



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0039313
(43) 공개일자 2017년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05B 33/04 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7008732(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년03월29일
심사청구일자 2017년03월30일
(62) 원출원 특허 10-2013-7032279
원출원일자(국제) 2013년03월29일
심사청구일자 2014년08월14일
(85) 번역문제출일자 2017년03월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/059520
(87) 국제공개번호 WO 2013/147156
국제공개일자 2013년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-083117 2012년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3
고
(72) 발명자
스즈키 도시히로
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3
고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내
핫토리 사토시
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3
고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강일우

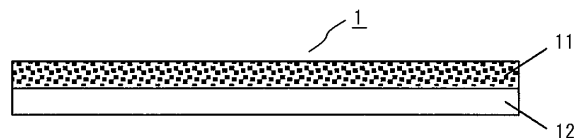
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물, 그 제조방법, 상기 수지 조성물을 이용한 접착 필름, 가스배리어 필름, 유기 일렉트로 루미네센스 소자 및 유기 일렉트로 루미네센스 패널

(57) 요약

건조제 및 경화성 성분을 포함하고, 경화 후의 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra가 0.5 μ m 이상인 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물, 그 제조방법, 상기 수지 조성물로 이루어지는 접착 필름, 가스배리어 필름, 이것을 사용한 유기 일렉트로 루미네센스 소자 및 유기 일렉트로 루미네센스 패널.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H05B 33/10 (2013.01)

(72) 발명자

미에다 데쓰야

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 교교 가부시키키가이샤 내

후쿠다 히데토

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 교교 가부시키키가이샤 내

야마카와 다카노리

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 교교 가부시키키가이샤 내

나카무라 도시미쓰

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 교교 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

건조제, 경화성 성분 및 바인더 수지를 포함하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물로서,

상기 수지 조성물은, 상기 바인더 수지와 상기 건조제를 용제중에 혼합하고, 비드밀을 이용하여 상기 건조제의 평균 입경이 0.01~5 μ m가 될 때까지 파쇄한 프리마니스를 제작한 후에, 상기 경화성 성분을 혼합하는 것에 의해서 제조되며,

상기 수지 조성물을 이용하여 접착 필름을 형성할 때, 경화 후의 접착층의 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra를 0.5 μ m 이상 2.0 μ m 이하가 되도록 조절함으로써 상기 접착 필름 상에 다크 스팟(dark spot)이 발생하는 것을 억제하며,

상기 경화성 성분은, 160~190g/eq의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 수지, 또는 160~190g/eq의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 수지와 450~500g/eq의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 수지의 조합물이며,

상기 바인더 수지는, (메타)아크릴계 폴리머, 고무계 폴리머, 페녹시 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지 및 폴리스티렌 수지로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지이고,

상기 건조제는 실리카겔, 몰레큘러시브, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨 및 산화스트론튬으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이며,

전체 수지 조성물(고형분) 100질량부에 대해, 상기 경화성 성분 10~70질량부, 상기 바인더 수지 10~90질량부, 및 상기 건조제 5 내지 50질량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 바인더 수지가, (메타)아크릴계 폴리머, 페녹시 수지 및 폴리에스테르 수지로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 가지고, 상기 접착제층의 양면 또는 한쪽면에 박리 필름을 임시 접착해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 접착 필름.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 접착 필름이, 2층 이상의 접착제층을 가지고, 상기 접착제층의 적어도 1층은 건조제를 함유하는 접착제층이며, 또한 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 측에는, 건조제를 함유하지 않는 접착제층이 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 접착 필름.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 상기 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스배리어 필름.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 상기 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물로 밀봉되어 이루어지는 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 7

제 6 항에 기재된 상기 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 패널.

청구항 8

건조제, 경화성 성분 및 바인더 수지를 포함하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물의 제조방법으로서,

상기 수지 조성물을 이용하여 접착 필름을 형성할 때, 경화 후의 접착층의 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra를 0.5 μm 이상 2.0 μm 이하가 되도록 조절함으로써 상기 접착 필름 상에 다크 스팟이 발생하는 것을 억제하며,

상기 경화성 성분은, 160~190g/eq의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 수지, 또는 160~190g/eq의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 수지와 450~500g/eq의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 수지의 조합물이며,

상기 바인더 수지는, (메타)아크릴계 폴리머, 고무계 폴리머, 페녹시 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지 및 폴리스티렌 수지로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지이고,

상기 건조제는 실리카겔, 몰레큘러시브, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨 및 산화스트론튬으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이며,

전체 수지 조성물(고형분) 100질량부에 대해, 상기 경화성 성분 10~70질량부, 상기 바인더 수지 10~90질량부, 및 상기 건조제 5 내지 50질량부를 함유하고,

상기 바인더 수지와 상기 건조제를 용제중에 혼합하고, 비드밀을 이용하여 상기 건조제의 평균 입경이 0.01~5 μm 가 될 때까지 파쇄한 프리바니스를 제작한 후에, 상기 경화성 성분을 혼합하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전계의 인가에 의해서 고휘도 발광하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 밀봉에 사용하는 수지 조성물에 관한 것으로, 더 상세하게는 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 수분 그 외로부터 보호하기 위해서, 기판 상에 형성된 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 전체면에 피복 형성되는 수지 조성물, 그 제조방법, 상기 수지 조성물을 이용한 접착 필름, 가스배리어 필름, 유기 일렉트로 루미네센스 소자 및 유기 일렉트로 루미네센스 패널에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광형 전자 디스플레이 디바이스로서, 일렉트로 루미네센스 디스플레이(ELD)가 있다. ELD의 구성요소로서는, 무기 혹은 유기 일렉트로 루미네센스 소자(이후, 무기 혹은 유기 EL소자라 칭한다)를 들 수 있다. 무기 EL소자는 평면형 광원으로 사용되어 왔지만, 발광소자를 구동시키기 위해서는 교류의 고전압이 필요하다. 유기 EL소자는, 발광하는 화합물을 함유하는 발광층을, 음극과 양극에 끼운 구성을 가지고, 발광층에 전자 및 정공을 주입하고, 재결합시키는 것에 의해 여기자(엑시톤)를 생성시키고, 이 엑시톤이 실활(失活)할 때의 빛의 방출(형광·인광)을 이용하여 발광하는 소자이며, 수V~수십V 정도의 전압으로 발광이 가능하고, 또한 자기 발광형이기 때문에 시야각(視野角)이 풍부하여, 시인성(視認性)이 높고, 박막형의 완전 고체 소자이기 때문에 공간절약, 휴대성 등의 관점으로부터 주목받고 있다.

[0003] 유기 EL소자는 다결정의 반도체 디바이스이며, 저전압으로 고휘도의 발광을 얻을 수 있기 때문에 액정의 백라이트 등에 사용되고, 박형(薄型) 평면 표시 디바이스로서 기대되고 있다. 그러나, 유기 EL소자는 수분에 극히 약하고, 금속 전극과 유기 EL층과의 계면이 수분의 영향으로 박리되어 버리거나, 금속이 산화하여 고저항화가 되어 버리거나, 유기물 자체가 수분에 의해서 변질되어 버리거나 하여, 이러한 것으로부터 발광하지 않게 되거나, 휘도가 저하되어 버리거나 하는 결점이 있다.

[0004] 유기 EL소자는 대기에 포함되는 수분 등에 접하면 발광 특성이 열화되는 성질이 있으므로, 유기 EL패널을 장시간 안정적으로 작동시키기 위해서는, 유기 EL소자를 대기로부터 차단하기 위한 밀봉 구조가 필요 불가결하게 되

어 있다. 유기 EL패널의 밀봉 구조로서는, 금속제 또는 유리제의 밀봉 부재와 유기 EL소자가 형성된 기판을 맞 붙여, 유기 EL소자를 둘러싸는 밀봉 공간을 형성하고, 그 밀봉 공간내에 건조제를 배치하는 구조(중공 밀봉 구조)가 일반적으로 채용되어 왔지만, 패널의 박형화나 강도 향상 등을 더 고려하여, 기관상의 유기 EL소자를 공간 없이 직접 밀봉 재료로 피복하는 고체 밀봉 구조의 검토가 진행되고 있다(특허문헌 1 참조). 또한, 근래에는 밀봉 재료중에 건조제를 첨가하고 이것을 유기 EL소자상에 적층하여 수분에 의한 영향으로부터 유기 EL소자를 보호하는 방법이 제안되고 있다(특허문헌 2, 3 참조).

[0005] 그러나, 이와 같이 수지중에 건조제를 첨가시킨 경우에서도, 충분히 수지중의 수분의 이동을 억제하지 못하고, 비발광점이나 발광면의 주위에서 발광을 얻을 수 없는 표시 결함, 이른바 다크 스팟(dark spot)에 의한 열화를 충분히 개선할 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2007-5107호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-26648호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-335208호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 문제를 해결하여, 유기 일렉트로 루미네센스 소자에 악영향을 미치는 일 없이 밀봉을 행하는 것에 의해 장기간에 걸쳐서 안정된 발광 특성을 유지할 수 있는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용의 수지 조성물, 상기 수지 조성물로 이루어지는 접착 필름, 가스배리어 필름, 이것을 사용한 유기 일렉트로 루미네센스 소자나 유기 일렉트로 루미네센스 패널을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결할 수 있도록 예의 검토한 결과, 접착제층중의 수분 저감에 사용하는 건조제와 수지 계면의 밀착성의 중요성으로부터, 경화 후의 접착제층의 전단 파괴면의 표면 거칠기가 과제 해결에 대해서 중요한 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이른 것이다.

[0009] 즉, 본 발명의 상기 과제는 하기의 수단에 의해 달성되었다.

[0010] (1) 건조제 및 경화성 성분을 포함하고, 경화 후의 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra가 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0011] (2) 바인더 수지를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0012] (3) 상기 건조제의 평균 입경이, $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0013] (4) 상기 바인더 수지가, (메타)아크릴계 폴리머, 고무계 폴리머, 페녹시 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지 및 폴리스티렌 수지로부터 선택되는 1종 이상의 수지인 것을 특징으로 하는 (2) 또는 (3)에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0014] (5) 상기 바인더 수지가, (메타)아크릴계 폴리머, 페녹시 수지 및 폴리에스테르 수지로부터 선택되는 1종 이상의 수지인 것을 특징으로 하는 (2)~(4)의 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0015] (6) 상기 건조제, 상기 바인더 수지 및 용제의 혼합물을, 상기 건조제의 평균 입경이 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 가 될 때까지 파쇄한 후에, 경화성 성분을 혼합하여 얻어져서 이루어지는 것을 특징으로 하는 (2)~(5)의 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물.

- [0016] (7) 상기 (1)~(6)의 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 가지고, 상기 접착제층의 양면 또는 한쪽면에 박리 필름을 임시 접착해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 접착 필름.
- [0017] (8) 상기 접착 필름이, 2층 이상의 접착제층을 가지고, 상기 접착제층의 적어도 1층은 (7)에 기재된 접착제층이며, 또한 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 접착제층이, 건조제를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 (7)에 기재된 접착 필름.
- [0018] (9) 상기 (1)~(6)의 어느 한 항에 기재된 상기 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스배리어 필름.
- [0019] (10) 상기 (1)~(6)의 어느 한 항에 기재된 상기 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물로 밀봉되어 이루어지는 유기 일렉트로 루미네센스 소자.
- [0020] (11) 상기 (10)에 기재된 상기 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 패널.
- [0021] (12) 건조제, 경화성 성분 및 바인더 수지를 포함하고, 경화 후의 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra가 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물의 제조방법으로서, 상기 바인더 수지와 상기 건조제를 용제중에 혼합하고, 비드밀을 이용하여 상기 건조제의 평균 입경이 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 가 될 때까지 과쇄한 프리바니스를 제작한 후에, 상기 경화성 성분을 혼합하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용 수지 조성물의 제조방법.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의해, 유기 일렉트로 루미네센스 소자에 악영향을 미치는 일 없이 밀봉을 행하는 것에 의해 장기간에 걸쳐서 안정된 발광 특성을 유지할 수 있는 유기 일렉트로 루미네센스 소자 밀봉용의 수지 조성물, 그 제조방법, 상기 수지 조성물로 이루어지는 접착 필름, 가스배리어 필름, 이것을 사용한 유기 일렉트로 루미네센스 소자나 유기 일렉트로 루미네센스 패널을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 적절히 첨부된 도면을 참조하여, 하기의 기재로부터 보다 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은, 본 발명의 밀봉용 접착 필름의 바람직한 형태의 단면을 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는, 본 발명의 밀봉용 접착 필름으로 밀봉된 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 다른 바람직한 형태의 단면을 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 3은, 본 발명의 2층 접착제층의 밀봉용 접착 필름으로 밀봉된 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 바람직한 형태의 단면을 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 4는, 본 발명의 2층 접착제층의 밀봉용 접착 필름으로 밀봉된 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 다른 바람직한 형태의 단면을 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 5는, 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra를 측정할 때의 전단 파괴의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명의 수지 조성물은, 유기 일렉트로 루미네센스 소자(유기 EL소자) 밀봉용 수지 조성물이다.
- [0027] 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 밀봉은, 다음과 같이 행하여진다.
- [0028] 우선, 유리 또는 필름 기판상에 투명 전극을 약 $0.1\mu\text{m}$ 의 두께로 성막한다. 투명 전극의 성막시에는, 진공 증착 및 스퍼터 등에 의한 방법이 있다. 다만, 진공 증착에 의한 성막은, 결정립이 성장하여 막표면의 평활도를 저하시키는 경우가 있어, 박막 일렉트로 루미네센스에 적용하는 경우에는 절연 파괴막이나 불균일한 발광의 원인을 만들기 때문에 주의가 요한다. 한편, 스퍼터에 의한 성막은 표면의 평활성이 좋아, 그 위에 박막 디바이스를 적층하는 경우에 바람직한 결과가 얻어지고 있다. 계속하여, 투명 전극의 상부에 정공 수송층 및 유기 일렉트로

루미네센스층을 0.05 μm 두께로 차례차례 성막한다. 또한, 유기 일렉트로 루미네센스층의 상부에 배면 전극을 0.1~0.3 μm 의 두께로 성막한다.

[0029] 이들 소자의 성막을 끝낸 유리 또는 필름 기판의 상부에 본 발명의 열경화형 수지 조성물을 롤 라미네이터 등으로 전사한다. 이때, 본 발명의 열경화형 수지 조성물은 미리 기체(基體) 필름(이형 필름)상에 퍼져서 필름 형상으로 형성되어 있고, 이 필름 형상으로 형성된 열경화형 조성물을 롤 라미네이터로 전사한다. 이어서, 전사된 열경화형 수지 조성물 위로부터 비투수성 유리 또는 필름 기판을 포개 맞춘다. 이것을, 진공 라미네이터 장치를 이용하여 가열 압착시켜, 상하 기판의 임시 고착을 행한다. 그 후, 가열하여, 이 가열 공정의 온도로 열경화형 수지를 완전 경화시킨다. 한편, 이 가열 공정에 있어서의 가열 경화의 온도는, 유기 일렉트로 루미네센스 소자에 손상을 주지 않도록 120℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0030] <수지 조성물 및 접착제층>

[0031] 본 발명의 수지 조성물은, 적어도 건조제 및 경화성 성분을 포함하고, 경화 후의 접착층의 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra가 0.5 μm 이상이다.

[0032] 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra는, 0.5 μm 이상 2.0 μm 이하가 바람직하고, 0.5 μm 이상 1.5 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.5 μm 이상 1.0 μm 이하가 더 바람직하다.

[0033] 표면 거칠기 Ra를 상기와 같이 0.5 μm 이상이 되도록 건조제/수지 계면의 밀착을 약하게 함으로써, 계면의 물의 확산이 빨라져, 건조제가 충분히 물을 흡수할 수 있어, 다크 스팟의 발생이 억제되는 것이라고 생각할 수 있다.

[0034] 경화 후의 접착층의 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra는 이하와 같이 하여 구할 수 있다.

[0035] (전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra의 측정 방법)

[0036] 두께 20 μm 의 접착제층의 양면에 박리 시트를 가지는 접착 필름의 유기 일렉트로 루미네센스 소자측에 맞붙이는 측의 박리 필름을 벗기고, 5mm각의 유리에 60℃에서 가열하면서 맞붙인다. 그 후, 밀봉 기판을 접착시키는 측의 접착제층의 박리 시트를 박리하고, 12mm각의 유리에 60℃/500gf/3s로 압착시킨다. 이와 같이 하여 제작한 샘플을 가열로 중 100℃, 3시간에 가열 경화시킨다. 유리/접착 필름/유리와 적층된 샘플의 5mm각의 접착 필름 부분에 수평으로 헤드를 대고, 파괴될 때까지 전단력을 걸어, 도 5와 같이 하여 접착 필름을 파괴한다.

[0037] 파괴된 접착 필름의 표면을 표면 형상 측정 레이저 현미경(예를 들면, KEYENCE사 제조 VF-7500: 시료 표면에 He-Ne레이저를 조사하고, 반사광을 읽어내는 방식의 표면 형상 측정 현미경)에 의해, 표면 거칠기 Ra를 측정한다. 한편, 표면 거칠기 Ra는 중심선 평균 거칠기 Ra로, 적어도 5개소 이상 부분의 산술 평균으로서 산출한다.

[0038] 한편, 접착제층을 2층 이상 가진 경우도, 이 2층 이상 적층된 상태로 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra를 구하는 것이다.

[0039] 본 발명의 수지 조성물은, 경화형 수지 조성물이며, 이 수지 조성물을 반경화시킨 접착 필름 상태로 하는 것이 취급성 면에서 바람직하다.

[0040] 즉, 수지 조성물로 이루어지는 필름 형상의 접착제층을 형성하는 것이고, 상기 접착제층의 양면 또는 한쪽면에 박리 필름을 임시 접착시키는 것이 취급성 면에서 보다 바람직하다.

[0041] 이 때문에, 이하, 수지 조성물을 접착제층으로 칭하여 설명한다.

[0042] 접착제층은, 경화성 성분을 포함한다.

[0043] 이들 경화성 성분을 경화시키는 목적으로 여러 가지의 성분의 경화제를 적절히 사용할 수도 있다.

[0044] 접착제층의 두께는, 3~100 μm 가 바람직하고, 5~50 μm 가 보다 바람직하다.

[0045] (바인더 수지)

[0046] 접착제층에는, 필름에 가요성(可撓性)을 부여하는 목적으로 바인더 수지를 사용할 수 있다.

[0047] 이러한 바인더 수지로서는, (메타)아크릴계 폴리머, 고무계 폴리머, 페녹시 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리스티렌 수지 등을 들 수 있다. 이것들은 1종이어도 2종 이상 병용하여도 좋다.

[0048] 이 중, 본 발명에 있어서는, (메타)아크릴계 폴리머, 페녹시 수지, 폴리에스테르 수지가 바람직하다.

[0049] (메타)아크릴계 폴리머로서는, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산

2-에틸헥실, (메타)아크릴산하이드록시메틸, (메타)아크릴산하이드록시에틸 등의 (메타)아크릴산에스테르를 구성성분으로 하는 중합체 혹은 공중합체인 것이 바람직하다. 또한, 수산기, 카복실기, 에폭시기, 니트릴기 등을 가지는 (메타)아크릴산이나 (메타)아크릴산에스테르를 구성성분에 포함해도 좋다. (메타)아크릴계 폴리머의 조제방법에 특별히 제한은 없고, 용액 중합, 에멀전 중합, 현탁 중합, 괴상(塊狀) 중합 등의 통상의 방법으로 합성할 수 있다.

[0050] 이러한 (메타)아크릴계 폴리머는 질량 평균 분자량이 5만 이상인 것이 바람직하고, 특히 10~100만인 것이 보다 바람직하다. 질량 평균 분자량이 5만 이상이면, 시트 형상 또는 필름 형상으로 했을 때의 가요성, 강도, 태크(tack)성이 적당하다. 질량 평균 분자량이란, 겔 투과 크로마토그래피(Gel permeation chromatography)로 측정하여, 표준 폴리스티렌 검량선을 이용하여 환산한 값을 나타낸다.

[0051] 또한, (메타)아크릴계 폴리머의 유리 전이온도(Tg)는, -10~30℃가 바람직하고, 0~20℃가 보다 바람직하다.

[0052] 페녹시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A골격, 비스페놀 F골격, 비스페놀 S골격, 비스페놀 아세트페논 골격, 노볼락 골격, 비페닐 골격, 플루오렌 골격, 디시클로펜타디엔 골격, 노르보르넨 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 아다만탄 골격, 테르펜 골격, 트리메틸시클로hex산 골격으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 가지는 것들을 들 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 사용해도 좋다. 페녹시 수지의 질량 평균 분자량으로서, 30,000~100,000이 바람직하고, 40,000~80,000인 것이 보다 바람직하다.

[0053] 페녹시 수지의 시판품으로서, 구체적으로는, 재팬 에폭시 레진(주) 제조 1256, 4250(비스페놀 A골격 함유 페녹시 수지), 재팬 에폭시 레진(주) 제조 YX8100(비스페놀 S골격 함유 페녹시 수지), 재팬 에폭시 레진(주) 제조 YX6954(비스페놀 아세트페논 골격 함유 페녹시 수지), 유니온카바이드사 제조 PKHH(질량 평균 분자량(Mw) 42600, 수평균 분자량(Mn) 11200), 토도가세이(東都化成)(주) 제조 FX280, FX293, 재팬 에폭시 레진(주) 제조 YL7553BH30, YL6794, YL7213, YL7290, YL7482 등을 들 수 있고, 그 중에서도 재팬 에폭시 레진(주) 제조 1256(비스페놀 A골격 함유 페녹시 수지), 재팬 에폭시 레진(주) 제조 YX8100(비스페놀 S골격 함유 페녹시 수지), 재팬 에폭시 레진(주) 제조 YX6954(비스페놀 아세트페논 골격 함유 페녹시 수지), 유니온카바이드사 제조 PKHH(질량 평균 분자량(Mw) 42,600, 수평균 분자량(Mn) 11,200)이 바람직하다.

[0054] 폴리에스테르 수지는, 다가 카복실산 성분과 폴리올(글리콜) 성분과의 중축합(重縮合)에 의해 얻을 수 있다. 상기 다가 카복실산으로서 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르소프탈산, 호박산, 아디핀산, 세바신산, 시클로hex산디카복실산, 트리멜리트산 등의 공지된 것들을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 지방족 알코올이나, 폴리에틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리에테르폴리올 등을 들 수 있다. 본 발명에 이용하는 폴리에스테르 수지의 질량 평균 분자량은 5,000~50,000인 것이 바람직하고, 10,000~30,000인 것이 보다 바람직하다.

[0055] 또한, 본 발명에 이용하는 폴리에스테르 수지의 유리 전이온도(Tg)는, -20~80℃인 것이 바람직하고, 0~60℃인 것이 더 바람직하다.

[0056] Tg가 너무 높으면, 수지 조성물의 가요성이 뒤떨어지고, 반대로 너무 낮으면 수지 조성물의 태크가 높아져, 작업성이 악화되는 경우가 있다.

[0057] 바인더 수지의 수지 조성물중의 함유량은, 고형분(불휘발성분) 100질량부에 대해, 10~90질량부가 바람직하고, 30~70질량부가 보다 바람직하다.

[0058] (경화성 성분)

[0059] 경화성 성분이란, 열, 빛 등에 의해 경화 반응을 일으키는 조성물을 말한다. 구체적으로는 예를 들면, 접착제에 사용되는 공지의 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르이미드 수지, 페녹시 수지, 실리콘 수지, 폴리실론 수지, 폴리에테르실론 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 폴리에테르케톤 수지, 염소화 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리아크릴아미드 수지, 멜라민 수지 등이나 그 혼합물을 들 수 있다.

[0060] 이 중 본 발명에 있어서는 에폭시기를 가지는 에폭시 화합물 혹은 수지(이하, 정리하여 에폭시 수지라고 칭한다)가 바람직하다.

[0061] 에폭시 수지는, 경화되어 접착 작용을 나타내는 것이면 특별히 제한은 없지만, 2관능기 이상이고, 바람직하게는 분자량 혹은 질량 평균 분자량이 5,000 미만, 보다 바람직하게는 3,000 미만의 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

또한, 바람직하게는 분자량이 500 이상, 보다 바람직하게는 800 이상의 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

[0062] 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 지환식(脂環式) 에폭시 수지, 지방족 쇠상 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비페놀의 디글리시디테르화물, 나프탈렌디올의 디글리시디테르화물, 페놀류의 디글리시디테르화물, 알코올류의 디글리시디테르화물, 및 이들의 알킬 치환체, 할로젠화물, 수소첨가물 등의 2관능 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지를 들 수 있다. 또한, 다관능 에폭시 수지나 복소환(複素環) 함유 에폭시 수지 등, 일반적으로 알려져 있는 것을 적용할 수도 있다. 이것들은 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 특성을 손상시키지 않는 범위에서 에폭시 수지 이외의 성분이 불순물로서 포함되어 있어도 좋다. 본 발명에서는, 적어도 2개의 에폭시기와 가지는 에폭시 수지가 바람직하고, 비스페놀형 에폭시 수지(글리시디기로 페놀의 수산기가 에테르화된 p-연결의 비스페놀 혹은 노볼락형 수지)가 특히 바람직하다.

[0063] 에폭시 수지의 에폭시당량은 100~1000g/eq가 바람직하고, 150~500g/eq가 보다 바람직하다.

[0064] 에폭시 수지의 수지 조성물중의 함유량은, 고형분(불휘발성분)에 전체 수지 조성물 100질량부에 대해, 10~70질량부가 바람직하고, 20~60질량부가 보다 바람직하다.

[0065] (경화제)

[0066] 에폭시 수지의 경화제로서는, 예를 들면, 페놀계 수지를 사용할 수 있다. 페놀계 수지로서는, 알킬페놀, 다가페놀, 나프톨, 비페닐렌 등의 페놀류와 알데히드류와의 축합물 등이 특별히 제한되는 일 없이 이용된다. 이들 페놀계 수지에 포함되는 페놀성 수산기는, 에폭시 수지의 에폭시기와 가열에 의해 용이하게 부가반응하여, 내충격성이 높은 경화물을 형성할 수 있다.

[0067] 페놀계 수지의 수산기 당량은 50~300g/eq가 바람직하고, 95~240g/eq가 보다 바람직하다. 페놀계 수지의 함유량으로서는, 에폭시 수지의 에폭시당량/페놀계 수지의 수산기 당량으로 0.5~2 정도가 바람직하고, 0.8~1.2 정도가 보다 바람직하다.

[0068] 또한, 페놀계 수지에는, 페놀노볼락 수지, o-크레졸노볼락 수지, p-크레졸노볼락 수지, t-부틸페놀노볼락 수지, 디시클로펜타디엔크레졸 수지, 폴리파라비닐페놀 수지, 비스페놀 A형 노볼락 수지, 페놀비페닐렌 수지, 혹은 이들의 변성물 등이 바람직하게 이용된다.

[0069] 그 외의 경화제로서, 열활성형 잠재성 에폭시 수지 경화제를 사용할 수도 있다. 이 경화제는, 실온에서는 에폭시 수지와 반응하지 않고, 어느 온도 이상의 가열에 의해 활성화되어, 에폭시 수지와 반응하는 타입의 경화제이다. 활성화 방법으로서, 가열에 의한 화학 반응으로 활성종(음이온, 양이온)을 생성하는 방법, 실온 부근에서는 에폭시 수지중에 안정되게 분산되어 있고 고온에서 에폭시 수지와 상용(相溶)·용해되어, 경화 반응을 개시하는 방법, 분자크리브(molecular sieve) 봉입 타입의 경화제에 의해 고온에서 용출되어 경화 반응을 개시하는 방법, 마이크로 캡셀에 의한 방법 등이 존재한다.

[0070] 열활성형 잠재성 에폭시 수지 경화제로서는, 각종의 오늄염이나, 2염기산 디하이드라자이드 화합물, 디시안디아미드, 아민아다트 경화제, 이미다졸 화합물 등의 고융점 활성 수소화합물 등을 들 수 있다.

[0071] (경화촉진제)

[0072] 또한, 조제(助劑)로서 경화촉진제등을 사용할 수도 있다. 본 발명에 이용할 수 있는 경화촉진제로서는 특별히 제한이 없고, 예를 들면, 제3급 아민, 이미다졸류, 제4급 암모늄염 등을 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이미다졸류로서는, 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸트림메리테이트 등을 들 수 있고, 이것들은 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이미다졸류는, 예를 들면, 시코쿠가세이고교(四國化成工業)(주)로부터, 2E4MZ, 2PZ, 2PZ-CN, 2PZ-CNS라고 하는 상품명으로 시판되고 있다.

[0073] 경화촉진제의 함유량은, 에폭시 수지 100질량부에 대해, 경화촉진제는 0.02~5질량부가 바람직하고, 0.1~2질량부가 보다 바람직하다.

[0074] (건조제)

[0075] 접착제층중의 수분 저감, 저투습으로 하기 위해서 건조제를 첨가하는 것이 바람직하고, 본 발명에 있어서는, 적어도 1층의 접착제층에 건조제를 함유한다. 여기서, 얻을 수 있는 건조제 함유 접착제층의 상태로서, 건조제와 수지 계면의 밀착을 약한 상태로 하는 것이 바람직하다. 건조제/수지 계면의 밀착이 강한 경우, 접착제층 중의

건조제/수지 계면의 물의 확산이 늦어져, 결과적으로 접착제층의 수지중에 물이 남기 쉽고, 건조제 표면에 물이 확산되기 어려워지기 때문에 건조제가 충분히 물을 흡수할 수 없다. 또한, 건조제의 흡수능이 낮아지기 때문에 물이 투과하기 쉬워져, 저투습도 달성 곤란하게 된다. 이것에 대해, 건조제/수지 계면의 밀착이 약한 경우, 계면의 물의 확산이 빨라져, 건조제가 충분히 물을 흡수할 수 있어, 결과적으로 접착제층의 수지중의 수분을 건조제가 흡수함으로써, 수지중의 수분이 감소되어, 유기 일렉트로 루미네센스 소자중에 손상이 억제된다. 또한, 건조제의 흡수능이 높아지기 때문에 물이 투과하기 어려워져, 저투습을 달성 가능하게 된다.

[0076] 건조제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 실리카겔, 몰레큘러시브, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨, 산화스트론튬 등의 금속 산화물 등을 들 수 있고, 산화마그네슘 또는 산화칼슘이 바람직하다. 이러한 건조제로서는, 평균 입경 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 범위의 입자인 것이 바람직하고, $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고, $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 인 것이 더 바람직하다. 평균 입경이 $0.01 \mu\text{m}$ 이하이면, 건조제/수지 계면의 밀착이 약한 경우, 접착제층의 경화 후의 강도가 저하되어 문제가 된다. 또한, $10 \mu\text{m}$ 이상이 되면, 필름 형상으로 했을 때에 평활한 면을 얻을 수 없는, 건조제의 흡수능을 얻을 수 없는 등의 문제가 있다.

[0077] 건조제의 함유량은, 고형분(불휘발성분)에 전체 수지 조성물 100질량부에 대해, 건조제는 5~50질량부가 바람직하고, 10~40질량부가 보다 바람직하다.

[0078] 본 발명은, 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra가 $0.5 \mu\text{m}$ 이상이 되도록 건조제/수지 계면의 밀착을 약하게 함으로써, 건조제의 흡수능을 충분히 발휘시켜, 다크 스팟의 문제를 극복하는 것이다.

[0079] 건조제/수지 계면의 밀착을 약하게 하고, 전단 파괴면의 표면 거칠기를 $0.5 \mu\text{m}$ 이상으로 하기 위해서는, 수지, 건조제의 종류나, 건조제의 첨가 방법 등을 적당히 변경하는 것으로 달성할 수 있다.

[0080] 구체적으로는, 바인더 수지(예를 들면, 아크릴계 폴리머나 분자량 1~10만의 페녹시 수지나 폴리에스테르 수지)와 건조제(예를 들면, 산화마그네슘, 산화칼슘과 같은 금속 산화물로 이루어지는 건조제)를 사용하고, 비드 밀을 이용하여 바인더 수지와 건조제를 용제 희석해서 혼합한 상태로 건조제의 평균 입경이 $5 \mu\text{m}$ 이하(바람직하게는 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$)가 될 때까지 과쇄한 프리마니스를 제작하고, 그 후, 경화 성분을 혼합하여 최종적인 접착제 바니스를 제작하는 것, 에폭시 당량이 많은 에폭시 수지($400 \sim 800\text{g/eq}$)와 에폭시 당량이 낮은 에폭시 수지($150 \sim 300\text{g/eq}$)를 병용하는 것 등으로 조절할 수 있다. 바인더 수지와 금속 산화물을 먼저 혼합하여 과쇄함으로써 금속 산화물 표면에 밀착성이 나쁜 바인더 수지가 피복된 상태가 되어, 건조제/수지 계면의 밀착이 약해진다. 에폭시 수지에 관해서는 에폭시 당량이 많은 에폭시 수지를 병용함으로써 경화 후의 에폭시 수지와 건조제 계면의 밀착성을 약하게 할 수 있어, 건조제/수지 계면의 밀착이 약해진다. 여기서 에폭시 당량이 낮은 에폭시 수지만이라면 경화 후의 에폭시 수지와 건조제 계면의 밀착성이 강해져, 적당하지 않다. 또한, 에폭시 당량이 많은 에폭시 수지만이라면 접착성에서 문제가 되는 경우가 있다.

[0081] (그 외의 첨가제)

[0082] 접착제층에는, 실란 커플링제를 함유해도 좋다.

[0083] 실란 커플링제로서는, 구체적으로는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실) 에틸트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필메틸트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, N-(2-(비닐벤질아미노)에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란 염산염, 3-메타크릴로キシ프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 실란 커플링제는 2종류 이상을 혼합해도 좋다. 이들 중에서도, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(KBM-403: 신에츠가가쿠교사(信越化学工業社) 제조)은, 에폭시 수지와와의 상성(相性)이 좋고, 안정성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 실란 커플링제의 함유량은, 고형분(불휘발성분)에 전체 수지 조성물 100질량부(건조제 제외)에 대해서 $0.02 \sim 5$ 질량부가 바람직하고, $0.1 \sim 2$ 질량부가 보다 바람직하다.

[0084] 본 발명에서는, 본 발명의 목적을 달성 가능한 한, 그 외의 성분, 예를 들면 보존안정제, 산화방지제, 가소제, 태크 조정제나 수지안정제 등을 더 첨가하는 것도 가능하지만, 그들의 첨가 성분 중의 수분이나 수분물에는 주의가 필요하다.

[0085] <박리 시트>

[0086] 본 발명에 있어서는, 상기 수지 조성물을 접착 필름 형상으로 할 때, 수지 조성물로 이루어지는 접착제층은 한 쪽면 또는 양면에 박리 시트를 임시 접착시킨 구성으로 하는 것이 바람직하다.

- [0087] 박리 시트는, 접착 필름의 취급성을 좋게 할 목적이며, 또한 접착제층을 보호할 목적으로 이용된다.
- [0088] 박리 시트로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리부텐 필름, 폴리부타디엔 필름, 폴리메틸펜텐 필름, 폴리염화비닐 필름, 염화비닐 공중합체 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리우레탄 필름, 에틸렌·초산비닐 공중합체 필름, 이오노머 수지 필름, 에틸렌·(메타)아크릴산 공중합체 필름, 에틸렌·(메타)아크릴산에스테르 공중합체 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리이미드 필름, 불소수지 필름 등을 들 수 있다. 또한 이들의 가교 필름도 이용된다. 또한 이들의 적층 필름이더라도 좋다. 특히 비용, 취급성 등의 면으로부터 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0089] 박리 시트의 표면장력은, 40mN/m 이하인 것이 바람직하고, 35mN/m 이하인 것이 보다 바람직하다. 이러한 표면장력이 낮은 박리 시트는, 재질을 적당하게 선택해서 얻는 것이 가능하고, 또한 시트의 표면에 실리콘 수지 등을 도포하여 이형 처리를 실시함으로써 얻을 수도 있다.
- [0090] 박리 시트로부터 접착제층을 박리할 때의 박리력의 예로서는, 0.3N/20mm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2N/20mm이다. 박리력의 하한에 특별히 제한은 없지만, 0.005N/20mm 이상이 실제적이다. 또한, 양면에 박리 필름을 임시 접착시키는 경우에는, 취급성을 좋게 하기 위해서, 박리력이 다른 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 박리 시트의 막 두께는, 통상은 5~300 μ m, 바람직하게는 10~200 μ m, 특히 바람직하게는 20~100 μ m정도이다.
- [0092] <접착 필름>
- [0093] 본 발명에 있어서의 접착 필름은, 적어도 1층의 접착제층으로 이루어지지만, 바람직하게는, 이 접착제층의 양면 또는 한쪽면에, 상기 박리 시트를 가진다.
- [0094] 접착 필름은, 2층 이상의 접착제층을 가져도 좋고, 접착제층 이외의 층을 가져도 좋다.
- [0095] 2층 이상의 층을 가지는 경우, 바람직하게는, 2층 이상이 접착제층이다. 이 경우, 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 층의 최외층과 기판을 접착하는 층의 최외층이 접착제층인 것이 바람직하다.
- [0096] 또한, 상기 접착 필름이, 2층 이상의 층을 가지는 경우, 이 중 적어도 1층은 건조제를 가지는 본 발명의 접착제층으로서, 또한 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 층이, 건조제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 여기서, 2층 이상이 접착제층인 경우, 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 층의 최외층이 건조제를 갖지 않는 접착제층이며, 기판을 접착하는 층의 최외층이 건조제를 함유하는 본 발명의 접착제층인 것이 특히 바람직하다.
- [0097] 여기서, 접착제층의 두께는, 통상은 3~100 μ m, 바람직하게는 5~50 μ m이지만, 2층 이상이 접착제층인 경우, 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 층의 최외층의 두께는 1~15 μ m가 바람직하고, 2~10 μ m가 보다 바람직하다. 또한, 기판을 접착하는 층의 최외층이 건조제를 함유하는 본 발명의 접착제층의 두께는 5~50 μ m가 보다 바람직하고, 10~20 μ m가 더 바람직하다. 또한, 기판을 접착하는 층의 최외층이 건조제를 함유하는 본 발명의 접착제층의 두께는, 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 층의 접착제층보다, 두꺼운 것이 바람직하다.
- [0098] 여기서, 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 층의 최외층이 건조제를 갖지 않는 접착제층은, 건조제를 함유하지 않으면, 어떠한 접착제층이더라도 상관없지만, 건조제를 포함하지 않는 이외는, 상술한 접착제층이 바람직하다.
- [0099] 한편, 건조제를 함유하는 경우, 경도가 높은 무기물이 접착제층 표면에 미세 돌기가 되어 나오는 경우가 있고, 이 돌기가 유기 일렉트로 루미네센스 소자 표면의 전극층 등을 손상시키게 되어, 리크 전류의 원인 등을 일으켜 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 발광 기능을 저하시키는 문제가 발생한다. 이것에 대해, 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 접착하는 층의 층의 최외층이 건조제를 함유하지 않고, 기판을 접착하는 층의 최외층이 건조제를 함유시키는 것으로 하면, 유기 일렉트로 루미네센스 소자에의 손상을 경감할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 수지 조성물은, 접착제층의 접착 필름을 얻을 때, 용제를 함유해도 좋다.
- [0101] 이러한 용제로서는, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 에탄올, 이소프로판올의 유기용제나 물을 들 수 있고, 유기용제가 바람직하고, 메틸에틸케톤, 톨루엔이 특히 바람직하다. 이러한 용제에 수지 조성물에 포함되는 개개의 소재를 더하여, 혼합 분산하여, 얻어진 접착제 바니스(분산액)를, 박리 시트의 박리면상에 롤 나이프 코터, 그라비아

코터, 다이코터, 리버스 코터 등 일반적으로 공지된 방법에 따라서 직접 또는 전사에 의해서 도공(塗工)하고, 건조시켜 접착제층을 얻을 수 있다.

[0102] 본 발명의 접착 필름은, 상기와 같이 수분뿐만이 아니라 수증기가스, 탄산가스, 산소가스 등의 가스배리어성이 높고, 가스배리어 필름의 기능도 완수하여, 가스배리어 필름으로서도 유용하다.

[0103] <유기 일렉트로 루미네센스 소자, 유기 일렉트로 루미네센스 패널>

[0104] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네센스 소자는, 본 발명의 수지 조성물, 접착 필름으로 밀봉된 구조를 가진다.

[0105] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 바람직한 형태를 도 4에 나타낸다. 도 4에서는, 기판(31)상에, 양극(32), 정공 주입층(33), 정공 수송층(34), 발광층(35), 전자 주입층(36), 및 음극(37)이 이 순서로 마련된 유기 일렉트로 루미네센스 소자가 나타나고, 상기 소자는 본 발명의 밀봉재에 의해 밀봉되어 기밀성이 높아져 있다. 또한, 도 4에 나타나는 접착 필름(접착제층)은, 2층 구조의 접착제층을 가지고, 건조제 함유 접착제층(11)을 외층에, 건조제를 함유하지 않는 접착제층(12)을 내층으로 하고, 양극(32), 정공 주입층(33), 정공 수송층(34), 발광층(35), 전자 주입층(36) 및 음극(37)을 덮도록 유기 일렉트로 루미네센스 소자에 밀착하여 배치되어 있다. 한편, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 구성은 상기 형태에 한정되는 것이 아니라, 유기 일렉트로 루미네센스 소자로서 기능할 수 있는 소자의 구성을 가지고, 또한 본 발명의 밀봉재로 밀봉되어 있으면, 모두 본 발명의 유기 일렉트로 루미네센스 소자에 포함된다.

[0106] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네센스 소자는, 기밀성이 뛰어나고, 성능의 열화가 보다 억제된 소자이다.

[0107] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명의 구성을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 실시예

[0109] 실시예 1~8, 비교예 1~3

[0110] (접착 필름의 제작)

[0111] 하기의 표 1, 2에 나타내는 배합된 수지 조성물에 메틸에틸케톤을 더하여 교반 혼합하여 접착제 바니스를 제작하였다. 건조제에 따라서는 접착제 바니스 제작 전에 바인더 수지와 혼합하여, 비드밀로 분쇄한 것을 사용하였다. 하기 표 1의 수지 조성물은 건조제가 들어간 것으로 밀봉 기판측에 부착된 접착제층이며, 하기 표 2에 기재된 수지 조성물은 건조제 없이 유기 일렉트로 루미네센스 소자측에 부착된 접착제층이다.

[0112] 제작한 하기 표 1에 기재된 수지 조성물의 접착제 바니스를, 박리 시트상에, 건조 후의 두께가 15 μ m가 되도록 도공하고, 110℃에서 3분간 건조시켜, 접착제층을 제작하였다. 이어서, 하기 표 2에 기재된 수지 조성물의 접착제 바니스를, 다른 박리 시트상에, 건조 후의 두께가 5 μ m가 되도록 도공하고, 110℃에서 2분간 건조시킨 후, 하기 표 3, 4의 구성이 되도록 하기 표 1에 기재된 접착제층과 맞붙여, 박리 시트/하기 표 1에 기재된 수지 조성물/하기 표 2에 기재된 수지 조성물/박리 시트가 이 순서로 적층된 접착 필름을 제작하였다. 이와 같이 하여 비교예 1~3, 실시예 1~7의 접착 필름을 제작하였다. 또한, 실시예 8에 관해서는 하기 표 1에 기재된 수지 조성물을 건조 후의 두께 20 μ m가 되도록 도공하고, 그대로 박리 시트를 맞붙여 접착 필름을 제작하였다.

[0113] 여기서 접착제 수지 조성물의 각 조성은 이하와 같다.

[0114] 바인더 수지

[0115] A1 아크릴계 폴리머: 질량 평균 분자량 80만, 유리 전이온도(Tg) 5℃

[0116] A2 페녹시 수지: 비스페놀 A형 수지, 질량 평균 분자량 5만

[0117] A3 폴리에스테르 수지: 질량 평균 분자량 3만, 유리 전이온도(Tg) 5℃

[0118] 경화성 성분

[0119] B1 에폭시 수지: 액상 비스페놀 F형 수지, 에폭시 당량 160~190g/eq

[0120] B2 에폭시 수지: 비스페놀 A형 수지, 에폭시 당량 450~500g/eq

[0121] 경화제

[0122] C1 경화제: 페놀 아칼킬형 페놀 수지, 수산기 당량 172g/eq

[0123] 경화촉진제
[0124] D1 경화촉진제: 2-페닐이미다졸

[0125] 건조제

[0126] E1 건조제: 산화칼슘, 평균 입경 2 μ m
[0127] E2 건조제: 산화칼슘, 평균 입경 1 μ m(바인더 수지 혼합, 분쇄)
[0128] E3 건조제: 산화마그네슘, 평균 입경 0.5 μ m(바인더 수지 혼합, 분쇄)
[0129] E4 건조제: 산화마그네슘, 평균 입경 2 μ m(바인더 수지 혼합, 분쇄)

[0130] 한편, 상기 E2, 3,4는 먼저 바인더 수지와 혼합하여, 비드밀로 상기한 평균 입경으로 분쇄하였다.

[0131] [표 1]

접착제 수지조성물	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H	1I
A 1 아크릴폴리머	100			100	100				
A 2 페녹시수지		100				100	100		
A 3 폴리에스테르수지			100					100	100
B 1 에폭시수지	60	60	30	60	30	30	30	15	15
B 2 에폭시수지					30	30	30	15	15
C 1 경화제	60	60	30	60	40	40	40	20	20
D 1 경화촉진제	1	1	0.5	1	1	1	1	0.5	0.5
E 1 산화칼슘	80	80	60						
E 2 산화칼슘				80	80	80			
E 3 산화마그네슘							80	80	
E 4 산화마그네슘									60

[0132]
[0133] [표 2]

접착제 수지조성물	2A	2B	2C
A 1 아크릴폴리머	100		
A 2 페녹시수지		100	
A 3 폴리에스테르수지			100
B 1 에폭시수지	60	60	30
C 1 경화제	60	60	30
D 1 경화촉진제	1	1	0.5

[0134]
[0135] (전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra의 측정 방법)

[0136] 상기와 같이 하여, 각 실시예, 비교예의 접착 필름의 유기 일렉트로 루미네스스 소자측에 맞붙이는 측의 박리 필름을 벗기고, 5mm각의 유리에 60℃에서 가열하면서 맞붙였다. 그 후, 밀봉 기판을 접착시키는 측의 접착제층의 박리 시트를 박리하고, 12mm각의 유리에 60℃/500gf/3s로 압착시켰다. 이와 같이 하여 제작한 샘플을 가열로 중 100℃, 3시간에 가열 경화시켰다. 본드 테스터[(테이지·재팬(주) 제조, 본드 테스터 4000 및 프로브: DAGE DS100)]를 이용하여, 유리/접착 필름/유리와 적층된 샘플의 5mm각의 접착 필름 부분에 수평으로 헤드를 대고, 스테이지로부터의 헤드 선단 높이 10 μ m, 테스트 스피드 50 μ m/sec로 파괴될 때까지 전단력을 걸어, 도 5와 같이 하여 접착 필름을 파괴하였다.

[0137] 파괴된 접착 필름의 표면을 표면 형상 측정 레이저 현미경(KEYENCE사 제조 VF-7500: 시료 표면에 He-Ne 레이저를 조사하고, 반사광을 읽어내는 방식의 표면 형상 측정 현미경)에 의해, 표면 거칠기 Ra를 측정하였다. 한편, 측정은 배율: 2500배, Pich: 0.1 μ m, Z-dist: 50 μ m의 조건으로 행하여, 6개소 부분의 산술 평균을 구하였다.

[0138] 한편, 접착제층을 2층 이상 가진 경우도, 이 2층 이상 적층된 상태로 전단 파괴면의 표면 거칠기 Ra를 구하는 것으로 한다.

[0139] (다크 스폿 평가)

[0140] 접착 필름의 밀봉 기판측의 박리 시트를 박리하고, 밀봉 기판에 물 라미네이터를 이용하여 60℃에서 가열하면서

맞붙였다. 맞붙인 후, 접착 필름의 유기 일렉트로 루미네센스 소자층의 박리 시트를 박리하고, 유기 일렉트로 루미네센스 소자가 형성되어 있는 발광 기관에 진공 라미네이터[니치고모톤(주) 제조 소형가압식 진공 라미네이터 모델 V130]를 이용하여 80℃/0.1MPa/30초의 조건으로 접착제층을 가열 압착시켰다. 그 후, 가열로중에서 접착제층을 100℃, 3시간에 가열 경화시켰다. 이와 같이 하여 유기 일렉트로 루미네센스 패널을 제작하고, 연속 점등으로 85℃, 상대습도 85%의 환경에서 다크 스폿의 성장을 관찰하였다. 1000시간 경과후의 100 μ m 이상의 다크 스폿이 없는 경우는 '없음', 있는 경우는 '있음'이라고 하였다. 얻어진 결과를 정리하여 하기 표 3, 4에 나타낸다.

[표 3]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8
밀봉 기관측 접착제 수지조성물 건조후의 두께	1D 15um	1E 15um	1F 15um	1G 15um	1H 15um	1I 15um	1I 15um	1H 20um
유기 EL 소자층 접착제 수지조성물 건조후의 두께	2A 5um	2B 5um	2B 5um	2B 5um	2C 5um	2C 5um	2A 5um	
표면 거칠기 Ra (μ m)	0.50	0.53	0.58	0.70	0.68	0.70	0.77	0.95
다크 스폿	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음

[표 4]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
밀봉 기관측 접착제 수지조성물 건조후의 두께	1A 15um	1B 15um	1C 15um
유기 EL 소자층 접착제 수지조성물 건조후의 두께	2A 5um	2A 5um	2A 5um
표면 거칠기 Ra (μ m)	0.32	0.36	0.40
다크 스폿	있음	있음	있음

상기 표 3, 4로부터 분명하듯이, 비교예 1~3에서는 표면 거칠기 Ra가 작고, 건조제의 흡수능이 충분하지 않아, 다크 스폿이 발생하였다. 이것에 대해서, 실시예 1~8에서는 표면 거칠기 Ra가 0.5 μ m 이상이기 때문에, 건조제의 흡수능이 충분하여, 다크 스폿 발생이 없고 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

본 발명을 그 실시형태와 함께 설명했지만, 우리는 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 상세한 부분으로 한정하려고 하는 것이 아니라, 첨부된 청구의 범위에 나타낸 발명의 정신과 범위에 반하는 일 없이 폭 넓게 해석되는 것이 당연하다고 생각한다.

본원은, 2012년 3월 30일에 일본에서 특허 출원된 일본 특허출원 2012-083117에 기초하는 우선권을 주장하는 것이고, 이것들은 여기에 참조하여 그 내용을 본 명세서에 기재된 일부로서 넣는다.

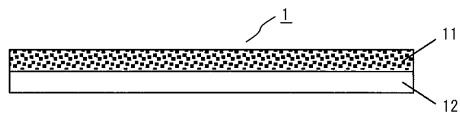
부호의 설명

- 1 : 접착 필름(접착제층)
- 10 : 유기 박막(접착제층)
- 11 : 건조제 함유 접착제층
- 12 : 건조제를 함유하지 않는 접착제층
- 20 : 밀봉 기관
- 21 : 발광측 기관
- 22 : 접착 필름
- 23 : 유기 일렉트로 루미네센스 소자

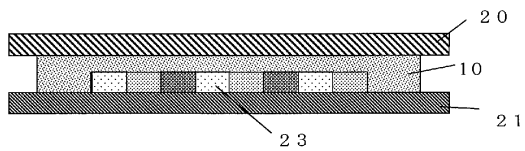
- 30 : 밀봉된 유기 일렉트로 루미네센스 소자
 31 : 기판
 32 : 양극
 33 : 정공 주입층
 34 : 정공 수송층
 35 : 발광층
 36 : 전자 주입층
 37 : 음극
 41 : 유리
 42 : 헤드

도면

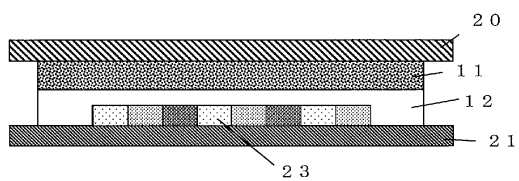
도면1



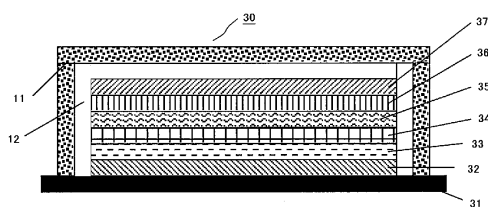
도면2



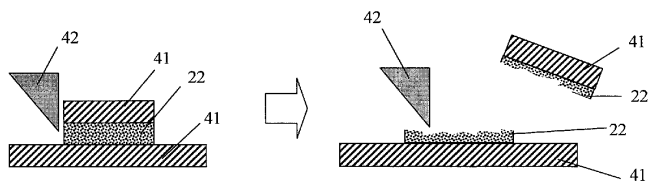
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	用于密封有机电致发光元件的树脂组合物，其制备方法，使用该树脂组合物的粘合剂膜，阻气膜，有机电致发光元件和有机电致发光面板		
公开(公告)号	KR1020170039313A	公开(公告)日	2017-04-10
申请号	KR1020177008732	申请日	2013-03-29
申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
[标]发明人	SUZUKI TOSHIHIRO 스즈키도시히로 HATTORI SATOSHI 핫토리사토시 MIEDA TETSUYA 미에다데쓰야 FUKUDA HIDETO 후쿠다히데토 YAMAKAWA TAKANORI 야마카와다카노리 NAKAMURA TOSHIMITSU 나카무라도시미쓰		
发明人	스즈키도시히로 핫토리사토시 미에다데쓰야 후쿠다히데토 야마카와다카노리 나카무라도시미쓰		
IPC分类号	H05B33/04 H05B33/10 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5246 H01L51/5253 H01L51/5259 H05B33/04 H05B33/10 Y10T428/1476		
代理人(译)	姜拍		
优先权	2012083117 2012-03-30 JP		
其他公开文献	KR101850258B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种干燥剂和可固化组分，其中固化后剪切断裂表面的表面粗糙度Ra不小于0.5占帛;用于密封有机电致发光元件的树脂组合物;包含该树脂组合物的粘合剂膜;阻气膜;和/或其组合。有机电致发光器件和有机电致发光板。

