

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-110788

(P2016-110788A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	2H189
G02F 1/1341 (2006.01)	G02F 1/1341	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	4J030
C08G 75/02 (2016.01)	C08G 75/02	5C094
G02F 1/1339 (2006.01)	G02F 1/1339 505	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-246038 (P2014-246038)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成26年12月4日 (2014.12.4)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	山本 拓也 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	梁 信烈 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	小林 由季 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 表示素子用封止剤

(57) 【要約】

【課題】アウトガスの発生を抑制することができ、かつ、高速で塗布する際等の塗布性に優れる表示素子用封止剤を提供する。

【解決手段】1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、及び、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエンモノマーを含有する重合性化合物と、光重合開始剤と、モルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーを含有する表示素子用封止剤。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1 分子中に 2 個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、及び、1 分子中に 2 個以上の炭素 - 炭素二重結合を有するポリエンモノマーを含有する重合性化合物と、光重合開始剤と、モルホリン骨格を有する単官能（メタ）アクリルモノマーを含有することを特徴とする表示素子用封止剤。

【請求項 2】

ポリチオールモノマーは、1 分子中に 4 個以上のチオール基を有するモノマーを含有することを特徴とする請求項 1 記載の表示素子用封止剤。

【請求項 3】

重合性化合物として、更に、ポリチオールモノマーとポリエンモノマーとの反応により形成されるチオエーテルオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表示素子用封止剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アウトガスの発生を抑制することができ、かつ、高速で塗布する際等の塗布性に優れる表示素子用封止剤に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、薄型、軽量、低消費電力等の特徴を有する表示素子として、液晶表示素子や有機 EL 表示素子等が広く利用されている。これらの表示素子では、通常、液晶や発光層の封止等に光硬化性樹脂組成物が用いられる。

【0003】

液晶表示素子は、通常、2 枚の電極付き透明基板を所定の間隔をおいて対向させ、その周囲を封止剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、この液晶注入口を、液晶注入口用封止剤を用いて封止することにより製造される。従来、液晶注入口用封止剤としては、1 液型又は 2 液型の硬化性エポキシ樹脂組成物や、特許文献 1 に記載されているような光硬化型のアクリル系樹脂組成物等が広く用いられてきた。しかしながら、1 液型の硬化性エポキシ樹脂組成物は、一般的に高温で長時間の加熱を要するため生産性に劣り、2 液型の硬化性エポキシ樹脂組成物は、主剤と硬化剤とを混合するのに手間がかかり、また、混合後は可使用時間（ポットライフ）内に使用しなければならないため、特に作業性に劣るものであった。一方、光硬化型のアクリル系樹脂組成物は、作業性や生産性には優れているものの、液晶との相互作用が強いため液晶を汚染して色むらを生じたり、表示素子の製造過程で残存するアクリル樹脂により多量のアウトガスを発生させたり、接着性や硬化物の透明性に劣るものであったりするという問題があった。

【0004】

また、有機 EL 表示素子では、有機発光材料層や電極が外気に曝されると、その性能が急激に劣化してしまうため、有機 EL 表示素子の安定性や耐久性を高めるために、有機発光材料層と電極とを、無機材料膜を介して樹脂膜で被覆して封止する方法が提案されている。例えば、特許文献 2 には、無機材料膜の上にアクリル系の樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する方法が開示されている。また、特許文献 3 には光カチオン重合による方法も開示されている。しかしながら、このような場合もアクリル樹脂によるアウトガス発生等の問題があった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開平 6 - 160972 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 307873 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2005-336314号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、アウトガスの発生を抑制することができ、かつ、高速で塗布する際等の塗布性に優れる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】

【0007】

本発明は、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、及び、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエンモノマーを含有する重合性化合物と、光重合開始剤と、ホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーを含有する表示素子用封止剤である。

以下に本発明を詳述する。

【0008】

本発明者らは、重合性化合物として、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、及び、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエンモノマーを用いることにより、接着性及び透明性に優れ、かつ、アウトガスの発生を抑制できる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、得られた表示素子用封止剤は、粘度が高すぎるため、スリットコート法等による高速塗布や、スクリーン印刷法による塗布等、表示素子の生産性を向上させることを目的とした塗布形式を用いることが困難であった。そこで本発明者らは、希釈剤を用いて粘度を数百 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度とすることにより、高速で塗布する際等の塗布性を向上させることを検討した。しかしながら、希釈剤を用いた場合、該希釈剤を原因とするアウトガスが発生することがあるという問題があった。

そこで本発明者らは更に鋭意検討した結果、ポリチオールモノマー、ポリエンモノマー、及び、光重合開始剤を含有する表示素子用封止剤に、反応性希釈剤としてホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーを配合することにより、アウトガスの発生を抑制することができ、かつ、高速で塗布する際等の塗布性に優れる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。

本発明の表示素子用封止剤は、更に、液晶表示素子に用いた場合の液晶汚染の発生や有機EL表示素子に用いた場合の有機発光材料層へのダメージを防止することができる。

なお、本明細書において上記「表示素子」とは、液晶表示素子と有機EL表示素子とを表す。

【0009】

本発明の表示素子用封止剤は、ホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーを含有する。上記ホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーを含有することにより、本発明の表示素子用封止剤は、アウトガスの発生抑制と高速で塗布する際等の優れた塗布性とを両立できるものとなる。また、上記ホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーを含有することにより複屈折を低減することができ、コントラストが低下する等の問題が生じにくく、表示性能に優れる表示素子を得ることができる。

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。

【0010】

上記ホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、4-アクリロイルホルホリン、4-メタクリロイルホルホリン、アクリル酸ホルホリン-4-イル、メタクリル酸2-(4-ホルホリニル)エチル、N-(メタクリルアミドメチル)ホルホリン等が挙げられる。なかでも、アウトガスの発生を抑制する効果及び希釈性に優れることから4-アクリロイルホルホリンが好ましい。

【0011】

上記ホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマーの含有量は、高速で塗布す

10

20

30

40

50

る際等の塗布性を向上させる観点や、液ダレを防止する観点や、耐熱性等の信頼性を向上させる観点から、重合性化合物 100 重量部に対して、好ましい下限が 5 重量部、好ましい上限が 25 重量部である。上記モルホリン骨格を有する単官能（メタ）アクリルモノマーの含有量のより好ましい下限は 8 重量部、より好ましい上限は 15 重量部である。

【0012】

本発明の表示素子用封止剤は、重合性化合物として、1 分子中に 2 個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー（以下、単に「ポリチオールモノマー」ともいう）、及び、1 分子中に 2 個以上の炭素 - 炭素二重結合を有するポリエンモノマー（以下、単に「ポリエンモノマー」ともいう）を含有する。これらの成分を含有する本発明の表示素子用封止剤は、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性及び透明性に優れるものとなる。

10

【0013】

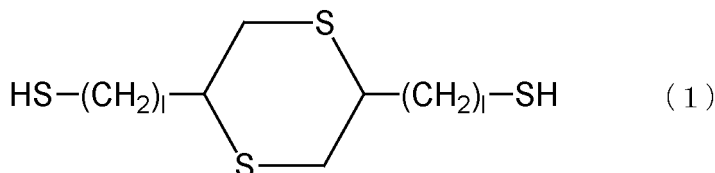
上記ポリチオールモノマーとしては、例えば、エタンジチオール、プロパンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール等の脂肪族ポリチオールや、トリレン - 2, 4 - ジチオール、キシレンジチオール等の芳香族ポリチオールや、下記式 (1) で表される 1, 4 - ジチアン環含有ポリチオール化合物等の環状スルフィド化合物や、エステル結合含有ポリチオール化合物や、ジグリコールジメルカプタン、トリグリコールジメルカプタン、テトラグリコールジメルカプタン、チオジグリコールジメルカプタン、チオトリグリコールジメルカプタン、チオテトラグリコールジメルカプタン、トリス (3 - メルカプトプロピオニルオキシ) エチルイソシアヌレート、テトラエチレングリコールビス (3 - メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス (3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - メルカプトプロピオネート)、4 - (メルカプトメチル) - 3, 6 - ジチアオクタン - 1, 8 - ジチオール、4, 8 - ビス (メルカプトメチル) - 3, 6, 9 - トリチアウンデカン - 1, 11 - ジチオール、1, 3, 4, 6 - テトラメルカプトプロピオニルグリコールウリル、1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチリルオキシ) ブタン、1, 3, 5 - トリス (3 - メルカプトブチリルオキシエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン、トリメチロールエタントリス (3 - メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス (3 - メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - メルカプトブチレート) 等のその他のポリチオールモノマー等が挙げられる。これらのポリチオールモノマーは、単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

30

【0014】

【化 1】



【0015】

式 (1) 中、 l は、1 ~ 5 の整数を表す。

40

【0016】

上記式 (1) で表される 1, 4 - ジチアン環含有ポリチオール化合物としては、具体的には例えば、2, 5 - ジメルカプトメチル - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ジメルカプトエチル - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ジメルカプトプロピル - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ジメルカプトブチル - 1, 4 - ジチアン等が挙げられる。

【0017】

上記ポリチオールモノマーのなかでも、得られる表示素子用封止剤が透明性に優れるものとなるため、エステル結合含有ポリチオール化合物が好ましい。

【0018】

50

上記エステル結合含有ポリチオール化合物としては、具体的には例えば、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、トリス[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチ

10

ロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)等が挙げられる。
なかでも、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンが好ましく、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)がより好ましい。

20

【0019】

また、上記ポリチオールモノマーは、1分子中に4個以上のチオール基を有するモノマー(4官能以上のポリチオールモノマー)を含有することが好ましい。

上記4官能以上のポリチオールモノマーとしては、1分子中に4~20個のチオール基を有するモノマーが好ましく、1分子中に4~8個のチオール基を有するモノマーを含有するモノマーがより好ましい。

また、上記ポリチオールモノマーは、室温における粘度安定性の観点から、2級チオール化合物を含有することが好ましい。

【0020】

上記4官能以上のポリチオールモノマーとしては、具体的には例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、4,8-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン-1,11-ジチオール、1,3,4,6-テトラメルカプトプロピオニルグリコールウリル、4,7-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン-1,11-ジチオール、5,7-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン-1,11-ジチオール等が挙げられる。なかでも、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)が好ましい。

30

40

【0021】

上記重合性化合物全体100重量部中における上記ポリチオールモノマーの含有量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は70重量部である。上記ポリチオールモノマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる表示素子用封止剤がアウトガスの発生を抑制する効果及び塗布性により優れるものとなる。上記ポリチオールモノマーの含有量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は60重量部である。

【0022】

上記ポリエンモノマーとしては、例えば、(メタ)アリル化合物、(メタ)アクリル化合

50

物、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらのポリエンモノマーは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、本明細書において上記「(メタ)アリル」とは、アリル又はメタリルを意味する。

【0023】

上記(メタ)アリル化合物としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、1,3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレート、1,3,4,6-テトラアリルグリコールウリル、1,3,4,6-テトラアリル-3a-メチルグリコールウリル、1,3,4,6-テトラアリル-3a,6a-ジメチルグリコールウリル等が挙げられる。なかでも、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1,3,4,6-テトラアリルグリコールウリルが好ましい。

10

【0024】

上記(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリロイル基を1分子中に2個以上有する化合物であれば特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物との反応により得られるエポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られるエステル化合物等が挙げられる。

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し、上記「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記「エポキシ(メタ)アクリレート」とは、エポキシ化合物中の全てのエポキシ基を(メタ)アクリル酸と反応させた化合物のことを表す。

20

【0025】

上記エポキシ(メタ)アクリレートは特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られるものが挙げられる。

上記エポキシ(メタ)アクリレートの原料となるエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノール型エポキシ化合物、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、ピフェニル型エポキシ化合物、スルフィド型エポキシ化合物、ジフェニルエーテル型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、オルトクレゾールノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物、ピフェニルノボラック型エポキシ化合物、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、アルキルポリオール型エポキシ化合物、ゴム変性型エポキシ化合物、グリシジルエステル化合物、ビスフェノールA型エピスルフィド化合物等が挙げられる。

30

【0026】

上記(メタ)アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られるエステル化合物のうち2官能のものとしては、例えば、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチ

40

50

レンオキシド付加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カーボネートジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0027】

また、上記エステル化合物のうち3官能以上のものとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。

【0028】

また、上記ポリエンモノマーは、1分子中に4個以上の炭素-炭素二重結合を有するモノマー(4官能以上のポリエンモノマー)を含有することが好ましい。

上記4官能以上のポリエンモノマーとしては、1分子中に4~20個の炭素-炭素二重結合を有するモノマーが好ましく、1分子中に4~8個の炭素-炭素二重結合を有するモノマーがより好ましい。

【0029】

上記重合性化合物全体100重量部中における上記ポリエンモノマーの含有量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は50重量部である。上記ポリエンモノマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる表示素子用封止剤がアウトガスの発生を抑制する効果及び塗布性により優れるものとなる。上記ポリエンモノマーの含有量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は40重量部である。

【0030】

上記ポリチオールモノマーと上記ポリエンモノマーとの配合割合としては、上記ポリチオールモノマーのチオール基と、上記ポリエンモノマーの炭素-炭素二重結合とのモル比がチオール基：炭素-炭素二重結合=3:1~1:3となる範囲で配合することが好ましく、チオール基：炭素-炭素二重結合=2:1~1:2となる範囲で配合することがより好ましい。

【0031】

本発明の表示素子用封止剤は、上記重合性化合物として、上記ポリエンモノマーに加えて、ポリエンオリゴマーを含有することが好ましい。上記ポリエンオリゴマーを含有することにより、アウトガスの発生を抑制する効果や塗布性を向上させることができる。

なお、本明細書において、上記「ポリエンオリゴマー」は、上記「ポリエンモノマー」には含まれない。

【0032】

上記ポリエンオリゴマーに由来するポリエンモノマーとしては、上述した、(メタ)アリル化合物、(メタ)アクリル化合物、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0033】

上記ポリエンオリゴマーを製造する方法としては、例えば、上記ポリエンモノマーを、後述する重合開始剤等の存在下で反応させる方法等が挙げられる。上記重合開始剤としては、光重合開始剤、熱重合開始剤が挙げられ、熱重合開始剤が好ましく用いられる。

【0034】

上記ポリエンオリゴマーの重量平均分子量の好ましい下限は300、好ましい上限は2万である。上記ポリエンオリゴマーの重量平均分子量がこの範囲であることにより、得られる表示素子用封止剤がアウトガスの発生を抑制する効果及び塗布性により優れるものとなる。上記ポリエンオリゴマーの重量平均分子量のより好ましい下限は400、より好ましい上限は4000である。

なお、本明細書において、上記「重量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。GPCによってポリスチレン換算による重量平均分子量を測定する際に用いるカラムとしては、例えば、Shodex LF-804（昭和電工社製）等が挙げられる。

10

【0035】

上記重合性化合物全体100重量部中における上記ポリエンオリゴマーの含有量の好ましい下限は30重量部、好ましい上限は90重量部である。上記ポリエンオリゴマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる表示素子用封止剤がアウトガスの発生を抑制する効果及び塗布性により優れるものとなる。上記ポリエンオリゴマーの含有量のより好ましい下限は35重量部、より好ましい上限は80重量部である。

【0036】

本発明の表示素子用封止剤は、上記重合性化合物として、更に、上記ポリチオールモノマーと上記ポリエンモノマーとの反応により形成されるチオエーテルオリゴマー（以下、単に「チオエーテルオリゴマー」ともいう）を含有することが好ましい。

20

本発明の表示素子用封止剤は、上記チオエーテルオリゴマーを含有することにより、接着性が向上し、かつ、アウトガスの発生を抑制する効果により優れるものとなる。

【0037】

上記チオエーテルオリゴマーは、上記ポリチオールモノマーと、上記ポリチオールモノマーに対して3：1～1：3となる範囲で上記ポリエンモノマーとを、重合開始剤の存在下で照射や加熱により付加重合反応させることにより重合体として反応混合物中に得られる。上記重合開始剤としては、光重合開始剤、熱重合開始剤が挙げられ、熱重合開始剤が好ましく用いられる。

なお、上記チオエーテルオリゴマーは、未反応チオール基や未反応炭素-炭素二重結合を含んでいてもよいし、未反応チオール基や未反応炭素-炭素二重結合を含んでいなくてもよい。即ち、上記ポリチオールモノマーと上記ポリエンモノマーとの付加重合反応を十分に進めて得られるチオール基や未反応炭素-炭素二重結合を含まないチオエーテルオリゴマーであってもよいし、該付加重合反応の途中で反応を停止させることにより得られる未反応チオール基や未反応炭素-炭素二重結合を含むチオエーテルオリゴマーであってもよい。

30

【0038】

上記熱重合開始剤としては特に限定されないが、熱ラジカル重合開始剤が好適に用いられる。

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。

40

上記アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-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、ヒドロパーオキシド、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。

また、上記光重合開始剤としては、後述する本発明の表示素子用封止剤に含有される重合開始剤として挙げる光重合開始剤と同様のものを用いることができる。

【0039】

上述したポリチオールモノマーとポリエンモノマーとの付加重合反応において、ポリエンモノマーの炭素-炭素二重結合のモル数に対するポリチオールモノマーのチオール基のモ

50

ル数（チオール基のモル数 / 炭素 - 炭素二重結合のモル数）が 0.15 以下である場合は、通常、得られる反応混合物中にポリエンモノマーが未反応成分として残る。

【0040】

なお、本発明の表示素子用封止剤は、上述したポリチオールモノマーとポリエンモノマーとの付加重合反応において、付加重合反応の途中で反応を停止させることにより得られるポリチオールモノマーとポリエンモノマーとチオエーテルオリゴマーの混合物に重合開始剤を含有させたものであってもよい。

また、上記チオエーテルオリゴマーは、予め作製したものをポリチオールモノマー及びポリエンモノマーと混合してもよい。

上記チオエーテルオリゴマーを予め作製する場合、上記チオエーテルオリゴマーの原料となるポリチオールモノマー及びポリエンモノマーは、上述した、本発明の表示素子用封止剤に含有されるポリチオールモノマー及びポリエンモノマーと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0041】

上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量の好ましい下限は 500、好ましい上限は 4 万である。上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量がこの範囲であることにより、得られる表示素子用封止剤がアウトガスの発生を抑制する効果及び塗布性により優れるものとなる。上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量のより好ましい下限は 1500、より好ましい上限は 1 万、更に好ましい下限は 2000、更に好ましい上限は 8000 である。

【0042】

上記重合性化合物全体 100 重量部中における上記チオエーテルオリゴマーの含有量の好ましい下限は 30 重量部、好ましい上限は 90 重量部である。上記チオエーテルオリゴマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる表示素子用封止剤がアウトガスの発生を抑制する効果及び塗布性により優れるものとなる。上記チオエーテルオリゴマーの含有量のより好ましい下限は 40 重量部、より好ましい上限は 80 重量部である。

【0043】

本発明の表示素子用封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲において、上記ポリチオールモノマー、上記ポリエンモノマー、上記ポリエンオリゴマー、及び、上記チオエーテルオリゴマー以外のその他の重合性化合物を含有してもよい。

上記その他の重合性化合物としては、光又は熱で硬化反応するものであれば特に限定されず、例えば、上述したエポキシ（メタ）アクリレートの原料となるエポキシ化合物や、部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物等が挙げられる。

なお、本明細書において上記「部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物」とは、1 分子中に 1 個以上のエポキシ基と 1 個の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物を意味する。

上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物は、例えば、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物の 1 個のエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させることにより得ることができる。

【0044】

本発明の表示素子用封止剤は、光重合開始剤を含有する。

上記光重合開始剤は、分子量の好ましい下限が 250、好ましい上限が 1500 である。分子量が 250 ~ 1500 の光重合開始剤を用いることにより、本発明の表示素子用封止剤は、優れた硬化性を有し、かつ、アウトガスの発生を抑制する効果に更に優れるものとなる。なかでも、アウトガスの発生を低減する等の観点から、上記光重合開始剤の分子量のより好ましい下限は 300、より好ましい上限は 1050、更に好ましい下限は 348、更に好ましい上限は 790 である。

【0045】

上記光重合開始剤としては、例えば、アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物、
- アミノアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンジルケタール骨格を有する化合物、

10

20

30

40

50

- ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンゾイン骨格を有する化合物、オキシムエステル骨格を有する化合物、チタノセン骨格を有する化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、オリゴマー化合物等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。なかでも、光硬化性の観点から、アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物、- アミノアセトフェノン骨格を有する重化合物、ベンジルケタール骨格を有する化合物、- ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンゾイン骨格を有する化合物、オキシムエステル骨格を有する化合物、チタノセン骨格を有する化合物、及び、オリゴマー化合物からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましく、アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物、及び/又は、オリゴマー化合物であることがより好ましい。

10

ここで、上記アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物とは、アシルホスフィンオキサイドの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記- アミノアセトフェノン骨格を有する化合物とは、- アミノアセトフェノンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記ベンジルケタール骨格を有する化合物とは、- ジヒドロキシアセトフェノンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記- ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物とは、- モノヒドロキシアセトフェノンの水酸基以外の一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記ベンゾイン骨格を有する化合物とは、ベンゾインの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記オキシムエステル骨格を有する化合物とは、N-アセチルジメチルオキシムの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記チタノセン骨格を有する化合物とは、チタノセンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記有機過酸化物とは、ペルオキシ基を有する化合物を意味する。上記アゾ化合物とは、アゾ基を有する化合物を意味する。

20

【0046】

上記アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物としては、例えば、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、「LUCILINTPO」)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(BASF社製、「IRGACURE 819」)等が挙げられる。

【0047】

上記- アミノアセトフェノン骨格を有する化合物としては、例えば、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 907」)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン(BASF社製、「IRGACURE 369」)、1, 2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルフェニル)メチル)-1-(4-(4-モルホリニル)フェニル)-1-ブタノン(BASF社製、「IRGACURE 379」)等が挙げられる。

30

【0048】

上記ベンジルケタール骨格を有する化合物としては、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 651」)等が挙げられる。

【0049】

上記- ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル)フェニル)-2-メチル-プロパン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 127」)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 1173」)、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(BASF社製、「IRGACURE 2959」)等が挙げられる。

40

【0050】

上記オキシムエステル骨格を有する化合物としては、例えば、1-(4-(フェニルチオ)フェニル)-1, 2-オクタジオン2-(O-ベンゾイルオキシム)(BASF J

50

apan社製、「IRGACURE OXE01」)、O-アセチル-1-(6-(2-メチルベンゾイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)エタノンオキシム(BASF社製、「IRGACURE OXE02」)等が挙げられる。

【0051】

上記チタノセン骨格を有する化合物としては、例えば、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(BASF社製、「IRGACURE 784」)等が挙げられる。

【0052】

上記光重合開始剤として挙げたオリゴマー化合物は、アウトガスの発生を低減する観点から、重合度が2~10のものが好ましく、更に、アウトガスが発生しにくいことから、水酸基やアミノ基等の水酸結合性官能基を有することが好ましい。

具体的には例えば、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパン)(Lamberti社製、「ESACURE KIP 150」、「ESACURE 1」)、ポリエチレングリコール200-ジ(-4(4-(2-ジメチルアミノ-2-ベンジル)ブタニルフェニル)ピペラジン)(IGM社製、「Omni pol 910」)、(2-カルボキシメトキシチオキサントン)-(ポリテトラメチレングリコール250)ジエステル(IGM社製、「Omni pol TX」)、(カルボキシメトキシメトキシベンゾフェノン)-(ポリエチレングリコール250)ジエステル(IGM社製、「Omni pol BP」)等が挙げられる。

【0053】

上記光重合開始剤の含有量は、上記重合性化合物全体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5重量部である。上記光重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、作業性を低下させることなく均一な硬化物を得ることができる。上記光重合開始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4重量部である。

【0054】

本発明の表示素子用封止剤は、酸化防止等を目的として安定剤を含有することが好ましい。

上記安定剤としては、例えば、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)等が挙げられる。なかでも、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)が好ましい。これらの安定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。

【0055】

上記安定剤の含有量は、上記重合性化合物全体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5重量部である。上記安定剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる表示素子用封止剤が優れた硬化性やアウトガスの発生を抑制する効果を維持したまま、酸化防止等の効果を十分に発揮することができる。上記安定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。

【0056】

本発明の表示素子用封止剤は、熱硬化剤を含有してもよい。

上記熱硬化剤は、硬化後の硬化物が透明となるものが好ましく、例えば、イミダゾール誘導体、アミン化合物、多価フェノール系化合物、酸無水物等が挙げられる。上記熱硬化剤のうち市販されているものとしては、例えば、HN-2200、HN-2000、HN-5500、MHAC-P(いずれも日立化成社製)、フジキュアー7000、フジキュアー7001、フジキュアー7002、トーマイド410-N、トーマイド215-70X、トーマイド423、トーマイド437、トーマイドTXC-636-A(いずれもT&K TOKA社製)、MEH-8000H、MEH-8005(いずれも明和化成社製)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0057】

本発明の表示素子用封止剤は、接着性付与剤を含有してもよい。

上記接着性付与剤としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤や、チタンカップリング剤や、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。これらの接着性付与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。

【0058】

本発明の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、充填剤、硬化促進剤、可塑剤、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有してもよい。

10

【0059】

本発明の表示素子用封止剤を製造する方法としては、例えば、ポリチオールモノマー及びポリエンモノマーを含有する重合性化合物、ホルホリン骨格を有する単官能(メタ)アクリルモノマー、光重合開始剤、並びに、必要に応じて添加される安定剤等を、攪拌機を用いて均一に混合する方法等が挙げられる。

【0060】

本発明の表示素子用封止剤は、コーンローター式粘度計を用いて、20、20rpmの条件で測定した粘度の好ましい下限が100mPa・s、好ましい上限が2000mPa・sである。上記粘度がこの範囲であることにより、高速での塗布やスクリーン印刷等による塗布により好適なものとなって表示素子の生産性を向上させることができる。上記粘度のより好ましい下限は800mPa・s、より好ましい上限は1500mPa・sである。

20

【0061】

本発明の表示素子用封止剤は、硬化物の波長380~780nmの領域での可視光の平均透過率が80%以上であることが好ましい。上記可視光の平均透過率が80%以上であることにより、透明性が求められる用途に好適に用いることができる。上記可視光の平均透過率は、95%以上であることがより好ましい。

なお、上記可視光の平均透過率を測定する硬化物は、本発明の表示素子用封止剤に対して、2000mJ/cm²の紫外線を照射する方法により得ることができる。

30

【0062】

本発明の表示素子用封止剤は、厚さ100μmの硬化物を、昇温速度10/minで130まで加熱したときの重量減少率が0.15%以下であることが好ましい。上記重量減少率は、アウトガス発生量とみなすことができるため、0.15%以下であることにより、表示素子への悪影響を抑制できるものとなる。上記重量減少率は、0.1%以下であることがより好ましい。

なお、上記重量減少率を測定する硬化物は、厚さ100μmとなるように塗布した本発明の表示素子用封止剤に対して、2000mJ/cm²の紫外線を照射する方法により得ることができる。

40

【0063】

本発明の表示素子用封止剤を光照射により硬化させることができる。

本発明の表示素子用封止剤を光照射により硬化させる方法としては、例えば、300~400nmの波長及び300~3000mJ/cm²の積算光量の光を照射する方法等が挙げられる。

【0064】

本発明の表示素子用封止剤に光を照射するための光源としては、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

50

げられる。これらの光源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。

【0065】

本発明の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。

【0066】

本発明の表示素子用封止剤は、表示素子の全面、前面、後面、若しくは、周囲を封止するための封止剤、又は、表示素子に設けられた開口部を封止するための封口剤として用いることができ、なかでも、表示素子の全面を封止するために好適に用いられる。

なお、本明細書において上記「全面」とは、表示素子の有する面の必ずしも100%を意味するものではなく、表示素子に求められる必要な封止面を意味する。また、上記「前面」とは、光線を取り出す側、即ち、視認側の面を意味する。

【0067】

本発明の表示素子用封止剤は、例えば、有機EL表示素子用封止剤、液晶表示素子用封止剤、エレクトロクロミック基板用封止剤、電子ペーパー用封止剤等に用いることができる。

【発明の効果】

【0068】

本発明によれば、アウトガスの発生を抑制することができ、かつ、高速で塗布する際等の塗布性に優れる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】

【0069】

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。

【0070】

(チオエーテルオリゴマーの作製)

ポリチオールモノマーとしてトリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)50重量部と、ポリエンモノマーとしてトリアリルイソシアヌレート50重量部と、熱重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1重量部とを、攪拌機(新東科学社製、「スリーワンモーター HEIDON BLH300」)を用いて80℃で180分間混合し、反応混合物を得た。得られた反応混合物を貧溶媒に流し、沈殿したオリゴマーを集め、溶媒を真空下で除去することにより、重量平均分子量2000のチオエーテルオリゴマーAを得た。

【0071】

(実施例1~11、比較例1、2)

表1に記載された配合比に従い、各材料を、攪拌機(新東科学社製、「スリーワンモーター HEIDON BLH300」)を用いて混合することにより、実施例1~11及び比較例1、2の表示素子用封止剤を調製した。

【0072】

<評価>

実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤について、以下の方法により評価を行った。結果を表1に示した。

【0073】

(1)粘度

コーンローター式粘度計(東機産業社製、「TV-22型」)を用いて、20℃、200rpmの条件で実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤の粘度を測定した。

【0074】

(2)塗布性(スリットコーターでの高速塗布及びスクリーン印刷機による塗布)

スリットコーター、及び、スクリーン印刷機を用いて、ガラス基板上に実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤を塗布した際のそれぞれの場合の塗布性を評価した。スリ

10

20

30

40

50

ットコーターによる塗布は、100 mm / 秒の速度で塗布後の厚さが50 μmとなるようにして行い、スクリーン印刷機による塗布は、100 mm / 秒の速度で塗布後の厚さが50 μmとなるようにして行った。

かすれやダレがなく塗布できた場合を「○」、かすれやダレが生じた場合を「△」、大きな塗布切れや塗布ムラが生じたり、全く塗布できなかつたりした場合を「×」として評価した。

【0075】

(3) アウトガス量

実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤を、スリットコーターを用いて100 mm / 秒の速度で塗布後の厚さが50 μmとなるようにして塗布し、波長365 nmのLEDランプを用いて2000 mJ / cm²の紫外線を照射してフィルムを形成した。

得られたフィルムを熱分析装置 (Seiko Instruments社製、「TG / DTA 6200」) を用いて、昇温速度10 / minで130 °Cまで加熱したときの重量減少率を測定し、これをアウトガス量とした。アウトガス量が0.1%未満であったものを「○」、アウトガス量が0.1%以上0.3%未満であったものを「△」、アウトガス量が0.3%以上であったものを「×」としてアウトガス量を評価した。

【0076】

(4) 表示性能評価

(4-1) 液晶表示素子の表示性能

(液晶表示素子の作製)

厚さ1000 ÅのITO電極を表面に成膜した後、更にスピンコートにて厚さ800 Åの配向膜を表面に塗布したガラス基板 (長さ25 mm、幅25 mm、厚さ0.7 mm) を2枚用意し、一方の基板に熱硬化性エポキシ樹脂 (周辺シール剤) を用いて、液晶注入口部を設けるようにしたパターンの印刷をスクリーン印刷にて行った。次に、パターンの印刷を行った基板を80 °Cで3分間保持することにより予備乾燥と基板への周辺シール剤の融着とを行った後、室温に戻した。次いで、もう一方の基板に5 μmのスペーサーを散布した後、それぞれの基板を貼り合わせ、130 °Cに加熱した熱プレスで2時間の圧着を行って周辺シール剤を硬化させ、空の液晶表示素子を得た。得られた空の液晶表示素子を真空吸引した後、注入口より液晶 (メルク社製、「ZLI-4792」) を注入し、注入口を実施例及び比較例で得られた各表示素子用透明封止剤を用いて封止し、波長365 nmのLEDランプを用いて、2000 mJ / cm²の紫外線を照射して封止剤を硬化させた。その後、120 °Cで1時間液晶のアニールを行い、液晶表示素子を作製した。

【0077】

(液晶表示素子の配向乱れ)

得られた液晶表示素子を、50%、90% RHの条件下に240時間暴露した後、AC3.5 Vの電圧にて中間調の表示状態で駆動させ、注入口近傍の液晶の配向乱れを偏光顕微鏡で観察した。配向乱れが確認されなかった場合を「○」、1 mm未満の配向乱れが確認された場合を「△」、1 mm以上のはっきりとした配向乱れ (濃い色むら) があった場合を「×」として液晶表示素子の表示性能を評価した。

【0078】

(4-2) 有機EL表示素子の表示性能

(有機発光材料層を含む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の厚さで成膜したものを基板とした。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フォルダに固定し、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 (NPD) を200 mg、他の異なる素焼き坩堝にトリス(8-ヒドロキシキノリル)アルミニウム (Alq₃) を200

10

20

30

40

50

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、 Si-NPD の入った坩堝を加熱し、 Si-NPD を蒸着速度 15 \AA/s で基板に堆積させ、膜厚 600 \AA 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 \AA/s の蒸着速度で膜厚 600 \AA 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ポートにフッ化リチウム 200 mg を、別のタングステン製ポ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 \AA/s の蒸着速度で 5 \AA 成膜した後、アルミニウムを 20 \AA/s の速度で 1000 \AA 成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の有機発光材料層を含む積層体が配置された基板を取り出した。

10

【0079】

(無機材料膜 A による被覆)

得られた有機発光材料層を含む積層体が配置された基板の、該積層体の全体を覆うように、 $13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ 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 SiH_4 ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を 10 sccm 及び 200 sccm とし、RF パワーを 10 W (周波数 2.45 GHz)、チャンバー内温度を 100°C 、チャンバー内圧力を 0.9 Torr とする条件で行った。形成されたシリコンナイトライドの無機材料膜 A の厚さは、約 $0.2 \mu\text{m}$ であった。

20

【0080】

(樹脂保護膜の形成)

上記無機材料膜 A 上に、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、スリットコーターを用いて、 100 mm/秒 の速度で塗布後の厚さが $50 \mu\text{m}$ となるようにして塗布した。次いで、波長 365 nm の LED ランプを用いて、 2000 mJ/cm^2 の紫外線を照射して、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】

(無機材料膜 B による被覆)

上記樹脂保護膜の全体を覆うように、 $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 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 を形成して表示素子 (有機 EL 表示素子) を得た。

30

プラズマ CVD 法は、原料ガスとして SiH_4 ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を SiH_4 ガス 10 sccm 、窒素ガス 200 sccm とし、RF パワーを 10 W (周波数 2.45 GHz)、チャンバー内温度を 100°C 、チャンバー内圧力を 0.9 Torr とする条件で行った。

形成されたシリコンナイトライドの無機材料膜 B の厚さは、約 $1 \mu\text{m}$ であった。

【0082】

(有機 EL 表示素子の発光状態)

作製した有機 EL 表示素子をそれぞれ 85% 、 $85\% \text{ RH}$ の条件下に 240 時間暴露した後、 3 V の電圧を印加し、発光状態 (発光及びダークスポットや、画素周辺消光の有無) を目視で観察し、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が認められた場合を「△」、非発光部が著しく拡大した場合を「×」として有機 EL 表示素子の表示性能を評価した。

40

【0083】

【表 1】

	実施例											比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2		
組成 (重量部)	重合性 化合物	ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート) (SC有機化学社製、「DPMPJ」)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
		ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート) (昭和電工社製、「カレンズMT PE-1」)	-	-	-	-	-	23	-	-	-	-	-	-	-
		トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート) (淀化学社製、「TMTP」)	-	-	-	-	-	-	23	-	-	-	-	-	-
	ポリオール モノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化学社製、「DPHA」)	20	20	20	20	20	17	17	-	-	50	20	20	
		トリアリルイソシアヌレート (日本化成社製、「TAIC」)	-	-	-	-	-	-	-	16	15	-	-	-	-
		チオエーテルオリゴマー	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	希釈剤	光重合開始剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	10	8	15	5	25	-	10	10	10	10	-	-	-
		4-アクリロイルモルホリン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	評価	塗布性	アクリル酸モルホリン-4-イル	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
ジシクロペンチエニルアクリレート			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
粘度 (mPa・s)			1280	1540	810	2030	320	1750	950	920	1050	970	800	3210	1320
アウトガス量		スリットコーターでの高速塗布	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
		スクリーン印刷機による塗布	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
表示性能評価		液晶表示素子の表示性能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		有機EL表示素子の表示性能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【産業上の利用可能性】

【0084】

10

20

30

40

50

本発明によれば、アウトガスの発生を抑制することができ、かつ、高速で塗布する際等の塗布性に優れた表示素子用封止剤を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 0 9 F 9/30 (2006.01) G 0 9 F 9/30 3 0 9

(72)発明者 鈴木 卓夫

滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H189 EA04Z EA11Z FA31 FA46 FA56 FA68 FA70
3K107 AA01 BB01 CC23 CC45 EE49
4J030 BA04 BA44 BB07 BB62 BC43 BG03 BG08 BG34
5C094 AA43 BA27 BA43 DA07 FB01