができる。

【0040】

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下で「部」とあるのは、「質量部」を、「%」とあるのは、「質量%」を意味する。

【実施例】

【0041】

40

(実施例1)

下記の表1に示す樹脂組成物成分(a)をペイントコンディショナー(分散メディア:φ0.3mmのジルコニアビーズ)を用いて分散処理した。得られた分散液に、下記の表2に示す樹脂組成物成分(b)を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0042】

【表 1】

樹脂組成物成分 (a)	部
酸化チタン粒子 (石原産業社製, T T O 5 1 (A), 屈折率: 2.71)	75
分散剤 (信越化学工業社製, K B M 5 1 0 3, シランカップリング剤)	13.24
有機溶剤 (n-ブタノール)	352.94

10

【0043】

【表 2】

20

樹脂組成物成分 (b)	部
2官能モノマー (共栄社化学社製, 14EG-A, ポリエチレングリコール変性ジアクリレート, 分子量: 740, T _g : -42℃, 屈折率: 1.49)	25
光重合開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ社製, I R G A C U R E 9 0 7, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)	1.25

30

【0044】

(実施例 2)

40

下記の表 3 に示す樹脂組成物成分 (c) をペイントコンディショナー (分散メディア: φ 0.3 mm のジルコニアビーズ) を用いて分散処理した。得られた分散液に、下記の表 4 に示す樹脂組成物成分 (d) を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0045】

【表 3】

樹脂組成物成分 (c)	部
酸化チタン粒子 (石原産業社製, T T O 5 1 (A), 屈折率: 2.71)	60
分散剤 (信越化学工業社製, K B M 5 1 0 3, シランカップリング剤)	6.67
有機溶剤 (n-ブタノール)	266.67

10

【0046】

【表 4】

20

樹脂組成物成分 (d)	部
3官能モノマー (共栄社化学社製, T M P - 6 E O - 3 A, ポリエチレングリコール変性トリアクリレート, 分子量: 430, T _g : -8℃, 屈折率: 1.51)	40
光重合開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ社製, I R G A C U R E 9 0 7, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)	2

30

【0047】

(実施例 3)

40

下記の表 5 に示す樹脂組成物成分 (e) をペイントコンディショナー (分散メディア: φ 0.3 mm のジルコニアビーズ) を用いて分散処理した。得られた分散液に、下記の表 6 に示す樹脂組成物成分 (f) を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0048】

【表 5】

樹脂組成物成分 (e)	部
酸化チタン粒子 (石原産業社製, T T O 5 1 (A), 屈折率: 2.71)	85
分散剤 (信越化学工業社製, K B M 5 1 0 3, シランカップリング剤)	12.14
有機溶剤 (n-ブタノール)	388.57

10

【0049】

【表 6】

20

樹脂組成物成分 (f)	部
2官能モノマー (共栄社化学社製, 14EG-A, ポリエチレングリコール変性ジアクリレート, 分子量: 740, T _g : -42℃, 屈折率: 1.49)	15
光重合開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ社製, I R G A C U R E 9 0 7, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)	1.5

30

【0050】

(実施例 4)

下記の表 7 に示す樹脂組成物成分 (g) をペイントコンディショナー (分散メディア: φ 0.3 mm のジルコニアビーズ) を用いて分散処理した。得られた分散液に、下記の表 8 に示す樹脂組成物成分 (h) を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

40

【0051】

【表 7】

樹脂組成物成分 (g)	部
酸化チタン粒子 (石原産業社製, T T O 5 1 (A), 屈折率: 2.71)	45
分散剤 (信越化学工業社製, K B M 5 1 0 3, シランカップリング剤)	7.94
有機溶剤 (n-ブタノール)	211.76

10

【0052】

【表 8】

20

樹脂組成物成分 (h)	部
2官能モノマー (共栄社化学社製, 14EG-A, ポリエチレングリコール変性ジアクリレート, 分子量: 740, Tg: -42℃, 屈折率: 1.49)	55
光重合開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ社製, I R G A C U R E 9 0 7, 2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)	1.65

30

【0053】

(実施例 5)

40

上記実施例 2 と同様の樹脂組成物成分 (c) を分散して得られた分散液に、下記の表 9 に示す樹脂組成物成分 (i) を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0054】

【表 9】

樹脂組成物成分 (i)	部
2官能モノマー（共栄社化学社製，14EG-A，ポリエチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：740，T _g ：-42℃，屈折率：1.49）	20
単官能モノマー（サートマー社製，CD551，ポリエチレングリコール変性モノアクリレート，分子量：440，T _g ：-50℃，屈折率：1.47）	20
光重合開始剤（チバスペシャリティケミカルズ社製，IRGACURE907，2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン）	4

10

20

【0055】

(実施例6)

上記実施例1と同様の樹脂組成物成分(a)を分散して得られた分散液に、下記の表10に示す樹脂組成物成分(j)を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0056】

【表 10】

樹脂組成物成分 (j)	部
2官能モノマー（共栄社化学社製，14EG-A，ポリエチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：740，Tg：-42℃，屈折率：1.49）	15
2官能オリゴマー（サートマー社製，CD9038、ポリエチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：1660，Tg：-42℃，屈折率：1.51）	10
光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製，IRGACURE907，2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン）	3.75

10

20

【0057】

(実施例7)

下記の表11に示す樹脂組成物成分(k)をペイントコンディショナー（分散メディア：φ0.3mmのジルコニアビーズ）を用いて分散処理した。得られた分散液に、下記の表12に示す樹脂組成物成分(l)を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0058】

30

【表 11】

樹脂組成物成分 (k)	部
酸化ジルコニア粒子（第一稀元素化学工業社製，UEP-50，屈折率：2.2）	60
分散剤（楠本化成社製，HIPLAD ED151，リン酸エステル系化合物）	6.67
有機溶剤（n-ブタノール）	266.67

40

【0059】

【表 1 2】

樹脂組成物成分 (1)	部
2官能モノマー（共栄社化学社製，14EG-A，ポリエチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：740，T _g ：-42℃，屈折率：1.49）	12
3官能モノマー（共栄社化学社製，TMP-6EO-3A，ポリエチレングリコール変性トリアクリレート，分子量：430，T _g ：-8℃，屈折率：1.51）	28
光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製，IRGACURE907，2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン）	6

10

20

【0060】

(比較例1)

上記実施例1と同様の樹脂組成物成分(a)を分散して得られた分散液に、下記の表13に示す樹脂組成物成分(m)を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0061】

【表 1 3】

30

樹脂組成物成分 (m)	部
2官能モノマー（サートマー社製，SR9036，エチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：2160，T _g ：-43℃，屈折率：1.52）	25
光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製，IRGACURE907，2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン）	3.75

40

【0062】

(比較例2)

上記実施例2と同様の樹脂組成物成分(c)を分散して得られた分散液に、下記の表1

50

4 に示す樹脂組成物成分 (n) を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【 0 0 6 3 】

【 表 1 4 】

樹脂組成物成分 (n)	部
2 官能モノマー (共栄社化学社製, B A 1 3 4, トリメチロール プロパンジアクリレート安息香酸エステル [アルキレングリコー ル鎖なし], 分子量: 3 5 0, T g : 4 5 °C, 屈折率: 1. 5 3)	4 0
光重合開始剤 (チバスペシャリティーケミカルズ社製, I R G A C U R E 9 0 7, 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニ ル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン)	5

10

20

【 0 0 6 4 】

(比較例 3)

下記の表 1 5 に示す樹脂組成物成分 (o) をペイントコンディショナー (分散メディア
: φ 0 . 3 m m のジルコニアビーズ) を用いて分散処理した。得られた分散液に、下記の
表 1 6 に示す樹脂組成物成分 (p) を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 5 】

樹脂組成物成分 (o)	部
酸化チタン粒子 (石原産業社製, T T O 5 1 (A) , 屈折率: 2. 7 1)	9 0
分散剤 (信越化学工業社製, K B M 5 1 0 3, シランカップリン グ剤)	1 0
有機溶剤 (n - ブタノール)	4 0 0

30

40

【 0 0 6 6 】

【表 1 6】

樹脂組成物成分 (p)	部
2官能モノマー（共栄社化学社製，14EG-A，ポリエチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：740， T_g ：-42℃，屈折率：1.49）	10
光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製，IRGACURE907，2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン）	2

10

【0067】

20

(比較例4)

下記の表17に示す樹脂組成物成分(q)をペイントコンディショナー(分散メディア：φ0.3mmのジルコニアビーズ)を用いて分散処理した。得られた分散液に、下記の表18に示す樹脂組成物成分(r)を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0068】

【表 1 7】

樹脂組成物成分 (q)	部
酸化チタン粒子（石原産業社製，TTO51(A)，屈折率：2.71）	40
分散剤（信越化学工業社製，KBM5103，シランカップリング剤）	7.06
有機溶剤（n-ブタノール）	188.24

30

40

【0069】

【表 18】

樹脂組成物成分 (r)	部
2官能モノマー（共栄社化学社製，14EG-A，ポリエチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：740，Tg：-42℃，屈折率：1.49）	60
光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製，IRGACURE907，2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン）	3

10

20

【0070】

(比較例5)

上記実施例2と同様の樹脂組成物成分(c)を分散して得られた分散液に、下記の表19に示す樹脂組成物成分(s)を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【0071】

【表 19】

樹脂組成物成分 (s)	部
2官能モノマー（共栄社化学社製，14EG-A，ポリエチレングリコール変性ジアクリレート，分子量：740，Tg：-42℃，屈折率：1.49）	16
単官能モノマー（サートマー社製，CD551，ポリエチレングリコール変性モノアクリレート，分子量：440，Tg：-50℃，屈折率：1.47）	24
光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製，IRGACURE907，2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン）	4

30

40

【0072】

(比較例6)

50

上記実施例 1 と同様の樹脂組成物成分 (a) を分散して得られた分散液に、下記の表 20 に示す樹脂組成物成分 (t) を添加し、混合して樹脂組成物を調製した。

【 0 0 7 3 】

【表 2 0】

樹脂組成物成分 (t)	部
単官能モノマー (サートマー社製, CD551, ポリエチレングリコール変性モノアクリレート分子量: 440, T _g : -50℃, 屈折率: 1.47)	25
光重合開始剤 (チバスペシャリティーケミカルズ社製, IRGACURE907, 2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)	3.75

10

20

【 0 0 7 4 】

(比較例 7)

下記の表 21 に示す樹脂組成物成分 (u) をペイントコンディショナー (分散メディア: φ0.3mm のジルコニアビーズ) を用いて分散処理し、樹脂組成物を調製した。

【 0 0 7 5 】

【表 2 1】

樹脂組成物成分 (u)	部
酸化チタン粒子 (石原産業社製, TTO51 (A), 屈折率: 2.71)	75
分散剤 (信越化学工業社製, KBM5103, シランカップリング剤)	13.24
アクリル系樹脂粘着剤 (綜研化学社製, SKダイン1831, アクリル酸エステル重合体, 屈折率: 1.48)	25
有機溶剤 (n-ブタノール)	352.94

30

40

【 0 0 7 6 】

50

上記実施例及び比較例で調製した各樹脂組成物について以下の評価を行った。

【0077】

〔評価〕

〔粒子径〕

実施例1～7及び比較例1～7の各樹脂組成物中の高屈折率無機粒子の粒子径を光学式粒度分布計（大塚電子社製，F P A R - 1 0 0 0）で計測し、平均粒子径（D 5 0）を求めた。

【0078】

〔屈折率〕

実施例1～7及び比較例1～6の各樹脂組成物を離型フィルム（東レ社製，セラピール）上にキャスト、乾燥し、樹脂塗膜層に紫外線（500 mJ / cm²）を照射して硬化させ、粘着層を有する評価用試料を作製した。また、比較例7の樹脂組成物については、上記と同様にして樹脂塗膜層を形成した後、80℃で30分間熱処理を行い硬化させて粘着層を有する評価用試料を作製した。評価用試料から粘着層を剥離し、これをアッペ屈折計（アタゴ社製，N A R - 2 T H [屈折率：1.7以上]またはN A R - 2 T [屈折率：1.7未満]）の主プリズムに貼り付け、屈折率を測定した。なお、粘着層が主プリズムに貼りつかない場合、イオウヨウ化メチレン溶液を中間液として用いた。

10

【0079】

〔ガラス転移温度〕

実施例1～7及び比較例1～6の各樹脂組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製，ルミラー，厚さ：100 μm）上に硬化後の厚さが2 μmになるようにバーコータで塗布し、乾燥した後、樹脂塗膜層に紫外線（500 mJ / cm²）を照射して硬化させ、粘着層を有する評価用試料を作製した。また、比較例7の樹脂組成物については、上記と同様にして樹脂塗膜層を形成した後、80℃で30分間熱処理を行い、評価用試料を作製した。評価用試料から粘着層を剥離し、これを試料皿に充填した測定試料を用いて示差熱量測定装置（マックサイエンス社製，D S C 3 1 0 0）によりガラス転移温度を測定した。測定条件は、窒素雰囲気（流量：200 mL / 分）下、昇温速度10℃ / 分、測定温度範囲 - 100～180℃で行った。

20

【0080】

〔曇度、及び透過率〕

ガラス転移温度の測定と同様にして作製した評価用試料から粘着層を剥離し、その曇度（ヘイズ）及び透過率を分光光度計（日本分光社製，V - 5 7 0，積分球：I L N - 4 7 2，ヘイズ値計算モード）により測定した。測定条件は、レスポンスをF a s t、バンド幅を2.0 nm、近赤外を8.0 nm、走査速度を400 nm / minとし、波長範囲380～780 nmのスペクトルを測定した。また、曇度、及び全光線透過率の計算は、C光源、視野2度の条件で行った。なお、ヘイズ値が4%より高くなると、目視で粘着層が乳白色となることが確認された。

30

【0081】

〔充填性、及び粘着性〕

ガラス転移温度の測定と同様にして作製した評価用試料を5 cm角に切り出し、粘着層に離型フィルム（東レ社製，セラピール，中剥離グレード，厚み：25 μm）の剥離処理面を貼り合わせた後、離型フィルムの上からプラスチック製のへらを用いて貼り合わせ面の空気を追い出し、粘着層の広がりを観察して以下の基準で充填性を評価した。

40

- ：粘着した面積が90%以上
- △：粘着した面積が10～90%
- ×：粘着した面積が10%以下

また、上記で充填性が○、及び△のものについて離型フィルムを剥離し、剥離後の粘着層の状態を観察して、以下の基準で粘着性を評価した。

- ：剥離後、粘着層の状態に変化なし
- ×：剥離後、粘着層に損傷あり

50

【 0 0 8 2 】

表 2 2 及び 2 3 に実施例及び比較例の各樹脂組成物の組成及び評価結果を併せて示す。

【 0 0 8 3 】

【表 2 2】

高屈折率無機粒子	TiO ₂	ZrO	実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
分散剤	シリコン系カプリング剤	KBM5103	75	60	85	45	60	75	0
			0	0	0	0	0	0	60
結合剤	リン酸エステル系	HIPLAD ED151	13.24	6.67	12.14	7.94	6.67	13.24	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			25	0	15	55	20	15	12
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	40	0	0	0	0	28
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
結合剤	多官能モノマー等	TMP-6EO-3A	0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
結合剤	単官能モノマー	CD9038	25	40	15	55	20	25	40
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			0	0	0	0	0	0	0
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
結合剤	多官能モノマー等合計	SK1831	25	40	15	55	40	25	40
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			100	100	100	100	50	100	100
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
			1.25	2	1.5	1.65	4	3.75	6
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			352.94	266.67	388.57	211.76	266.67	352.94	266.67
			(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)
			58	30	58	58	41	89	84
			(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
結合剤	n-BuOH	Tg	-45	-9	-53	-39	-38	-42	-15
			(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
			1.76	1.7	1.86	1.61	1.68	1.77	1.61
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
			1.4	1.3	2.5	1.6	1.4	1.5	1
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
			85	87	82	86	85	85	87
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
			○	△	○	○	○	○	△
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)

【表 2 3】

		比 1	比 2	比 3	比 4	比 5	比 6	比 7
高屈折率無機粒子	TiO ₂	(部)	75	60	90	40	60	75
	ZrO	(部)	0	0	0	0	0	0
分散剤	シラン系カップリング剤	KBM5103	13.24	6.67	10	7.06	6.67	13.24
	リン酸エステル系	HIPLAD ED151	(部)	0	0	0	0	0
結合剤	14EG-A	(部)	0	0	10	60	16	0
	TMP-6EO-3A	(部)	0	0	0	0	0	0
	SR9036	(部)	25	0	0	0	0	0
	BA134	(部)	0	40	0	0	0	0
	CD9038	(部)	0	0	0	0	0	0
	多官能モノマー等合計	(部)	25	40	10	60	16	0
	単官能モノマー	(部)	0	0	0	0	24	25
	アクリル系樹脂粘着剤	(部)	0	0	0	0	0	25
	結合剤成分合計	(部)	25	40	10	60	40	25
	多官能モノマー等合計／結合剤成分合計	(%)	100	100	100	100	40	0
紫外線重合開始剤	IRGACURE907	(部)	3.75	5	2	3	4	0
有機溶剤	n-BuOH	(部)	352.94	266.67	400	188.24	266.67	352.94
評価	粒子径	(nm)	203	24	58	58	41	373
	硬化物	Tg	(°C)	-45	27	-55	-38	-49
	光学特性	屈折率		1.77	1.72	1.97	1.68	1.75
		ヘイズ	(%)	4.3	1.6	7.8	1.5	1.5
		透過率	(%)	82	85	80	85	75
充填性	充填性		○	×	×	○	○	△
	粘着性		○	—	—	×	×	×

【0085】

上記表に示すように、多官能モノマー等と高屈折率無機粒子とを含有する樹脂組成物を硬化させることにより、屈折率が1.5～2.0の範囲にある粘着層を形成できることが分かる。また、実施例の粘着層は、高屈折率無機粒子を多量に含有するにも拘らず、曇度

10

20

30

40

50

が低いことが分かる。このため、高い透過率を有している。これは、樹脂組成物中の高屈折率無機粒子の粒子径が小さいことから、2,000以下の分子量を有する多官能モノマー等を結合剤成分として使用することにより、高屈折率無機粒子が良好に分散されるためと考えられる。さらに、分子内にアルキレングリコール鎖を有する多官能モノマー等を結合剤成分として含有する実施例の樹脂組成物を用いて形成した粘着層は充填性に優れるとともに、-53~-9の低ガラス転移温度を有しており、粘着性に優れていることが分かる。

【0086】

これに対して、分子量が2,000より大きな多官能モノマーを用いた場合、曇度が高いことが分かる。これは、樹脂組成物中の高屈折率無機粒子の粒子径が大きいため、このような高分子量の多官能モノマー中では高屈折率無機粒子が凝集しやすいためと考えられる。また、低分子量の多官能モノマーを結合剤成分として含有しても、分子内にアルキレングリコール鎖を有さない場合、ガラス転移温度が高くなり、充填性が低下することが分かる。さらに、結合剤及び高屈折率無機粒子の含有量、結合剤中の多官能モノマー等の合計含有量が多すぎるあるいは少なすぎる場合、充填性、及び粘着性のいずれかが劣ることが分かる。そして、結合剤成分として単官能モノマーのみを用いた場合、粘着性が低下することが分かる。なお、高分子樹脂であるアクリル系樹脂粘着剤を用いた場合、高屈折率無機粒子の分散性が不十分となり、曇度が極めて高くなり、透過率が低下するとともに、充填性及び粘着性も劣ることが分かる。

10

【図面の簡単な説明】

20

【0087】

【図1】本発明の実施の形態に係る充填層用粘着テープの一例を示す断面概略図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る有機EL表示素子を製造する製造工程を示す部分概略図であり、(A)は封止基板と有機EL素子基板とを貼り合わせる前の状態を、(B)は貼り合わせ後の状態を示す。

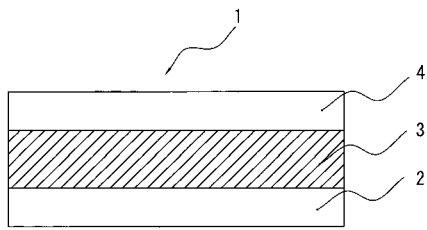
【符号の説明】

【0088】

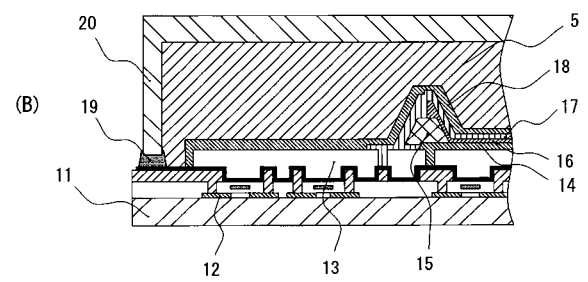
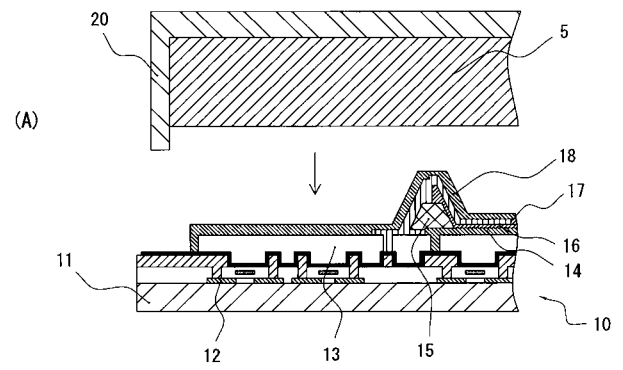
- 1 充填層用粘着テープ
- 2, 4 離型層
- 3 粘着層
- 5 充填層
- 10 有機EL素子基板
- 20 封止基板

30

【図 1】



【図 2】



专利名称(译)	充填层用粘着性树脂组合物、充填层用粘着テープ、及び有机EL表示素子		
公开(公告)号	JP2010123271A	公开(公告)日	2010-06-03
申请号	JP2008293104	申请日	2008-11-17
[标]申请(专利权)人(译)	日立MugiKatsu赛尔有限公司		
申请(专利权)人(译)	日立万胜公司		
[标]发明人	金野公彦 磯江昇		
发明人	金野 公彦 磯江 昇		
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/CC05 3K107/DD03 3K107/EE42 3K107/EE55 3K107/FF05 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/FF18		
代理人(译)	宫崎英治 原田智博		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于填充层的粘合剂树脂组合物，其具有低的阴极度，透射率优异，并且用于形成具有优异填充性能和粘合性的填充层，即使其包含高折射率无机颗粒，填充层形成在有机EL元件基板和密封基板之间。ŽSOLUTION：用于填充层的粘合剂树脂组合物包括粘合剂和高折射率无机颗粒，并且粘合剂的含量相对于粘合剂和高折射率无机颗粒的总量为15-55质量%，并且含量高折射率无机颗粒的含量为45-85质量%。粘合剂的分子量为2,000或更小，并且至少包括分子中具有亚烷基二醇链的多官能单体和/或多官能低聚物作为粘合剂含量。多官能单体和多官能低聚物的总含量相对于粘合剂含量的总量为50质量%以上。

Ž

