

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年12月20日(20.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/230388 A1

(51) 国際特許分類:

H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/021437

(22) 国際出願日: 2018年6月5日(05.06.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-117789 2017年6月15日(15.06.2017) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 金千鶴(KIM, Chizuru); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 山本拓也(YAMAMOTO, Takuya); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 七里

徳重(SHICHIRI, Tokushige); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 西出勝則(NISHIDE, Katsunori); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 梁信烈(YANG, Sinyul); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: SEALANT FOR ORGANIC EL DISPLAY ELEMENTS

(54) 発明の名称: 有機EL表示素子用封止剤

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a sealant for organic EL display elements, which can be applied easily by an ink-jet method, is excellent in low outgas properties, and makes it possible to produce an organic EL display element having excellent reliability. The present invention is a sealant for organic EL display elements, which contains a polymerizable compound, wherein the polymerizable compound comprises a high-boiling-point polymerizable compound that has a boiling point of 300°C or higher and a low-boiling-point polymerizable compound that has a reactive functional group capable of reacting with the high-boiling-point polymerizable compound and has a boiling point of lower than 300 °C, the low-boiling-point polymerizable compound comprises at least one compound selected from the group consisting of a cyclic ether compound, a (meth)acrylic compound and a hydrosilylated reactive compound, the content of the low-boiling-point polymerizable compound is 1 to 20 parts by weight inclusive relative to 100 parts by weight of the polymerizable compound, and the haze value of a 10 μm-thick cured product of the sealant is 1.0% or less.

(57) 要約: 本発明は、インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機EL表示素子を得ることができる有機EL表示素子用封止剤を提供することを目的とする。本発明は、重合性化合物を含有する有機EL表示素子用封止剤であって、前記重合性化合物は、沸点が300°C以上の高沸点重合性化合物と、前記高沸点重合性化合物と反応し得る反応性官能基を有し、かつ、沸点が300°C未満の低沸点重合性化合物とを含有し、前記低沸点重合性化合物は、環状エーテル化合物、(メタ)アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記重合性化合物100重量部中における前記低沸点重合性化合物の含有量が1重量部以上20重量部以下であり、厚さ10μmの硬化物のヘイズが1.0%以下である有機EL表示素子用封止剤である。



SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬ表示素子用封止剤

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機ＥＬ表示素子を得ることができる有機ＥＬ表示素子用封止剤に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機ＥＬ」ともいう）表示素子は、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料層が挟持された積層体構造を有し、この有機発光材料層に一方の電極から電子が注入されるとともに他方の電極から正孔が注入されることにより有機発光材料層内で電子と正孔とが結合して発光する。このように有機ＥＬ表示素子は自己発光を行うことから、バックライトを必要とする液晶表示素子等と比較して視認性がよく、薄型化が可能であり、しかも直流低電圧駆動が可能であるという利点を有している。

[0003] 有機ＥＬ表示素子を構成する有機発光材料層や電極は、水分や酸素等により特性が劣化しやすいという問題がある。従って、実用的な有機ＥＬ表示素子を得るためには、有機発光材料層や電極を大気と遮断して長寿命化を図る必要がある。特許文献１には、有機ＥＬ表示素子の有機発光材料層と電極とを、ＣＶＤ法により形成した窒化珪素膜と樹脂膜との積層膜により封止する方法が開示されている。ここで樹脂膜は、窒化珪素膜の内部応力による有機層や電極への圧迫を防止する役割を有する。

[0004] 特許文献１に開示された窒化珪素膜で封止を行う方法では、有機ＥＬ表示素子の表面の凹凸や異物の付着、内部応力によるクラックの発生等により、窒化珪素膜を形成する際に有機発光材料層や電極を完全に被覆できないことがある。窒化珪素膜による被覆が不完全であると、水分が窒化珪素膜を通して有機発光材料層内に浸入してしまう。

有機発光材料層内への水分の浸入を防止するための方法として、特許文献2には、無機材料膜と樹脂膜とを交互に蒸着する方法が開示されており、特許文献3や特許文献4には、無機材料膜上に樹脂膜を形成する方法が開示されている。

[0005] 樹脂膜を形成する方法として、インクジェット法を用いて基材上に封止剤を塗布した後、該封止剤を硬化させる方法がある。このようなインクジェット法による塗布方法を用いれば、高速かつ均一に樹脂膜を形成することができる。しかしながら、インクジェット法による塗布に適したものとするために封止剤を低粘度となるようにした場合、アウトガスが発生したり、インクジェット装置から安定して吐出できず、封止が不十分となって得られる有機EL表示素子が信頼性に劣るものとなったりする等の問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2000-223264号公報
特許文献2：特表2005-522891号公報
特許文献3：特開2001-307873号公報
特許文献4：特開2008-149710号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機EL表示素子を得ることができる有機EL表示素子用封止剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明1は、重合性化合物を含有する有機EL表示素子用封止剤であって、上記重合性化合物は、沸点が300℃以上の高沸点重合性化合物と、上記高沸点重合性化合物と反応し得る反応性官能基を有し、かつ、沸点が300℃未満の低沸点重合性化合物とを含有し、上記低沸点重合性化合物は、環状エ

ーテル化合物、（メタ）アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも１種であり、上記重合性化合物１００重量部中における上記低沸点重合性化合物の含有量が１重量部以上２０重量部以下であり、厚さ１０μmの硬化物のヘイズが１．０％以下である有機ＥＬ表示素子用封止剤である。

本発明２は、重合性化合物を含有する有機ＥＬ表示素子用封止剤であって、上記重合性化合物は、沸点が３００℃以上の高沸点重合性化合物と、上記高沸点重合性化合物と反応し得る反応性官能基を有し、かつ、沸点が３００℃未満の低沸点重合性化合物とを含有し、上記重合性化合物１００重量部中における上記低沸点重合性化合物の含有量が１重量部以上２０重量部以下であり、予め厚さ１０μmで塗布した後に３９５nmの紫外線を１０００mJ/cm²照射して得られた硬化物のアウトガス発生量が１０００ppm未満であり、厚さ１０μmの硬化物のヘイズが１．０％以下である有機ＥＬ表示素子用封止剤である。

以下に本発明を詳述する。なお、本発明１の有機ＥＬ表示素子用封止剤と本発明２の有機ＥＬ表示素子用封止剤とに共通する事項については、「本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤」として記載する。

[0009] 本発明者らは、揮発によりインクジェット吐出性や吐出安定性を悪化させたり、アウトガスを発生させたりすることから、重合性化合物として沸点の低い重合性化合物を用いずに有機ＥＬ表示素子用封止剤を作製することを検討した。しかしながら、沸点の低い重合性化合物を用いずに作製した有機ＥＬ表示素子用封止剤は、濡れ広がり性に劣るものとなるという問題があった。そこで本発明者らは、特定の高沸点重合性化合物と特定の低沸点重合性化合物とを含有割合が特定の範囲となるように配合することを検討した。その結果、インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機ＥＬ表示素子の製造に用いることができる有機ＥＬ表示素子用封止剤を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、重合性化合物を含有する。

上記重合性化合物は、沸点が300℃以上の高沸点重合性化合物（以下、単に「高沸点重合性化合物」ともいう）と、上記高沸点重合性化合物と反応し得る反応性官能基を有し、かつ、沸点が300℃未満の低沸点重合性化合物（以下、単に「低沸点重合性化合物」ともいう）とを含有する。上記高沸点重合性化合物と上記低沸点重合性化合物とを後述する含有量となるように組み合わせる用いることにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット吐出性、吐出安定性、及び、濡れ広がり性に優れるものとなる。なお、本明細書において上記「沸点」は、1気圧下における沸点を意味する。また、沸点が高い化合物で直接的に測定できないものについては、減圧下での沸点を用いて沸点換算表により算出される値を意味する。

[0011] 上記高沸点重合性化合物は、沸点が300℃以上である。上述したように、沸点が300℃以上の上記高沸点重合性化合物と、沸点が300℃未満の上記低沸点重合性化合物とを後述する含有量となるように組み合わせる用いることにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット吐出性、吐出安定性、及び、濡れ広がり性に優れるものとなる。

[0012] 上記高沸点重合性化合物は、低アウトガス性の観点から、環状エーテル化合物、（メタ）アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

なお、本明細書において、上記「（メタ）アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味する。また、上記「ヒドロシリル化反応性化合物」とは、 $-SiH$ 基を有する化合物、又は、 $-SiH$ 基と反応し得る炭素-炭素二重結合を有する化合物を意味する。

[0013] 上記高沸点重合性化合物としては、具体的には例えば、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、2-エチルヘキシルオキセタン、ビス（（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル）エーテ

ル、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。

上記アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとしては、例えば、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン、ビニル末端ポリジフェニルシロキサン等が挙げられる。

上記高沸点重合性化合物としては、なかでも、ビス（（３－エチルオキシエタン－３－イル）メチル）エーテルが好ましい。

[0014] 上記アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、末端アルケニル基を含むジシロキサンと環状オルガノポリシロキサンとを、アルカリ触媒の存在下で平衡反応させること等によって製造することができる。

上記環状オルガノポリシロキサンは、２，４，６，８－テトラメチル－２，４，６，８－テトラビニルシクロテトラシロキサン等の側鎖にアルケニル基を含んだ化合物であってもよい。

[0015] 上記低沸点重合性化合物は、沸点が３００℃未満である。上述したように、沸点が３００℃以上の上記高沸点重合性化合物と、沸点が３００℃未満の上記低沸点重合性化合物とを後述する含有量となるように組み合わせて用いることにより、本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、インクジェット吐出性、吐出安定性、及び、濡れ広がり性に優れるものとなる。上記低沸点重合性化合物の沸点の好ましい上限は２９０℃である。

また、低アウトガス性等の観点から、上記低沸点重合性化合物の沸点の好ましい下限は１５０℃、より好ましい下限は２００℃、更に好ましい下限は２４０℃である。

[0016] 上記低沸点重合性化合物は、上記高沸点重合性化合物と反応し得る反応性官能基を有する。上記反応性官能基としては、上記高沸点重合性化合物の種類によるが、例えば、エポキシ基、オキシタニル基、（メタ）アクリロイル基、－Ｓｉ－Ｈ基、－Ｓｉ－Ｈ基と反応し得る炭素－炭素二重結合を含む基等が挙げられる。

なお、本明細書において上記「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

[0017] 本発明 1 の有機 EL 表示素子用封止剤において、上記低沸点重合性化合物は、環状エーテル化合物、（メタ）アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種である。上記低沸点重合性化合物が、環状エーテル化合物、（メタ）アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤が低アウトガス性に優れるものとなる。

[0018] 本発明 2 の有機 EL 表示素子用封止剤において、上記低沸点重合性化合物は、環状エーテル化合物、（メタ）アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。上記低沸点重合性化合物が、環状エーテル化合物、（メタ）アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の硬化物のアウトガス発生量を後述する範囲とすることが容易となる。

[0019] 上記低沸点重合性化合物としては、具体的には例えば、1, 7-オクタジエンジエポキシド（沸点 243℃）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（沸点 273℃）、エチレングリコールジグリシジルエーテル（沸点 269℃）、イソボルニルアクリレート（沸点 250℃）、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート（沸点 295℃）、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（沸点 298℃）、3-エチル-3-オキセタンメタノール（沸点 241℃）、3-アリルオキシオキセタン（沸点 146℃）、1, 3-ブタジエンジエポキシド（沸点 153℃）、メチルヒドロジェンポリシロキサン（沸点 142℃）等が挙げられる。なかでも、1, 7-オクタジエンジエポキシド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、イソボルニルアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキ

セタン、及び、3-エチル-3-オキシタンメタノールからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0020] 上記重合性化合物100重量部中における上記低沸点重合性化合物の含有量の下限は1重量部、上限は20重量部である。上記低沸点重合性化合物の含有量がこの範囲であることにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット吐出性、吐出安定性、及び、濡れ広がり性に優れるものとなる。上記低沸点重合性化合物の含有量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は10重量部である。

[0021] 上記重合性化合物として上記環状エーテル化合物や上記（メタ）アクリル化合物を用いる場合、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、重合開始剤を含有することが好ましい。

上記重合開始剤としては、用いる重合性化合物の種類等に応じて、光カチオン重合開始剤や、熱カチオン重合開始剤や、光ラジカル重合開始剤や、熱ラジカル重合開始剤が好適に用いられる。

[0022] 上記光カチオン重合開始剤は、光照射によりプロトン酸又はルイス酸を発生するものであれば特に限定されず、イオン性光酸発生型であってもよいし、非イオン性光酸発生型であってもよい。

[0023] 上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤のアニオン部分としては、例えば、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ （但し、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）等が挙げられる。

上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、上記アニオン部分を有する、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族アンモニウム塩、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe塩等が挙げられる。

[0024] 上記芳香族スルホニウム塩としては、例えば、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアン

チモネート、ビス（４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリアリールスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（４－（４－アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0025] 上記芳香族ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

ル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス (ドデシルフェニル) ヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル) フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル) フェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0026] 上記芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0027] 上記芳香族アンモニウム塩としては、例えば、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0028] 上記 (2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン)-Fe 塩としては、例えば、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン)-Fe (II) ヘキサフルオロホスフェート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン)-Fe (II) ヘキサフルオロアンチモネート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン)-Fe

e (11) テトラフルオロボレート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe (11) テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0029] 上記非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホネート等が挙げられる。

[0030] 上記光カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、みどり化学社製の光カチオン重合開始剤、ユニオンカーバイド社製の光カチオン重合開始剤、ADEKA社製の光カチオン重合開始剤、3M社製の光カチオン重合開始剤、BASF社製の光カチオン重合開始剤、ローディア社製の光カチオン重合開始剤等が挙げられる。

上記みどり化学社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、DTS-200等が挙げられる。

上記ユニオンカーバイド社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、UVI6990、UVI6974等が挙げられる。

上記ADEKA社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、SP-150、SP-170等が挙げられる。

上記3M社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、FC-508、FC-512等が挙げられる。

上記BASF社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、IRGACURE 261、IRGACURE 290等が挙げられる。

上記ローディア社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、PI2074等が挙げられる。

[0031] 上記熱カチオン重合開始剤としては、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ (但し、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す) で構成される、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、ス

ルホニウム塩、アンモニウム塩が好ましい。

- [0032] 上記スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。
- [0033] 上記ホスホニウム塩としては、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。
- [0034] 上記アンモニウム塩としては、例えば、ジメチルフェニル（４－メトキシベンジル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル（４－メトキシベンジル）アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル（４－メトキシベンジル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルフェニル（４－メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル（４－メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル（４－メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェニルトリベンジルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルフェニル（３，４－ジメチルベンジル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチル－N－ベンジルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、N，N－ジエチル－N－ベンジルアニリニウムテトラフルオロボレート、N，N－ジメチル－N－ベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N，N－ジエチル－N－ベンジルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。
- [0035] 上記熱カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、三新化学工業社製の熱カチオン重合開始剤、King Industries

社製の熱カチオン重合開始剤等が挙げられる。

上記三新化学工業社製の熱カチオン重合開始剤としては、例えば、サンエイドS Iー60、サンエイドS Iー80、サンエイドS IーB3、サンエイドS IーB3A、サンエイドS IーB4等が挙げられる。

上記King Industries社製の熱カチオン重合開始剤としては、例えば、CXC1612、CXC1821等が挙げられる。

[0036] 上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル、チオキサントン系化合物等が挙げられる。

[0037] 上記光ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、IRGACURE184、IRGACURE369、IRGACURE379、IRGACURE651、IRGACURE819、IRGACURE907、IRGACURE2959、IRGACURE OXE01、IRGACURE TPO（いずれもBASF社製）、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル（いずれも東京化成工業社製）等が挙げられる。

[0038] 上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等からなるものが挙げられる。

上記アゾ化合物としては、例えば、2, 2'ーアゾビス（2, 4ージメチルバレロニトリル）、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

上記有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0039] 上記熱ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、VPEー0201、VPEー0401、VPEー0601、VPSー0501、VPSー1001、Vー501（いずれも富士フイルム和光純薬社製）等

が挙げられる。

[0040] 上記重合開始剤の含有量は、上記重合性化合物 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.01 重量部、好ましい上限が 10 重量部である。上記重合開始剤の含有量が 0.01 重量部以上であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤が硬化性により優れるものとなる。上記重合開始剤の含有量が 10 重量部以下であることにより、得られる有機 EL 表示素子用封止剤の硬化反応が速くなり過ぎず、作業性により優れるものとなり、硬化物をより均一なものとすることができる。上記重合開始剤の含有量のより好ましい下限は 0.05 重量部、より好ましい上限は 5 重量部である。

[0041] 本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、増感剤を含有してもよい。上記増感剤は、上記重合開始剤の重合開始効率をより向上させて、本発明の有機 EL 表示素子用封止剤の硬化反応をより促進させる役割を有する。

[0042] 上記増感剤としては、例えば、チオキサントン化合物や、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等が挙げられる。

上記チオキサントン化合物としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

[0043] 上記増感剤の含有量は、上記重合性化合物 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.01 重量部、好ましい上限が 3 重量部である。上記増感剤の含有量が 0.01 重量部以上であることにより、増感効果がより発揮される。上記増感剤の含有量が 3 重量部以下であることにより、吸収が大きくなり過ぎずに深部まで硬化させることができる。上記増感剤の含有量のより好ましい下限は 0.1 重量部、より好ましい上限は 1 重量部である。

[0044] 上記重合性化合物として上記ヒドロシリル化反応性化合物を用いる場合、本発明の有機 EL 表示素子用封止剤は、ヒドロシリル化反応触媒を含有することが好ましい。

- [0045] 上記ヒドロシリル化反応触媒としては、例えば、（メチルシクロペンタジエニル）トリメチル白金、ビス（２，４－ペンタンジオナート）白金（１１）等が挙げられる。なかでも、（メチルシクロペンタジエニル）トリメチル白金が好ましい。
- [0046] 上記ヒドロシリル化反応触媒の含有量は、上記重合性化合物１００重量部に対して、好ましい下限が０．０００５重量部、好ましい上限が０．０１０重量部である。上記ヒドロシリル化反応触媒の含有量が０．０００５重量部以上であることにより、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤が硬化性により優れるものとなる。上記ヒドロシリル化反応触媒の含有量が０．０１０重量部以下であることにより、得られる有機ＥＬ表示素子用封止剤の硬化反応が速くなり過ぎず、作業性により優れるものとなり、硬化物をより均一なものとすることができる。上記ヒドロシリル化反応触媒の含有量のより好ましい下限は０．００１重量部、より好ましい上限は０．００２重量部である。
- [0047] 本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、シランカップリング剤を含有してもよい。上記シランカップリング剤は、本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤と基板等との接着性を向上させる役割を有する。
- [0048] 上記シランカップリング剤としては、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。
- [0049] 上記シランカップリング剤の含有量は、上記重合性化合物１００重量部に対して、好ましい下限が０．１重量部、好ましい上限が１０重量部である。上記シランカップリング剤の含有量がこの範囲であることにより、余剰のシランカップリング剤がブリードアウトすることを抑制しつつ、接着性を向上させる効果により優れるものとなる。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい下限は０．５重量部、より好ましい上限は５重量部である。
- [0050] 本発明の有機ＥＬ表示素子用封止剤は、更に、本発明の目的を阻害しない範

囲において、表面改質剤を含有してもよい。上記表面改質剤を含有することにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤に塗膜の平坦性を付与することができる。

上記表面改質剤としては、例えば、界面活性剤やレベリング剤等が挙げられる。

[0051] 上記表面改質剤としては、例えば、シリコン系やフッ素系等のものが挙げられる。

上記表面改質剤のうち市販されているものとしては、例えば、BYK-340、BYK-345（いずれもビックケミー・ジャパン社製）、サーフロンS-611（AGCセイミケミカル社製）等が挙げられる。

[0052] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、粘度調整等を目的として溶剤を含有してもよいが、残存した溶剤により、有機発光材料層が劣化したりアウトガスが発生したりする等の問題が生じるおそれがあるため、溶剤を含有しない、又は、溶剤の含有量が0.05重量%以下であることが好ましい。

[0053] また、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、必要に応じて、補強剤、軟化剤、可塑剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

[0054] 本発明の有機EL表示素子用封止剤を製造する方法としては、例えば、ホモディスパー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、重合性化合物と、重合開始剤と、必要に応じて添加するシランカップリング剤等の添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

[0055] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、25℃における粘度の好ましい下限が3 mPa・s、好ましい上限が20 mPa・sである。上記粘度がこの範囲であることにより、インクジェット吐出性、吐出安定性、及び、濡れ広がり性により優れるものとなる。上記粘度のより好ましい下限は5 mPa・s、より好ましい上限は15 mPa・sである。

なお、本明細書において上記粘度は、E型粘度計を用いて、100 rpmの

条件で測定される値を意味する。

[0056] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、25℃における表面張力の好ましい下限が15 mN/m、好ましい上限が35 mN/mである。上記表面張力がこの範囲であることにより、インクジェット吐出性、吐出安定性、及び、濡れ広がり性により優れるものとなる。上記表面張力のより好ましい下限は20 mN/m、より好ましい上限は30 mN/m、更に好ましい下限は22 mN/m、更に好ましい上限は28 mN/mである。

なお、本明細書において、上記表面張力は、動的濡れ性試験機により、Wilhelmy法によって測定される値を意味する。

[0057] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、厚さ10 µmの硬化物のヘイズの上限が1.0%である。上記ヘイズが1.0%以下であることにより、得られる有機EL表示素子が光学特性に優れるものとなる。上記ヘイズの好ましい上限は0.5%、より好ましい上限は0.3%である。上記ヘイズは低いほどよく、好ましい下限は特にないが、実質的には0.01%以上となる。

また、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、硬化物の波長380～800 nmにおける光の全光線透過率の好ましい下限が80%である。上記全光線透過率が80%以上であることにより、得られる有機EL表示素子が光学特性により優れるものとなる。上記全光線透過率のより好ましい下限は85%である。

上記ヘイズ値は、上記高沸点重合性化合物、上記低沸点重合性化合物、重合開始剤、増感剤の種類や配合量を調整することにより所望の範囲内とすることができる。特に、上記高沸点重合性化合物と上記低沸点重合性化合物との相溶性等を考慮し、その種類の組合せと配合量を調整することにより所望の範囲内とすることが容易となる。これにより、単に高沸点重合性化合物と低沸点重合性化合物を含有する組成物よりも光学特性に優れた有機EL表示素子用封止剤を得ることができる。

なお、上記ヘイズ及び上記全光線透過率は、例えば、AUTOMATIC HAZE METER MODEL TC-111 DPK（東京電色社製

）等の分光計を用いて測定することができる。また、上記ヘイズ及び上記全光線透過率、並びに、後述する透湿度及び含水率の測定に用いる硬化物は、例えば、LEDランプ等の光源を用いて波長395nmの紫外線を1000mJ/cm²照射することにより得ることができる。

[0058] 本発明1の有機EL表示素子用封止剤は、予め厚さ10μmで塗布した後に395nmの紫外線を1000mJ/cm²照射して得られた硬化物のアウトガス発生量が1000ppm未満であることが好ましい。上記アウトガス発生量が1000ppm未満であることにより、得られる有機EL表示素子が信頼性により優れるものとなる。上記アウトガス発生量のより好ましい上限は500ppm、更に好ましい上限は100ppmである。

上記アウトガス発生量は少ないほどよく、好ましい下限は特にはないが、実質的には5ppm以上となる。

なお、上記アウトガス発生量は、ガスクロマトグラフ質量分析計（例えば、JMS-Q1050（日本電子社製）等）を用いて測定することができる。

[0059] 本発明2の有機EL表示素子用封止剤は、予め厚さ10μmで塗布した後に395nmの紫外線を1000mJ/cm²照射して得られた硬化物のアウトガス発生量が1000ppm未満である。上記アウトガス発生量が1000ppm未満であることにより、得られる有機EL表示素子が信頼性に優れるものとなる。上記アウトガス発生量の好ましい上限は500ppm、より好ましい上限は100ppmである。

上記アウトガス発生量は少ないほどよく、好ましい下限は特にはないが、実質的には5ppm以上となる。

[0060] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、JIS Z 0208に準拠して、硬化物を85℃、85%RHの環境下に24時間暴露して測定した100μm厚での透湿度が100g/m²以下であることが好ましい。上記透湿度が100g/m²以下であることにより、硬化物中の水分による有機発光材料層の劣化を防止する効果により優れるものとなり、得られる有機EL表示素子が信頼性により優れるものとなる。

[0061] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、硬化物を85℃、85%RHの環境下に24時間暴露したときに、硬化物の含水率が0.5%未満であることが好ましい。上記硬化物の含水率が0.5%未満であることにより、硬化物中の水分による有機発光材料層の劣化を防止する効果により優れるものとなり、得られる有機EL表示素子が信頼性により優れるものとなる。上記硬化物の含水率のより好ましい上限は0.3%である。

上記含水率の測定方法としては、例えば、JIS K 7251に準拠してカルフィッシャー法により求める方法や、JIS K 7209-2に準拠して吸水後の重量増分を求める等の方法が挙げられる。

[0062] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、インクジェット法による塗布に用いられることが好ましい。

本発明の有機EL表示素子用封止剤を用いて有機EL表示素子を製造する方法としては、例えば、インクジェット法により、本発明の有機EL表示素子用封止剤を基材に塗布する工程と、塗布した有機EL表示素子用封止剤を光照射及び／又は加熱により硬化させる工程とを有する方法等が挙げられる。

[0063] 本発明の有機EL表示素子用封止剤を基材に塗布する工程において、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、基材の全面に塗布してもよく、基材の一部に塗布してもよい。塗布により形成される本発明の有機EL表示素子用封止剤の封止部の形状としては、有機発光材料層を有する積層体を外気から保護しうる形状であれば特に限定されず、該積層体を完全に被覆する形状であってもよいし、該積層体の周辺部に閉じたパターンを形成してもよいし、該積層体の周辺部に一部開口部を設けた形状のパターンを形成してもよい。

[0064] 本発明の有機EL表示素子用封止剤を光照射により硬化させる場合、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、300nm以上400nm以下の波長及び300mJ/cm²以上3000mJ/cm²以下の積算光量の光を照射することによって好適に硬化させることができる。

[0065] 上記光照射に用いる光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマレーザ、ケミカルランプ、ブラックライト

ランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LEDランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光源は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

これらの光源は、上記光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤の吸収波長に合わせて適宜選択される。

[0066] 本発明の有機EL表示素子用封止剤への光の照射手段としては、例えば、各種光源の同時照射、時間差をおいての逐次照射、同時照射と逐次照射との組み合わせ照射等が挙げられ、いずれの照射手段を用いてもよい。

[0067] 上記有機EL表示素子用封止剤を光照射及び／又は加熱により硬化させる工程により得られる硬化物は、更に無機材料膜で被覆されていてもよい。

上記無機材料膜を構成する無機材料としては、従来公知のものを用いることができ、例えば、窒化珪素 (SiN_x) や酸化珪素 (SiO_x) 等が挙げられる。上記無機材料膜は、1層からなるものであってもよく、複数種の層を積層したものであってもよい。また、上記無機材料膜と本発明の有機EL表示素子用封止剤からなる樹脂膜とを、交互に繰り返して上記積層体を被覆してもよい。

[0068] 上記有機EL表示素子を製造する方法は、本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布した基材（以下、「一方の基材」ともいう）と他方の基材とを貼り合わせる工程を有していてもよい。

本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布する基材（以下、「一方の基材」ともいう）は、有機発光材料層を有する積層体の形成されている基材であってもよく、該積層体の形成されていない基材であってもよい。

上記一方の基材が上記積層体の形成されていない基材である場合、上記他方の基材を貼り合わせた際に、上記積層体を外気から保護できるように上記一方の基材に本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布すればよい。即ち、他方の基材を貼り合わせた際に上記積層体の位置となる場所に全面的に塗布するか、又は、他方の基材を貼り合わせた際に上記積層体の位置となる場所が

完全に収まる形状に、閉じたパターンの封止剤部を形成してもよい。

[0069] 上記有機EL表示素子用封止剤を光照射及び／又は加熱により硬化させる工程は、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程の前に行なってもよいし、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程の後に行なってもよい。

上記有機EL表示素子用封止剤を光照射及び／又は加熱により硬化させる工程を、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程の前に行なう場合、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、光照射及び／又は加熱してから硬化反応が進行して接着ができなくなるまでの可使用時間が1分以上であることが好ましい。上記可使用時間が1分以上であることにより、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる前に硬化が進行し過ぎることなく、より高い接着強度を得ることができる。

[0070] 上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程において、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる方法は特に限定されないが、減圧雰囲気下で貼り合わせることを好ましい。

上記減圧雰囲気下の真空度の好ましい下限は0.01kPa、好ましい上限は10kPaである。上記減圧雰囲気下の真空度がこの範囲であることにより、真空装置の気密性や真空ポンプの能力から真空状態を達成するのに長時間を費やすことなく、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる際の本発明の有機EL表示素子用封止剤中の気泡をより効率的に除去することができる。

発明の効果

[0071] 本発明によれば、インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機EL表示素子を得ることができる有機EL表示素子用封止剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0072] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0073] (実施例1～8、比較例1～7)

表1～3に記載された配合比に従い、各材料を、ホモディスパー型攪拌混合機（プライミクス社製、「ホモディスパーL型」）を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合することにより、実施例1～8、比較例1～7の各有機EL表示素子用封止剤を作製した。

実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤について、E型粘度計（東機産業社製、「VISCOMETER TV-22」）を用いて、25℃、100rpmの条件において測定した粘度、及び、25℃において動的濡れ性試験機（レスカ社製、「WET-6100型」）により測定した表面張力を表1～3に示した。

また、実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を予めガラス基板上に厚さ10μmで塗布した後、UV-LEDを用いて395nmの紫外線を1000mJ/cm²照射して硬化物を得た。得られた硬化物をバイアル瓶中に20mg計量して封入した。このバイアル瓶を100℃で30分間加熱し、バイアル瓶中の気化成分をアウトガス発生量として、ガスクロマトグラフ質量分析計（日本電子社製、「JMS-Q1050」）を用いて測定した。結果を表1～3に示した。

更に、実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤をガラス基板上に塗布した後、UV-LEDを用いて395nmの紫外線を1000mJ/cm²照射し、厚さ10μmの硬化物を得た。得られた硬化物について、分光計を用いてヘイズ及び波長380～800nmにおける光の全光線透過率の測定を行った。上記分光計としては、AUTOMATIC HAZE METER MODEL TC-III DPK（東京電色社製）を用いた。

なお、表中における「セロキサイド2021P」及び2種の「アルケニル基含有オルガノポリシロキサン」については、1気圧における沸点が300℃以上であることは確認されたが、減圧下でも正確な沸点が測定できなかったため、沸点の具体的な数値は示さず「300℃以上」とした。

[0074] <評価>

実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤について以下の評価を行った。結果を表1～3に示した。

[0075] (1) インクジェット塗布性

(1-1) インクジェット吐出性

実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を、インクジェット吐出装置（マイクロジェット社製、「NanoPrinter500」）を用いて、30ピコリットルの液滴量にて、アルカリ洗浄した無アルカリガラス（旭硝子社製、「AN100」）上に塗布した。吐出不良がなくきれいに吐出できた場合を「○」、80%以上吐出できたが、20%未満の吐出不良が発生した場合を「△」、20%以上の吐出不良が発生した場合を「×」としてインクジェット吐出性を評価した。

[0076] (1-2) 吐出安定性

実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を、インクジェット吐出装置（マイクロジェット社製、「NanoPrinter500」）を用いて、80ピコリットルの液滴量にて、アルカリ洗浄した無アルカリガラス（旭硝子社製、「AN100」）上に、5m/秒の速度にて500μmピッチで1000滴塗布した。塗布後、25℃で10分間放置し、再度上記と同じ条件にて塗布を行い、2回目の塗布後のガラス基板上の液滴の様子を観察した。

塗布できなかった液滴の数が0個であった場合を「○」、塗布できなかった液滴の数が1個以上20個未満であった場合を「△」、塗布できなかった液滴の数が20個以上であった場合を「×」として吐出安定性を評価した。

[0077] (1-3) 濡れ広がり性

実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を、インクジェット吐出装置（マイクロジェット社製、「NanoPrinter500」）を用いて、30ピコリットルの液滴量にて、アルカリ洗浄した無アルカリガラス（旭硝子社製、「AN100」）上に、5m/秒の速度にて500μm

ピッチで1000滴塗布した。塗布後、25℃で10分間放置し、無アルカリガラス上の液滴の直径を測定した。

液滴の直径が150 μm 以上であった場合を「○」、液滴の直径が50 μm 以上150 μm 未満であった場合を「△」、液滴の直径が50 μm 未満であった場合を「×」として濡れ広がり性を評価した。

[0078] (2) 有機EL表示素子の信頼性

(2-1) 有機発光材料層を有する積層体が配置された基板の作製

ガラス基板（長さ25 mm、幅25 mm、厚さ0.7 mm）にITO電極を1000 Åの厚さで成膜した基板を用意した。上記基板をアセトン、アルカリ水溶液、イオン交換水、イソプロピルアルコールにてそれぞれ15分間超音波洗浄した後、煮沸させたイソプロピルアルコールにて10分間洗浄し、更に、UV-オゾンクリーナ（日本レーザー電子社製、「NL-UV253」）にて直前処理を行った。

次に、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダに固定し、素焼きの坩堝にN, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン (α -NPД) を200 mg、別の素焼き坩堝にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム (Alq_3) を200 mg入れ、真空チャンバー内を、 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、 α -NPДの入った坩堝を加熱し、 α -NPДを蒸着速度15 Å/sで基板に堆積させ、膜厚600 Åの正孔輸送層を成膜した。次いで、 Alq_3 の入った坩堝を加熱し、15 Å/sの蒸着速度で膜厚600 Åの有機発光材料層を成膜した。その後、正孔輸送層及び有機発光材料層が形成された基板を別の真空蒸着装置に移し、この真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ボートにフッ化リチウム200 mg、別のタングステン製ボートにアルミニウム線1.0 gを入れた。その後、真空蒸着装置の蒸着器内を 2×10^{-4} Paまで減圧してフッ化リチウムを0.2 Å/sの蒸着速度で5 Å成膜した後、アルミニウムを20 Å/sの速度で1000 Å成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し、10 mm×10 mmの有機発光材料層を有する積層体が配置された基板を取り出した。

[0079] (2-2) 無機材料膜Aによる被覆

得られた積層体が配置された基板の該積層体全体を覆うように、13mm×13mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Aを形成した。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量をSiH₄ガス10sccm、窒素ガス200sccmとし、RFパワーを10W（周波数2.45GHz）、チャンバー内温度を100℃、チャンバー内圧力を0.9Torrとする条件で行った。

形成された無機材料膜Aの厚さは、約1μmであった。

[0080] (2-3) 樹脂保護膜の形成

得られた基板に対し、実施例及び比較例で得られた各有機EL表示素子用封止剤を、インクジェット吐出装置（マイクロジェット社製、「NanoPrinter500」）を使用して基板にパターン塗布した。

その後、LEDランプを用いて波長395nmの紫外線を1000mJ/cm²照射して有機EL表示素子用封止剤を硬化させて樹脂保護膜を形成した。

[0081] (2-4) 無機材料膜Bによる被覆

樹脂保護膜を形成した後、該樹脂保護膜の全体を覆うように、12mm×12mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Bを形成して有機EL表示素子を得た。

プラズマCVD法は、上記「(2-2) 無機材料膜Aによる被覆」と同様の条件で行った。

形成された無機材料膜Bの厚さは、約1μmであった。

[0082] (2-5) 有機EL表示素子の発光状態

得られた有機EL表示素子を、温度85℃、湿度85%の環境下で100時間暴露した後、3Vの電圧を印加し、有機EL表示素子の発光状態（ダークスポット及び画素周辺消光の有無）を目視で観察した。ダークスポットや周辺消光が無く均一に発光した場合を「○」、ダークスポットや周辺消光はないものの輝度に僅かな低下が認められた場合を「△」、ダークスポットや周

辺消光が認められた場合を「×」として有機EL表示素子の信頼性を評価した。

[0083] [表1]

			実施例			
			1	2	3	4
組成 (重合部)	重合性化合物	高沸点 重合性化合物	3, 4-エポキシジクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシジクロヘキサノカルボキシレート (ダイセル社製,「セロキサイド2021P」、沸点300℃以上)			
			ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテル (東亜合成社製,「OXT-221」、沸点325℃)			
			ジクロベンジニールオキシエチルアクリレート (日立化成社製,「FA-512AS」、沸点308℃)			
			アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (ビニル基含有量0.0005mol/g、沸点300℃以上)			
			アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (ビニル基含有量0.0004mol/g、沸点300℃以上)			
	重合性化合物	低沸点 重合性化合物	1, 7-オクタジエンジエポキシド (沸点243℃)			
			ネオペンチルグリコールジグリジリジエーテル (沸点273℃)			
			イソボルニルアクリレート (ダイセル・オルネクス社製,「IBOA」、沸点250℃)			
			メチルハイドロジェンポリシロキサン (ダウコーニング社製,沸点142℃)			
			芳香族スルホンウム塩 (みどり化学社製,「DTS-200」)			
重合開始剤	増感剤	2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (BASF社製,「IRGACURE TPO」)				
		9, 10-ジブチルアントラセン (川崎化成工業社製,「アントラキューア UVS-1331」)				
		(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金のジエチレンジクロールモノ/ブチルエーテルアセタート溶液 (メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金1重量%)				
			粘度 (mPa・s)			
			表面張力 (mN/m)			
			アウトガス発生量 (ppm)			
			ヘイズ (%)			
			全光線透過率 (%)			
評価	インクジェット 塗布性	インクジェット吐出性				
		吐出安定性				
		濡れ広がり性				
		有機EL表示素子の信頼性				

[0084]

[表2]

		実施例				
		5	6	7	8	
組成 (重量部)	重合性化合物	高沸点 重合性化合物	3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (ダイセル社製、「セロキサイド2021P」、沸点300℃以上)			
			ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテル (東亜合成社製、「OXT-221」、沸点325℃)			
			ジクロベンチルオキシエチルアクリレート (日立化成社製、「FA-512AS」、沸点308℃)			
			アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (ビニル基含有量0.0005mol/g、沸点300℃以上)			
			アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (ビニル基含有量0.0004mol/g、沸点300℃以上)			
	重合性化合物	低沸点 重合性化合物	1, 7-オクタジエンジエポキシド (沸点243℃)			
			ネオペンチルグリコールジグリジリジエーテル (沸点273℃)			
			イソボルニルアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「BIOA」、沸点250℃)			
			メチルハイドロジェンポリシロキサン (ダウコーニング社製、沸点142℃)			
			芳香族スルホニウム塩 (みどり化学社製、「DTS-200」)			
重合開始剤	増感剤	2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド (BASF社製、「IRGACURE TPO」)				
		9, 10-ジブチルキシアントラセン (川崎化成工業社製、「アントラキューア UVS-1331」)				
		(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金のジエチレンジクロールモノ/ブチルエーテルアセタート溶液 ((メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金1重量%)				
	反応触媒	粘度(mPa・s)				
		表面張力(mN/m)				
		アウトガス発生量(ppm)				
		ヘイズ(%)				
		全光線透過率(%)				
		インクジェット吐出性				
		吐出安定性				
		濡れ広がり性				
評価	インクジェット塗布性	有機EL表示素子の信頼性				

[0085]

[表3]

			比較例								
			1	2	3	4	5	6	7		
組成 (重量部)	重合性化合物	高沸点 重合性化合物	3, 4'-エポキシジクロヘキシルメチル-3, 4'-エポキシジクロヘキサンカルボキシレート (ダイセル社製、「セロキサイト2021P」、沸点300℃以上)	—	—	—	—	—	—	—	
			ビス((3-エチルオキセタン-3-イル)メチル)エーテル (東亜合成社製、「OXT-22」、沸点325℃)	99.5	75	—	—	—	—	—	—
			ジクロペンチルオキシエチルアクリレート (日立化成社製、「FA-512AS」、沸点308℃)	—	—	—	99.5	75	—	—	—
			アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (ビニル基含有量0.0005mol/g、沸点300℃以上)	—	—	—	—	—	99.5	75	—
			アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (ビニル基含有量0.0004mol/g、沸点300℃以上)	—	—	—	—	—	—	—	90
			1, 7-オクタジエンジエポキシド (沸点243℃)	0.5	25	—	—	—	—	—	—
	重合性化合物	低沸点 重合性化合物	ネオペンチルグリコールジグリジルエーテル (沸点273℃)	—	—	—	—	—	—	—	
			イソボルニルアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「BOA」、沸点250℃)	—	—	—	0.5	25	—	—	—
			メチルハイドロジェンポリシロキサン (タウコーニング社製、沸点142℃)	—	—	—	—	—	0.5	25	10
			芳香族スルホンウム塩 (みどり化学社製、「DTS-200」)	2	2	—	—	—	—	—	—
重合開始剤	増感剤	2, 4, 6-トリメチルペンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド (BASF社製、「IRGACURE TPO」)	—	—	2	2	—	—	—	—	
		9, 10-ジブチルキアントラセン (川崎化成工業社製、「アントラキューア UVS-1331」)	1	1	—	—	—	—	—	—	
		(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金のジエチレンジクロールモノプロピルエーテルアセタート溶液 (メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金1重量%	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	
評価	インクジェット 塗布性	粘度(mPa・s)	15	5	19	14	20	3	13		
		表面張力(mN/m)	35	38	19	13	20	20	20		
		アウトガス発生量(ppm)	48	70	650	1000	1000	1000	850		
		ヘイズ(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	1.2	1.8	1.2		
		全光線透過率(%)	99.0	99.0	99.0	99.0	98.5	98.0	98.7		
評価	インクジェット 塗布性	インクジェット吐出性	○	○	△	○	△	○	○		
		吐出安定性	○	×	△	×	△	×	○		
		濡れ広がり性	×	○	×	○	×	○	○		
		有機EL表示素子の信頼性	×	×	×	×	×	×	×		

産業上の利用可能性

[0086] 本発明によれば、インクジェット法により容易に塗布することができ、低アウトガス性に優れ、かつ、信頼性に優れる有機ＥＬ表示素子を得ることができる有機ＥＬ表示素子用封止剤を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 重合性化合物を含有する有機EL表示素子用封止剤であって、
前記重合性化合物は、沸点が300℃以上の高沸点重合性化合物と、
前記高沸点重合性化合物と反応し得る反応性官能基を有し、かつ、沸点が300℃未満の低沸点重合性化合物とを含有し、
前記低沸点重合性化合物は、環状エーテル化合物、(メタ)アクリル化合物、及び、ヒドロシリル化反応性化合物からなる群より選択される少なくとも1種であり、
前記重合性化合物100重量部中における前記低沸点重合性化合物の含有量が1重量部以上20重量部以下であり、
厚さ10μmの硬化物のヘイズが1.0%以下であることを特徴とする有機EL表示素子用封止剤。
- [請求項2] 重合性化合物を含有する有機EL表示素子用封止剤であって、
前記重合性化合物は、沸点が300℃以上の高沸点重合性化合物と、
前記高沸点重合性化合物と反応し得る反応性官能基を有し、かつ、沸点が300℃未満の低沸点重合性化合物とを含有し、
前記重合性化合物100重量部中における前記低沸点重合性化合物の含有量が1重量部以上20重量部以下であり、
予め厚さ10μmで塗布した後に395nmの紫外線を1000mJ/cm²照射して得られた硬化物のアウトガス発生量が1000ppm未満であり、
厚さ10μmの硬化物のヘイズが1.0%以下であることを特徴とする有機EL表示素子用封止剤。
- [請求項3] 低沸点重合性化合物は、沸点が150℃以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機EL表示素子用封止剤。
- [請求項4] 低沸点重合性化合物は、1,7-オクタジエンジエポキシド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、イソボルニルアクリレート、1,6-ヘキサジオ

ールジアクリレート、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、及び、3-エチル-3-オキシタンメタノールからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の有機EL表示素子用封止剤。

[請求項5] 25℃における粘度が3 mPa・s以上20 mPa・s以下であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の有機EL表示素子用封止剤。

[請求項6] 25℃における表面張力が15 mN/m以上35 mN/m以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の有機EL表示素子用封止剤。

[請求項7] インクジェット法による塗布に用いられることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の有機EL表示素子用封止剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H05B33/04 (2006.01) i, G09F9/00 (2006.01) i, G09F9/30 (2006.01) i,
H01L51/50 (2006.01) i, H05B33/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H05B33/04, G09F9/00, G09F9/30, H01L51/50, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/068454 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 14 May 2015, paragraphs [0028], [0049]-[0050], [0070], table 1, example 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2016-040365 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 24 March 2016, paragraph [0019] (Family: none)	1-7
X	JP 2013-228526 A (JSR CORPORATION) 07 November 2013, paragraphs [0018], [0180], [0192] & KR 10-2013-0120391 A & CN 103376649 A & TW 201343687 A	1-7
A	WO 2017/068936 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 April 2017, paragraph [0212] & CN 107849362 A & TW 201738321 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August 2018 (29.08.2018)

Date of mailing of the international search report
11 September 2018 (11.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021437

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-225380 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 04 December 2014, entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2008-059945 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 13 March 2008, entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B33/04, G09F9/00, G09F9/30, H01L51/50, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/068454 A1（積水化学工業株式会社）2015.05.14, [0028]、[0049]－[0050]、[0070]、表1、実施 例1（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2016-040365 A（積水化学工業株式会社）2016.03.24, [0019] （ファミリーなし）	1-7
X	JP 2013-228526 A（JSR株式会社）2013.11.07, [0018]、[0180]、[0192]	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.08.2018

国際調査報告の発送日

11.09.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉本 勝利

20

4463

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	& KR 10-2013-0120391 A & CN 103376649 A & TW 201343687 A WO 2017/068936 A1 (東レ株式会社) 2017. 04. 27, [O 2 1 2] & CN 107849362 A & TW 201738321 A	1-7
A	JP 2014-225380 A (積水化学工業株式会社) 2014. 12. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-059945 A (ナガセケムテックス株式会社) 2008. 03. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-7