(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114307565 B
(45)授权公告日 2024.09.27

(21)申请号 202111136789.X

(22)申请日 2021.09.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114307565 A

(43)申请公布日 2022.04.12

(30)优先权数据
2020-171035 2020.10.09 JP

(73)专利权人 双叶电子工业株式会社
地址 日本千叶县

(72)发明人 佐藤义孝 御园生敏行 新山刚宏

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202
专利代理师 郝传鑫

(51)Int.Cl.
B01D 53/28(2006.01)
H05B 33/04(2006.01)
H10K 50/844(2023.01)
H10K 30/88(2023.01)

(56)对比文件
WO 2019235630 A1,2019.12.12
US 2015129860 A1,2015.05.14

审查员 吴孙珂

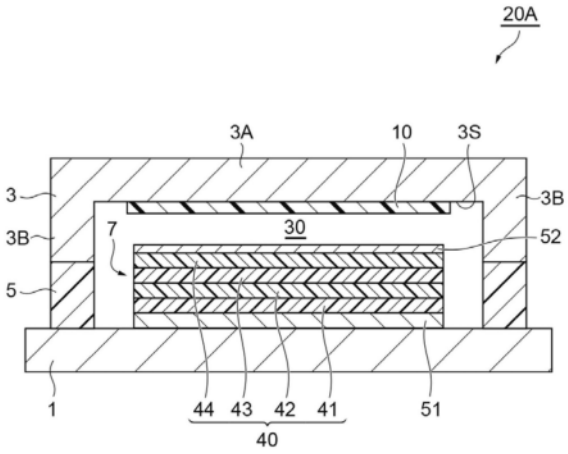
权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

干燥剂组合物、密封结构体、有机EL器件、及制造有机EL器件的方法

(57)摘要

本发明公开一种干燥剂组合物,其包含捕水成分和粘合剂,所述捕水成分包含氧化锶粒子并且可以包含氧化钙粒子,所述粘合剂包含聚合性成分。锶粒子的量相对于锶粒子和钙粒子的总量的比例超过87.5质量%。



CN 114307565 B

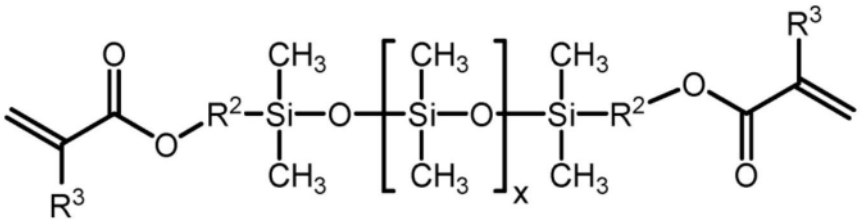
1.一种膏状的干燥剂组合物,其包含:

捕水成分,包含氧化锶粒子和氧化钙粒子;及

粘合剂,包含聚合性成分,

所述氧化锶粒子的量相对于所述氧化锶粒子和所述氧化钙粒子的总量的比例超过87.5质量%,

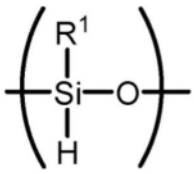
所述聚合性成分为由式(10)表示的(甲基)丙烯酸改性硅酮,



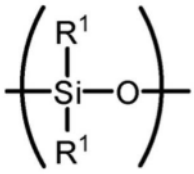
(10)

式(10)中,R^2表示2价的有机基团,R^3表示氢原子或甲基,x表示1以上的整数,

所述粘合剂还包含分散剂,所述分散剂包含具有聚硅氧烷链的硅酮化合物,即氢改性硅酮,所述聚硅氧烷链具有由下述式(1)表示的结构单元及由下述式(2)表示的结构单元,



(1)



(2)

式(1)及(2)中,R^1为碳数1~3的烷基。

2.根据权利要求1所述的干燥剂组合物,其中,

所述氧化锶粒子及所述氧化钙粒子的总量以该干燥剂组合物的质量为基准为30~95质量%。

3.根据权利要求1或2所述的干燥剂组合物,其中,

该干燥剂组合物在25℃下的粘度为5~500Pa·s。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的干燥剂组合物,其中,

所述聚合性成分包含具有聚硅氧烷链及与该聚硅氧烷链键合且具有聚合性不饱和基团的取代基的硅酮化合物。

5.一种密封结构体,其具备:

对置配置的一对基板;

密封剂,密封所述一对基板的外周部;

干燥剂层,在所述密封剂的内侧设置于所述一对基板之间且包含权利要求1至4中任一项所述的干燥剂组合物的固化物。

6.一种有机EL器件,其具备:

元件基板;

密封基板,与所述元件基板对置配置;

密封剂,密封所述密封基板的外周部与所述元件基板之间;

有机EL元件,在所述密封剂的内侧设置于所述元件基板上;及

干燥剂层,在所述密封剂的内侧设置于所述元件基板与所述密封基板之间且包含权利要求1至4中任一项所述的干燥剂组合物的固化物。

7.一种方法,其为制造权利要求6所述的有机EL器件的方法,其包括:

通过涂布权利要求1至4中任一项所述的干燥剂组合物,形成设置于所述元件基板上并且覆盖所述有机EL元件的膜状的干燥剂组合物或设置于所述密封基板上的膜状的干燥剂组合物的工序;及

使所述干燥剂组合物固化而形成所述干燥剂层的工序。

干燥剂组合物、密封结构体、有机EL器件、及制造有机EL器件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种干燥剂组合物、密封结构体、有机EL器件、及制造有机E L器件的方法。

背景技术

[0002] 已对防止水分渗入有机EL元件的发光部的方法进行了各种研究。例如,专利文献1公开了一种通过含有具有(甲基)丙烯基且在25℃呈液态的高分子量(甲基)丙烯酸化合物、及包含碱土类金属的氧化物的氧化物粒子的干燥剂组合物的涂布来形成有机EL元件的干燥剂层。

[0003] 专利文献1:日本特开2018-106961号公报

发明内容

[0004] 本发明的一个方面提供一种干燥剂组合物,其通过将干燥剂组合物涂布到基板等上而能够形成具有高吸湿性能的干燥剂层,并且能够抑制所形成的干燥剂层中的皱纹的产生。

[0005] 本发明的一个方面提供一种膏状干燥剂组合物,其包含捕水成分和粘合剂,所述捕水成分包含氧化锶粒子并且可以包含氧化钙粒子,所述粘合剂包含聚合性成分。换言之,本发明的一个方面涉及包含上述捕水成分和上述粘合剂的膏状组合物作为干燥剂的应用。所述锶粒子的量相对于所述锶粒子和所述钙粒子的总量的比例超过87.5质量%。

[0006] 本发明的另一方面提供一种密封结构体,其具备:对置配置的一对基板、密封所述一对基板的外周部的密封剂、及在所述密封剂的内侧设置于所述一对基板之间且包含上述干燥剂组合物的固化物的干燥剂层。

[0007] 本发明的又一方面提供一种有机EL器件,其具备:元件基板;相对于所述元件基板对置配置的密封基板;密封所述密封基板的外周部与所述元件基板之间的密封剂;在所述密封剂的内侧设置于所述元件基板上的有机EL元件;及在所述密封剂的内侧设置于所述元件基板与所述密封基板之间且包含上述干燥剂组合物的固化物的干燥剂层。

[0008] 本发明的又一方面提供一种制造上述有机EL器件的方法。该方法包括:通过涂布上述干燥剂组合物,形成设置于所述元件基板上并覆盖所述有机EL元件的膜状的干燥剂组合物、或设置于所述密封基板上的膜状的干燥剂组合物的工序;及使所述干燥剂组合物固化以形成所述干燥剂层的工序。

[0009] 本发明的一个方面能够提供一种干燥剂组合物,其通过将干燥剂组合物涂布到基板等上而能够形成具有高吸湿性能的干燥剂层,并且能够抑制所形成的干燥剂层中产生皱纹。

附图说明

[0010] 图1是表示有机EL器件的一实施方式的剖视图。

[0011] 图2是表示有机EL器件的一实施方式的剖视图。

[0012] 图3是表示相对于初始重量的干燥剂组合物的重量所增加的比例(重量增加、质量%)与放置时间之间的关系的曲线图。

[0013] 图4是表示高温高湿环境中的有机EL器件的发光面积残留率与经过时间之间的关系的曲线图。

[0014] 图5是干燥剂层的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0015] 以下,对本发明的一些实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限定于以下实施方式。

[0016] 一实施方式所涉及的干燥剂组合物是包含捕水成分和粘合剂的浆料。捕水成分包含氧化锶粒子且可以包含氧化钙粒子。粘合剂包含聚合性成分。包含聚合性成分的干燥剂组合物具有能够涂布的流动性,并且通过涂布后的固化能够形成稳定的干燥剂层。

[0017] 锶粒子的量相对于锶粒子和钙粒子的总量的比例超过87.5质量%。从吸湿性能的观点考虑,锶粒子的量的比例可以为88质量%以上、89质量%以上、或90质量%以上。从抑制干燥剂层中的皱纹等缺陷的观点考虑,锶粒子的量的比例可以为99质量%以下、98质量%以下、97质量%以下、96质量%以下、或95质量%以下。

[0018] 干燥剂组合物中的氧化钙粒子及氧化锶粒子的总含量以干燥剂组合物的质量为基准,可以为30质量%以上、40质量%以上、50质量%以上、或60质量%以上,也可以为95质量%以下、90质量%以下、或85质量%以下。即使为包含大量的氧化钙粒子和/或氧化锶粒子的干燥剂组合物,也能够通过导入氢改性硅酮而具有良好的粘度稳定性。在此,在干燥剂组合物包含溶剂的情况下,以本说明书中所提及的干燥剂组合物的质量为基准的各成分的含量是指以干燥剂组合物中去除溶剂的成分的总质量为基准的值。

[0019] 氧化钙粒子及氧化锶粒子分别是包含氧化钙(CaO)及氧化锶(SrO)作为主成分的粒子。氧化钙粒子通常以氧化钙粒子的质量为基准包含80质量%以上或90质量%以上的氧化钙。氧化锶粒子通常以氧化锶粒子的质量为基准包含80质量%以上或90质量%以上的氧化锶。

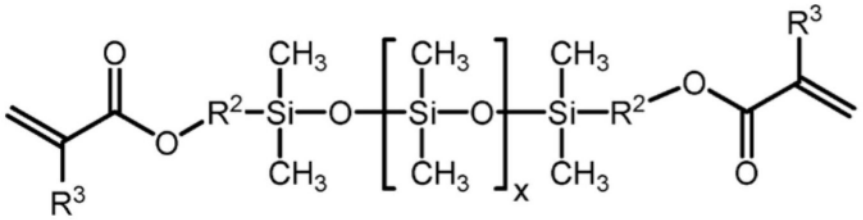
[0020] 氧化钙粒子及氧化锶粒子的平均粒径并无特别限制,例如,可以为0.01~30μm。当氧化钙粒子及氧化锶粒子的平均粒径在该范围内时,倾向于获得更高的捕水性能。从相同观点考虑,氧化钙粒子及氧化锶粒子的平均粒径可以为0.1μm以上、0.5μm以上、或1μm以上,也可以为20μm以下、10μm以下、或5μm以下。

[0021] 在本说明书中,氧化钙粒子及氧化锶粒子的平均粒径是指用动态光散射式粒径分析仪测定的体积分布的中间值。该平均粒径是使用将氧化物粒子分散于规定的分散介质中并进行调整后的分散液来进行测定的值。

[0022] 氧化钙粒子及氧化锶粒子的比表面积可以为5~60m^2/g。若比表面积为5~60m^2/g,则干燥剂组合物能够具有更优异的捕水性能。从相同观点考虑,氧化钙粒子及氧化锶粒子的比表面积可以为10m^2/g以上或15m^2/g以上,也可以为50m^2/g以下、40m^2/g以下、或35m^2/g以

下。此处的比表面积是指通过BET法测定的值。

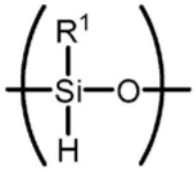
[0023] 粘合剂中的聚合性成分可以包含具有1个以上的聚合性不饱和基团的聚合性化合物。聚合性化合物可以为具有聚硅氧烷链及与聚硅氧烷链键合的具有聚合性不饱和基团的取代基的硅酮化合物。例如,聚合性化合物可以为由下述式(10)表示的(甲基)丙烯酸改性硅酮。式(10)中,R^2表示2价的有机基团,R^3表示氢原子或甲基,x表示1以上的整数。R^2可以为亚烷基。

[0024] 

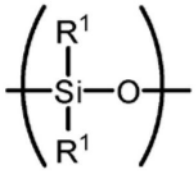
(10)

[0025] 聚合性成分(例如(甲基)丙烯酸改性硅酮)的含量以干燥剂组合物的质量为基准可以为12～48质量%。

[0026] 粘合剂可以进一步包含用于提高干燥剂组合物的粘度的稳定性的分散剂。分散剂例如可以包含具有聚硅氧烷链的硅酮化合物,即氢改性硅酮,所述聚硅氧烷链具有由下述式(1)表示的结构单元及由下述式(2)表示的结构单元。式(1)及(2)中,R^1为碳数1～3的烷基。R^1可以为甲基。

[0027] 

(1)



(2)

[0028] 从提高粘度的稳定性的观点考虑,分散剂(例如氢改性硅酮)的含量以干燥剂组合物的质量为基准可以为1～35质量%。

[0029] 干燥剂组合物可以进一步包含二甲基硅酮。包含二甲基硅酮的干燥剂组合物进一步容易具有适合涂布的粘度。二甲基硅酮在25℃下的粘度可以为0.9～100Pa·s。二甲基硅酮的含量以干燥剂组合物的质量为基准可以为1～37质量%。

[0030] 干燥剂组合物可以进一步包含二氧化硅粒子等无机填料。无机填料的含量例如以干燥剂组合物中除无机填料以外的成分的总量为基准可以为0.1～1.0质量%。

[0031] 干燥剂组合物可以进一步包含光聚合引发剂。光聚合引发剂的例子包含1-羟基-环己基-苯基-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、及1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮。相对于干燥剂组合物中的聚合性成分的含量,光聚合引发剂的含量例如可以为0.01～10质量%。

[0032] 干燥剂组合物在25℃下的粘度可以为5～500Pa·s。若干燥剂组合物在25℃下的粘度在该范围内,则通过涂布能够更容易地形成干燥剂层。从相同观点考虑,干燥剂组合物

的粘度可以为10Pa·s以上或50Pa·s以上,也可以为400Pa·s以下或300Pa·s以下。

[0033] 密封结构体

[0034] 一实施方式所涉及的密封结构体具备对置配置的一对基板、密封一对基板的外周部的密封剂、及在密封剂内侧设置于一对基板之间的干燥剂层。干燥剂层可以为通过上述实施方式所涉及的干燥剂组合物而形成的层。干燥剂层也可以为干燥剂组合物的固化物。

[0035] 本实施方式的密封结构体能够尤其优选使用于封入易受水分的影响的器件时。该种器件的例包括有机EL元件、有机半导体、及有机太阳能电池等有机电子器件。

[0036] 有机EL器件

[0037] 图1是表示有机EL器件的一实施方式的剖视图。图1所示的有机EL器件20A具备元件基板1、设置于元件基板1上的有机EL元件7、密封基板3、干燥剂层10及密封剂5。干燥剂层10是上述实施方式所涉及的干燥剂组合物的固化物。

[0038] 密封基板3具有顶板部3A和侧壁部3B,所述顶板部3A具有与元件基板1对置的平坦的主面3S,所述侧壁部3B从顶板部3A的外周端部沿与主面3S垂直的方向延伸。顶板部3A及侧壁部3B形成具有主面3S作为底面的凹部。干燥剂层10形成于密封基板3的主面3S上。

[0039] 密封剂5介于密封基板3的侧壁部3B与元件基板1之间的同时粘合密封基板3与元件基板1。密封剂5密封密封基板3的外周部与元件基板1之间。由此,形成有被元件基板1、密封基板3及密封剂5包围的气密空间30。在该气密空间30内配置有机EL元件7及干燥剂层10。密封基板3可以为不具有侧壁部3B的平坦的板状体。

[0040] 构成有机EL器件20A的元件基板1并无特别限定,典型而言,是具有绝缘性及透光性的具有矩形主面的玻璃基板。在元件基板1上利用透明导电材料(例如、ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡))形成有电极51。电极51通过如下方法而形成,该方法包括例如通过真空蒸镀法、溅射法等PVD(Physical Vapor Deposition:物理气相沉积)法在元件基板1上形成ITO膜的工序、及通过基于光刻法的蚀刻,将ITO膜图案化成规定的图案形状的工序。电极51可以被引出至气密空间30的外侧,由此电极51与驱动电路连接。

[0041] 有机EL元件7具有对置配置的一对电极51,52及设置于电极51和电极52之间的有机层40。可以为电极51为阳极,电极52为阴极。有机层40具有电洞注入层41、电洞传输层42、发光层43及电子传输层44,它们从电极51侧开始依次层叠。

[0042] 电洞注入层41由例如几十纳米膜厚的酞菁铜(CuPc)形成。电洞传输层42由例如几十纳米膜厚的双[N-(1-萘基)-N-苯基]联苯胺(bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine)(α-NPD)形成。发光层43由例如几十纳米膜厚的三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)形成。电子传输层44由例如数nm膜厚的氟化锂(LiF)形成。

[0043] 在有机层40的上表面上层叠有电极52。电极52可以为通过真空蒸镀法等PVD法形成的金属薄膜。作为金属薄膜的材料,例如可列举Al、Li、Mg、In等功函数小的金属单体、Al-Li、Mg-Ag等功函数小的合金等。电极52以例如几十纳米至几百纳米、或50nm～200nm膜厚形成。电极52可以被引出至元件基板2的端部,由此电极52与驱动电路连接。

[0044] 密封基板3可以为玻璃基板。密封剂5能够使用通常为了有机EL元件的密封而使用的材料而形成。例如,能够通过紫外线固化性树脂形成密封剂5。

[0045] 有机EL器件20A例如能够通过如下方法制造,即,该方法包括:在密封基板3的主面3S上形成干燥剂层10的工序;在元件基板1上形成有机EL元件7的工序;将密封基板3以主面

3S与元件基板1对置的方向配置,由此形成具备元件基板1、有机EL元件7、干燥剂层10及密封基板3的有机EL器件20A的工序。

[0046] 其他工序能够通过通常用于制造有机EL器件的方法来进行。将密封基板粘合于元件基板的工序通常在除湿后的干燥气氛下进行。

[0047] 图2是表示有机EL器件的其他一实施方式的剖视图。图2所示的有机EL器件20B具备元件基板1、与元件基板1对置配置的密封基板3、密封元件基板1及密封基板3的外周部的密封剂5、在密封剂5的内侧设置于元件基板1上的有机EL元件7、及在密封剂5的内侧设置于元件基板1与密封基板3之间的干燥剂层10。

[0048] 干燥剂层10是上述实施方式所涉及的干燥剂组合物的固化物。干燥剂层10形成为与有机EL元件7接触并且覆盖有机EL元件7中不与元件基板1接触的部分。在干燥剂层10与密封基板3之间形成有气密的中空空间。干燥剂层10的厚度例如可以为1～300μm。

[0049] 有机EL器件20B例如能够通过如下方法制造,即,该方法包括:通过涂布干燥剂组合物形成设置于元件基板1上并且覆盖有机EL元件7的膜状的干燥剂组合物的工序;及使膜状的干燥剂组合物固化而形成干燥剂层10的工序。当干燥剂层10设置于密封基板3上时,在密封基板3上形成膜状的干燥剂组合物。所涂布的干燥剂组合物可以包含溶剂,但是典型而言,实质上没有溶剂。密封剂通常能够通过UV照射和/或加热来固化。

[0050] 实施例

[0051] 以下,列举实施例对本发明进行进一步具体的说明。但是,本发明并不限定于这些实施例。

[0052] 1.干燥剂组合物的制备

[0053] 准备了以下原材料。用作粘合剂的各原材料的粘度为25℃下的粘度。将它们以表1所示的配合量(g)混合,搅拌混合物而获得了白色膏状的干燥剂组合物1～7。表1中还示出所述锶粒子的量相对于锶粒子及钙粒子的总量的比例(SrO的比例)。

[0054] (1)捕水成分

[0055] •氧化锶粒子(SrO、平均粒徑2.5μm、比表面積1.7m^2/g)

[0056] •氧化钙粒子(CaO、平均粒径1.7μm、比表面积15m^2/g)

[0057] (2)粘合剂

[0058] •聚合性成分:甲基丙烯酸改性硅酮(粘度55mPa•s)

[0059] •分散剂:氢改性硅酮(粘度1Pa•s)

[0060] •二甲基硅酮(粘度100Pa•s或10Pa•s)

[0061] (3)无机填料

[0062] •二氧化硅粒子(Aerosil(商品名))

[0063] 2.干燥剂组合物的粘度

[0064] 用旋转粘度计测定了干燥剂组合物1～7的25℃下的粘度。将其结果示于下述表1。

[0065] [表1]

[0066]

干燥剂组合物		1	2	3	4	5	6	7
捕水成分	SrO	0	31	39.6	49	59.2	69.3	80
	CaO	50	31	26.4	21	14.8	7.7	0
粘合剂	（甲基）丙烯酸改性硅酮（聚合性成分）	15	15	15	15	15	15	15
	氢改性硅酮	2	2	2	2	2	2	2
	二甲基硅酮	33	21	17	13	9	6	3
无机填料	二氧化硅粒子	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6
SrO 的比例[wt%]		0	50	60	70	80	90	100
粘度（25℃）[Pa·s]		111	107	105	104	100	104	102

[0067] 3.干燥剂组合物的吸湿性能

[0068] 将干燥剂组合物1～7分别涂布于基板上,并将所形成的干燥剂组合物的膜放置于大气气氛中。测定了随着放置的干燥剂组合物的吸湿的重量变化。图3是表示相对于初始重量的干燥剂组合物的重量所增加的比例(重量增加、质量%)与放置时间之间的关系的曲线图。由图3所示的结果,可以说SrO的比例超过87.5质量%的干燥剂组合物6、7显示出尤其高的吸湿性能。

[0069] 4.有机EL器件的制作及其评价

[0070] 在元件基板上通过溅射法形成ITO膜(膜厚140nm),并通过基于光刻技术的蚀刻将该膜图案化为规定图案形状,从而形成了阳极。通过电阻加热法,在阳极的上表面,依次形成了作为电洞注入层的酞菁铜(CuPc)膜(膜厚70nm)、作为电洞传输层的双[N-(1-萘基)-N-苯基]联苯胺(Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine)(α-NPD)的膜(膜厚30nm)、作为发光层的三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)的膜(膜厚50nm)。此外,通过物理蒸镀在发光层的上表面以7nm膜厚形成了作为电子传输层的氟化锂(LiF)膜(膜厚7nm)、及作为阴极的铝膜(膜厚150nm)。由此,在元件基板上形成了有机EL元件。

[0071] 接着,在利用露点-76℃以下的碳置换的手套箱中,使用分配器将干燥剂组合物1～6分别涂布于元件基板及有机EL元件上。通过紫外线照射使通过涂布形成的膜状的干燥剂组合物固化而形成了干燥剂层。通过分配器涂布由紫外线固化型树脂构成的密封剂,以包围干燥剂层。

[0072] 将层叠有阳极、有机层及阴极的元件基板与密封基板贴合后,通过紫外线照射及80℃的加热使密封剂固化,从而获得了有机EL器件。

[0073] 将所获得的有机EL器件放置于85℃、85％RH的高温高湿环境中,并追踪发光面积率的变化。图4是表示高温高湿环境中的有机EL器件的发光面积残留率与经过时间之间的关系的曲线图。包括通过SrO的比例超过87.5质量％的干燥剂组合物6形成的干燥剂层的有机EL器件直至经过2000小时为止维持了较高的发光面积残留率。

[0074] 图5是通过干燥剂组合物6形成的干燥剂层的光学显微镜照片。形成了没有产生皱纹且没有识别到缺陷的干燥剂层。

[0075] 符号说明

[0076] 20A、20B-有机EL器件,1-元件基板,3-密封基板,5-密封剂,10-干燥剂层。

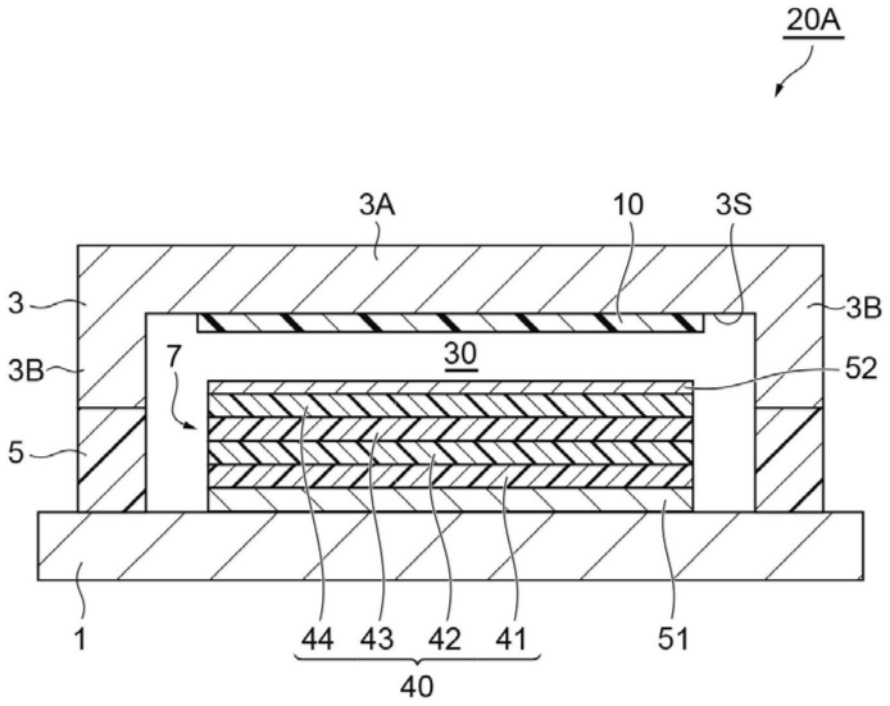


图1

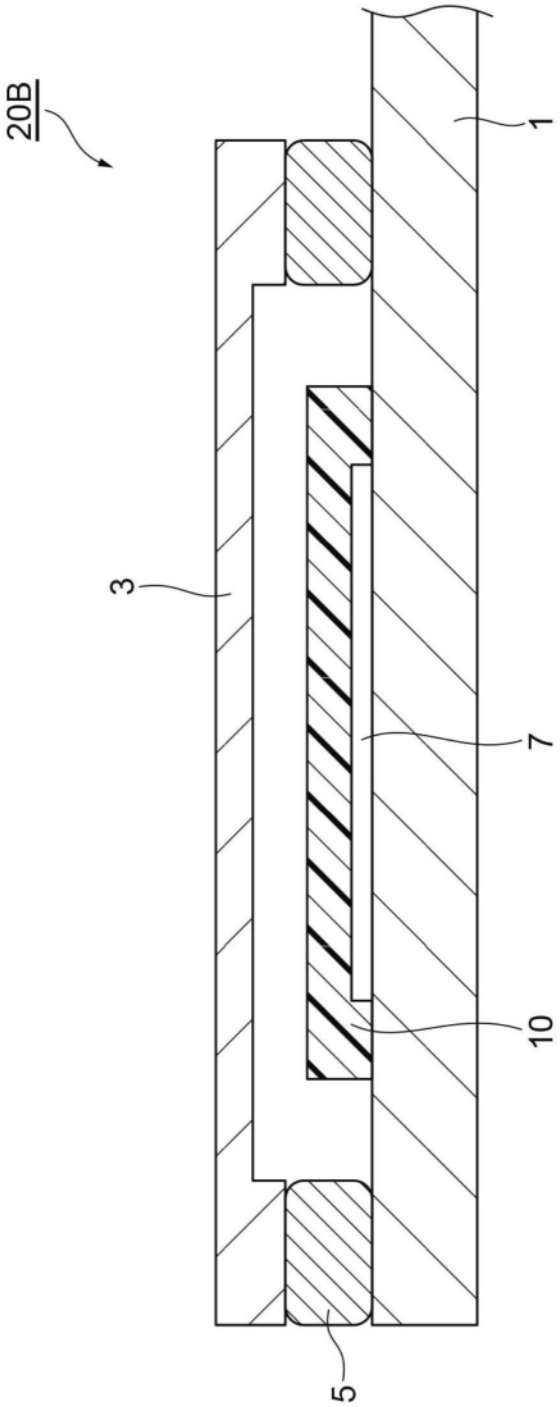


图2

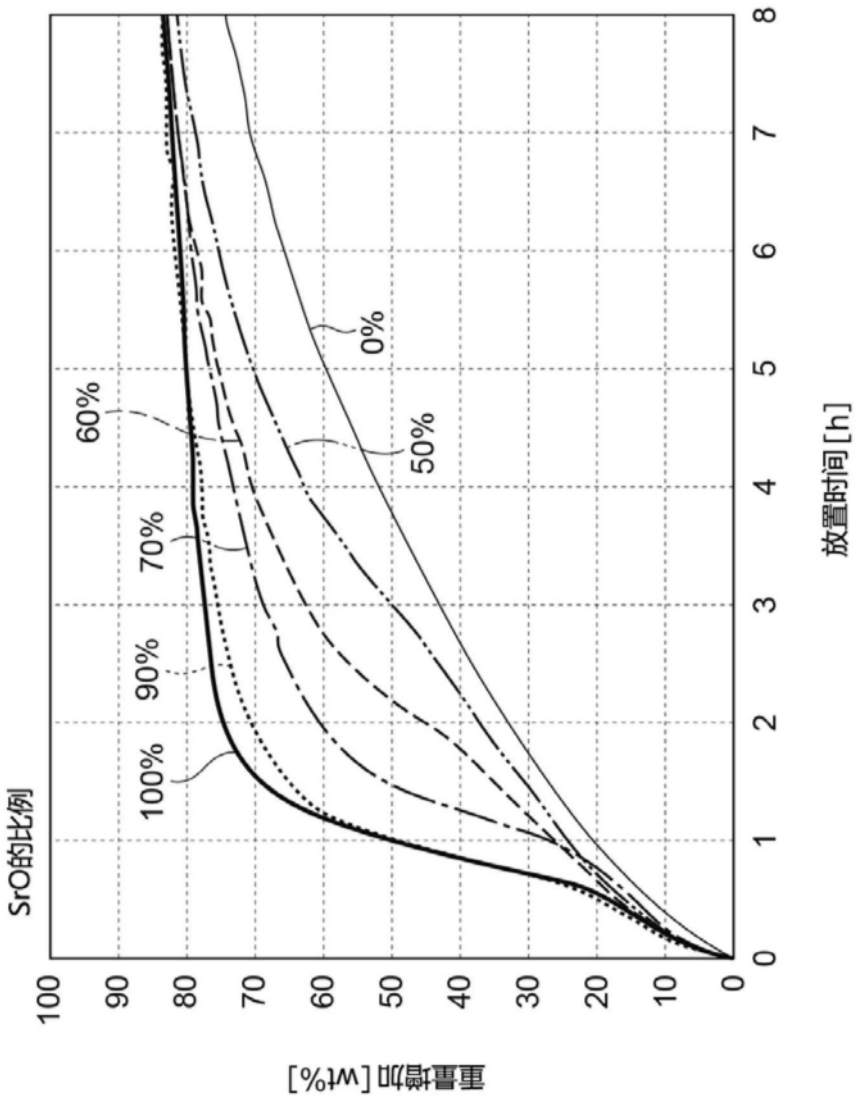

重量增加[wt%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
SrO的比例
100%
90%
70%
60%
50%
0%
放置时间[h]
0
1
2
3
4
5
6
7
8

图3

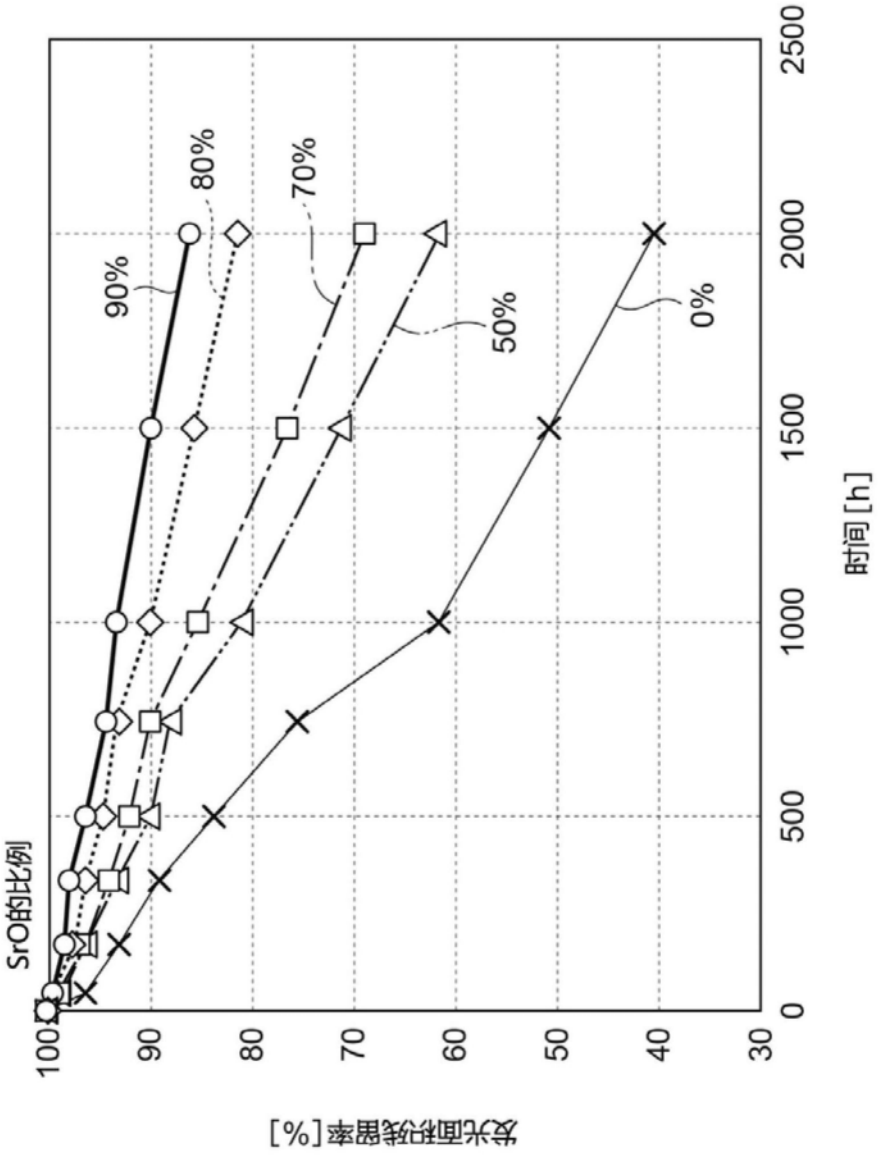

90%
80%
70%
50%
0%
SrO的比例
100
90
80
70
60
50
40
30
发光面积残留率[%]
0
500
1000
1500
2000
2500
时间[h]

图4

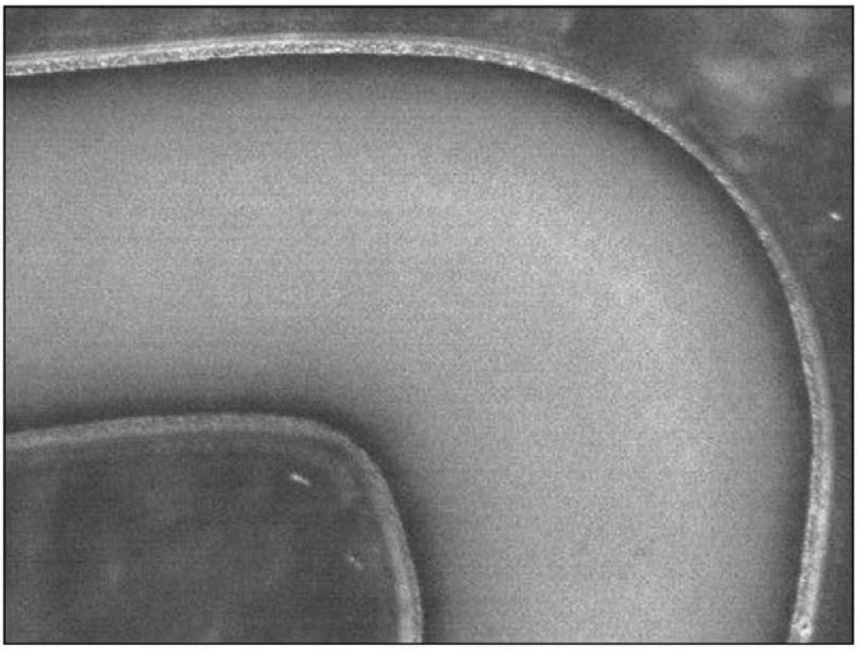


图5