



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0065188
(43) 공개일자 2019년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05B 33/04 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05B 33/04 (2013.01)
H01L 27/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7028355
(22) 출원일자(국제) 2017년10월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년10월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/037657
(87) 국제공개번호 WO 2018/074508
국제공개일자 2018년04월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-205487 2016년10월19일 일본(JP)

(71) 출원인
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메 4-4
(72) 발명자
야마모토 다쿠야
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이
양 신열
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 유기 EL 표시 소자용 봉지재

(57) 요약

본 발명은, 잉크젯법에 의해 용이하게 도포할 수 있고, 저아웃 가스성이 우수하고, 또한, 신뢰성이 우수한 유기 EL 표시 소자를 얻을 수 있는 유기 EL 표시 소자용 봉지재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 중합성 화합물과 중합 개시제를 함유하고, 25 ℃ 에 있어서의 점도가 5 ~ 50 mPa · s 이고, 25 ℃ 에 있어서의 표면 장력이 15 ~ 35 mN/m 이고, 40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팽창 계수가 50 ~ 140 ppm/℃ 인 유기 EL 표시 소자용 봉지재이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/50 (2013.01)

(72) 발명자

아카마츠 노리히사

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 나이

시치리 도쿠시게

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

중합성 화합물과 중합 개시제를 함유하고,

25 ℃ 에 있어서의 점도가 5 ~ 50 mPa · s 이고, 25 ℃ 에 있어서의 표면 장력이 15 ~ 35 mN/m 이고, 40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팅창 계수가 50 ~ 140 ppm/℃ 인 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 소자용 봉지제.

청구항 2

잉크젯법에 의한 도포에 사용되는 유기 EL 표시 소자용 봉지제로서,

중합성 화합물과 중합 개시제를 함유하고,

40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팅창 계수가 50 ~ 140 ppm/℃ 인 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 소자용 봉지제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

중합성 화합물이 에폭시 화합물 또는 옥세탄 화합물이고, 중합 개시제가 카티온 중합 개시제인 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 소자용 봉지제.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

용제를 함유하지 않거나, 또는, 용제의 함유량이 0.05 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 소자용 봉지제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 잉크젯법에 의해 용이하게 도포할 수 있고, 저아웃 가스성이 우수하고, 또한, 신뢰성이 우수한 유기 EL 표시 소자를 얻을 수 있는 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 일렉트로 루미네선스 (이하, 「유기 EL」이라고도 한다) 표시 소자는, 서로 대향하는 1 쌍의 전극 사이에 유기 발광 재료층이 협지된 적층체 구조를 갖고, 이 유기 발광 재료층에 일방의 전극으로부터 전자가 주입됨과 함께 타방의 전극으로부터 정공이 주입됨으로써 유기 발광 재료층 내에서 전자와 정공이 결합하여 발광한다. 이와 같이 유기 EL 표시 소자는 자기 발광을 실시하는 것으로부터, 백라이트를 필요로 하는 액정 표시 소자 등과 비교하여 시인성이 양호하고, 박형화가 가능하며, 또한 직류 저전압 구동이 가능하다는 이점을 가지고 있다.

[0003] 유기 EL 표시 소자를 구성하는 유기 발광 재료층이나 전극은, 수분이나 산소 등에 의해 특성이 열화되기 쉽다는 문제가 있다. 따라서, 실용적인 유기 EL 표시 소자를 얻기 위해서는, 유기 발광 재료층이나 전극을 대기과 차단하여 장기 수명화를 도모할 필요가 있다. 특허문헌 1 에는, 유기 EL 표시 소자의 유기 발광 재료층과 전극을, CVD 법에 의해 형성한 질화규소막과 수지막의 적층막에 의해 봉지하는 방법이 개시되어 있다. 여기서 수지막은, 질화규소막의 내부 응력에 의한 유기층이나 전극에 대한 압박을 방지하는 역할을 갖는다.

[0004] 특허문헌 1 에 개시된 질화규소막으로 봉지를 실시하는 방법에서는, 유기 EL 표시 소자의 표면의 요철이나 이물질의 부착, 내부 응력에 의한 크랙의 발생 등에 의해, 질화규소막을 형성할 때 유기 발광 재료층이나 전극을 완전히 피복할 수 없는 경우가 있다. 질화규소막에 의한 피복이 불완전하면, 수분이 질화규소막을 통해 유

기 발광 재료층 내에 침입해 버린다.

[0005] 유기 발광 재료층 내로의 수분의 침입을 방지하기 위한 방법으로서, 특허문헌 2 에는, 무기 재료막과 수지막을 교대로 증착하는 방법이 개시되어 있고, 특허문헌 3 이나 특허문헌 4 에는, 무기 재료막 상에 수지막을 형성하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 수지막을 형성하는 방법으로서, 잉크젯법을 사용하여 기재 상에 봉지제를 도포한 후, 그 봉지제를 경화시키는 방법이 있다. 이와 같은 잉크젯법에 의한 도포 방법을 사용하면, 고속으로 또한 균일하게 수지막을 형성할 수 있다. 그러나, 잉크젯법에 의한 도포에 적절한 것으로 하기 위해서 봉지제를 저점도가 되도록 한 경우, 아웃 가스가 발생하거나, 무기 재료막에 크랙이 발생하여 봉지가 불충분해져, 얻어지는 유기 EL 표시 소자가 신뢰성이 열등한 것이 되거나 하는 등의 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-223264호
(특허문헌 0002) 일본 공표특허공보 2005-522891호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-307873호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2008-149710호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 잉크젯법에 의해 용이하게 도포할 수 있고, 저아웃 가스성이 우수하고, 또한, 신뢰성이 우수한 유기 EL 표시 소자를 얻을 수 있는 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명 1 은, 중합성 화합물과 중합 개시제를 함유하고, 25 ℃ 에 있어서의 점도가 5 ~ 50 mPa · s 이고, 25 ℃ 에 있어서의 표면 장력이 15 ~ 35 mN/m 이고, 40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팅창 계수가 50 ~ 140 ppm/℃ 인 유기 EL 표시 소자용 봉지제이다.

[0010] 본 발명 2 는, 잉크젯법에 의한 도포에 사용되는 유기 EL 표시 소자용 봉지제로서, 중합성 화합물과 중합 개시제를 함유하고, 40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팅창 계수가 50 ~ 140 ppm/℃ 인 유기 EL 표시 소자용 봉지제이다.

[0011] 이하에 본 발명을 상세히 서술한다. 또한, 본 발명 1 의 유기 EL 표시 소자용 봉지제와 본 발명 2 의 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 공통되는 사항에 대해서는, 「본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제」로서 기재한다.

[0012] 본 발명자들은, 잉크젯 도포성이 우수한 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 대해, 또한, 40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팅창 계수를 특정한 범위가 되도록 하는 것을 검토하였다. 그 결과, 잉크젯법에 의해 용이하게 도포할 수 있고, 저아웃 가스성이 우수하며, 또한, 신뢰성이 우수한 유기 EL 표시 소자를 얻을 수 있는 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 얻을 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0013] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 잉크젯법으로서, 비가열식 잉크젯법에 의한 도포에 사용할 수도 있고, 가열식 잉크젯법에 의한 도포에 사용할 수도 있다.

[0014] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 「비가열식 잉크젯법」은, 28 ℃ 미만의 도포 헤드 온도에서 잉크젯 도포하는 방법이고, 상기 「가열식 잉크젯법」은, 28 ℃ 이상의 도포 헤드 온도에서 잉크젯 도포하는 방법이다.

[0015] 상기 가열식 잉크젯법에는, 가열 기구를 탑재한 잉크젯용 도포 헤드가 사용된다. 잉크젯 도포 헤드가 가열 기구를 탑재하고 있음으로써, 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 토출할 때 점도와 표면 장력을 저하시킬 수 있다.

[0016] 상기 가열 기구를 탑재한 잉크젯용 도포 헤드로는, 예를 들어, 코니카 미놀타사 제조의 KM1024 시리즈나, 후지

필름 Dimatix 사 제조의 SG1024 시리즈 등을 들 수 있다.

- [0017] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 상기 가열식 잉크젯법에 의한 도포에 사용하는 경우, 도포 헤드의 가열 온도는, 28 ℃ ~ 80 ℃ 의 범위인 것이 바람직하다. 상기 도포 헤드의 가열 온도가 이 범위임으로써, 유기 EL 표시 소자용 봉지체의 경시적인 점도 상승이 억제되어, 토출 안정성이 보다 우수한 것이 된다.
- [0018] 본 발명 1 의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 점도의 하한이 5 mPa · s, 상한이 50 mPa · s 이다. 상기 점도가 이 범위임으로써, 잉크젯법에 의해 바람직하게 도포할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 점도는, E 형 점도계를 사용하여, 25 ℃, 100 rpm 의 조건에서 측정되는 값을 의미한다.
- [0020] 상기 비가열식 잉크젯법에 의해 도포하는 경우의 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체의 점도의 바람직한 하한은 5 mPa · s, 바람직한 상한은 20 mPa · s 이다. 상기 점도가 이 범위임으로써, 비가열식 잉크젯법에 의해 바람직하게 도포할 수 있다. 상기 비가열식 잉크젯법에 의해 도포하는 경우의 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체의 점도의 보다 바람직한 하한은 8 mPa · s, 보다 바람직한 상한은 16 mPa · s, 더욱 바람직한 하한은 10 mPa · s, 더욱 바람직한 상한은 13 mPa · s 이다.
- [0021] 한편, 상기 가열식 잉크젯법에 의한 도포에 사용하는 경우의 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체의 점도의 바람직한 하한은 10 mPa · s, 바람직한 상한은 50 mPa · s 이다. 상기 점도가 이 범위임으로써, 가열식 잉크젯법에 의해 바람직하게 도포할 수 있다. 상기 가열식 잉크젯법에 의한 도포에 사용하는 경우의 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체의 점도의 보다 바람직한 하한은 20 mPa · s, 보다 바람직한 상한은 40 mPa · s 이다.
- [0022] 본 발명 1 의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 표면 장력의 하한이 15 mN/m, 상한이 35 mN/m 이다. 상기 표면 장력이 이 범위임으로써, 잉크젯법에 의해 바람직하게 도포할 수 있다. 상기 표면 장력의 바람직한 하한은 20 mN/m, 바람직한 상한은 30 mN/m, 보다 바람직한 하한은 22 mN/m, 보다 바람직한 상한은 28 mN/m 이다.
- [0023] 또, 본 발명 2 의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 표면 장력의 바람직한 하한이 15 mN/m, 바람직한 상한이 35 mN/m 이다. 상기 표면 장력이 이 범위임으로써, 잉크젯법에 의해 바람직하게 도포할 수 있다. 상기 표면 장력의 보다 바람직한 하한은 20 mN/m, 보다 바람직한 상한은 30 mN/m, 더욱 바람직한 하한은 22 mN/m, 더욱 바람직한 상한은 28 mN/m 이다.
- [0024] 또한, 상기 표면 장력은, 25 ℃ 에 있어서 동적 젖음성 시험기에 의해 Wilhelmy 법에 의해 측정된 값을 의미한다.
- [0025] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선폭창 계수의 하한이 50 ppm/℃, 상한이 140 ppm/℃ 이다. 상기 선폭창 계수가 이 범위임으로써, 무기 재료막에 크랙이 발생하는 것을 억제할 수 있어, 얻어지는 유기 EL 표시 소자가 신뢰성이 우수한 것이 된다. 상기 선폭창 계수의 바람직한 하한은 60 ppm/℃, 바람직한 상한은 130 ppm/℃, 보다 바람직한 하한은 70 ppm/℃, 보다 바람직한 상한은 120 ppm/℃ 이다.
- [0026] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「선폭창 계수」는, TMA 법에 의해 승온 속도 5 ℃/분, 힘 0.1 N 의 조건에서 측정되는 값을 나타낸다.
- [0027] 또, 상기 선폭창 계수의 측정에 사용하는 경화물은, 광경화성의 봉지체이면, 예를 들어, 봉지체에 LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사함으로써 얻을 수 있고, 열경화성의 봉지체이면, 예를 들어, 80 ℃ 에서 1 시간 가열함으로써 얻을 수 있다.
- [0028] 상기 점도, 상기 표면 장력, 및, 상기 선폭창 계수는, 후술하는 중합성 화합물, 중합 개시제, 그리고, 함유해도 되는 그 밖의 성분들에 대해, 이들 종류의 선택 및 함유 비율의 조정에 의해, 상기 서술한 범위로 할 수 있다.
- [0029] 특히, 상기 선폭창 계수는, 후술하는 중합성 화합물로서 내열성이 높은 강직한 성분을 사용하거나, 충전제를 사용하거나 하는 등의 방법에 의해, 상기 서술한 범위로 할 수 있다.
- [0030] 상기 내열성이 높은 강직한 성분으로는, 예를 들어, 반응성 관능기를 갖는 지환 골격이 도입된 중합성 화합물, 반응성 관능기를 갖는 헥테로 고리 골격이 도입된 중합성 화합물, 반응성 관능기를 갖는 방향족 골격이 도입된 중합성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0031] 상기 충전제로는, 선열팽창 계수가 작은 무기 화합물이 바람직하게 사용된다.

- [0032] 상기 충전제로는, 구체적으로는, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아 등을 들 수 있다.
- [0033] 또, 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 경화물에는 높은 투명성이 요구되는 경우가 있기 때문에, 상기 충전제는, 입경이 나노 사이즈의 나노 필러인 것이 바람직하다.
- [0034] 또한, 상기 충전제로는, 경화성 수지와와의 분산성을 양호하게 하기 위해서, 표면 처리를 실시한 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 중합성 화합물을 함유한다.
- [0036] 상기 중합성 화합물로는, 카티온 중합성 화합물이나 라디칼 중합성 화합물을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 카티온 중합성 화합물이 바람직하다.
- [0037] 상기 카티온 중합성 화합물로는, 예를 들어, 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물, 비닐에테르 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시 화합물 또는 옥세탄 화합물이 바람직하다.
- [0038] 상기 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 E 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 비스페놀 O 형 에폭시 수지, 2,2'-디알릴비스페놀 A 형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 숄파이드형 에폭시 수지, 디페닐에테르형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌페놀 노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 알킬폴리올형 에폭시 수지, 고무 변성형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 지환식 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0039] 상기 지환식 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 셀록사이드 2000, 셀록사이드 2021P, 셀록사이드 2081, 셀록사이드 3000, 셀록사이드 8000 (모두 다이셀사 제조), 산소 사이저 EPS (신닛폰 이화 공업사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0040] 상기 옥세탄 화합물로는, 예를 들어, 알릴옥시옥세탄, 페녹시메틸옥세탄, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-(페녹시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-((2-에틸헥실옥시)메틸)옥세탄, 3-에틸-3-((3-(트리에톡시실릴)프로폭시)메틸)옥세탄, 3-에틸-3-(((3-에틸옥세탄-3-일)메톡시)메틸)옥세탄, 옥세타닐실세스퀴옥산, 페놀 노볼락 옥세탄, 1,4-비스(((3-에틸-3-옥세타닐)메톡시)메틸)벤젠 등을 들 수 있다.
- [0041] 상기 비닐에테르 화합물로는, 예를 들어, 벤질비닐에테르, 시클로헥산디메탄올모노비닐에테르, 디시클로펜타디엔비닐에테르, 1,4-부탄디올디비닐에테르, 시클로헥산디메탄올디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 디프로필렌글리콜디비닐에테르, 트리프로필렌글리콜디비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0042] 상기 라디칼 중합성 화합물로는, (메트)아크릴 화합물이 바람직하다.
- [0043] 상기 (메트)아크릴 화합물은, 단관능 (메트)아크릴 화합물이어도 되고, 다관능 (메트)아크릴 화합물이어도 되고, 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물과 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물을 조합하여 사용해도 된다.
- [0044] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 「(메트)아크릴」은, 아크릴 또는 메타크릴을 의미하고, 상기 「(메트)아크릴 화합물」은, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 의미하고, 상기 「(메트)아크릴로일」은, 아크릴로일 또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0045] 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물은, 저아웃 가스성 등의 관점에서, 카티온 중합성기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 카티온 중합성기로는, 예를 들어, 비닐에테르기, 에폭시기, 옥세타닐 기, 알릴에테르기, 비닐기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트글리시딜에테르, (메트)아크릴산2-(2-비닐옥시에톡시)에틸, 3-에틸-3-(메트)아크릴옥시메틸옥세탄, 알릴(메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트글리시딜에테르, (메트)아크릴산2-

(2-비닐옥시에톡시)에틸이 바람직하다.

- [0048] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0049] 상기 중합성 화합물이 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물을 함유하는 경우, 상기 중합성 화합물 100 중량부 중에 있어서의 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물의 함유량의 바람직한 하한은 20 중량부, 바람직한 상한은 80 중량부이다. 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물의 함유량이 이 범위임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 저아웃 가스성 등이 보다 우수한 것이 된다. 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 30 중량부, 보다 바람직한 상한은 60 중량부이다.
- [0050] 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물은, 잉크젯 도포성 등의 관점에서, 주사슬에 폴리옥시알킬렌 골격을 갖는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 폴리옥시알킬렌 골격은, 옥시알킬렌 단위가 2 ~ 6 개 연속된 것임이 바람직하다.
- [0052] 상기 폴리옥시알킬렌 골격을 구성하는 옥시알킬렌 단위로는, 옥시에틸렌 단위, 옥시프로필렌 단위 등을 들 수 있다.
- [0053] 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물은, 잉크젯 도포성 등의 관점에서, 탄소 사슬의 분기가 적은 구조인 것이 바람직하고, 직사슬상인 것이 보다 바람직하다.
- [0054] 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0055] 상기 중합성 화합물이 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물을 함유하는 경우, 상기 중합성 화합물 100 중량부 중에 있어서의 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물의 함유량의 바람직한 하한은 20 중량부, 바람직한 상한은 80 중량부이다. 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물의 함유량이 이 범위임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 잉크젯 도포성 등이 보다 우수한 것이 된다. 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 30 중량부, 보다 바람직한 상한은 60 중량부이다.
- [0056] 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물과 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물을 조합하여 사용하는 경우, 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물과 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물의 함유 비율은, 중량비로, 단관능 (메트)아크릴 화합물 : 다관능 (메트)아크릴 화합물 = 7 : 3 ~ 3 : 7 인 것이 바람직하다. 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물과 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물의 함유 비율을 이 범위로 함으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제를, 잉크젯 도포성 등이 보다 우수한 것으로 할 수 있다. 상기 단관능 (메트)아크릴 화합물과 상기 다관능 (메트)아크릴 화합물의 함유 비율은, 중량비로, 단관능 (메트)아크릴 화합물 : 다관능 (메트)아크릴 화합물 = 6 : 4 ~ 4 : 6 인 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 중합 개시제를 함유한다.
- [0058] 상기 중합 개시제로는, 사용하는 중합성 화합물의 종류 등에 따라, 광카티온 중합 개시제나, 열카티온 중합 개시제나, 광라디칼 중합 개시제나, 열라디칼 중합 개시제가 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 상기 중합성 화합물이 에폭시 화합물 또는 옥세탄 화합물이고, 상기 중합 개시제가 카티온 중합 개시제인 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 광카티온 중합 개시제는, 광 조사에 의해 프로톤산 또는 루이스산을 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 이온성 광산 발생형이어도 되고, 비이온성 광산 발생형이어도 된다.
- [0060] 상기 이온성 광산 발생형의 광카티온 중합 개시제의 아니온 부분으로는, 예를 들어, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , 또는 $(\text{BX}_4)^-$ (단, X 는, 적어도 2 개 이상의 불소 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐기를 나타낸다) 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 이온성 광산 발생형의 광카티온 중합 개시제로는, 예를 들어, 상기 아니온 부분을 갖는, 방향족 술포늄염, 방향족 요오드늄염, 방향족 디아조늄염, 방향족 암모늄염, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe 염 등을 들 수 있다.

- [0062] 상기 방향족 술포늄염으로는, 예를 들어, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로포스페이트, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로안티모네이트, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드비스스테트라플루오로보레이트, 비스(4-(디페닐술포니오)페닐)술포이드테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로포스페이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드비스헥사플루오로안티모네이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드비스테트라플루오로보레이트, 비스(4-(디(4-(2-하이드록시에톡시))페닐술포니오)페닐)술포이드테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리스(4-(4-아세틸페닐)티오페닐)술포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 방향족 요오드늄염으로는, 예를 들어, 디페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 디페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 비스(도데실페닐)요오드늄헥사플루오로포스페이트, 비스(도데실페닐)요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 비스(도데실페닐)요오드늄테트라플루오로보레이트, 비스(도데실페닐)요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 방향족 디아조늄염으로는, 예를 들어, 페닐디아조늄헥사플루오로포스페이트, 페닐디아조늄헥사플루오로안티모네이트, 페닐디아조늄테트라플루오로보레이트, 페닐디아조늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 방향족 암모늄염으로는, 예를 들어, 1-벤질-2-시아노피리디늄헥사플루오로포스페이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄헥사플루오로안티모네이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄테트라플루오로보레이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄헥사플루오로포스페이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄헥사플루오로안티모네이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄테트라플루오로보레이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe 염으로는, 예를 들어, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)헥사플루오로포스페이트, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)헥사플루오로안티모네이트, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)테트라플루오로보레이트, (2,4-시클로펜타디엔-1-일)((1-메틸에틸)벤젠)-Fe(II)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 비이온성 광산 발생형의 광카티온 중합 개시제로는, 예를 들어, 니트로벤질에스테르, 술폰산 유도체, 인산 에스테르, 페놀술폰산에스테르, 디아조나프토퀴논, N-하이드록시이미드술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 광카티온 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, DTS-200 (미도리 화학사 제조), UVI6990, UVI6974 (모두 유니온 카바이드사 제조), SP-150, SP-170 (모두 ADEKA 사 제조), FC-508, FC-512 (모두 3M 사 제조), IRGACURE261, IRGACURE290 (모두 BASF 사 제조), PI2074 (로디아사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 열카티온 중합 개시제로는, 아니온 부분이 BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , 또는 $(\text{BX}_4)^-$ (단, X 는, 적어도 2 개 이상의 불소 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐기를 나타낸다) 로 구성되는, 술포늄염, 포스포늄염, 암모늄염 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 술포늄염, 암모늄염이 바람직하다.
- [0070] 상기 술포늄염으로는, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 포스포늄염으로는, 에틸트리페닐포스포늄헥사플루오로안티모네이트, 테트라부틸포스포늄헥사플루오로안티모네이트 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 암모늄염으로는, 예를 들어, 디메틸페닐(4-메톡시벤질)암모늄헥사플루오로포스페이트, 디메틸페닐(4-메톡시벤질)암모늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸페닐(4-메톡시벤질)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이

트, 디메틸페닐(4-메틸벤질)암모늄헥사플루오로포스페이트, 디메틸페닐(4-메틸벤질)암모늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸페닐(4-메틸벤질)암모늄헥사플루오로테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸페닐디벤질암모늄헥사플루오로포스페이트, 메틸페닐디벤질암모늄헥사플루오로안티모네이트, 메틸페닐디벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페닐트리벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디메틸페닐(3,4-디메틸벤질)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-N-벤질아닐리늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디에틸-N-벤질아닐리늄테트라플루오로보레이트, N,N-디메틸-N-벤질피리디늄헥사플루오로안티모네이트, N,N-디에틸-N-벤질피리디늄트리플루오로메탄술포산 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 열카티온 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 산에이드 SI-60, 산에이드 SI-80, 산에이드 SI-B3, 산에이드 SI-B3A, 산에이드 SI-B4 (모두 산신 화학 공업사 제조), CXC1612, CXC1821 (모두 King Industries 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 광라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조페논계 화합물, 아세토펜계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 티타노센계 화합물, 옥시메스테르계 화합물, 벤조인에테르계 화합물, 벤질, 티오크산톤계 화합물 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 광라디칼 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, IRGACURE184, IRGACURE369, IRGACURE379, IRGACURE651, IRGACURE819, IRGACURE907, IRGACURE2959, IRGACURE OXE01, 루시린 TPO (모두 BASF 사 제조), 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 (모두 도쿄 화학 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 열라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 아조 화합물, 유기 과산화물 등으로 이루어지는 것을 들 수 있다.

[0077] 상기 아조 화합물로는, 예를 들어, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.

[0078] 상기 유기 과산화물로는, 예를 들어, 과산화벤조일, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 열라디칼 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, VPE-0201, VPE-0401, VPE-0601, VPS-0501, VPS-1001, V-501 (모두 와코 순약 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 중합 개시제의 함유량은, 상기 중합성 화합물 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.01 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다. 상기 중합 개시제의 함유량이 0.01 중량부 이상임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제가 경화성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 중합 개시제의 함유량이 10 중량부 이하임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 경화 반응이 지나치게 빨라지지 않아, 작업성이 보다 우수한 것이 되고, 경화물을 보다 균일한 것으로 할 수 있다. 상기 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.05 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.

[0081] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 증감제를 함유해도 된다. 상기 증감제는, 상기 중합 개시제의 중합 개시 효율을 보다 향상시켜, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 경화 반응을 보다 촉진시키는 역할을 갖는다.

[0082] 상기 증감제로는, 예를 들어, 2,4-디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물이나, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 벤조페논, 2,4-디클로로벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폰아이드 등을 들 수 있다.

[0083] 상기 증감제의 함유량은, 상기 중합성 화합물 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.01 중량부, 바람직한 상한이 3 중량부이다. 상기 증감제의 함유량이 0.01 중량부 이상임으로써, 증감 효과가 보다 발휘된다. 상기 증감제의 함유량이 3 중량부 이하임으로써, 흡수가 지나치게 커지지 않고 심부(深部)까지 광을 전달할 수 있다. 상기 증감제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직한 상한은 1 중량부이다.

[0084] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 실란 커플링제를 함유해도 된다. 상기 실란 커플링제는, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제와 기판 등의 접착성을 향상시키는 역할을 갖는다.

[0085] 상기 실란 커플링제로는, 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 실란 커플링제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0086] 상기 실란 커플링제의 함유량은, 상기 중합성 화합물 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.1 중량부, 바람직

한 상한이 10 중량부이다. 상기 실란 커플링제의 함유량이 이 범위임으로써, 잉여의 실란 커플링제가 블리드 아웃되는 것을 억제하면서, 접착성을 향상시키는 효과가 보다 우수한 것이 된다. 상기 실란 커플링제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.

- [0087] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 추가로, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에 있어서, 표면 개질제를 함유해도 된다. 상기 표면 개질제를 함유함으로써, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 도막의 평탄성을 부여할 수 있다.
- [0088] 상기 표면 개질제로는, 예를 들어, 계면 활성제나 레벨링제 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 표면 개질제로는, 예를 들어, 실리콘계나 불소계 등의 것을 들 수 있다.
- [0090] 상기 표면 개질제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, BYK-340, BYK-345 (모두 빅케미·재팬사 제조), 서플론 S-611 (AGC 세이미 케미컬사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0091] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 점도 조정 등을 목적으로 하여 용제를 함유해도 되지만, 잔존된 용제에 의해, 유기 발광 재료층이 열화되거나 아웃 가스가 발생하거나 하는 등의 문제가 발생할 우려가 있기 때문에, 용제를 함유하지 않거나, 또는, 용제의 함유량이 0.05 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0092] 또, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 필요에 따라, 보강제, 연화제, 가소제, 점도 조정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 공지된 각종 첨가제를 함유해도 된다.
- [0093] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 호모 디스퍼, 호모 믹서, 만능 믹서, 플래너터리 믹서, 니더, 3 본롤 등의 혼합기를 사용하여, 중합성 화합물과, 중합 개시제와, 필요에 따라 첨가하는 실란 커플링제 등의 첨가제를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0094] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 경화물의 파장 380 ~ 800 nm 에 있어서의 광의 전광선 투과율의 바람직한 하한은 80 % 이다. 상기 전광선 투과율이 80 % 이상임으로써, 얻어지는 유기 EL 표시 소자가 광학 특성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 전광선 투과율의 보다 바람직한 하한은 85 % 이다.
- [0095] 상기 전광선 투과율은, 예를 들어, AUTOMATIC HAZE MATER MODEL TC = III DPK (도쿄 전색사 제조) 등의 분광계를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0096] 또, 상기 전광선 투과율의 측정에 사용하는 경화물은, 광경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 봉지제에 LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사함으로써 얻을 수 있고, 열경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 80 ℃ 에서 1 시간 가열함으로써 얻을 수 있다.
- [0097] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 경화물에 자외선을 100 시간 조사한 후의 400 nm 에 있어서의 투과율이 20 μm 의 광로 길이에서 85 % 이상인 것이 바람직하다. 상기 자외선을 100 시간 조사한 후의 투과율이 85 % 이상임으로써, 투명성이 높고, 발광의 손실이 작아지고, 또한, 색재현성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 자외선을 100 시간 조사한 후의 투과율의 보다 바람직한 하한은 90 %, 더욱 바람직한 하한은 95 % 이다.
- [0098] 상기 자외선을 조사하는 광원으로는, 예를 들어, 크세논 램프, 카본 아크 램프 등, 종래 공지된 광원을 사용할 수 있다.
- [0099] 또, 상기 자외선을 100 시간 조사한 후의 투과율의 측정에 사용하는 경화물은, 광경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 봉지제에 LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사함으로써 얻을 수 있고, 열경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 80 ℃ 에서 1 시간 가열함으로써 얻을 수 있다.
- [0100] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, JIS Z 0208 에 준거하여, 경화물을 85 ℃, 85 %RH 의 환경하에 24 시간 노출시켜 측정한 100 μm 두께에서의 투습도가 100 g/m² 이하인 것이 바람직하다. 상기 투습도가 100 g/m² 이하임으로써, 유기 발광 재료층에 수분이 도달하여 다크 스팟이 발생하는 것을 방지하는 효과가 보다 우수한 것이 되고, 얻어지는 유기 EL 표시 소자가 신뢰성이 보다 우수한 것이 된다.
- [0101] 또, 상기 투습도의 측정에 사용하는 경화물은, 광경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 봉지제에 LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사함으로써 얻을 수 있고, 열경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 80 ℃ 에서 1 시간 가열함으로써 얻을 수 있다.
- [0102] 또한, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 경화물을 85 ℃, 85 %RH 의 환경하에 24 시간 노출시켰을 때, 경화물의 흡수율이 0.5 % 미만인 것이 바람직하다. 상기 경화물의 흡수율이 0.5 % 미만임으로써, 경화물

중의 수분에 의한 유기 발광 재료층의 열화를 방지하는 효과가 보다 우수한 것이 되고, 얻어지는 유기 EL 표시 소자가 신뢰성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 경화물의 함유율의 보다 바람직한 상한은 0.3 % 이다.

- [0103] 상기 함유율의 측정 방법으로는, 예를 들어, JIS K 7251 에 준거하여 칼피서법에 의해 구하는 방법이나, JIS K 7209-2 에 준거하여 흡수 후의 중량 증분을 구하거나 하는 방법을 들 수 있다.
- [0104] 또, 상기 함유율의 측정에 사용하는 경화물은, 광경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 봉지제에 LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사함으로써 얻을 수 있고, 열경화성의 봉지제이면, 예를 들어, 80 ℃ 에서 1 시간 가열함으로써 얻을 수 있다.
- [0105] 본 발명 1 의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 잉크젯법에 의한 도포에 바람직하게 사용되고, 본 발명 2 의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 잉크젯법에 의한 도포에 사용된다.
- [0106] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 사용하여 유기 EL 표시 소자를 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 잉크젯법에 의해, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 기재에 도포하는 공정과, 도포한 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 광 조사 및/또는 가열에 의해 경화시키는 공정을 갖는 방법 등을 들 수 있다.
- [0107] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 기재에 도포하는 공정에 있어서, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 기재의 전체면에 도포해도 되고, 기재의 일부에 도포해도 된다. 도포에 의해 형성되는 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제의 봉지부의 형상으로는, 유기 발광 재료층을 갖는 적층체를 외기로부터 보호할 수 있는 형상이면 특별히 한정되지 않고, 그 적층체를 완전하게 피복하는 형상이어도 되고, 그 적층체의 주변부에 단힌 패턴을 형성해도 되고, 그 적층체의 주변부에 일부 개구부를 형성한 형상의 패턴을 형성해도 된다.
- [0108] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 광 조사에 의해 경화시키는 경우, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제는, 300 nm ~ 400 nm 의 파장 및 300 ~ 3000 mJ/cm² 의 적산광량의 광을 조사함으로써 바람직하게 경화시킬 수 있다.
- [0109] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 광을 조사하기 위한 광원으로는, 예를 들어, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 엑시머 레이저, 케미컬 램프, 블랙 라이트 램프, 마이크로 웨이브 여기 수은등, 메탈 할라이드 램프, 나트륨 램프, 할로젠 램프, 크세논 램프, LED 램프, 형광등, 태양광, 전자선 조사 장치 등을 들 수 있다. 이들 광원은, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0110] 이들 광원은, 상기 광라디칼 중합 개시제나 광카티온 중합 개시제의 흡수 파장에 맞추어 적절히 선택된다.
- [0111] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 대한 광의 조사 수단으로는, 예를 들어, 각종 광원의 동시 조사, 시간차를 둔 축차 조사, 동시 조사와 축차 조사의 조합 조사 등을 들 수 있고, 어느 조사 수단을 사용해도 된다.
- [0112] 상기 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 광 조사 및/또는 가열에 의해 경화시키는 공정에 의해 얻어지는 경화물은, 추가로 무기 재료막으로 피복되어 있어도 된다.
- [0113] 상기 무기 재료막을 구성하는 무기 재료로는, 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 질화규소 (SiN_x) 나 산화규소 (SiO_x) 등을 들 수 있다. 상기 무기 재료막은, 1 층으로 이루어지는 것이어도 되고, 복수 층의 층을 적층한 것이어도 된다. 또, 상기 무기 재료막과 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제로 이루어지는 수지막을, 교대로 반복하여 상기 적층체를 피복해도 된다.
- [0114] 상기 유기 EL 표시 소자를 제조하는 방법은, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 도포한 기재 (이하, 「일방의 기재」라고도 한다) 와 타방의 기재를 접합 (貼合) 하는 공정을 가지고 있어도 된다.
- [0115] 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 도포하는 기재 (이하, 「일방의 기재」라고도 한다) 는, 유기 발광 재료층을 갖는 적층체가 형성되어 있는 기재여도 되고, 그 적층체가 형성되어 있지 않은 기재여도 된다.
- [0116] 상기 일방의 기제가 상기 적층체가 형성되어 있지 않은 기재인 경우, 상기 타방의 기제를 접합했을 때, 상기 적층체를 외기로부터 보호할 수 있도록 상기 일방의 기재에 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 도포하면 된다. 즉, 타방의 기제를 접합했을 때 상기 적층체의 위치가 되는 장소에 전면적으로 도포하거나, 또는, 타방의 기제를 접합할 때 상기 적층체의 위치가 되는 장소가 완전하게 들어가는 형상으로, 단힌 패턴의 봉지제부를 형성해도 된다.
- [0117] 상기 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 광 조사 및/또는 가열에 의해 경화시키는 공정은, 상기 일방의 기재와 상기 타방의 기제를 접합하는 공정 전에 실시해도 되고, 상기 일방의 기재와 상기 타방의 기제를 접합하는 공정 후에

실시해도 된다.

[0118] 상기 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 광 조사 및/또는 가열에 의해 경화시키는 공정을, 상기 일방의 기재와 상기 타방의 기재를 접합하는 공정 전에 실시하는 경우, 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체는, 광 조사 및/또는 가열하고 나서 경화 반응이 진행되어 접착을 할 수 없게 될 때까지의 가사(可使) 시간이 1 분 이상인 것이 바람직하다. 상기 가사 시간이 1 분 이상임으로써, 상기 일방의 기재와 상기 타방의 기재를 접합하기 전에 경화가 지나치게 진행되지 않고, 보다 높은 접착 강도를 얻을 수 있다.

[0119] 상기 일방의 기재와 상기 타방의 기재를 접합하는 공정에 있어서, 상기 일방의 기재와 상기 타방의 기재를 접합하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 감압 분위기하에서 접합하는 것이 바람직하다.

[0120] 상기 감압 분위기의 진공도의 바람직한 하한은 0.01 kPa, 바람직한 상한은 10 kPa 이다. 상기 감압 분위기의 진공도가 이 범위임으로써, 진공 장치의 기밀성이나 진공 펌프의 능력으로부터 진공 상태를 달성하는 데에 장시간을 소비하지 않고, 상기 일방의 기재와 상기 타방의 기재를 접합할 때의 본 발명의 유기 EL 표시 소자용 봉지체 중의 기포를 보다 효율적으로 제거할 수 있다.

발명의 효과

[0121] 본 발명에 의하면, 잉크젯법에 의해 용이하게 도포할 수 있고, 저아웃 가스성이 우수하고, 또한, 신뢰성이 우수한 유기 EL 표시 소자를 얻을 수 있는 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0122] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.

[0123] (실시예 1 ~ 5, 비교예 1 ~ 4)

[0124] 표 1 에 기재된 배합비에 따라, 각 재료를, 호모 디스퍼형 교반 혼합기(프라이믹스사 제조, 「호모 디스퍼 L형」)를 사용하여, 교반 속도 3000 rpm 으로 균일하게 교반 혼합함으로써, 실시예 1 ~ 5, 비교예 1 ~ 4 의 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 제조하였다.

[0125] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대해, E 형 점도계(토키 산업사 제조, 「VISCOMETER TV-22」)를 사용하여, 25 °C, 100 rpm 의 조건에 있어서 측정된 점도, 및, 25 °C 에 있어서 동적 젖음성 시험기(레스카사 제조, 「WET-6100 형」)에 의해 측정된 표면 장력을 표 1 에 나타냈다.

[0126] 또, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대해, LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사함으로써, 필름을 제조하였다. 얻어진 필름에 대해, 40 °C 에서 50 °C 까지의 온도 범위에 있어서의 선팅장 계수를 TMA 장치(TA Instruments 사 제조, 「Q400」)에 의해 승온 속도 5 °C/분, 힘 0.1 N 의 조건에서 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타냈다.

[0127] <평가>

[0128] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대해 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타냈다.

[0129] 또한, 잉크젯 토출성, 젖음 확산성, 및, 유기 EL 표시 소자의 신뢰성의 각 평가에 있어서, 잉크젯용 도포 헤드로는 IJH-30(IJT 사 제조)을 사용하고, 잉크젯 도포는 가열을 실시하지 않고 실시하였다(헤드 온도 25 °C).

[0130] (1) 잉크젯 도포성

[0131] (1-1) 잉크젯 토출성

[0132] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체를, 잉크젯 토출 장치(마이크로젯사 제조, 「NanoPrinter500」)를 사용하여, 30 피코리터의 액적량으로, 알칼리 세정한 무알칼리 유리(아사히가라스사 제조, 「AN100」)상에 도포하였다. 잉크젯 노즐로부터 액적이 정상적으로 토출되어 기관에 착탄(着彈)된 경우를 「○」, 정상적으로 토출되지 않았던 경우를 「×」로 하여, 잉크젯 토출성을 평가하였다.

[0133] (1-2) 젖음 확산성

[0134] 실시예 1 ~ 5 및 비교예 3, 4 에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체를, 잉크젯 토출 장치(마이크로젯사 제조, 「NanoPrinter500」)를 사용하여, 30 피코리터의 액적량으로, 알칼리 세정한 무알칼리 유리(아사히

가라스사 제조, 「AN100」) 상에, 5 m/초의 속도로 500 μm 피치로 1000 방울 도포하였다. 도포로부터 10 분 후의 무알칼리 유리 상의 액적의 직경을 측정하고, 액적의 직경이 150 μm 이상이었던 경우를 「○」, 액적의 직경이 50 μm 이상 150 μm 미만이었던 경우를 「△」, 액적의 직경이 50 μm 미만이었던 경우를 「×」로 하여 젖음 확산성을 평가하였다.

[0135] (2) 저아웃 가스성

[0136] 실시예 1 ~ 5 및 비교예 3, 4 에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체의 경화물의 가열시에 발생하는 아웃 가스를 헤드 스페이스법에 의한 가스 크로마토그래프 (JEOL 사 제조, 「JMS-Q1050GC」) 에 의해 측정하였다.

각 유기 EL 표시 소자용 봉지체 100 mg 을 어플리케이션으로 300 μm 의 두께로 도공하였다. 이어서, LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사하여 봉지체를 경화시킨 후, 헤드 스페이스용 바이알로 경화시킨 봉지체 경화물을 넣어 바이알을 봉지하고, 100 °C 에서 30 분간 가열하여, 헤드 스페이스법에 의해 발생 가스를 측정하였다.

[0137] 발생된 가스가 300 ppm 미만이었던 경우를 「○」, 300 ppm 이상 500 ppm 미만이었던 경우를 「△」, 500 ppm 이상이었던 경우를 「×」로 하여 저아웃 가스성을 평가하였다.

[0138] (3) 유기 EL 표시 소자의 신뢰성

[0139] (3-1) 유기 발광 재료층을 갖는 적층체가 배치된 기판의 제조

[0140] 유리 기판 (길이 25 mm, 폭 25 mm, 두께 0.7 mm) 에 ITO 전극을 1000 Å 의 두께로 성막한 것을 기판으로 하였다. 상기 기판을 아세톤, 알칼리 수용액, 이온 교환수, 이소프로필알코올로 각각 15 분간 초음파 세정한 후, 펄펄 끓인 이소프로필알코올로 10 분간 세정하고, 추가로, UV-오존 클리너 (닛폰 레이저 전자사 제조, 「NL-UV253」) 로 직전 처리를 실시하였다.

[0141] 다음으로, 이 기판을 진공 증착 장치의 기판 폴더에 고정시키고, 초벌구이된 도가니에 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘 (α -NPD) 을 200 mg, 다른 초벌구이된 도가니에 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 (AlQ_3) 을 200 mg 넣고, 진공 챔버 내를, 1×10^{-4} Pa 까지 감압하였다. 그 후, α -NPD 가 들어있는 도가니를 가열하고, α -NPD 를 증착 속도 15 Å/s 로 기판에 퇴적시켜, 막 두께 600 Å 의 정공 수송층을 성막하였다. 이어서, AlQ_3 이 들어있는 도가니를 가열하고, 15 Å/s 의 증착 속도로 막 두께 600 Å 의 유기 발광 재료층을 성막하였다. 그 후, 정공 수송층 및 유기 발광 재료층이 형성된 기판을 다른 진공 증착 장치로 옮겨, 이 진공 증착 장치 내의 텅스텐제 저항 가열 보트에 불화리튬 200 mg, 다른 텅스텐제 보트에 알루미늄선 1.0 g 을 넣었다.

그 후, 진공 증착 장치의 증착기 내를 2×10^{-4} Pa 까지 감압하고 불화리튬을 0.2 Å/s 의 증착 속도로 5 Å 성막한 후, 알루미늄을 20 Å/s 의 속도로 1000 Å 성막하였다. 질소에 의해 증착기 내를 상압으로 되돌리고, 10 mm $\times$ 10 mm 의 유기 발광 재료층을 갖는 적층체가 배치된 기판을 꺼냈다.

[0142] (3-2) 무기 재료막 A 에 의한 피복

[0143] 얻어진 적층체가 배치된 기판의 그 적층체 전체를 덮도록, 13 mm $\times$ 13 mm 의 개구부를 갖는 마스크를 설치하고, 플라즈마 CVD 법에 의해 무기 재료막 A 를 형성하였다.

[0144] 플라즈마 CVD 법은, 원료 가스로서 SiH_4 가스 및 질소 가스를 사용하여, 각각의 유량을 SiH_4 가스 10 sccm, 질소 가스 200 sccm 으로 하고, RF 파워를 10 W (주파수 2.45 GHz), 챔버 내 온도를 100 °C, 챔버 내 압력을 0.9 Torr 로 하는 조건에서 실시하였다.

[0145] 형성된 무기 재료막 A 의 두께는, 약 1 μm 였다.

[0146] (3-3) 무기 재료막의 제막성

[0147] 얻어진 무기 재료막 A 의 표면 전체를 현미경으로 관찰하고, 크랙이 보이지 않은 것을 「○」, 5 개 미만의 크랙이 보인 것을 「△」, 5 개 이상의 크랙이 보인 것을 「×」로 하여 무기 재료막의 제막성을 평가하였다.

[0148] (3-4) 수지 보호막의 형성

[0149] 얻어진 기판에 대해, 실시예 1 ~ 5 및 비교예 3, 4 에서 얻어진 각 유기 EL 표시 소자용 봉지체를, 잉크젯 토출 장치 (마이크로젯사 제조, 「NanoPrinter500」) 를 사용하여 기판에 패턴 도포하였다.

[0150] 그 후, LED 램프를 사용하여 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사하여 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 경화

시켜 수지 보호막을 형성하였다.

[0151] (3-5) 무기 재료막 B 에 의한 피복

[0152] 수지 보호막을 형성한 후, 그 수지 보호막의 전체를 덮도록, 12 mm × 12 mm 의 개구부를 갖는 마스크를 설치하고, 플라즈마 CVD 법에 의해 무기 재료막 B 를 형성하여 유기 EL 표시 소자를 얻었다.

[0153] 플라즈마 CVD 법은, 상기 「(3-2) 무기 재료막 A 에 의한 피복」과 동일한 조건에서 실시하였다.

[0154] 형성된 무기 재료막 B 의 두께는, 약 1 μm 였다.

[0155] (3-6) 유기 EL 표시 소자의 발광 상태

[0156] 얻어진 유기 EL 표시 소자를, 온도 85 ℃, 습도 85 % 의 환경하에서 100 시간 노출시킨 후, 3 V 의 전압을 인가하고, 유기 EL 표시 소자의 발광 상태 (다크 스팟 및 화소 주변 소광의 유무) 를 육안으로 관찰하였다. 다크 스팟이나 주변 소광이 없고 균일하게 발광된 경우를 「○」, 다크 스팟이나 주변 소광은 없지만 휘도에 약간의 저하가 확인된 경우를 「△」, 다크 스팟이나 주변 소광이 확인된 경우를 「×」로 하여 유기 EL 표시 소자의 발광 상태를 평가하였다.

표 1

		실험예										비교예			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4					
조성 (중량부)	중합성 화합물	지환식 에폭시 화합물 (다이셀사 제조, 「셀록사이드 8000」)	80	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		알칼리옥시옥세탄 (오카미치 합성사 제조, 「AL-OX」)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		3-에틸-3-((3-에틸옥세탄-3-일)메톡시)메틸옥세탄 (노아 합성사 제조, 「OXT-221」)	-	40	-	90	-	-	65	100	-	-	-	-	
		3,4-에폭시시클로헥실메틸다크릴레이트 (다이셀사 제조, 「사이클로머 M100」)	-	60	75	10	20	-	-	-	-	-	-	-	
		1,6-헥산디올디글리시딜에테르 (미츠비시 화학사 제조, 「YED-216D」)	-	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-	
	중합 개시제	테트라에틸렌글리콜다이아크릴레이트 (코메이샤하 화학사 제조, 「4EG-A」)	-	-	-	-	40	-	-	-	-	50	-	-	
		아크릴산2-(2-비닐옥시메톡시)에틸 (노론 촉매사 제조, 「VEEA」)	-	-	-	-	40	100	-	-	-	50	-	-	
		트리아릴술포늄테트라리스-(페타플루오로페닐)보레이트 (BASF 사 제조, 「IRGACURE290」)	1	1	1	1	-	1	1	1	1	-	-	-	
	표면 개질제	2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (BASF 사 제조, 「IRGACURE651」) 폴리메타르 변성 폴리디메틸실록산 (반케미사 제조, 「BYK-340」)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	점도 (mPa·s)														
표면 장력 (mN/m)															
40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팅창 계수 (ppm/℃)															
평가	잉크젯 도포성	잉크젯 도출성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		젖음 확산성	○	○	△	○	○	-	-	△	○	-	○	-	
	유기 EL 표시 소자의 신뢰성	저마모 가스성	○	△	○	○	○	-	-	○	△	-	○	△	-
		무기 재료막의 제막성	○	○	○	○	△	-	-	○	-	○	×	×	×
		유기 EL 표시 소자의 발광 상태	○	△	△	△	△	-	-	-	-	×	×	×	×

[0157]

[0158]

[0159]

[0160]

[0161]

비가열식 잉크젯법과 가열식 잉크젯법에 있어서의, 유기 EL 표시 소자용 봉지체의 점도에 의한 잉크젯 도포성에 대한 효과를 확인하기 위해, 이하의 실험을 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타냈다.

(실험예 1)

표 2 에 기재된 배합비에 따라, 각 재료를, 호모 디스퍼형 교반 혼합기 (프라이믹스사 제조, 「호모 디스퍼 L 형」) 를 사용하여, 교반 속도 3000 rpm 으로 균일하게 교반 혼합한 후, 50 °C, 0.1 MPa 의 환경에 30 분 노출시키는 탈수 공정을 실시함으로써, 유기 EL 표시 소자용 봉지체를 제조하였다.

얻어진 유기 EL 표시 소자용 봉지체에 대해, E 형 점도계 (토키 산업사 제조, 「VISCOMETER TV-22」) 를 사용하여, 25 °C, 100 rpm 의 조건에 있어서 측정된 점도, 및, 25 °C 에 있어서 동적 젖음성 시험기 (레스카사 제조, 「WET-6100 형」) 에 의해 표면 장력을 측정하였다.

[0162] 또, 얻어진 유기 EL 표시 소자용 봉지제에 대해, LED 램프로 파장 365 nm 의 자외선을 3000 mJ/cm² 조사함으로써, 필름을 제조하였다. 얻어진 필름에 대해, 40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 선팅창 계수를 TMA 장치 (TA Instruments 사 제조, 「Q400」) 에 의해 승온 속도 5 ℃/분, 힘 0.1 N 의 조건에서 측정하였다.

[0163] 얻어진 유기 EL 표시 소자용 봉지제를, 잉크젯 토출 장치 (마이크로제트사 제조, 「NanoPrinter500」) 를 사용하여, 30 피코리터의 액적량으로, 알칼리 세정한 무알칼리 유리 (아사히가라스사 제조, 「AN100」) 상에 도포하였다. 잉크젯 노즐로부터 액적이 정상적으로 토출되어 기관에 착탄된 경우를 「○」, 정상적으로 토출되지 않았던 경우를 「×」 로 하여 잉크젯 토출성을 평가하였다. 또한, 잉크젯용 도포 헤드로는 IJH-30 (IJT 사 제조) 을 사용하고, 잉크젯 도포는 가열을 실시하지 않고 실시하였다 (헤드 온도 25 ℃).

[0164] (실험예 2)

[0165] 실험예 1 에서 제조한 것과 동일한 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 준비하였다.

[0166] 잉크젯용 도포 헤드로서 IJH-30 (IJT 사 제조) 을 사용하여, 가열하면서 잉크젯 도포를 실시한 (헤드 온도 60 ℃) 것 이외에는, 실험예 1 과 동일하게 하여 잉크젯 토출성을 평가하였다.

표 2

		실시에	
		1	2
조성 (중량부)	중합성 화합물	50	50
	중합 개시제	50	50
	표면 개질제	1	1
	표면 개질제	0.5	0.5
점도 (mPa·s)		30	30
표면 장력 (mN/m)		25	25
40 ℃ 에서 50 ℃ 까지의 온도 범위에 있어서의 경화물의 선팅창 계수 (ppm/℃)		90	90
잉크젯 도포 방법		비가열식	가열식
잉크젯 토출성		×	○

[0167]

[0168] 산업상 이용가능성

[0169] 본 발명에 의하면, 잉크젯법에 의해 용이하게 도포할 수 있고, 저아웃 가스성이 우수하고, 또한, 신뢰성이 우수한 유기 EL 표시 소자를 얻을 수 있는 유기 EL 표시 소자용 봉지제를 제공할 수 있다.

专利名称(译)	用于有机EL显示装置的密封剂		
公开(公告)号	KR1020190065188A	公开(公告)日	2019-06-11
申请号	KR1020187028355	申请日	2017-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	吻齿3株式会社化学工业		
申请(专利权)人(译)	吻齿3株式会社化学工业		
[标]发明人	야마모토다쿠야 양신열 시치리도쿠시게		
发明人	야마모토 다쿠야 양 신열 아카마츠 노리히사 시치리 도쿠시게		
IPC分类号	H05B33/04 H01L27/32 H01L51/50		
CPC分类号	H05B33/04 H01L27/32 H01L51/50		
优先权	2016205487 2016-10-19 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的在于提供一种有机电致发光显示元件用密封剂，该密封剂可以通过喷墨法容易地涂布，涂布，可以得到低压下气体性优异且可靠性优异的有机电致发光显示元件。。本发明包含高分子化合物和聚合引发剂，在25℃下的粘度为5~50mPa·s，在25℃下的表面张力为15~35mN/m，在50℃下为50℃。它是一种有机电致发光显示元件的密封剂，其固化的固化材料在℃的温度范围内的线性膨胀系数为50-140 ppm/℃。

[illegible]