

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6285871号
(P6285871)

(45) 発行日 平成30年2月28日(2018.2.28)

(24) 登録日 平成30年2月9日(2018.2.9)

(51) Int. Cl. F I
C09J 7/00 (2018.01) C O 9 J 7/00
C09J 123/22 (2006.01) C O 9 J 123/22
C09J 109/00 (2006.01) C O 9 J 109/00
C09J 11/08 (2006.01) C O 9 J 11/08

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2014-549914 (P2014-549914)	(73) 特許権者	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(86) (22) 出願日	平成25年11月29日(2013.11.29)	(74) 代理人	100108419 弁理士 大石 治仁
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/082170	(72) 発明者	西嶋 健太 東京都板橋区本町23-23 リンテック株式会社内
(87) 国際公開番号	W02014/084349	(72) 発明者	永縄 智史 東京都板橋区本町23-23 リンテック株式会社内
(87) 国際公開日	平成26年6月5日(2014.6.5)	(72) 発明者	淵 恵美 東京都板橋区本町23-23 リンテック株式会社内
審査請求日	平成28年9月13日(2016.9.13)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-263791 (P2012-263791)		
(32) 優先日	平成24年11月30日(2012.11.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、接着シートおよび電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

接着剤組成物を用いて形成された接着剤層と、該接着剤層の片面に設けられた剥離シートとからなる接着シートであって、

前記接着剤組成物が、イソブチレン系重合体(A)、水酸基を有するジエン系ゴム(B)、および架橋剤(C)を含有し、

前記イソブチレン系重合体(A)は、主鎖及び/又は側鎖にポリイソブチレン骨格を有する重合体であり、

前記ジエン系ゴム(B)は、水酸基含有ポリブタジエンゴム、水酸基含有ポリイソプレンゴム、水酸基含有スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、水酸基含有アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム又はこれらの組み合わせであり、

前記架橋剤(C)は、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤又はこれらの組み合わせであり、

前記ジエン系ゴム(B)の配合量が、前記イソブチレン系重合体(A)100質量部に対して1~60質量部である組成物である、接着シート。

【請求項2】

接着剤組成物を用いて形成された接着剤層と、該接着剤層の両面に設けられた剥離シートとからなる接着シートであって、

前記接着剤組成物が、イソブチレン系重合体(A)、水酸基を有するジエン系ゴム(B)、および架橋剤(C)を含有し、

前記イソブチレン系重合体 (A) は、主鎖及びノ又は側鎖にポリイソブチレン骨格を有する重合体であり、

前記ジエン系ゴム (B) は、水酸基含有ポリブタジエンゴム、水酸基含有ポリイソブレンゴム、水酸基含有スチレン - ブタジエン共重合体ゴム、水酸基含有アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム又はこれらの組み合わせであり、

前記架橋剤 (C) は、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤又はこれらの組み合わせであり、

前記ジエン系ゴム (B) の配合量が、前記イソブチレン系重合体 (A) 100 質量部に対して 1 ~ 60 質量部である組成物である、接着シート。

【請求項 3】

前記イソブチレン系重合体 (A) が、イソブチレンとイソプレンの共重合体である、請求項 1 又は 2 に記載の接着シート。

【請求項 4】

前記ジエン系ゴム (B) が、水酸基を有する水添ジエン系ゴムである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着シート。

【請求項 5】

前記ジエン系ゴム (B) の 1 分子あたりの水酸基数の平均値が、1.5 ~ 10 である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の接着シート。

【請求項 6】

前記ジエン系ゴム (B) が、主鎖末端に水酸基を有するものである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の接着シート。

【請求項 7】

前記接着剤組成物中の前記架橋剤 (C) の配合量が、架橋剤 (C) の架橋性基 (金属キレート系架橋剤の場合は、金属キレート系架橋剤) が、ジエン系ゴム (B) の水酸基に対して、0.1 ~ 5 当量となる量である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の接着シート。

【請求項 8】

接着剤組成物が、さらに、粘着付与剤 (D) を含有するものである、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の接着シート。

【請求項 9】

前記粘着付与剤 (D) が、軟化点が 50 ~ 160 のものである、請求項 8 に記載の接着シート。

【請求項 10】

前記接着剤組成物中の前記粘着付与剤 (D) の配合量が、前記イソブチレン系重合体 (A) 100 質量部に対して 5 ~ 70 質量部である、請求項 8 又は 9 に記載の接着シート。

【請求項 11】

前記接着剤層が、ジエン系ゴム (B) と架橋剤 (C) とが反応して形成されたものである、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の接着シート。

【請求項 12】

電子デバイスの封止材の形成に用いられるものである、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の接着シート。

【請求項 13】

封止材を備える電子デバイスであって、前記封止材が、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の接着シートを用いて形成されたものである電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水分遮断性に優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスに優れた接着剤層の形成材料として有用な接着剤組成物、この接着剤組成物を用いて形成された接着剤層を有する接着シート、及び、前記接着剤組成物又は前記接着シートを用いて形成された封止材を備える電子デバイスに関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

近年、有機EL素子は、低電圧直流駆動による高輝度発光が可能な発光素子として注目されている。

しかし、有機EL素子には、時間の経過とともに、発光輝度、発光効率、発光均一性等の発光特性が低下し易いという問題があった。

この発光特性の低下の問題の原因として、酸素や水分等が有機EL素子の内部に浸入し、電極や有機層を劣化させることが考えられる。そして、この問題を解決すべく、封止材を用いる方法がいくつか提案されている。

例えば、特許文献1には、ガラス基板上に薄膜状の透明電極及び背面電極によって挟持された有機物EL層を、耐湿性を有する光硬化性樹脂層(封止材)で被覆した有機EL素子が開示されている。また、特許文献2には、防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムを用いて、有機EL素子を封止する方法が開示されている。

10

【0003】

有機EL素子の封止材料である接着剤や粘着剤としては、透明性等の光学特性の観点から、アクリル系の接着剤や粘着剤(以下、「アクリル系接着剤等」という。)が提案されている。

例えば、特許文献3には、有機ELディスプレイ用の封止材料として、紫外線硬化機能と室温硬化機能を有するアクリル系接着剤が開示されている。

特許文献4には、有機EL素子の製造工程中に行われる、水分等を除去するための加熱、乾燥処理を経ても、透明性が維持される粘着剤層を形成し得る粘着剤として、アクリル系粘着剤が開示されている。

20

しかしながら、アクリル系接着剤等を用いて形成された封止材は、水分遮断性が十分ではないため、有機EL素子の封止材のように極めて高い水分遮断性が要求される封止材としては適していなかった。

さらに、アクリル系接着剤等を用いて形成された封止材が架橋構造を有するものである場合、衝撃、振動、発熱等により、封止材が被着体から剥離し易くなり、水分遮断性が大きく低下するおそれがあった。

【0004】

また、近年、良好な水分遮断性を有する封止用接着剤として、ポリイソブチレン系樹脂を含有する接着剤が提案されている。

30

例えば、特許文献5には、有機EL素子の封止材として用いられる、特定の水素添加環状オレフィン系ポリマーとポリイソブチレン樹脂を含有する接着性組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平5-182759号公報

【特許文献2】特開平5-101884号公報

【特許文献3】特開2004-87153号公報

40

【特許文献4】特開2004-224991号公報

【特許文献5】特表2009-524705号公報(WO2007/0087281号パンフレット)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献5に記載の接着性組成物を用いて得られる封止材は、アクリル系接着剤を用いた封止材に比してより優れた水分遮断性を有するものの、有機EL素子等の封止材としては十分な水分遮断性を有していなかった。また、粘着力と保持力のバランスが悪いため、デバイスの駆動時の発熱や振動によって、封止材が被着体からズレたり、剥離したりする

50

ことにより、水分遮断性が大きく低下するおそれがあった。

【 0 0 0 7 】

本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、水分遮断性に優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスに優れた接着剤層の形成材料として有用な接着剤組成物、この接着剤組成物を用いて形成された接着剤層を有する接着シート、及び、前記接着剤組成物又は前記接着シートを用いて形成された封止材を備える電子デバイス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】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、イソブチレン系重合体、水酸基を有するジエン系ゴム、及び、架橋剤を配合してなる接着剤組成物を用いることで、十分な凝集力を有し、水分遮断性に優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスに優れた接着剤層が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 9 】

かくして本発明によれば、下記(1)～(6)の接着剤組成物、下記(7)～(10)の接着シート、下記(11)の電子デバイスが提供される。

(1) イソブチレン系重合体(A)、水酸基を有するジエン系ゴム(B)、および架橋剤(C)を含有する接着剤組成物。

(2) 前記ジエン系ゴム(B)が、水酸基を有するポリブタジエンゴム、または水酸基を有するポリイソプレンゴムである、(1)に記載の接着剤組成物。

(3) 前記ジエン系ゴム(B)が、水酸基を有する水添ジエン系ゴムである(1)に記載の接着剤組成物。

(4) 前記ジエン系ゴム(B)の配合量が、前記イソブチレン系重合体(A)100質量部に対して1～60質量部である(1)に記載の接着剤組成物。

(5) 前記ジエン系ゴム(B)の1分子あたりの水酸基数の平均値が、1.5～10である、(1)に記載の接着剤組成物。

(6) 前記ジエン系ゴム(B)が、主鎖末端に水酸基を有するものである、(1)に記載の接着剤組成物。

(7) さらに、粘着付与剤(D)を含有する(1)に記載の接着剤組成物。

(8) 前記粘着付与剤(D)が、軟化点が50～160のものである、(7)に記載の接着剤組成物。

(9) 前記イソブチレン系重合体(A)が、イソブチレンとイソプレンの共重合体である、(1)に記載の接着剤組成物。

(10) (1)～(9)のいずれかに記載の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層と、該接着剤層の片面または両面に設けられた剥離シートを有する接着シート。

(11) (1)～(9)のいずれかに記載の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層と、基材シートを有する接着シート。

(12) 前記接着剤層が、ジエン系ゴム(B)と架橋剤(C)とが反応して形成されたものである、請求項10または11に記載の接着シート。

(13) 電子デバイスの封止材の形成に用いられるものである、(10)または(11)に記載の接着シート。

(14) 封止材を備える電子デバイスであって、前記封止材が、(1)～(9)のいずれかに記載の接着剤組成物、または(13)に記載の接着シートを用いて形成されたものである電子デバイス。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、水分遮断性に優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスに優れた接着剤層の形成材料として有用な接着剤組成物、この接着剤組成物を用いて形成された接着剤層を有する接着シート、及び、前記接着剤組成物又は前記接着シートを用いて形成された封止材を備える電子デバイスが提供される。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の接着シートの層構成の一例を示す図である。

【図2】本発明の接着シートの層構成の一例を示す図である。

【図3】本発明の電子デバイスの一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を、1) 接着剤組成物、2) 接着シート、及び、3) 電子デバイス、に項分けして詳細に説明する。

【0013】

10

1) 接着剤組成物

本発明の接着剤組成物は、イソブチレン系重合体(A)、水酸基を有するジエン系ゴム(B)、及び架橋剤(C)を含有する。

【0014】

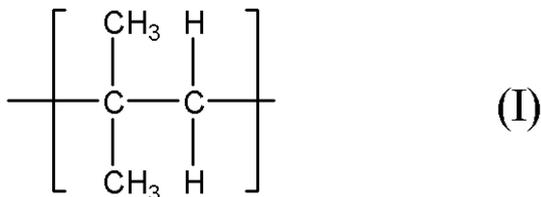
〔イソブチレン系重合体(A)〕

本発明に用いるイソブチレン系重合体(A)(以下、「重合体(A)」ということがある。)は、主鎖及び/又は側鎖にポリイソブチレン骨格を有する重合体である。すなわち、重合体(A)は、主鎖及び/又は側鎖に、下記式(I)で示される繰り返し単位を有するものである。

【0015】

20

【化1】



【0016】

重合体(A)の具体例としては、イソブチレンの単独重合体(ポリイソブチレン)、イソブチレンとイソプレンの共重合体(ブチルゴム)、イソブチレンとn-ブテンの共重合体、イソブチレンとブタジエンの共重合体、及びこれら共重合体を臭素化又は塩素化して得られるハロゲン化共重合体等が挙げられる。

30

これらのイソブチレン系重合体は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0017】

これらの中でも、重合体(A)としては、水分遮断性が高いという点から、イソブチレンとイソプレンの共重合体が好ましい。

イソブチレンとイソプレンの共重合体において、イソプレン由来の繰り返し単位の量は、全繰り返し単位中、好ましくは0.1~30質量%、より好ましくは0.5~25質量%、さらに好ましくは1~10質量%である。

40

イソプレン由来の繰り返し単位の量が上記範囲内であれば、水分遮断性が高く、かつ架橋構造を有する接着剤層を効率よく形成することができる。

【0018】

重合体(A)の数平均分子量(Mn)は、好ましくは100,000~2,000,000、より好ましくは100,000~1,500,000、さらに好ましくは100,000~1,000,000である。

数平均分子量(Mn)が100,000以上の重合体(A)を用いることで、接着剤組成物の流動性が適度なものとなり、十分な接着性を有する接着剤層を形成し易くなる。また、数平均分子量(Mn)が2,000,000以下の重合体(A)は、一般的な有機溶剤に溶解し易いため、接着剤組成物を効率よく調製することができる。

50

数平均分子量 (M_n) は、テトラヒドロフランを溶媒として用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定し (GPC 分析)、標準ポリスチレンで換算した値である。

【0019】

重合体 (A) は、公知の方法、例えば、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素等のルイス酸触媒の存在下で単量体を重合する方法によって得ることができる。

また、重合体 (A) としては、市販品を用いることもできる。市販品としては、商品名: Exxon Butyl (日本ブチル社製)、商品名: Vistanex (Exxon Chemical Co. 製)、商品名: Hycar (Goodyear 社製)、商品名: Oppanol (BASF 社製) 等が挙げられる。

10

【0020】

〔水酸基を有するジエン系ゴム (B) 〕

本発明に用いる水酸基を有するジエン系ゴム (B) (以下、「ジエン系ゴム (B)」) ということがある。) は、主鎖末端及び/又は側鎖に水酸基を有する重合体で構成されたジエン系ゴムである。

「ジエン系ゴム」とは、「ポリマー主鎖に二重結合を有するゴム状高分子」をいう。

【0021】

ジエン系ゴム (B) としては、水酸基を有するジエン系ゴムであれば、特に限定されないが、架橋剤 (C) と反応し易いという点から、主鎖末端に水酸基を有していることが好ましい。なお、水酸基を有するジエン系ゴム (B) は、水酸基以外の官能基を有していてもよい。

20

ジエン系ゴム (B) の 1 分子あたりの水酸基数の平均値は 1.5 以上、好ましくは 1.5 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 5 である。1 分子あたり 1.5 個以上の水酸基を有することで、十分な凝集力を有する接着剤層を効率よく形成することができる。水酸基数が少なすぎると、接着剤層の凝集力が不十分となるおそれがあり、水酸基数が多すぎると、イソブチレン系重合体 (A) とジエン系ゴム (B) の相溶性が低下する傾向がある。

また、ジエン系ゴム (B) の水酸基含有量は、好ましくは 0.1 ~ 2 mol / Kg、より好ましくは 0.5 ~ 1 mol / Kg である。水酸基含有量を上記範囲とすることで、十分な凝集力を有する接着剤層を効率よく形成することができる。水酸基含有量が少なすぎると、接着剤層の凝集力が不十分となるおそれがあり、水酸基含有量が多すぎると、イソブチレン系重合体 (A) とジエン系ゴム (B) の相溶性が低下する傾向がある。

30

【0022】

ジエン系ゴム (B) としては、水酸基含有ポリブタジエンゴム、水酸基含有ポリイソプレンゴム、水酸基含有スチレン - ブタジエン共重合体ゴム、水酸基含有アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム等が挙げられる。これらのジエン系ゴム (B) は、水素添加処理されていないもの (水酸基含有未水添ジエン系ゴム) であってもよく、水素添加処理されたもの (水酸基含有水添ジエン系ゴム) であってもよい。

これらの中でも、ジエン系ゴム (B) としては、イソブチレン系重合体 (A) との相溶性が高く、かつ、十分な凝集力を有し、水分遮断性が高い接着剤層を効率よく形成し得るという観点から、水酸基含有ポリブタジエンゴムまたは水酸基含有ポリイソプレンゴムが好ましい。

40

また、ジエン系ゴム (B) は、高温湿熱下であっても変色しにくい接着剤層を形成し得るという観点から、水酸基を有する水添ジエン系ゴムが好ましい。水酸基を有する水添ジエン系ゴムは、部分水添物であっても、完全水添物であってもよい。

また、ジエン系ゴム (B) は、臭素価が、好ましくは 0 ~ 200 g / 100 g、より好ましくは 0 ~ 50 g / 100 g、さらに好ましくは 0 ~ 10 g / 100 g である。臭素価を上記範囲とすることで、高温湿熱下であっても変色しにくい接着剤層を形成することができる。臭素価は、例えば、JIS K 2605 に準拠して測定することができる。

ジエン系ゴム (B) は、1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

50

【0023】

ジエン系ゴム(B)は、常温(25)で液状物であって、架橋することで、ゴム弾性を示す固体となるもの(液状ゴム)が好ましい。ジエン系ゴム(B)が液状ゴムであることで、イソブチレン系重合体(A)との相溶性が向上し、水分遮断性が高い接着剤層を効率よく形成することができる。

【0024】

ジエン系ゴム(B)の数平均分子量は、好ましくは500~300,000、より好ましくは1,000~50,000、さらに好ましくは1,000~10,000である。ジエン系ゴム(B)の数平均分子量が500以上であることで、接着剤層を形成したときに、ジエン系ゴム(B)のブリードアウトを避けることができる。また、ジエン系ゴム(B)の数平均分子量が300,000以下であることで、架橋反応が速やかに進行し、また、接着剤組成物を調製するときにイソブチレン系重合体(A)とよく混ざるため、十分な凝集力を有し、均一な接着剤層を効率よく形成することができる。

10

数平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒として用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーを行って得られた、標準ポリスチレン換算値である。

【0025】

ジエン系ゴム(B)は公知の方法により製造することができる。

例えば、過酸化水素、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド等の水酸基を有するアゾ化合物等を重合開始剤の存在下、ジエン系単量体をラジカル重合させることにより得ることができる。

20

また、ナフタレンジリチウム等の触媒の存在下、ジエン系単量体をアニオン重合させてリビングポリマーを得、さらに、このものにモノエポキシ化合物等を反応させることによっても、ジエン系ゴム(B)を得ることができる。

さらに、ジエン系単量体等と水酸基を有するビニル系単量体を共重合させることによってもジエン系ゴム(B)を得ることができる。

【0026】

ジエン系ゴム(B)としては、市販品を使用してもよい。市販品としては、商品名:Polybdシリーズ(水酸基を有する液状ポリブタジエン、出光興産社製)、Polyipシリーズ(水酸基を有する液状ポリイソブレン、出光興産社製)、商品名:エポールシリーズ(水酸基を有する液状の水添ポリイソブレン、出光興産社製)、商品名:GIシリーズ(水酸基を有する液状ポリブタジエン、日本曹達社製)、商品名:ポリテールシリーズ(水酸基変性水添ポリブタジエン、三菱化学株式会社製)等が挙げられる。

30

【0027】

ジエン系ゴム(B)の配合量は、重合体(A)100質量部に対して、好ましくは1~60質量部、より好ましくは5~50質量部、さらに好ましくは10~40質量部である。ジエン系ゴム(B)の配合量が、重合体(A)100質量部に対して、1質量部以上であることで、架橋構造を有する接着剤層を効率よく形成することができ、60質量部以下であることで、十分な粘着力を有する接着剤層を効率よく形成することができる。

【0028】

〔架橋剤(C)〕

本発明に用いる架橋剤(C)は、ジエン系ゴム(B)の水酸基と反応し、架橋構造を形成し得る化合物である。

40

架橋剤(C)としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤等が挙げられる。

【0029】

イソシアネート系架橋剤は、架橋性基としてイソシアネート基を有する化合物である。

イソシアネート系架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；これらの化合

50

物のビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体；等が挙げられる。

【0030】

エポキシ系架橋剤は、架橋性基としてエポキシ基を有する化合物である。

エポキシ系架橋剤としては、1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン等が挙げられる。

10

【0031】

アジリジン系架橋剤は、架橋性基としてアジリジン基を有する化合物である。

アジリジン系架橋剤としては、ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジンカーボキサミド)、トリメチロールプロパントリ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリ-アジリジニルプロピオネート、トルエン-2,4-ビス(1-アジリジンカーボキサミド)、トリエチレンメラミン、ビスイソフタロイル-1-(2-メチルアジリジン)、トリス-1-(2-メチルアジリジン)フォスフィン、トリメチロールプロパントリ-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等が挙げられる。

【0032】

金属キレート系架橋剤としては、金属原子がアルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、鉄、スズ等であるキレート化合物が挙げられ、なかでも、アルミニウムキレート化合物が好ましい。

20

アルミニウムキレート化合物としては、ジイソプロポキシアルミニウムモノオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムビスオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノオレエートモノエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノラウリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノステアリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノイソステアリルアセトアセテート等が挙げられる。

【0033】

これらの中でも、架橋剤(C)としては、架橋構造を効率よく形成し得ることから、イソシアネート系架橋剤が好ましい。

30

架橋剤(C)は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0034】

架橋剤(C)の配合量は、架橋剤(C)の架橋性基(金属キレート系架橋剤の場合は、金属キレート系架橋剤)が、ジエン系ゴム(B)の水酸基に対して、0.1~5当量となる量が好ましく、0.2~3当量となる量がより好ましい。架橋性基の量が上記範囲内であることで、架橋構造を有する接着剤層を効率よく形成することができる。

【0035】

〔粘着付与剤(D)〕

本発明の接着剤組成物には、粘着付与剤(D)を配合することができる。

粘着付与剤(D)を配合した接着剤組成物を用いることで、より優れた粘着性を有する接着剤層を効率よく形成することができる。

40

【0036】

粘着付与剤(D)は、接着剤層の粘着性を向上させるものであれば特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、脂環族系石油樹脂、脂肪族系石油樹脂、テルペン樹脂、エステル系樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジン系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、オレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、酢酸ビニル樹脂、およびこれらの変性樹脂又は水素添加された樹脂等が挙げられ、なかでも、脂環族系石油樹脂、脂肪族系石油樹脂、テルペン樹脂、エステル系樹脂が好ましい。

50

また、粘着付与剤(D)は、高温湿熱下であっても変色しにくい接着剤層を形成し得るといふ観点から、水素添加された樹脂が好ましい。水素添加された樹脂は、部分水添物であっても、完全水添物であってもよい。

粘着付与剤(D)は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0037】

粘着付与剤(D)の分子量(Mw)は、好ましくは、100~10,000、より好ましくは500~5,000である。

粘着付与剤(D)の軟化点は、好ましくは、50~160、より好ましくは60~140、さらに好ましくは70~130である。

粘着付与剤(D)の軟化点が50以上であれば、粘着力と保持力のバランスにより優れる接着剤層を効率よく形成することができる。

【0038】

また、粘着付与剤(D)としては、市販品を用いることもできる。かかる市販品としては、商品名：エスコレッツ1000シリーズ(エクソン化学社製)、商品名：クイントンA、B、R、商品名：CXシリーズ(日本ゼオン社製)等の脂肪族系石油樹脂；商品名：アルコンP、Mシリーズ(荒川化学社製)、商品名：ESCOREZシリーズ(エクソン・ケミカル社製)、商品名：EASTOTACシリーズ(イーストマン・ケミカル社製)、商品名：IMARVシリーズ(出光興産社製)等の脂環族系石油樹脂；商品名：YSレジンP、商品名：Aシリーズ(安原油脂社製)、商品名：クリアロンPシリーズ(ヤスハラ・ケミカル製)、商品名：ピコライトA、商品名：Cシリーズ(ハーキュレス社製)等のテルペン系樹脂；商品名：フォーラルシリーズ(ハーキュレス社製)、商品名：ペンセルAシリーズ、商品名：エステルガム、商品名：スーパー・エステル、商品名：パインクリスタル(荒川化学工業社製)等のエステル系樹脂；等が挙げられる。

【0039】

粘着付与剤(D)を配合する場合、その配合量は、重合体(A)100質量部に対して、通常、5~70質量部、好ましくは10~60質量部、より好ましくは10~50質量部である。

粘着付与剤(D)の配合量が、重合体(A)100質量部に対して、5質量部以上であることで、粘着性により優れる接着剤層を効率よく形成することができ、70質量部以下であることで、接着剤層の凝集力の低下を避けることができる。

【0040】

〔その他の成分〕

本発明の接着剤組成物には、本発明の効果を妨げない範囲で、その他の成分を配合することができる。

その他の成分としては、シランカップリング剤、帯電防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、樹脂安定剤、充填剤、顔料、増量剤、軟化剤等の添加剤が挙げられる。

これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

その他の成分を配合する場合、それぞれの配合量は、接着剤組成物中、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.01~2質量%である。

【0041】

〔接着剤組成物〕

本発明の接着剤組成物は、重合体(A)、ジエン系ゴム(B)、架橋剤(C)、及び、必要に応じてその他の成分や溶媒を、常法に従って適宜混合・攪拌することにより調製することができる。

溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；等が挙げられる。

これらの溶媒は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明の接着剤組成物の固形分濃度は、好ましくは10～60質量%、より好ましくは10～45質量%、さらに好ましくは15～30質量%である。

【 0 0 4 3 】

本発明の接着剤組成物を用いることで、重合体(A)が、ジエン系ゴム(B)と架橋剤(C)とが反応して形成された架橋構造と絡み合っ、相互侵入網目構造のような複雑かつ緻密な構造を有する接着剤層を効率よく形成することができる。

これにより、十分な凝集力を有し、かつ、粘着力と保持力のバランスにより優れる接着剤層を効率よく形成することができる。

【 0 0 4 4 】

2) 接着シート

本発明の接着シートは、本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層を有するものであり、具体的には、以下の接着シート()と接着シート()である。

接着シート()：本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層と、その片面または両面に設けられた剥離シートを有する接着シート

接着シート()：本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層と、基材シートを有する接着シート

【 0 0 4 5 】

〔接着剤層〕

本発明の接着シート()及び()を構成する接着剤層は、本発明の接着剤組成物を用いて形成されたものである。

かかる接着剤層としては、ジエン系ゴム(B)と架橋剤(C)とが反応して形成されたものが好ましい。

このような構造を有する接着剤層は、重合体(A)が、ジエン系ゴム(B)と架橋剤(C)とが反応して形成された架橋構造と絡み合っ、相互侵入網目構造のような複雑かつ緻密な構造が形成されるため、十分な凝集力を有し、水分遮断性により優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスにより優れる。

【 0 0 4 6 】

接着剤層を形成する方法は特に制限されない。例えば、本発明の接着剤組成物を、公知の方法により、剥離シートの剥離処理面や基材シート上に塗工し、得られた塗膜を乾燥することで、接着剤層を形成することができる。

【 0 0 4 7 】

接着剤組成物を塗工する方法としては、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

塗膜を乾燥するときの乾燥条件としては、例えば80～150 で30秒～5分間が挙げられる。

乾燥処理を行った後、そのまま1週間程度静置し、接着剤層を養生させてもよい。接着剤層を養生させることで、架橋構造を十分に形成することができる。

【 0 0 4 8 】

接着剤層の厚みは、特に限定されず、用途に合わせて適宜決定することができる。接着剤層の厚みは、好ましくは0.5～200 μm、より好ましくは1～100 μm、さらに好ましくは5～80 μmである。接着剤層の厚みが0.5 μm以上であれば、より優れた粘着性が発揮され易く、接着剤層の厚みが200 μm以下であれば、接着剤層を生産性よく形成することができる。

【 0 0 4 9 】

上記接着剤層は、凝集力が高く、水分遮断性に優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスに優れる。したがって、この接着剤層を封止材として用いた場合、水分の浸入を十分に防ぐことができ、さらに、デバイスの駆動時に発熱したり振動したりする場合であっても、封止材が接着界面で乖離しにくいいため、長期間にわたり水分等の浸入を防ぐことができる

10

20

30

40

50

【0050】

接着剤層が水分遮断性に優れることは、接着剤層の水蒸気透過率を測定することで示される。

接着剤層の水蒸気透過率は、例えば、厚み60 μ mの接着剤層の場合、40、90%RH(RHは相対湿度を表し、以下においても同様である。)において、好ましくは10g/(m²・day)以下、より好ましくは8g/(m²・day)以下、さらに好ましくは6g/(m²・day)以下である。

接着剤層の水蒸気透過率は、実施例の方法で測定することができる。なお、接着剤層の水蒸気透過率の値は、接着剤層の厚みに依存するため、接着剤層の厚みが60 μ mでない場合には、厚みから換算して求めることができる。例えば、厚みがA μ mで、水蒸気透過率がBg/(m²・day)の接着剤層の場合、厚みが60 μ mのときの水蒸気透過率は、 $A \times B / 60$ という式に当てはめて換算して求めることができる。

【0051】

接着剤層が良好な粘着力を有することは、粘着力を測定することで示される。

接着剤層の粘着力は、例えば、23、50%RHの環境下で被着体に接着シートを貼付後、そのまま24時間放置してから測定した場合、被着体がポリエチレンテレフタレートフィルムときは、好ましくは3N/25mm以上、被着体がガラス板ときは、好ましくは1N/25mm以上である。

【0052】

接着剤層が良好な凝集力を有することは、保持力を測定することで示される。

接着剤層の保持力は、例えば、接着シートを貼り付けサイズが25mm \times 25mmになるようにステンレス板(SUS380)に貼付して得られた試験片を用いて、JIS Z 0237の保持力の測定法に準じて、40、乾燥条件下で、9.8Nの荷重をかけて試験を行い、70、000秒後にズレが生じないことが好ましい。

これらの測定は実施例に記載の方法によって行うことができる。

【0053】

なお、本発明の接着シートが、後述する接着シート(1a)、(1b)のように、基材シートを有しないものである場合、ポリエチレンテレフタレートフィルム等で裏打ちして得られた試験片を用いて測定したときの粘着力および保持力が、上記範囲内であることが好ましい。

【0054】

[接着シート()]

本発明の接着シート()の例を図1(a)、図1(b)に示す。

図1(a)に示す接着シート(1a)は、本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層(2a)と、その片面に設けられた剥離シート(3a)とからなる。

図1(b)に示す接着シート(1b)は、本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層(2b)と、その両面に設けられた剥離シート(3b)、(3c)とからなる。

【0055】

接着シート()を構成する剥離シートとしては、特に限定されず、例えば、基材上に剥離剤により剥離処理された剥離層を有するものを用いることができる。

剥離シート用の基材としては、グラシン紙、コート紙、上質紙等の紙基材；これらの紙基材にポリエチレン等の熱可塑性樹脂をラミネートしたラミネート紙；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のプラスチックフィルム；等が挙げられる。

剥離剤としては、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー、長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

【0056】

剥離シートは、基材の両面に剥離層が形成された両面剥離シートであっても、基材の片

面に剥離層が形成された片面剥離シートであってもよいが、接着シート(1a)を製造する場合は、両面剥離シートを用いることが好ましい。両面剥離シートを用いることで、接着シート(1a)をロール状に巻き取り、保存することができる。

剥離シートの厚みは、特に制限されないが、通常20~200 μm 、好ましくは25~150 μm である。

【0057】

接着シート(1a)は、第1の剥離シート上に、上記方法により接着剤層を形成することで得ることができる。

一方、接着シート(1b)は、接着シート(1a)の接着剤層表面に第2の剥離シートを貼合することで得ることができる。

第2の剥離シートとしては、第1の剥離シートと同種のものであっても、異種のものであってもよいが、剥離シートを剥離するときの作業性の観点から、第1の剥離シートとは異なる剥離力を有するものが好ましい。

【0058】

接着シート()を構成する接着剤層は、上記のように、水分遮断性に優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスに優れるものであるため、接着シート()は、電子デバイスの封止材の形成に好ましく用いられる。

かかる電子デバイスとしては、有機トランジスタ、有機メモリー、有機EL素子等の有機デバイス；液晶ディスプレイ；電子ペーパー；薄膜トランジスタ；エレクトロクロミックデバイス；電気化学発光デバイス；タッチパネル；太陽電池；熱電変換デバイス；圧電変換デバイス；蓄電デバイス；等が挙げられ、なかでも、接着剤層の特性を十分に生かすことができることから、有機EL素子、電子ペーパー等が好ましい。

【0059】

接着シート()を用いて電子デバイスの封止材を形成する場合、例えば、接着シート()の接着剤層の面を一方の被着体(有機EL素子の電極等)に貼着し、次いで剥離シートを剥がし、もう一方の被着体に貼付することで、被着体との密着性及び水分遮断性に優れ、封止材として機能し得る接着剤層が被着体表面に設置される。

【0060】

また、後述するように、接着シート()は、接着シート()を製造するときの材料としても好適に用いられる。

【0061】

〔接着シート()〕

接着シート()の例を図2(a)、(b)に示す。

図2(a)に示す接着シート(1c)は、本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層(2c)と、基材シート(4a)とからなる。

図2(b)に示す接着シート(1d)は、本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着剤層(2d)と、基材シート(4b)と、剥離シート(3d)とからなる。

【0062】

接着シート()を構成する基材シートは、接着剤層を担持し得るものであれば特に限定されない。

基材シートとしては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、芳香族系重合体、ポリウレタン系ポリマー等の樹脂製のフィルムやシート、アルミニウム等の金属箔およびこれらの積層体を用いることができる。

基材シートの厚みは、特に制限はないが、取り扱い易さの観点から、好ましくは0.5~500 μm 、より好ましくは1~200 μm 、さらに好ましくは5~100 μm である。

【0063】

基材シートには、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、着色剤等が含有されていてもよい。また、基材シートと接着剤層との密着性を向上させる観点から、必要に応じて、基材シート表面に対し表面処理を施してもよい。

【0064】

また、基材シートには、ガスバリア性を付与することを目的として、前記基材シート上に直接又はその他の層を介してガスバリア層が形成されていてもよい。

【0065】

ガスバリア層の厚みは特に制限されないが、ガスバリア性と取り扱い性の観点から、通常、10～2000nm、好ましくは20～1000nm、より好ましくは30～500nm、さらに好ましくは40～200nmの範囲である。

10

ガスバリア層は、単層であってもよく、複数層であってもよいが、より高いガスバリア性が得られるという観点から、ガスバリア層は複数層であることが好ましい。

【0066】

ガスバリア層は、所望のガスバリア性を付与することができれば、材質等は特に限定されない。例えば、無機膜、高分子化合物を含む層にイオンを注入して得られるガスバリア層、アルミニウム等の金属膜等が挙げられる。

【0067】

無機膜としては、特に制限されず、例えば、無機蒸着膜が挙げられる。

無機蒸着膜としては、無機化合物や金属の蒸着膜が挙げられる。

20

無機化合物の蒸着膜の原料としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ等の無機酸化物；窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン等の無機窒化物；無機炭化物；無機硫化物；酸化窒化ケイ素等の無機酸化窒化物；無機酸化炭化物；無機窒化炭化物；無機酸化窒化炭化物等が挙げられる。

金属の蒸着膜の原料としては、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、及びスズ等が挙げられる。

これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中では、ガスバリア性の観点から、無機酸化物、無機窒化物又は金属を原料とする無機蒸着膜が好ましく、さらに、透明性の観点から、無機酸化物又は無機窒化物を原料とする無機蒸着膜が好ましい。

30

【0068】

無機蒸着膜を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等のPVD（物理的蒸着）法や、熱CVD（化学的蒸着）法、プラズマCVD法、光CVD法等のCVD法が挙げられる。

【0069】

高分子化合物を含む層（以下、「高分子層」ということがある）にイオン注入して得られるガスバリア層において、用いる高分子化合物としては、ポリオルガノシロキサン、ポリシラザン系化合物等のケイ素含有高分子化合物、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、芳香族系重合体等が挙げられる。これらの高分子化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

40

【0070】

これらの中でも、優れたガスバリア性を有するガスバリア層を形成できる観点から、ポリシラザン系化合物が好ましい。ポリシラザン系化合物は、ガラスコーティング材等として市販されている市販品をそのまま使用することもできる。

ポリシラザン系化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0071】

50

前記高分子層は、上述した高分子化合物の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、硬化剤、他の高分子、老化防止剤、光安定剤、難燃剤等が挙げられる。

【0072】

高分子層を形成する方法としては、例えば、高分子化合物の少なくとも一種、所望により他の成分、及び溶剤等を含有する層形成用溶液を、スピンコーター、ナイフコーター、グラビアコーター等の公知の装置を使用し、塗布し、得られた塗膜を適度に乾燥して形成する方法が挙げられる。

【0073】

高分子層に注入されるイオンとしては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン等の希ガスのイオン；フルオロカーボン、水素、窒素、酸素、二酸化炭素、塩素、フッ素、硫黄等のイオン；

メタン、エタン等のアルカン系ガス類のイオン；エチレン、プロピレン等のアルケン系ガス類のイオン；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス類のイオン；アセチレン等のアルキン系ガス類のイオン；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系ガス類のイオン；シクロプロパン等のシクロアルカン系ガス類のイオン；シクロペンテン等のシクロアルケン系ガス類のイオン；金属のイオン；有機ケイ素化合物のイオン；等が挙げられる。

これらのイオンは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

なかでも、より簡便にイオンを注入することができ、特に優れたガスバリア性を有するガスバリア層が得られることから、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン等の希ガスのイオンが好ましい。

【0074】

イオンを注入する方法としては、特に限定されないが、電界により加速されたイオン（イオンビーム）を照射する方法、プラズマ中のイオンを注入する方法等が挙げられる。なかでも、本発明においては、簡便にガスバリア性のフィルムが得られることから、後者のプラズマイオンを注入する方法が好ましい。

【0075】

ガスバリア層の水蒸気透過率は、40、90%RHにおいて、好ましくは0.5g/(m²・day)以下、より好ましくは0.05g/(m²・day)以下である。

【0076】

接着シート()は、接着剤層と基材シートの他にその他の層を有していてもよい。その他の層としては、保護層、導電体層、プライマー層、剥離シート等が挙げられる。これらの層が積層される位置は、特に限定されない。

【0077】

接着シート()は、基材シート上に、上記方法により接着剤層を形成する方法や、接着シート(1a)を得た後、その接着剤層と基材シートとを貼合する方法によって得ることができる。

【0078】

接着シート()を構成する接着剤層は、上記のように、水分遮断性に優れ、かつ、粘着力と保持力のバランスに優れるものである。したがって、接着シート()は、基材シートと接着剤層との密着性に優れる。このような特性は、基材シートとして極めて高いガスバリア性を有するガスバリアフィルムを用いるときに特に生かされる。すなわち、接着シート()においては、基材シートと接着剤層の接着界面からの水分等の浸入が抑制されるため、極めて高いガスバリアフィルムの性能がそのまま接着シート()に反映される。

【0079】

これらの特性を有するため、接着シート()は、接着シート()と同様に、電子デバイスの封止材の形成に好ましく用いられる。

電子デバイスとしては、先に例示したものと同様のものが挙げられ、なかでも、有機EL素子が好ましい。

接着シート()を用いて電子デバイスの封止材を形成する場合、接着シート()の接着剤層の面を被着体(有機EL素子の電極等)に貼着することで、接着剤層(封止材)および基材シートが被着体表面に設置される。

本発明の接着シートは、後述するように、電子デバイスの封止材の形成材料として有用である。

【0080】

3) 電子デバイス

本発明の電子デバイスは、封止材を備える電子デバイスであって、前記封止材が、本発明の、接着剤組成物または接着シートを用いて形成されたものである。

電子デバイスとしては、有機トランジスタ、有機メモリー、有機EL素子等の有機デバイス；液晶ディスプレイ；電子ペーパー；薄膜トランジスタ；エレクトロクロミックデバイス；電気化学発光デバイス；タッチパネル；太陽電池；熱電変換デバイス；圧電変換デバイス；蓄電デバイス；等が挙げられる。

【0081】

本発明の電子デバイスの例として、有機EL素子の構造を図3に示す。

有機EL素子10は、ガラス基板11上に構造体12が形成されている。構造体12は、透明電極、正孔輸送層、発光層及び背面電極等(図示せず。)が積層されたものである。そして、この構造体12及びガラス基板11上に、接着剤層2及び基材シート4から構成される接着シート1が積層されている。この場合、前記構造体12及びガラス基板11上に、前記接着組成物(又はこの組成物を適当な溶媒で希釈した溶液)を塗布し、乾燥して接着剤層2を形成し、さらに、基材シート4を積層してもよい。

有機EL素子10は、構造体12が接着剤層2で覆われているため、水分等の浸入が抑制され、電子デバイスの駆動時の発熱や振動により、接着剤層2が構造体12からズレたり、剥離したりすることがない。特に、基材シート4として、優れたガスバリア性能を有するガスバリアフィルムを用いる場合、接着剤層2とガスバリアフィルム(基材シート4)の界面が剥離しにくいいため、ガスバリアフィルムの性能を十分に発揮させることができる。

【実施例】

【0082】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例になんら限定されるものではない。

各例中の部及び%は、特に断りのない限り、質量基準である。

【0083】

(化合物)

各例で用いた化合物や材料を以下に示す。

イソブチレン系重合体(A1)：イソブチレンとイソプレンの共重合体(日本ブチル社製、Exxon Butyl 268、数平均分子量260,000、全繰り返し単位中のイソプレン由来の繰り返し単位の量：1.7%)

水酸基を有するジエン系ゴム(B1)：主鎖末端に水酸基を有する液状の水添ポリイソブレンゴム(出光興産社製、エポール、数平均分子量2500、1分子あたりの平均水酸基数：2、臭素価5g/100g、水酸基含有量：0.9mol/Kg)

架橋剤(C1)：ポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートHL)

架橋剤(C2)：ポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートL)

粘着付与剤(D1)：脂肪族系石油樹脂(日本ゼオン社製、クイントンA100、軟化点100)

単量体(1)：アクリル酸ブチル

単量体(2)：アクリル酸

重合開始剤(1)：アゾビスイソブチロニトリル

基材シート(1)：アルミニウム箔(7 μm)の両面にポリエチレンテレフタレートシート(12 μm)をウレタン系接着剤層で接着した積層したフィルム(アジヤアルミ社製)

剥離シート(1)：軽剥離シート〔シリコーン剥離処理したポリエチレンテレフタレートフィルム〕(リンテック社製、SP-PET381130、厚み38 μm)

剥離シート(2)：重剥離シート〔シリコーン剥離処理したポリエチレンテレフタレートフィルム〕(リンテック社製、SP-PET38T103-1、厚み38 μm)

【0084】

イソブチレン系重合体(A1)及びジエン系ゴム(B1)の平均分子量は、下記条件でゲルパーメーションクロマトグラフィーを行い、標準ポリスチレン換算値として求めた。

装置：東ソー社製、HLC-8020

カラム：東ソー社製、TSK guard column HXL-H、TSK gel GMXL(x2)、TSK gel G2000HXL

カラム温度：40

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

また、粘着付与剤(D1)の軟化点は、JIS K 2531に準拠して測定した。

【0085】

〔実施例1〕

(接着剤組成物の調製)

イソブチレン系重合体(A1)100部、ジエン系ゴム(B1)20部、架橋剤(C1)2.0部をトルエンに溶解し、固形分濃度20%の接着剤組成物(1)を調製した。

【0086】

(接着シートの製造1)

接着剤組成物(1)を、基材シート(1)上に、乾燥後の厚みが20 μmになるように塗工し、得られた塗膜を110℃で1分間乾燥して接着剤層を形成した。次いで、剥離シート(1)を、その剥離処理面で接着剤層と貼り合わせて、接着シート(1A)を得た。

【0087】

(接着シートの製造2)

接着剤組成物(1)を、剥離シート(2)の剥離処理面上に、乾燥後の厚みが60 μmになるように塗工し、得られた塗膜を110℃で1分間乾燥して接着剤層を形成した。次いで、剥離シート(1)を、その剥離処理面で接着剤層と貼り合せて、接着シート(1B)を得た。

【0088】

(有機EL素子の製造)

ガラス基板の表面に酸化インジウムスズ(ITO)膜(厚さ：150 nm、シート抵抗：30 Ω/□)をスパッタリング法により形成し、次いで、溶媒洗浄とUV/オゾン処理を行うことで陽極を作製した。

得られた陽極(ITO膜)上に、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジデン(Luminescence Technology社製)を60 nm、トリス(8-ヒドロキシ-キノリネート)アルミニウム(Luminescence Technology社製)を40 nm、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(Luminescence Technology社製)を10 nm、(8-ヒドロキシ-キノリノレート)リチウム(Luminescence Technology社製)を10 nm、0.1~0.2 nm/sの速度で順次蒸着させ、発光層を形成した。

得られた発光層上に、アルミニウム(高純度化学研究所社製)を0.1 nm/sの速度で100 nm蒸着させて陰極を形成した。

なお、蒸着時の真空度は、全て 1×10^{-4} Pa以下である。

【0089】

10

20

30

40

50

一方で、接着シート(1A)を、窒素雰囲気下で、ホットプレートを用いて120で30分間加熱して、接着シート(1A)中に含まれる水分を除去した後、そのまま放置して室温まで冷却した。次いで、接着シート(1A)の剥離シート(1)を剥離し、露出した接着剤層を上記陰極に対向させ、陰極を完全に覆うようにラミネートして、有機EL素子(1)を得た。

【0090】

〔実施例2～10、比較例1,2〕

各成分とその配合量を第1表に記載のものに変更したことを除き、実施例1と同様に、接着剤組成物(2)～(12)を得、これを用いて、接着シート(2A)～(12A)、接着シート(2B)～(12B)、有機EL素子(2)～(12)を得た。

10

【0091】

〔比較例3〕

単量体(1)90部、及び単量体(2)10部、重合開始剤(1)0.2部を反応器に入れ混合した。次いで、得られた混合物内に窒素ガスを4時間吹き込んで脱気した後、攪拌しながら60まで昇温した。そのまま、攪拌を60で24時間続けることで重合反応を行った。次いで、反応混合物を酢酸エチルで希釈することで、固形分濃度が33%のアクリル系共重合体(重量平均分子量:650,000)の酢酸エチル溶液を得た。

架橋剤(C2)を、その固形分が、前記酢酸エチル溶液の固形分100部に対して1.5部になるように添加し、次いで、トルエンを加えることで、固形分濃度20%の接着剤組成物(13)を得た。

20

接着剤組成物(1)の代わりに接着剤組成物(13)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、接着シート(13A)、接着シート(13B)、有機EL素子(13)を得た。

【0092】

実施例及び比較例で得た接着シート及び有機EL素子について、以下に示すように測定を行い、評価した。測定結果及び評価結果を第1表に示す。

【0093】

〔水蒸気透過率測定〕

接着シート(1B)～(13B)の剥離シート(1)および(2)を剥離し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱樹脂社製、厚さ6 μ m)に貼付し、2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムで挟まれた接着剤層からなる水蒸気透過率測定用のサンプルを得た。水蒸気透過率測定装置(LYSSY社製、L80-5000)を用いて、40、90%RHの環境下における、接着シート(1B)～(13B)の水蒸気透過率を測定した。

30

【0094】

〔粘着力測定〕

接着シート(1A)～(13A)を25mm \times 300mmの大きさに裁断し、剥離シート(1)を剥離し、露出した接着剤層を、23、50%RHの環境下で下記被着体に貼付し、その上から重さ2kgのローラーを1往復させて圧着して試験片を得た。

試験片を、圧着後24時間、23、50%RHの環境下で放置した後、同環境下で、引張試験機(オリエンテック社製、テンシロン)を用いて、剥離速度300mm/分、剥離角度180 $^{\circ}$ の条件で剥離試験を行い、粘着力(N/25mm)を測定した。

40

【0095】

粘着力の測定に用いた被着体は以下のとおりである。

- ・PETフィルム：東洋紡績社製、コスモシャインA4100、厚み50 μ m
- ・ガラス板(ソーダライムガラス)：日本板硝子社製

【0096】

〔保持力測定〕

接着シート(1A)～(13A)を25mm \times 300mmの大きさに裁断し、剥離シート(1)を剥離し、露出した接着剤層を、23、50%RHの環境下で貼り付けサイズ

50

が25mm×25mmになるようにステンレス板(SUS380)に貼付し、その上から重さ2kgのローラーを1往復させて圧着して試験片を得た。

得られた試験片を用いて、JIS Z 0237の保持力の測定法に準じて、40で、9.8Nの荷重をかけて試験を行い、70,000秒後にズレが生じているかを確認した。なお、表中、ズレが生じない場合を「NC」と表し、ズレが生じた場合を「C」と表し、()内の値はズレ量(mm)を示す。

【0097】

〔水分浸入試験〕

無アルカリガラス基板(コーニング社製、45mm×45mm)上に、真空蒸着法にて、縦32mm、横40mmで膜厚100nmのカルシウム層を形成した。

次いで、接着シート(1A)~(13A)から剥離シート(1)を剥離し、露出した接着剤層と、ガラス基板上のカルシウム層とを、窒素雰囲気下にて、ラミネータを用いて貼合し、カルシウム層が封止された水分浸入試験用試験片を得た。

得られた試験片を、60、90%RHの環境下で170時間放置し、カルシウム層の変色の割合(水分浸入の割合)を目視で確認し、下記の基準により水分遮断性を評価した。

(評価基準)

A:変色しているカルシウム層の面積が全体の20%未満

B:変色しているカルシウム層の面積が全体の20%以上40%未満

C:変色しているカルシウム層の面積が全体の40%以上

【0098】

〔有機EL素子の評価〕

有機EL素子(1)~(13)を、23、50%RHの環境下で200時間放置した後、有機EL素子を起動させ、ダークスポット(非発光箇所)の有無を観察し、以下の基準で評価した。

A:ダークスポットが発光面積の5%未満

B:ダークスポットが発光面積の5%以上10%未満

C:ダークスポットが発光面積の10%以上90%未満

D:ダークスポットが発光面積の90%以上

【0099】

10

20

30

【表 1】

第 1 表

		実施例										比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
接着剤組成物(部)	イソプレン系重合体(A1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
	アクリル系共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	ジエン系ゴム(B1)	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50	-	-	-
	架橋剤(C1)	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	-	-	-
	架橋剤(C2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
	粘着付与剤(D1)	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20	-	20	-
水蒸気透過率 [g/(m ² ・day)]		2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	3.1	98
粘着力測定 (N/25mm)	PETフィルム	3.1	3.2	3.0	3	3	7.7	9.6	8.2	8	8	2.9	13.8	11.6
	ガラス板	2	1.8	1.7	1.2	1.2	5.3	5.8	5.4	5.2	5.2	0.6	7.2	10.2
保持力測定 (mm)		NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	C(6)	C(2)	NC
水分浸入試験		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C
有機EL素子の評価		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D

10

20

【 0 1 0 0 】

第 1 表から以下のことがわかる。

実施例 1 ~ 10 の接着剤組成物を用いて形成された接着シートの試験結果から示されるように、実施例 1 ~ 10 の接着剤組成物を用いることで、水分遮断性に優れ、保持力測定において良好な結果を示し、粘着力と保持力のバランスに優れた接着剤層を形成することができる。また、この接着剤層とガスバリアフィルムとを有する接着シート(1A) ~ (10A)は、水分浸入試験で高い性能を示し、接着シート(1A) ~ (10A)を備える有機EL素子(1) ~ (10)は高い耐久性を有する。

一方、比較例 3 のアクリル系接着剤を用いて形成された接着シート(13B)は、水蒸気透過率が高く、接着シート(13A)の水分遮断性や有機EL素子(13)の耐久性が劣っている。

30

また、比較例 1、2 の接着剤組成物を用いて形成された接着シート(11B)、(12B)は、水蒸気透過率は低い、保持力が低く、粘着力と保持力とのバランスが悪い。このため、ガスバリアフィルムの性能を十分に生かすことができず、有機EL素子(11)、(12)の耐久性は高くない。

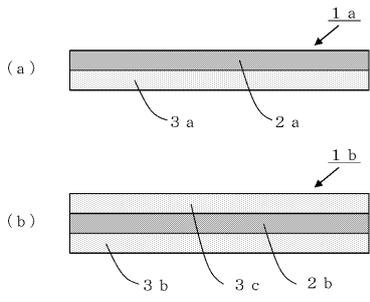
【符号の説明】

【 0 1 0 1 】

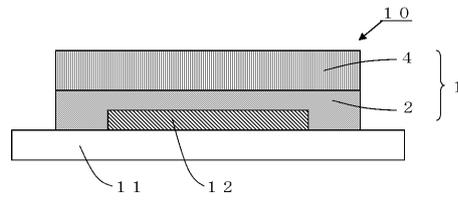
- 1、1 a、1 b、1 c、1 d・・・接着シート
- 2、2 a、2 b、2 c、2 d・・・接着剤層
- 3 a、3 b、3 c、3 d・・・剥離シート
- 4、4 a、4 b・・・基材シート
- 1 0・・・有機EL素子
- 1 1・・・ガラス基板
- 1 2・・・構造体

40

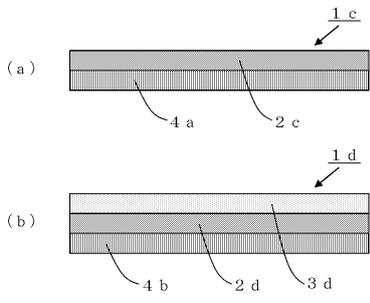
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開2012-177095(JP,A)
特開2012-177096(JP,A)
特開2012-057065(JP,A)
特開平09-307127(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00~201/10
H01L 21/56、51/50
H05B 33/04