

(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
2021年1月7日(07.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/002379 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 23/29 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
H01L 23/31 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/025771

(22) 国際出願日: 2020年7月1日(01.07.2020)

(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 2019-125323 2019年7月4日(04.07.2019) 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: 吉武 俊隆 (YOSHITAKE, Toshitaka); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 末▲崎▼穰 (SUEZAKI, Minoru); 〒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). 安部 真理子 (ABE, Mariko); 〒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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(54) Title: SEALING AGENT SET FOR ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT AND ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機EL表示素子用封止剤セット及び有機EL表示素子

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a sealing agent set for an organic EL display element which is capable of suppressing warping of a substrate or the like of an organic EL display element. Another purpose of the present invention is to provide an organic EL display element having a cured product of the sealing agent set for an organic EL display element. The sealing agent set for an organic EL display element comprises, in combination, a periphery sealing agent that surrounds and seals a peripheral portion of the organic EL display element and an in-plane sealing agent that coats and seals a stack which has an organic light emitting material layer inside the periphery sealing agent, wherein the cure shrinkage ratio of the periphery sealing agent to the cure shrinkage ratio of the in-plane sealing agent is 1.00 or less.

(57) 要約: 本発明は、有機EL表示素子の基板等の反りを抑制できる有機EL表示素子用封止剤セットを提供することを目的とする。また、本発明は、該有機EL表示素子用封止剤セットの硬化物を有する有機EL表示素子を提供することを目的とする。本発明は、有機EL表示素子の周縁部を囲んで封止する周辺封止剤と、該周辺封止剤の内側において有機発光材料層を有する積層体を被覆して封止する面内封止剤とを組み合わせる有機EL表示素子用封止剤セットであって、前記面内封止剤の硬化収縮率に対する前記周辺封止剤の硬化収縮率の比率が1.00以下である有機EL表示素子用封止剤セットである。



WO 2021/002379 A1

明 細 書

発明の名称：

有機EL表示素子用封止剤セット及び有機EL表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機EL表示素子の基板等の反りを抑制できる有機EL表示素子用封止剤セットに関する。また、本発明は、該有機EL表示素子用封止剤セットの硬化物を有する有機EL表示素子に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス表示素子（有機EL表示素子）は、互いに対向する一对の電極間に有機発光材料層が挟持された薄膜構造体を有する。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自己発光を行う。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、より薄型化が可能であり、かつ、直流低電圧駆動が可能であるという利点を有する。

[0003] ところが、このような有機EL表示素子は、有機発光材料層や電極が外気に曝されるとその発光特性が急激に劣化し寿命が短くなるという問題がある。従って、有機EL表示素子の安定性及び耐久性を高めることを目的として、有機EL表示素子においては、有機発光材料層や電極を大気中の水分や酸素から遮断する封止技術が不可欠となっている。

[0004] 特許文献1には、有機発光材料層を有する積層体を被覆して封止する有機充填層と、該有機充填層の側面を覆う吸湿シール層（封止壁）とを有する構成により、有機EL表示素子を封止する方法が開示されている。通常、有機EL表示素子用封止剤として、上記有機充填層には面内封止剤が用いられ、上記封止壁には面内封止剤とは構成成分の異なる周辺封止剤が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-67598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、有機EL表示素子の基板等の反りを抑制できる有機EL表示素子用封止剤セットを提供することを目的とする。また、本発明は、該有機EL表示素子用封止剤セットの硬化物を有する有機EL表示素子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、有機EL表示素子の周縁部を囲んで封止する周辺封止剤と、該周辺封止剤の内側において有機発光材料層を有する積層体を被覆して封止する面内封止剤とを組み合わせる有機EL表示素子用封止剤セットであって、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率が1.00以下である有機EL表示素子用封止剤セットである。

以下に本発明を詳述する。

[0008] 周辺封止剤と面内封止剤とを用いて大型の有機EL表示素子を作製した場合、基板等に反りが生じて剥離することがあった。本発明者らは、基板等の反りの原因が、周辺封止剤の硬化収縮率が面内封止剤の硬化収縮率に対して大きいことであると考えた。そこで本発明者らは、面内封止剤の硬化収縮率に対する周辺封止剤の硬化収縮率の比率を1.00以下となるようにした有機EL表示素子用封止剤セットを用いることにより、有機EL表示素子の基板等の反りを抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 本発明の有機EL表示素子用封止剤セットは、有機EL表示素子の周縁部を囲んで封止する周辺封止剤と、該周辺封止剤の内側において有機発光材料層を有する積層体を被覆して封止する面内封止剤とを組み合わせる。

[0010] 本発明の有機EL表示素子用封止剤セットは、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率（周辺封止剤の硬化収縮率／面

内封止剤の硬化収縮率)が1.00以下である。上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率が1.00以下であることにより、本発明の有機EL表示素子用封止剤セットは、有機EL表示素子の基板等の反りを抑制できるものとなる。上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率の好ましい上限は0.98である。

なお、本明細書において上記「硬化収縮率」は、硬化前の封止剤の25℃における比重を G_A 、封止剤の硬化物の25℃における比重を G_B としたとき、下記式により算出される値である。

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = ((G_B - G_A) / G_B) \times 100$$

上記比重の測定を行う硬化物としては、光硬化性の封止剤であれば、封止剤を厚さ10 μm に成膜した後、UV-LED照射装置を用いて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射して硬化させたものが用いられる。また、熱硬化性の封止剤であれば、封止剤を厚さ10 μm に成膜した後、100℃で30分加熱して硬化させたものが用いられる。更に、光熱硬化性の封止剤であれば、封止剤を厚さ10 μm に成膜した後、UV-LED照射装置を用いて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射した後、100℃で30分加熱して硬化させたものが用いられる。

[0011] 本発明の有機EL表示素子用封止剤セットにおいて、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率を上述した範囲とする方法としては、それぞれの封止剤に含まれる各構成成分の種類及びその含有割合を調整する方法が好適である。

[0012] (周辺封止剤)

上記周辺封止剤は、ポリオレフィンを含有することが好ましい。

上記ポリオレフィンを含有することにより、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率を上述した範囲とすることが容易となる。また、得られる周辺封止剤が硬化物の透湿防止性に優れるものとなる。

[0013] 硬化物の透湿防止性を更に向上させる観点から、上記ポリオレフィンとして

は、ポリイソブチレン、ポリブテン、及び、ポリブタジエンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ポリイソブチレンを含むことがより好ましい。

上記ポリオレフィン、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。

[0014] 上記ポリオレフィンの重量平均分子量の好ましい下限は1万、好ましい上限は40万である。上記ポリオレフィンの重量平均分子量がこの範囲であることにより、得られる周辺封止剤が塗布性、接着性、及び、硬化物の透湿防止性により優れるものとなる。

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）で溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定を行い、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。

[0015] 上記周辺封止剤100重量部中における上記ポリオレフィン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。上記ポリオレフィンの含有量が5重量部以上であることにより、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率を上述した範囲とすることがより容易となる。また、得られる周辺封止剤が硬化物の透湿防止性により優れるものとなる。上記ポリオレフィンの含有量が70重量部以下であることにより、得られる周辺封止剤が塗布性や接着性により優れるものとなる。上記ポリオレフィン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。

[0016] 上記周辺封止剤は、硬化性樹脂を含有することが好ましい。

硬化性や接着性の観点から、上記硬化性樹脂としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、（メタ）アクリル化合物、及び、ウレタン化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、エポキシ化合物及び／又は（メタ）アクリル化合物を含むことがより好ましい。

なお、本明細書において、上記「(メタ) アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味し、上記「(メタ) アクリル化合物」は、(メタ) アクリロイル基を有する化合物を意味し、上記「(メタ) アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

[0017] 上記エポキシ化合物としては、例えば、グリシジルエーテル化合物、脂環式エポキシ化合物等が挙げられる。

上記グリシジルエーテル化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

上記脂環式エポキシ化合物としては、例えば、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、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等が挙げられる。

[0018] 上記オキセタン化合物としては、例えば、1, 4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、ジ[2-(3-オキセタニル)ブチル]エーテル、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン等が挙げられる。

[0019] 上記(メタ)アクリル化合物としては、面内封止剤と相溶し難いものとする観点から、(メタ)アクリル酸エステル化合物が好適に用いられる。

上記(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ノルボルニルメチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロデシル、(メタ)アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル等が挙げられる。

なお、本明細書において、上記「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0020] 上記ウレタン化合物としては、例えば、イソシアネート化合物と任意のポリオール化合物の反応物等が挙げられる。

上記イソシアネート化合物としては、例えば、トルエンジイソシアネート化合物、ジフェニルメタンジイソシアネート化合物等が挙げられる。

上記トルエンジイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート、又は、これらの混合物等が挙げられる。

上記ジフェニルメタンジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4, 4'-MDI)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2, 4'-MDI)、又は、これらの混合物等が挙げられる。

[0021] 上記周辺封止剤100重量部中における上記硬化性樹脂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。上記硬化性樹脂の含有量が5重量部以上であることにより、得られる周辺封止剤が硬化性や接着性により優れるものとなる。上記硬化性樹脂の含有量が70重量部以下であることにより、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率を上述した範囲とすることがより容易となる。また、得られる周辺封止剤が硬化物の透湿防止性により優れるものとなる。上記硬化性樹脂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30重量部である。

[0022] 上記周辺封止剤は、接着性を更に向上させること等を目的として、粘着付与樹脂を含有することが好ましい。

上記粘着付与樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、変性テルペン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、石油樹脂等が挙げられる。

上記変性テルペン樹脂としては、例えば、水素添加テルペン樹脂、テルペンフェノール共重合樹脂、芳香族変性テルペン樹脂等が挙げられる。

上記石油樹脂としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、水添脂環式石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族芳香族共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、ジ

シクロペンタジエン系石油樹脂及びその水素化物等が挙げられる。

なかでも、上記粘着付与樹脂としては、有機EL表示素子用封止剤の接着性、耐透湿性、相溶性等の観点から、テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール共重合樹脂、水添脂環式石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族芳香族共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂が好ましく、脂環族系石油樹脂がより好ましく、脂環族飽和炭化水素樹脂、脂環族不飽和炭化水素樹脂が更に好ましく、シクロヘキシル環含有飽和炭化水素樹脂、ジシクロペンタジエン変性炭化水素樹脂が特に好ましい。

これらの粘着付与樹脂は、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。

[0023] 上記周辺封止剤100重量部中における上記粘着付与樹脂の含有量の好ましい下限は1重量部、好ましい上限は25重量部である。上記粘着付与樹脂の含有量が1重量部以上であることにより、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率を上述した範囲とすることがより容易となる。また、得られる周辺封止剤が接着性により優れるものとなる。上記粘着付与樹脂の含有量が25重量部以下であることにより得られる周辺封止剤が透湿防止性により優れるものとなる。上記粘着付与樹脂の含有量のより好ましい下限は3重量部、より好ましい上限は15重量部である。

[0024] 上記周辺封止剤は、重合開始剤及び／又は熱硬化剤を含有することが好ましい。

上記周辺封止剤は、なかでも、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、及び、熱硬化剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0025] 上記ラジカル重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤や熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。

[0026] 上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、チタノセン化合物、オキシムエステル化合物、ベンゾインエーテル化合物、チオキサントン

化合物等が挙げられる。

上記光ラジカル重合開始剤としては、具体的には例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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)-1-ブタノン、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、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、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、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、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、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)、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、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等が挙げられる。

[0027] 上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等が挙げられる。

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、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0028] 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-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001、V-501(いずれも富士フィルム和光純薬社製)等が挙げられる。

[0029] 上記カチオン重合開始剤としては、光カチオン重合開始剤や熱カチオン重合開始剤が挙げられる。

[0030] 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。

[0031] 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、 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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（II）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（II）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。

[0037] 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。

[0038] 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、UVI 6990、UVI 6974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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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S1-60、サンエイドS1-80、サンエイドS1-B3、サンエイドS1-B3A、サンエイドS1-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、CXC-1612、CXC-1821等が挙げられる。

[0044] 上記周辺封止剤100重量部中における上記重合開始剤の含有量の好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は3重量部である。上記重合開始剤の含有量が0.05重量部以上であることにより、得られる周辺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3重量部以下であることにより、得られる周辺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0.3重量部、より好ましい上限は2重量部である。

- [0045] 上記熱硬化剤としては、例えば、ヒドラジド化合物、イミダゾール誘導体、酸無水物、ジシアンジアミド、グアニジン誘導体、変性脂肪族ポリアミン、各種アミンとエポキシ樹脂との付加生成物等が挙げられる。
- [0046] 上記ヒドラジド化合物としては、例えば、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド等が挙げられる。
- 上記イミダゾール誘導体としては、例えば、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、N-(2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル)尿素、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、N, N'-ビス(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)尿素、N, N'-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-アジポアミド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。
- 上記酸無水物としては、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)等が挙げられる。
- これらの熱硬化剤は、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。
- [0047] 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、SDH(日本ファインケム社製)、ADH(大塚化学社製)、アミキュアVDH、アミキュアVDH-J、アミキュアUDH(いずれも味の素ファインテクノ社製)等が挙げられる。
- [0048] 上記周辺封止剤100重量部中における上記熱硬化剤の含有量の好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は5重量部である。上記熱硬化剤の含有量が0.05重量部以上であることにより、得られる周辺封止剤が熱硬化性により優れるものとなる。上記熱硬化剤の含有量が5重量部以下であることにより、得られる周辺封止剤が保存安定性により優れるものとなる。上記熱硬化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3

重量部である。

[0049] 上記周辺封止剤は、吸水性フィラーを含有することが好ましい。上記吸水性フィラーを含有することにより、上記周辺封止剤は、硬化物の透湿防止性により優れるものとなる。

[0050] 上記吸水性フィラーとしては、例えば、アルカリ土類金属の酸化物、酸化マグネシウム、モレキュラーシーブ等が挙げられる。

上記アルカリ土類金属の酸化物としては、例えば、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等が挙げられる。

なかでも、吸水性の観点から、アルカリ土類金属の酸化物が好ましく、酸化カルシウムがより好ましい。

これらの吸水性フィラーは、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。

[0051] 上記周辺封止剤100重量部中における上記吸水性フィラーの含有量の好ましい下限は3重量部、好ましい上限は65重量部である。上記吸水性フィラーの含有量がこの範囲であることにより、得られる周辺封止剤がパネル剥がれを抑制しつつ、硬化物がより優れた透湿防止性を有するものとなる。上記吸水性フィラーの含有量のより好ましい下限は15重量部である。

[0052] 上記周辺封止剤は、接着性を向上させること等を目的として、本発明の目的を阻害しない範囲において、上記吸水性フィラーに加えて、その他のフィラーを含有してもよい。

上記その他のフィラーとしては、無機フィラーや有機フィラーを用いることができる。

上記無機フィラーとしては、例えば、シリカ、タルク、アルミナ等が挙げられる。

上記有機フィラーとしては、例えば、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等が挙げられる。なかでも、タルクが好ましい。

これらのその他のフィラーは、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。

[0053] 上記周辺封止剤は、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、上記周辺封止剤の硬化反応をより促進させる役割を有する。

[0054] 上記増感剤としては、例えば、アントラセン系化合物、チオキサントン系化合物、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。

上記アントラセン系化合物としては、例えば、9, 10-ジブトキシアントラセン等が挙げられる。

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

これらの増感剤は、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。

[0055] 上記周辺封止剤100重量部中における上記増感剤の含有量の好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は3重量部である。上記増感剤の含有量が0.05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光を伝えることができる。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。

[0056] 上記周辺封止剤は、安定剤を含有してもよい。上記安定剤を含有することにより、上記周辺封止剤は、より保存安定性に優れるものとなる。

[0057] 上記安定剤としては、例えば、芳香族アミン化合物、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられる。

上記芳香族アミン化合物としては、例えば、ベンジルアミン、アミノフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

なかでも、芳香族系アミン化合物が好ましく、ベンジルアミンがより好まし

い。

これらの安定剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

[0058] 上記周辺封止剤100重量部中における上記安定剤の含有量の好ましい下限は0.001重量部、好ましい上限は2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、得られる周辺封止剤が優れた硬化性を維持したまま保存安定性により優れるものとなる。上記安定剤の含有量のより好ましい下限は0.005重量部、より好ましい上限は1重量部である。

[0059] 上記周辺封止剤は、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、上記周辺封止剤と基板等との接着性を向上させる役割を有する。

[0060] 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種以上が組み合わせて用いられてもよい。

[0061] 上記周辺封止剤100重量部中における上記シランカップリング剤の含有量の好ましい下限は0.1重量部、好ましい上限は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のブリードアウトを防止しつつ、得られる周辺封止剤の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0.3重量部、より好ましい上限は3重量部である。

[0062] 上記周辺封止剤は、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、上記周辺封止剤の塗膜の平坦性を向上させることができる。

[0063] 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

、例えば、シリコン系、アクリル系、フッ素系等のものを用いることができる。

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、ビックケミー・ジャパン社製の表面改質剤、楠本化成社製の表面改質剤、AGCセイミケミカル社製の表面改質剤等が挙げられる。

上記ビックケミー・ジャパン社製の表面改質剤としては、例えば、BYK-300、BYK-302、BYK-331等が挙げられる。

上記楠本化成社製の表面改質剤としては、例えば、UVX-272等が挙げられる。

上記AGCセイミケミカル社製の表面改質剤としては、例えば、サーフロンS-611等が挙げられる。

[0064] 上記周辺封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、周辺封止剤中に発生した酸と反応する化合物及び／又はイオン交換樹脂を含有してもよい。

[0065] 上記発生した酸と反応する化合物としては、酸と中和する物質、例えば、アルカリ金属の炭酸塩若しくは炭酸水素塩、又は、アルカリ土類金属の炭酸塩若しくは炭酸水素塩等が挙げられる。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が用いられる。

[0066] 上記イオン交換樹脂としては、陽イオン交換型、陰イオン交換型、両イオン交換型のいずれも使用することができるが、特に塩化物イオンを吸着することのできる陽イオン交換型又は両イオン交換型が好適である。

[0067] 上記周辺封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、硬化遅延剤、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、スパーサー等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

[0068] 上記周辺封止剤は、アウトガスの発生を抑制する観点から、溶剤を含有しないことが好ましい。

なお、本明細書において「溶剤を含有しない」とは、溶剤の含有量が1000ppm未満であることを意味する。

[0069] 上記周辺封止剤を製造する方法としては、例えば、混合機を用いて、ポリオレフィンと、硬化性樹脂と、重合開始剤及び／又は熱硬化剤と、吸水性フィラーや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。

上記混合機としては、例えば、ホモディスペー、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本ロール等が挙げられる。

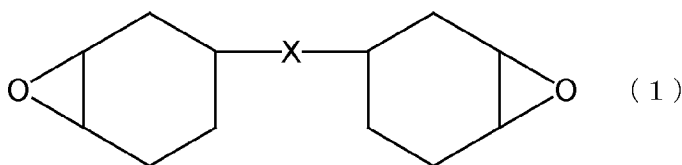
[0070] (面内封止剤)

上記面内封止剤は、硬化性樹脂を含有することが好ましい。

上記硬化性樹脂としては、脂環式エポキシ化合物及び／又はオキセタン化合物を用いることが好ましい。なかでも、保存安定性と速硬化性とを両立する観点から、上記硬化性樹脂として上記脂環式エポキシ化合物と上記オキセタン化合物とを組み合わせ用いることがより好ましい。

[0071] 上記脂環式エポキシ化合物としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1,2:8,9-ジエポキシリモネン、4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(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シルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、3,4,3',4'-ジエポキシシクロヘキシル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンジオキサイド等が挙げられる。なかでも、上記脂環式エポキシ化合物は、下記式(1)で表される脂環式エポキシ化合物を含むことが好ましい。

[0072] [化1]



[0073] 式(1)中、Xは、 $-C(=O)O-$ 若しくは $-C(=O)-$ で中断又は直結されていてもよい炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基、或いは、結合手を表す。

[0074] 上記オキセタン化合物としては、例えば、4, 4'-ビス((3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル)ビフェニル、3-エチル-3-(((3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ)メチル)オキセタン、フェノキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-((2-エチルヘキシルオキシ)メチル)オキセタン、3-エチル-3-((3-(トリエトキシシリル)プロポキシ)メチル)オキセタン、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタン、1, 4-ビス(((3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ)メチル)ベンゼン等が挙げられる。なかでも、上記オキセタン化合物は、3-エチル-3-(((3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ)メチル)オキセタンを含むことが好ましい。

[0075] 上記硬化性樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲で、粘度調整等の目的で他の硬化性樹脂を含有してもよい。

上記他の硬化性樹脂としては、例えば、上記脂環式エポキシ化合物以外のその他のエポキシ化合物や、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

上記その他のエポキシ化合物としては、例えば、ジシクロペンタジエンジメタノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル等が挙げられる。

上記ビニルエーテル化合物としては、例えば、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジシクロペンタジエンビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニル

エーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

[0076] 上記面内封止剤100重量部中における上記硬化性樹脂の含有量の好ましい下限は70重量部、好ましい上限は99.99重量部である。上記硬化性樹脂の含有量がこの範囲であることにより、上記面内封止剤の硬化収縮率に対する上記周辺封止剤の硬化収縮率の比率を上述した範囲とすることが容易となる。また、得られる面内封止剤が硬化性や接着性により優れるものとなる。上記硬化性樹脂の含有量のより好ましい下限は80重量部、より好ましい上限は99.98重量部である。

[0077] 上記面内封止剤は、重合開始剤を含有することが好ましく、カチオン重合開始剤を含有することがより好ましい。

上記面内封止剤に用いられるカチオン重合開始剤としては、上記周辺封止剤において挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0078] 上記面内封止剤100重量部中における上記重合開始剤の含有量の好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は10重量部である。上記重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる面内封止剤が硬化性及び保存安定性により優れるものとなる。上記重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.2重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0079] 上記面内封止剤は、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、上記面内封止剤の硬化反応をより促進させる役割を有する。

上記面内封止剤に用いられる増感剤としては、上記周辺封止剤において挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0080] 上記面内封止剤100重量部中における上記増感剤の含有量の好ましい下限は0.05重量部、好ましい上限は3重量部である。上記増感剤の含有量が0.05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光を伝えることができる。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。

[0081] 上記面内封止剤は、熱硬化剤を含有してもよい。

上記面内封止剤に用いられる熱硬化剤としては、上記周辺封止剤において挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0082] 上記面内封止剤100重量部中における上記熱硬化剤の含有量の好ましい下限は0.01重量部、好ましい上限は10重量部である。上記熱硬化剤の含有量が0.01重量部以上であることにより、得られる周辺封止剤が熱硬化性により優れるものとなる。上記熱硬化剤の含有量が10重量部以下であることにより、得られる周辺封止剤が保存安定性により優れるものとなる。上記熱硬化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、更に好ましい下限は1重量部、更に好ましい上限は3重量部である。

[0083] 上記面内封止剤は、安定剤を含有してもよい。

上記安定剤としては、例えば、芳香族アミン化合物、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられる。

上記芳香族アミン化合物としては、例えば、ベンジルアミン、アミノフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

なかでも、芳香族アミン化合物が好ましく、ベンジルアミンがより好ましい。

これらの安定剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

[0084] 上記面内封止剤100重量部中における上記安定剤の含有量の好ましい下限は0.001重量部、好ましい上限は2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、得られる周辺封止剤が優れた硬化性を維持したまま保存安定性により優れるものとなる。上記安定剤の含有量のより好ましい下限は0.005重量部、より好ましい上限は1重量部である。

[0085] 上記面内封止剤は、接着性を向上させること等を目的として、本発明の目的を阻害しない範囲において、フィラーを含有してもよい。

上記面内封止剤が含有してもよいフィラーとしては、無機フィラーや有機フ

ィラーを用いることができる。

上記無機フィラーとしては、例えば、シリカ、タルク、アルミナ等が挙げられる。

上記有機フィラーとしては、例えば、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等が挙げられる。

[0086] 上記面内封止剤100重量部中における上記フィラーの含有量の好ましい下限は0.001重量部、好ましい上限は2重量部である。上記フィラーの含有量がこの範囲であることにより、優れた塗布性を維持しつつ、得られる面内封止剤の接着性を向上させる効果により優れるものとなる。

[0087] 上記面内封止剤は、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、上記面内封止剤と基板等との接着性を向上させる役割を有する。

上記面内封止剤に用いられるシランカップリング剤としては、上記周辺封止剤において挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0088] 上記面内封止剤100重量部中における上記シランカップリング剤の含有量の好ましい下限は0.1重量部、好ましい上限は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のブリードアウトを防止しつつ、得られる面内封止剤の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0.3重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0089] 上記面内封止剤は、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、上記面内封止剤の塗膜の平坦性を向上させることができる。

上記面内封止剤に用いられる表面改質剤としては、上記周辺封止剤において挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0090] 本発明の有機EL表示素子用面内封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、素子電極の耐久性を向上させるために、有機EL表示素子用面内封止剤

中に発生した酸と反応する化合物及び／又はイオン交換樹脂を含有してもよい。

上記面内封止剤に用いられる上記発生した酸と反応する化合物及び上記イオン交換樹脂としては、上記周辺封止剤において挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0091] また、上記面内封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、硬化遅延剤、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。

[0092] 上記面内封止剤は、アウトガスの発生を抑制する観点から、溶剤を含有しないことが好ましい。

[0093] 上記面内封止剤を製造する方法としては、混合機を用いて、硬化性樹脂と、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。

上記混合機としては、例えば、ホモディスパー、ホモキサー、万能キサー、プラネタリーキサー、ニーダー、3本ロール等が挙げられる。

[0094] 上記面内封止剤は、E型粘度計を用いて、25℃、20rpmの条件で測定した全体の粘度の好ましい下限が50mPa・s、好ましい上限が150mPa・sである。上記面内封止剤の粘度がこの範囲であることにより、塗布性により優れるものとなる。上記面内封止剤の粘度のより好ましい下限は60mPa・s、より好ましい上限は140mPa・sである。

なお、上記E型粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22（東機産業社製）等が挙げられる。

[0095] 上記面内封止剤は、表面張力の好ましい下限が15mN/m、好ましい上限が45mN/mである。上記面内封止剤の表面張力がこの範囲であることにより、塗布性により優れるものとなる。上記面内封止剤の表面張力のより好ましい下限は20mN/m、より好ましい上限は35mN/mである。

なお、本明細書において、上記表面張力は、25℃において動的濡れ性試験機により測定される値である。

[0096] (有機EL表示素子)

本発明の有機EL表示素子用封止剤セットにおける上記周辺封止剤の硬化物と上記面内封止剤の硬化物とを有する有機EL表示素子もまた、本発明の1つである。

[0097] 本発明の有機EL表示素子において、上記周辺封止剤の硬化物は、有機EL表示素子の周縁部を囲む封止壁に用いられる。

上記周辺封止剤の硬化物を用いてなる封止壁は、得られる有機EL表示素子の表示領域を広く確保する等の観点から、厚さが5mm以下であることが好ましい。

[0098] 本発明の有機EL表示素子としては、表示領域の大きさが対角40インチ以上60インチ以下であるものが好適である。

発明の効果

[0099] 本発明によれば、有機EL表示素子の基板等の反りを抑制できる有機EL表示素子用封止剤セットを提供することができる。また、本発明によれば、該有機EL表示素子用封止剤セットの硬化物を有する有機EL表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0100] 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。

[0101] (実施例1～3、比較例1、2)

表1に記載された配合比に従い、スペーサー粒子以外の各材料を、攪拌混合機を用い、攪拌速度2000rpmで3分間攪拌混合した後、更に3本ロールにて混練した。なお、表1における酸化カルシウムとしては、粒径が10 μ m以下になるようにボールミル(日陶科学社製、「ANZ-53D」)によって乾式バッチ粉碎したものを使用した。その後、スペーサー粒子を加え、攪拌混合機を用いて均一に分散させることにより、周辺封止剤を作製した。

また、表1に記載された配合比に従い、各材料を、攪拌混合機を用い、攪拌

速度2000rpmで3分間攪拌混合して面内封止剤を作製した。

上記攪拌混合機としては、AR-250（シンキー社製）を用い、上記3本ロールとしては、NR-42A（ノリタケ社製）を用いた。

得られた各周辺封止剤と各面内封止剤とを、表1に記載したように組み合わせて、有機EL表示素子用封止剤セットを得た。

得られた各周辺封止剤を10 μ mの厚さとなるように成膜した後、UV-LED照射装置を用いて波長365nmの紫外線を3000mJ/cm²照射することにより硬化物を得た。また、得られた各面内封止剤を10 μ mの厚さとなるように成膜した後、100℃で30分オーブンで加熱することにより硬化物を得た。

得られた各周辺封止剤、各面内封止剤、及び、それらの硬化物について、電子はかり式比重計を用いて25℃における比重を測定し、上述した式により硬化収縮率を測定した。上記電子はかり式比重計としては、DME-220H（新光電子社製）を用いた。各硬化収縮率の測定結果、及び、面内封止剤の硬化収縮率に対する周辺封止剤の硬化収縮率の比率（周辺封止剤の硬化収縮率/面内封止剤の硬化収縮率）を表1に示した。

[0102] <評価>

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

[0103] （反り防止性）

（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
長さ50mm、幅70mm、厚さ0.7mmのガラスにITO電極を1000Åの厚さとなるように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、及び、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-オゾンクリーナにて直前処理を行った。UV-オゾンクリーナとしては、NL-UV253（日本レーザー電子社製）を用いた。

次に、直前処理後の基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、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 -NPD) を200mg入れ、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200mg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 -NPDの入った坩堝を加熱し、 α -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、タングステン製抵抗加熱ボートを有する別の真空蒸着装置に移し、真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ボートの1つにフッ化リチウム200mgを入れ、別のタングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウム線1.0g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有する積層体が配置された基板を取り出した。

[0104] (2) 有機EL表示素子の作製

積層体が配置された基板の周縁部に、周辺封止剤を線幅(硬化後の封止壁の厚さ)が5mmとなるよう塗布し、その内側に面内封止剤を、積層体全体を覆うように塗布した後、長さ50mm、幅50mm、厚さ0.7mmのガラスを重ね合わせた。その後、UV-LED照射装置を用いて波長365nmの紫外線を 3000 mJ/cm^2 照射した後、 100°C で30分加熱することで周辺封止剤及び面内封止剤を硬化させて有機EL表示素子を作製した。

[0105] (3) 基板の反りの確認

得られた有機EL表示素子を 90°C で60日間オープンで加熱した後、平坦な面に置き、基板の反りの有無を確認した。基板の反りは、下側の基板の中心部が0.1mm以上浮いているか否かによって判定した。基板に反りが確認されなかった場合を「○」、基板に反りが確認された場合を「×」として

反り防止性を評価した。

[0106]

[表1]

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	
周辺封止剤 組成 (重量部)	ポリオレフィン						
	硬化性樹脂	ポリイソブチレン (JXTGエネルギー社製、「テトラックス 4T」)	31	21	21	21	21
		インボルニルメタクリレート (新中村化学工業社製、「NKエステル IB」)	23	28	24	21	18
		トリシクロヘキサジメタノールジアクリレート (新中村化学工業社製、「NKエステル DCP」)	8	13	18	21	24
	粘着付与樹脂	10	10	10	9	9	
	光ラジカル重合開始剤	脂環族系石油樹脂 (荒川化学社製、「アルコンP-140」)					
		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 (IGM Resins社製、「Omnirad 907」)	2	2	2	2	2
	吸水性ファイバー	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	
	スパーサー	酸化カルシウム (林純業工業社製、「89-0063-56」)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		スパーサー粒子 (積水化学工業社製、「マイクロパール SP-210」)	70	70	70	70	70
硬化性樹脂	3, 4, 3', 4'-ジエポキシクロヘキシル (ダイセル社製、「セロキサイド 8000」)	29	29	29	29	29	
	3-エチル-3-(((3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ)メチル)オキセタン (東亜合成社製、「アロンオキセタン OXT-221」)	1	1	1	1	1	
熱カチオン重合開始剤	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 (King Industries社製、「CXC-1821」)	4.5	5.1	5.4	5.7	5.8	
周辺封止剤の硬化収縮率(%)		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	
面内封止剤の硬化収縮率(%)		0.82	0.93	0.98	1.04	1.05	
評価	面内封止剤の硬化収縮率に対する周辺封止剤の硬化収縮率の比率 (周辺封止剤の硬化収縮率/面内封止剤の硬化収縮率)	○	○	○	×	×	
	反り防止性						

産業上の利用可能性

[0107] 本発明によれば、有機EL表示素子の基板等の反りを抑制できる有機EL表示素子用封止剤セットを提供することができる。また、本発明によれば、該有機EL表示素子用封止剤セットの硬化物を有する有機EL表示素子を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機EL表示素子の周縁部を囲んで封止する周辺封止剤と、該周辺封止剤の内側において有機発光材料層を有する積層体を被覆して封止する面内封止剤とを組み合わせる有機EL表示素子用封止剤セットであって、
前記面内封止剤の硬化収縮率に対する前記周辺封止剤の硬化収縮率の比率が1.00以下であることを特徴とする有機EL表示素子用封止剤セット。
- [請求項2] 前記周辺封止剤は、ポリオレフィンを含有する請求項1記載の有機EL表示素子用封止剤セット。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の有機EL表示素子用封止剤セットにおける前記周辺封止剤の硬化物と前記面内封止剤の硬化物とを有する有機EL表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/025771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; G09F 9/30(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i; H05B 33/04(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i

FI: H05B33/04; H05B33/14 A; H01L27/32; C08L23/00; H01L23/30 F; G09F9/30 365; G09F9/30 309

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)

H01L23/29; H01L23/31; C08L23/00; G09F9/30; H01L27/32; H05B33/04; H01L51/50

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
A	JP 2016-12433 A (JOLED INC.) 21.01.2016 (2016-01-21) paragraphs [0068]-[0069], fig. 2	1-3
A	JP 2011-7986 A (SEIKO EPSON CORP.) 13.01.2011 (2011-01-13) paragraph [0026], fig. 3	1-3
A	JP 2009-47879 A (SEIKO EPSON CORP.) 05.03.2009 (2009-03-05) paragraphs [0055]-[0056], fig. 3	1-3
A	WO 2008/078648 A1 (SHARP CORP.) 03.07.2008 (2008-07-03) paragraph [0054], fig. 1	1-3
A	WO 2015/033878 A1 (DAICEL CORPORATION) 12.03.2015 (2015-03-12) entire text, all drawings	1-3
A	JP 2015-196783 A (DAICEL CORPORATION) 09.11.2015 (2015-11-09) entire text, all drawings	1-3

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

“T” 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
20 August 2020 (20.08.2020)

Date of mailing of the international search report
01 September 2020 (01.09.2020)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/025771

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-12433 A	21 Jan. 2016	(Family: none)	
JP 2011-7986 A	13 Jan. 2011	US 2010/0327737 A1 paragraphs [0133], [0135], fig. 3 CN 101930701 A KR 10-2010-0138824 A TW 201110802 A	
JP 2009-47879 A	05 Mar. 2009	US 2009/0051274 A1 paragraphs [0094]- [0102], fig. 3 CN 101373786 A KR 10-2009-0019690 A TW 200926879 A	
WO 2008/078648 A1	03 Jul. 2008	US 2010/0090596 A1 paragraph [0068], fig. 1A-1B CN 101548578 A	
WO 2015/033878 A1	12 Mar. 2015	TW 201518378 A KR 10-2016-0011229 A CN 105745273 A	
JP 2015-196783 A	09 Nov. 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; G09F 9/30(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i; H05B 33/04(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: H05B33/04; H05B33/14 A; H01L27/32; C08L23/00; H01L23/30 F; G09F9/30 365; G09F9/30 309		
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）） H01L23/29; H01L23/31; C08L23/00; G09F9/30; H01L27/32; H05B33/04; H01L51/50 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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
A	JP 2016-12433 A (株式会社 J O L E D) 21.01.2016 (2016 - 01 - 21) 段落[0068]-[0069], [図2]	1-3
A	JP 2011-7986 A (セイコーエプソン株式会社) 13.01.2011 (2011 - 01 - 13) 段落[0026], [図3]	1-3
A	JP 2009-47879 A (セイコーエプソン株式会社) 05.03.2009 (2009 - 03 - 05) 段落[0055]-[0056], [図3]	1-3
A	WO 2008/078648 A1 (シャープ株式会社) 03.07.2008 (2008 - 07 - 03) 段落[0054], [図1]	1-3
A	WO 2015/033878 A1 (株式会社ダイセル) 12.03.2015 (2015 - 03 - 12) 全文, 全図	1-3
A	JP 2015-196783 A (株式会社ダイセル) 09.11.2015 (2015 - 11 - 09) 全文, 全図	1-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 20.08.2020	国際調査報告の発送日 01.09.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小久保 州洋 20 1169 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/025771

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-12433	A	21.01.2016	(ファミリーなし)	
JP	2011-7986	A	13.01.2011	US 2010/0327737 A1 段落[0133], [0135], 図3	
				CN 101930701 A	
				KR 10-2010-0138824 A	
				TW 201110802 A	
JP	2009-47879	A	05.03.2009	US 2009/0051274 A1 段落[0094]-[0102], 図3	
				CN 101373786 A	
				KR 10-2009-0019690 A	
				TW 200926879 A	
WO	2008/078648	A1	03.07.2008	US 2010/0090596 A1 段落[0068], 図1A-1B	
				CN 101548578 A	
WO	2015/033878	A1	12.03.2015	TW 201518378 A	
				KR 10-2016-0011229 A	
				CN 105745273 A	
JP	2015-196783	A	09.11.2015	(ファミリーなし)	