

(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
2022年2月24日(24.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/039019 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/028768
- (22) 国際出願日: 2021年8月3日(03.08.2021)
- (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 2020-138397 2020年8月19日(19.08.2020) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 広 沢 昇 太 (HIROSAWA, Shota); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 竹村 千代子 (TAKEMURA, Chiyoko); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (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,

(54) Title: COMPOSITION FOR ELECTRONIC DEVICE SEALING, METHOD FOR FORMING ELECTRONIC DEVICE SEALING FILM, AND ELECTRONIC DEVICE SEALING FILM

(54) 発明の名称: 電子デバイス封止用組成物、電子デバイス封止膜形成方法及び電子デバイス封止膜

(57) Abstract: A composition for electronic device sealing according to the present invention contains a photocurable monomer and a photopolymerization initiator; the photocurable monomer contains a photocurable monomer (A) that does not have an aromatic hydrocarbon group and a photocurable monomer (B) that has an aromatic hydrocarbon group; the photocurable monomer (B) contains a hydrocarbon group which contains two or more substituted or unsubstituted phenyl groups having a specific structure, or a heteroatom-containing hydrocarbon group which contains two or more substituted or unsubstituted phenyl groups; the photocurable monomer (B) contains at least a mono(meth)acrylate or a di(meth)acrylate; and a metal-containing compound (C) that is selected from among a metal alkoxide compound, a metal chelate compound, a silane compound, a silazane compound and a metal halide compound is additionally contained therein.

(57) 要約: 本発明の電子デバイス封止用組成物は、光硬化性モノマー及び光重合開始剤を含有する封止用組成物で、前記光硬化性モノマーが、芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー(A)と、芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー(B)を含有し、光硬化性モノマー(B)が、特定構造を有する置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、光硬化性モノマー(B)が、少なくともモノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレートを含み、さらに、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、シラン系化合物、シラザン系化合物及び金属ハロゲン化合物系化合物から選ばれる金属含有化合物(C)を含有する。

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：

電子デバイス封止用組成物、電子デバイス封止膜形成方法及び電子デバイス封止膜

技術分野

[0001] 本発明は、電子デバイス封止用組成物、電子デバイス封止膜形成方法及び電子デバイス封止膜に関し、特に、水分透過を防止し、封止性能及び屈曲耐性に優れ、発光効率を向上させることができる電子デバイス封止用組成物等に関する。

背景技術

[0002] 電子デバイス、特に有機エレクトロルミネッセンスデバイス（以下、「有機ELデバイス」又は「有機EL素子」ともいう。）は、用いられている有機材料や電極が水分により劣化することを防止するため、有機EL素子の表面を封止層により覆うことが提案されている。

[0003] 有機EL素子を封止する技術として、例えば、特許文献1に記載の技術では、芳香族炭化水素基を有さないモノマー、芳香族炭化水素基を有するモノマーを含み、芳香族炭化水素基を有するモノマーが2個以上のフェニル基及びヘテロ原子と、モノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレートを含む組成物を、有機EL素子の表面上に蒸着やインクジェットなどの方法により有機保護膜を形成したディスプレイ装置が開示されている。

しかしながら、前記特許文献1に記載のディスプレイ装置では、有機保護膜の拡散係数が十分低いため、85℃、85%RH、100時間以上のような高温高湿下の過酷な条件では水分透過が問題であった。さらに、有機保護膜と隣接する層との応力差や接着力不足、屈曲時の屈曲耐性が問題とされていた。

[0004] 一方、有機EL素子を封止する技術として、例えば、特許文献2に記載の技術では、有機EL素子を覆うように有機EL素子の表面上に乾式法（CV

D法)により形成された第1の保護膜と、当該第1の保護膜の表面上に湿式法により形成され、かつ、第1の保護膜の未付着部分を穴埋めするための第2の保護膜とを備えた有機EL装置が開示されている。

しかしながら、前記特許文献2に記載の有機EL装置では、第2の保護膜が高温高湿環境で変性してしまうこと、また第2の保護膜の応力が大きいため、85℃・85%RH100時間以上の高温高湿下において、第1の保護膜と第2の保護膜との界面密着が劣化することに起因する(と推定される)第1の保護膜と第2の保護膜との界面における水分透過の問題があり、封止性能が劣っていた。また、このような封止をした場合、有機EL素子の発光効率が劣化するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2018-504735号公報

特許文献2：特開2005-56587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、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、水分透過を防止し、封止性能に優れ、かつ、屈曲耐性に優れ、さらに発光効率を向上させることができる電子デバイス封止用組成物、電子デバイス封止膜形成方法及び電子デバイス封止膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー(A)と、芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー(B)とを含有し、前記光硬化性モノマー(B)を特定の構造とし、さらに、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、シラン系化合物、シラザン系化合物及び金属ハロゲン化合物系化合物から選ばれる金属含有化合物(C)を含有することによって、封止

性能、屈曲耐性及び発光効率に優れた電子デバイス封止用組成物等を提供することができることを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0008] 1. 光硬化性モノマー及び光重合開始剤を含有する電子デバイス封止用組成物であって、

前記光硬化性モノマーが、芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）と、芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）を含有し、

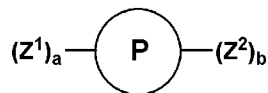
前記光硬化性モノマー（B）が、下記一般式（1）で表される構造を有する置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、かつ、

前記光硬化性モノマー（B）が、少なくともモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートを含み、

さらに、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、シラン系化合物、シラザン系化合物及び金属ハロゲン化物系化合物から選ばれる金属含有化合物（C）を含有する電子デバイス封止用組成物。

[化1]

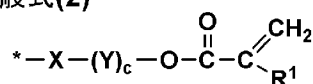
一般式(1)



[前記一般式（1）において、Pは、置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を表す。Z¹及びZ²は、それぞれ独立的に下記一般式（2）で表される構造を有する。a及びbは、それぞれ0～2の整数であり、a + bは、1～4の整数である。]

[化2]

一般式(2)



[前記一般式(2)において、*は、Pの炭素に対する連結部である。Xは、単一結合、O又はSを表す。Yは、置換又は非置換の炭素数1~10の直鎖状アルキレン基、又は置換又は非置換の炭素数1~20のアルコキシ基を表す。R¹は、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。cは、0又は1の整数である。]

- [0009] 2. 前記金属含有化合物(C)の、電子デバイス封止用組成物全体に対する含有量が、0.1~15質量%の範囲内である第1項に記載の電子デバイス封止用組成物。
- [0010] 3. 前記金属含有化合物(C)を構成する金属Mが、Ti、Si、Al及びZrのうち少なくともいずれかである第1項又は第2項に記載の電子デバイス封止用組成物。
- [0011] 4. 前記光硬化性モノマー(A)が、アミン基を有するモノ(メタ)アクリレート、置換又は非置換の炭素数1~20のアルキレン基を有するジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド基を有するジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド基を有するトリ(メタ)アクリレート、環状炭化アルキル基を有するモノ(メタ)アクリレート及びジ(メタ)アクリレートのうち少なくともいずれかである第1項から第3項までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物。
- [0012] 5. 前記光硬化性モノマー(B)が、4-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、エチル-3,3-ジフェニル(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシフェニル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシエチルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシプロピルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシブチル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシブチルジ(メタ)アクリレート、2-

3-フェニルフェニル) エチル (メタ) アクリレート、2-(4-ベンジルフェニル) エチル (メタ) アクリレート、2-フェニル-2-(フェニルチオ) エチル (メタ) アクリレート、2-(トリフェニルメチルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、4-(トリフェニルメチルオキシ) ブチル (メタ) アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ) ブチル (メタ) アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ) ブチル (メタ) アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ) プロピル (メタ) アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ) プロピル (メタ) アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ) プロピル (メタ) アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-(4-ベンジルフェニル) エチル (メタ) アクリレート、4, 4'-ジ (アクリロイルオキシメチル) ビフェニル、2, 2'-ジ (2-アクリロイルオキシエトキシ) ビフェニル、これらの構造異性体又はこれらの混合物のうちのいずれかである第1項から第4項までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物。

[0013] 6. 第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物を用いて、封止膜を形成する方法であって、

電子デバイス上に気相法により第1封止層を形成する工程と、

前記第1封止層上に前記電子デバイス封止用組成物を塗布することにより第2封止層を形成する工程と、を備える電子デバイス封止膜形成方法。

[0014] 7. 前記第2封止層上に、気相法により第3封止層を形成する工程を備える第6項に記載の電子デバイス封止膜形成方法。

[0015] 8. 前記第2封止層を形成する工程が、インクジェット法を用いる第6項又は第7項に記載の電子デバイス封止膜形成方法。

[0016] 9. 電子デバイスを封止する電子デバイス封止膜であって、

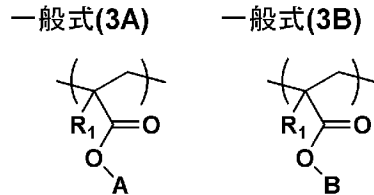
窒化ケイ素、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を含有する第1封止層と、

第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物

を用いた第2封止層と、を有する電子デバイス封止膜。

[0017] 10. 前記第2封止層が、下記一般式(3A)及び下記一般式(3B)で表される構造を有する重合体と、前記金属含有化合物(C)と、を含有する第9項に記載の電子デバイス封止膜。

[化3]



[前記一般式(3A)及び前記一般式(3B)において、R₁は水素原子又はメチル基を表す。Aは芳香族炭化水素基を有さない構造である。Bは芳香族炭化水素基を有し、前記一般式(1)で表される構造を有する置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、かつ、少なくともモノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレートを含む。]

[0018] 11. 前記第2封止層上に、窒化ケイ素、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を含有する第3封止層を有する第9項又は第10項に記載の電子デバイス封止膜。

[0019] 12. 前記第2封止層における前記金属含有化合物(C)の含有量が、0.1~15質量%の範囲内である第9項から第11項までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止膜。

発明の効果

[0020] 本発明の上記手段により、水分透過を防止し、封止性能に優れ、かつ、屈曲耐性に優れ、さらに発光効率を向上させることができる電子デバイス封止用組成物、電子デバイス封止膜形成方法及び電子デバイス封止膜を提供することができる。

本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0021] (水分透過)

本発明の電子デバイス封止用組成物は、前記芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）と、前記芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）と、前記金属含有化合物（C）を含有するので、前記金属含有化合物（C）の配位子が、前記芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）と、前記芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）からなる重合体であるアクリル樹脂中でネットワークをつなぎ、アクリル樹脂の高分子鎖のミクロブラウン運動及びマクロブラウン運動を抑制し、かつ重合体中のオキシカルボニル基が水と相互作用をもつため、水の拡散を防ぐ。また、前記金属含有化合物（C）の金属と配位子が水と相互作用又は反応し、水の移動を抑制するため、この点においても水の拡散を防ぐ。その結果、水分透過を抑制し、封止性能に優れる。

[0022] (電子デバイスの発光効率)

第2封止層には、有機化合物の重合体だけではなく、第1封止層及び第3封止層を構成する化合物と化学構造的に相対的類似性を有する前記金属含有化合物（C）及びそれに由来する化合物を含有するため、相互に隣接する第1封止層／第2封止層／第3封止層の層間の屈折率の相違差による傾斜を緩和し、層間における光の反射を抑制することにより、光取り出し効率が向上、すなわち電子デバイスとしての発光効率が向上する。

[0023] (屈曲耐性)

第2封止層に含有される前記金属含有化合物（C）に含まれている金属又は配位子が、隣接層を構成する化合物と相互作用又は親和性を持つため、例えば、隣接する第1封止層又は第3封止層との相互作用が強くなり、密着性が上がる。その結果、折り曲げて発生する層間の応力への耐性が上がり、屈曲耐性に優れる。

また、前記金属含有化合物（C）が水の拡散を防ぐため、薄い膜でも信頼性を担保できる。薄い膜であれば、曲げたときの応力が低くなり、層間剥離が低減される。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の電子デバイス封止用組成物は、光硬化性モノマー及び光重合開始剤を含有する電子デバイス封止用組成物であって、前記光硬化性モノマーが、芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）と、芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）を含有し、前記光硬化性モノマー（B）が、下記一般式（1）で表される構造を有する置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、かつ、前記光硬化性モノマー（B）が、少なくともモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートを含み、さらに、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、シラン系化合物、シラザン系化合物及び金属ハロゲン化物系化合物から選ばれる金属含有化合物（C）を含有する。

この特徴は、下記各実施形態に共通又は対応する技術的特徴である。

[0025] 本発明の実施態様としては、前記金属含有化合物（C）の、電子デバイス封止用組成物全体に対する含有量が、0.1～15質量%の範囲内であることが、電子デバイス封止用組成物が光硬化可能な点、電子デバイスの発光効率向上の点で好ましい。

[0026] また、前記金属含有化合物（C）を構成する金属Mが、Ti、Si、Al及びZrのうち少なくともいずれかであることが、水の移動を抑制し、水分透過抑制の点で好ましい。

[0027] また、前記光硬化性モノマー（A）が、アミン基を有するモノ（メタ）アクリレート、置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基を有するジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド基を有するジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド基を有するトリ（メタ）アクリレート、環状炭化アルキル基を有するモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレートのうち少なくともいずれかであることが、電子デバイスの信頼性向上の点及びインクジェット吐出適性の点で好ましい。

[0028] さらに、前記光硬化性モノマー（B）が、4-（メタ）アクリルオキシ-

2-ヒドロキシベンゾフェノン、エチル-3, 3-ジフェニル(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシフェニル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2, 2'-フェニルフェノキシエチルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 2'-フェニルフェノキシプロピルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシブチル(メタ)アクリレート、2, 2'-フェニルフェノキシブチルジ(メタ)アクリレート、2-(3-フェニルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ベンジルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-フェニル-2-(フェニルチオ)エチル(メタ)アクリレート、2-(トリフェニルメチルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、4-(トリフェニルメチルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ベンジルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、4, 4'-ジ(アクリロイルオキシメチル)ビフェニル、2, 2'-ジ(2-アクリロイルオキシエトキシ)ビフェニル、これらの構造異性質体又はこれらの混合物のうちのいずれかであることが、電子デバイスの信頼性向上の点及びインクジェット吐出適性の点で好ましい。

[0029] 本発明の電子デバイス封止膜形成方法は、前記電子デバイス封止用組成物を用いて、封止膜を形成する方法であって、電子デバイス上に気相法により第1封止層を形成する工程と、前記第1封止層上に前記電子デバイス封止用組成物を塗布することにより第2封止層を形成する工程と、を備える。これ

により、水分透過を防止し、封止性能に優れ、かつ、屈曲耐性に優れ、さらに発光効率を向上させることができる電子デバイス封止膜形成方法を提供することができる。

[0030] また、前記第2封止層上に、気相法により第3封止層を形成する工程を備えることが、封止性能により優れる点で好ましい。

[0031] さらに、前記第2封止層を形成する工程が、インクジェット法を用いることが、高精度に層形成できる点で好ましい。

[0032] 本発明の電子デバイス封止膜は、電子デバイスを封止する電子デバイス封止膜であって、窒化ケイ素、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を含有する第1封止層と、第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物を用いた第2封止層と、を有する。これにより、水分透過を防止し、封止性能に優れ、かつ、屈曲耐性に優れ、さらに発光効率を向上させることができる電子デバイス封止膜を提供することができる。

[0033] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0034] 本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

また、「置換された」は、別の定義がない限り、本発明の官能基のうち一つ以上の水素原子が、ヒドロキシ基、ニトロ基、イミノ基(=NH、=NR、Rは、炭素数1～10のアルキル基である。)、アミノ基、ヒドラジン又はヒドラゾン基、カルボキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数3～30のヘテロアリール基、炭素数2～30のヘテロシクロアルキル基に置換されることを意味する。

さらに、「ヘテロ原子」は、N、O、S及びPからなる群から選ばれるいずれか一つの原子を意味し、「ヘテロ」は、炭素原子がN、O、S及びPからなる群から選ばれるいずれか一つの原子に置換されたことを意味する。

「アルキレン基」は、両側末端の(メタ)アクリレート間において二重結

合無しで飽和された炭化水素基で連結されたアルカンジイル基を意味する。また、アルキレン基の炭素数は、ジ（メタ）アクリレート基にある炭素を除いたアルキレン基自体にある炭素数のみを意味する。

[0035] また、本発明における「電子デバイス」とは、電子のもつ運動エネルギー、位置エネルギーなどを利用して電気信号の発生、増幅、変換、又は制御などを行う素子をいう。例えば、発光ダイオード素子、有機エレクトロルミネッセンス素子、光電変換素子及びトランジスターなどの能動素子が挙げられる。また、本発明においては、他からの働きかけに対し、「抵抗する」「蓄える」などの受け身的な仕事をする受動素子、例えば、抵抗器・コンデンサーなども電子デバイスに含める。

したがって、本発明の封止用組成物は、前記した電子デバイスを封止するための封止膜を形成するために用いられる。

[0036] [電子デバイス封止用組成物]

本発明の電子デバイス封止用組成物（以下、単に「封止用組成物」ともいう。）は、光硬化性モノマー及び光重合開始剤を含有する電子デバイス封止用組成物であって、前記光硬化性モノマーが、芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）と、芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）を含有し、前記光硬化性モノマー（B）が、下記一般式（1）で表される構造を有する置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、かつ、前記光硬化性モノマー（B）が、少なくともモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートを含み、さらに、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、シラン系化合物、シラザン系化合物及び金属ハロゲン化物系化合物から選ばれる金属含有化合物（C）を含有する。

[0037] 前記光硬化性モノマーは、光重合開始剤によって硬化反応を行える光硬化性モノマーを意味する。前記光硬化性モノマーとしては、シリコン（Si）を含まない非シリコン系モノマーを使用してもよく、例えば、C、H、O、N又はSから選ばれる元素のみからなるモノマーであってもよいが、これ

に限定されない。光硬化性モノマーは、通常の合成方法で合成して使用してもよく、商業的に販売する製品を購入して使用してもよい。

前記光硬化性モノマーは、前記芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）と、前記芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）を含有する。

[0038] <芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）>

前記芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）（以下、単に「光硬化性モノマー（A）」ともいう。）は、芳香族炭化水素基を含んでおらず、光硬化官能基として、ビニル基、アクリル基、及びメタクリル基のうちの一つ以上を1～20個、具体的に1～6個有するモノマーを含んでもよく、例えば、1～3個、1～2個、1個、又は2個含んでもよい。

[0039] 本発明において、前記光硬化性モノマー（A）の重量平均分子量は、100～500 g/molの範囲内であってもよく、130～400 g/molの範囲内であってもよく、200～300 g/molの範囲内であってもよい。前記モノマーの重量平均分子量の範囲内とすることにより、工程的により有利な効果を示すことができる。

[0040] 前記光硬化性モノマー（A）は、光硬化官能基を有する単官能モノマー、多官能モノマー、又はこれらの混合物を含んでもよい。

[0041] 具体的に、前記光硬化性モノマー（A）は、（メタ）アクリレートモノマーであってもよく、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、ヒドロキシ基及び炭素数1～20のアルキル基を有する不飽和カルボン酸エステル；炭素数1～20のアミノアルキル基を有する不飽和カルボン酸エステル；炭素数1～20の飽和又は不飽和カルボン酸のビニルエステル；シアン化ビニル化合物；不飽和アミド化合物；モノアルコール又は多価アルコールの単官能又は多官能（メタ）アクリレートなどになってもよい。

前記「多価アルコール」は、ヒドロキシ基を2個以上有するアルコールであって、ヒドロキシ基を2個～20個、好ましくは2個～10個、より好ま

しくは2個～6個有するアルコールを意味し得る。

[0042] 一例において、光硬化性モノマー（A）のうち、芳香族炭化水素基を有さない（メタ）アクリレートモノマーは、置換又は非置換のC1～C20（炭素数1～20）のアルキル基、置換又は非置換のC1～C20のアルキルシリル基、置換又は非置換のC3～C20のシクロアルキル基、置換又は非置換のC1～C20のアルキレン基、アミン基、エチレンオキシド基などを有するモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、テトラ（メタ）アクリレートなどであってもよい。

[0043] 具体的に、芳香族炭化水素基を有さない（メタ）アクリレートモノマーは、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デカニル（メタ）アクリレート、ウンデカニル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステルを含む不飽和カルボン酸エステル；2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル；ビニルアセテートなどの飽和又は不飽和カルボン酸ビニルエステル；（メタ）アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；（メタ）アクリルアミドなどの不飽和アミド化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（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、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、オクタジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ウンデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジオールジ（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、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（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、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（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）アクリレート又はこれらの混合物を含んでもよいが、これに限定されない。

[0044] 本発明の一例において、前記光硬化性モノマー（A）は、芳香族基を含まない非芳香族系であって、炭素数1～20のアルキル基を有するモノ（メタ）アクリレート、アミン基を有するモノ（メタ）アクリレート、置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基を有するジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド基を有するジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド基を有するトリ（メタ）アクリレート、環状炭化アルキル基を有するモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレートのうち少なくともいずれかを含んでもよい。

[0045] 置換又は非置換の炭素数1～20のアルキル基を有するモノ（メタ）アクリレートは、具体的に、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、アラキジル（メタ）アクリレート又はこれらの混合物であってもよいが、これに限定されない。

[0046] アミン基を有するモノ（メタ）アクリレートは、2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート又はこれらの混合物であってもよいが、これに限定されない。

[0047] 置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基を有するジ（メタ）アクリレートは、例えば、炭素数1～20のアルキレン基を有するジ（メタ）アクリレートであってもよく、置換又は非置換の長鎖のアルキレン基を含む非

ーシリコン系ジ（メタ）アクリレートであってもよい。

置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基を有するジ（メタ）アクリレートは、例えば、オクタジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ウンデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート又はこれらの混合物であってもよいが、これに限定されない。

前記置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基を有する（メタ）アクリレートを含む場合、本発明の封止用組成物は、光硬化率がさらに向上し、粘度が低くなり得る。

[0048] エチレンオキシド基を有するジ（メタ）アクリレート又はトリ（メタ）アクリレートは、具体的に、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート又はこれらの混合物であってもよいが、これに限定されない。

[0049] 環状炭化アルキル基を有するモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレートは、具体的に、イソボニル（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、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレートであってもよいが、これに限定されない。

[0050] 前記光硬化性モノマー（A）モノマーは、光硬化性モノマー（光硬化性モノマー（A）及び光硬化性モノマー（B））の総質量に対して55～95質量%の範囲内で含有されていることが好ましく、60～90質量%の範囲内で含有されていることがより好ましい。前記範囲内とすることにより、本発明の封止用組成物の粘度が電子デバイスの封止膜形成に適切となる。

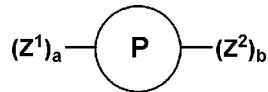
[0051] <芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）>

前記芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）（以下、単に「光硬化性モノマー（B）」ともいう。）が、下記一般式（1）で表される構造

を有する2個以上のフェニル基及びヘテロ原子を含み、かつ、前記光硬化性モノマー（B）が、少なくともモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートを含む。

[化4]

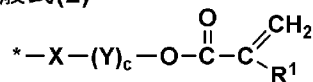
一般式(1)



[0052] [前記一般式（1）において、Pは、置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を表す。Z¹及びZ²は、それぞれ独立的に下記一般式（2）で表される構造を有する。a及びbは、それぞれ0～2の整数であり、a+bは、1～4の整数である。]

[0053] [化5]

一般式(2)



[0054] [前記一般式（2）において、*は、Pの炭素に対する連結部である。Xは、単一結合、O又はSを表す。Yは、置換又は非置換の炭素数1～10の直鎖状アルキレン基、又は置換又は非置換の炭素数1～20のアルコキシ基を表す。R¹は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す。cは、0又は1の整数である。]

[0055] 前記一般式（1）において、Pは、置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を表す。

前記置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基は、置換又は非置換の2個以上のフェニル基が縮合されず、単一結合、酸素原子、硫黄原子、置換又は非置換の炭素数1～5のアルキル基、ヘテロ原子に置換

又は非置換された炭素数3～6のアルキレン基、エテニレン基、エチニレン基又はカルボニル基によって連結されたものを意味する。

[0056] 例えば、前記2個以上のフェニル基を含む炭化水素基又は2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基は、置換又は非置換のビフェニル基、置換又は非置換のトリフェニルメチル基、置換又は非置換のターフェニル基、置換又は非置換のビフェニレン基、置換又は非置換のターフェニレン基、置換又は非置換のクォーターフェニレン基、置換又は非置換の2-フェニル-2-(フェニルチオ)エチル基、置換又は非置換の2,2-ジフェニルプロパン基、置換又は非置換のジフェニルメタン基、置換又は非置換のクミルフェニル基、置換又は非置換のビスフェノールF基、置換又は非置換のビスフェノールA基、置換又は非置換のビフェニルオキシ基、置換又は非置換のターフェニルオキシ基、置換又は非置換のクォーターフェニルオキシ基、置換又は非置換のキンキフェニルオキシ基及びこれらの構造異性質体などを含んでもよいが、これに限定されない。

[0057] 前記置換又は非置換の2個以上のフェニル基を有するモノマーは、モノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート又はこれらの混合物であってもよく、その例としては、4-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、エチル-3,3-ジフェニル(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシフェニル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、4-クミルフェノキシエチルアクリレート、エトキシ化ビスフェニルフルオレンジアクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシエチルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシプロピルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシブチル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシブチルジ(メタ)アクリレート、2-(3-フェニルフェニル)エチル(メタ)ア

クリレート、2-(4-ベンジルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-フェニル-2-(フェニルチオ)エチル(メタ)アクリレート、2-(トリフェニルメチルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、4-(トリフェニルメチルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ)ブチル(メタ)アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、4-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-(ビフェニル-2-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ベンジルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、4,4'-ジ(アクリロイルオキシメチル)ビフェニル、2,2'-ジ(2-アクリロイルオキシエトキシ)ビフェニル、これらの構造異性質体又はこれらの混合物を含んでもよいが、これに制限されるものではない。

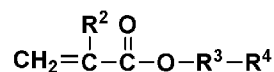
また、本発明で言及した(メタ)アクリレートは一例に過ぎなく、これに限定されるものではない。

さらに、本発明は、構造異性質体関係にあるアクリレートを全て含む。例えば、本発明の一例として、2,2'-フェニルフェノキシエチルジ(メタ)アクリレートのみが言及されているとしても、本発明は、この構造異性質体に該当する3,2'-フェニルフェノキシエチルジ(メタ)アクリレート、3,3'-フェニルフェノキシエチルジ(メタ)アクリレートなどを全て含む。

[0058] 本発明の一例において、2個以上のフェニル基を有するモノマーは、下記一般式(4)で表されるモノ(メタ)アクリレートであってもよい。

[0059] [化6]

一般式(4)



[0060] 前記一般式(4)において、 R^2 は、水素又はメチル基で、 R^3 は、置換又は非置換の炭素数1～10の直鎖状アルキレン基、又は置換又は非置換の炭素数1～20のアルコキシ基で、 R^4 は、置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基である。

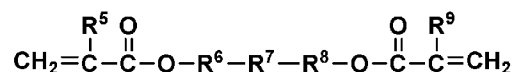
[0061] 例えば、前記置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基は、置換又は非置換の2個以上のフェニル基が縮合されず、単一結合、酸素原子、硫黄原子、置換又は非置換の炭素数1～3のアルキル基、ヘテロ原子に置換又は非置換された炭素数3～6のアルキレン基、エテニレン基、エチニレン基又はカルボニル基によって連結されたものを意味する。

例えば、前記置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基は、置換又は非置換のビフェニル基、置換又は非置換のトリフェニルメチル基、置換又は非置換のターフェニル基、置換又は非置換のビフェニレン基、置換又は非置換のターフェニレン基、置換又は非置換のクォーターフェニレン基、置換又は非置換の2-フェニル-2-(フェニルチオ)エチル基、置換又は非置換の2,2-ジフェニルプロパン基、置換又は非置換のジフェニルメタン基、置換又は非置換のクミルフェニル基、置換又は非置換のビスフェノールF基、置換又は非置換のビスフェノールA基、置換又は非置換のビフェニルオキシ基、置換又は非置換のターフェニルオキシ基、置換又は非置換のクォーターフェニルオキシ基、置換又は非置換のキンキフェニルオキシ基などを含んでもよいが、これに限定されない。

[0062] 本発明の一例において、2個以上のフェニル基を有するモノマーは、下記の一般式(5)で表されるジ(メタ)アクリレートであってもよい。

[0063] [化7]

一般式(5)



[0064] 前記一般式(5)において、 R^5 、 R^9 は、それぞれ独立的に水素又はメチル基で、 R^6 、 R^8 は、それぞれ独立的に置換又は非置換の炭素数1～10の直鎖状アルキレン基、又は置換又は非置換の炭素数1～20のアルコキシ基で、 R^7 は、置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基である。

[0065] 例えば、前記置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基は、置換又は非置換の2個以上のフェニル基が縮合されず、単一結合、酸素原子、硫黄原子、置換又は非置換の炭素数1～4のアルキル基、ヘテロ原子に置換又は非置換された炭素数3～6のアルキレン基、エチレン基、エチニレン基又はカルボニル基によって連結されたものを意味する。

例えば、前記炭化水素基は、置換又は非置換のビフェニレン基、置換又は非置換のトリフェニルメチレン基、置換又は非置換のターフェニレン基、置換又は非置換のクォーターフェニレン基、2-フェニル-2-(フェニルチオ)エチレン基、2,2-ジフェニルプロピレン基、ジフェニルメチレン基などを含んでもよいが、これに限定されない。

[0066] 前記一般式(1)において、 a 、 b は、それぞれ0～2の整数で、 $a+b$ は、1～4の整数であり、一例において、 $a+b$ は、1又は2の整数である。

[0067] 前記置換又は非置換の2個以上のフェニル基を有するモノマーの重量平均分子量は、100～1000 g/molの範囲内が好ましく、130～700 g/molの範囲内であることがより好ましく、150～600 g/molの範囲内であることが特に好ましい。

前記範囲内とすることにより、透過率により優れた封止膜を提供することができる。

[0068] 前記芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー(B)は、前記光硬化性モノマー(光硬化性モノマー(A)及び光硬化性モノマー(B))の総質量

に対して5～45質量%の範囲内で含有されていることが好ましく、10～40質量%の範囲内で含有されていることがより好ましい。前記範囲内とすることにより、粘度が封止膜の形成に適切となる。

[0069] <金属含有化合物(C)>

前記金属含有化合物(C)は、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、シラン系化合物、シラザン系化合物及び金属ハロゲン化物系化合物から選ばれる。金属含有化合物(C)を構成する金属Mとしては、例えば、Ti、Si、Al、Zr、ケイ素、ビスマス、ストロンチウム、カルシウム、銅、ナトリウム、リチウムが挙げられる。また、セシウム、マグネシウム、バリウム、バナジウム、ニオブ、クロム、タンタル、タングステン、クロム、インジウム、鉄などが挙げられる。特にTi、Si、Al及びZrのうち少なくともいずれかであることが好ましい。

[0070] 以下に、金属含有化合物(C)の具体例を示すがこれらに限定されない。

例えば、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、パーヒドロポリシラザン、メチルポリシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチ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、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3

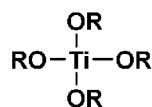
ーメタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3ーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3ーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Nー2ー(アミノエチル)ー3ーアミノプロピルメチルジメトキシシラン、Nー2ー(アミノエチル)ー3ーアミノプロピルトリメトキシシラン、Nー2ー(アミノエチル)ー3ーアミノプロピルトリエトキシシラン、3ーアミノプロピルトリメトキシシラン、3ーアミノプロピルトリエトキシシラン、Nーフェニルー3ーアミノプロピルトリメトキシシラン、3ーウレイドプロピルトリエトキシシラン、3ークロロプロピルトリメトキシシラン、3ーメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3ーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3ーイソシアネートプロピルトリエトキシシラン、テトライソシアネートシラン、メチルトリイソシアネートシラン等のシラン系化合物などが挙げられる。

[0071] 又は、下記の一般式(II)～(IV)で表される構造を有する有機チタン化合物などが挙げられる。下記一般式中、Rはアルキル基を表す。

[化8]

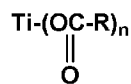
一般式(II)

チタンアルコキシド



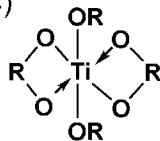
一般式(III)

チタンアシレート



一般式(IV)

チタンキレート(錯体)



[0072] また、チタンテトラー2ーエチルヘキソキシド、チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)、チタンテトラアセチルアセトネート、チタ

ンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、チタンジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテート、ポリヒドロキシチタンステアレート等のような有機チタン化合物が挙げられる。

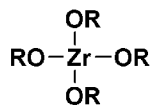
[0073] 又は、下記の一般式（V）～（VII）で表される構造を有する有機ジルコニウム化合物

などが挙げられる。下記一般式中、Rはアルキル基を表す。

[0074] [化9]

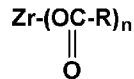
一般式(V)

ジルコニウムアルコキシド



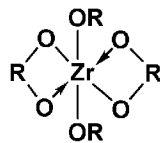
一般式(VI)

ジルコニウムアシレート



一般式(VII)

ジルコニウムキレート(錯体)



[0075] また、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート等のような有機ジルコニウム化合物が挙げられる。

[0076] また、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムイソプロピレート

、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム(III)アセチルアセトナート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム-ジ-n-ブトキシド-モノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-イソ-プロポキシド-モノメチルアセトアセテート等のような有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

[0077] さらに、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン、フッ化チタン、塩化ジルコニウム、フッ化ジルコニウム、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム等のような金属ハロゲン化物系化合物などが挙げられる。

[0078] 前記金属含有化合物(C)の市販品として、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート(製品名 TA30、マツモトファインケミカル社製)、アルミニウムsec-ブチレート(川研ファインケミカル社製)、環状アルミニウムオキサドイソプロピレート(川研ファインケミカル社製)、チタンオクチレングリコールキレート(製品名 TC201、マツモトファインケミカル社製)、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン(製品名 TC750、マツモトファインケミカル社製)、ノルマルブチルジルコネート(製品名 ZA65、マツモトファインケミカル社製)、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート(製品名 ZC150、マツモトファインケミカル社製)、ペルヒドロポリシラザン(製品名 NN120、AZ社製)、チルポリシラザン(製品名 アクアミカ LExp MHP S-20 DB、AZ社製)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(製品名 KBM-903、信越化学工業社製)が好適に用いられる。

[0079] 前記金属含有化合物(C)の、前記封止用組成物全体に対する含有量は、封止用組成物が光硬化する機能を維持すれば限定されないが、0.1~15質量%の範囲内が好ましく、5~10質量%の範囲内がより好ましい。

また、金属含有化合物(C)は、その一部が金属Mを有する酸化物又は水酸化物へ変質していてもよい。これらの金属Mの酸化物又は水酸化物は、

金属含有化合物（C）に対するモル分率として、0.01～0.1 [mol/mol] の範囲内であることが、透明性の観点で好ましい。

[0080] <光重合開始剤>

前記光重合開始剤は、光硬化性反応を行える通常的光重合開始剤であれば特に限定されない。

光重合開始剤としては、例えば、トリアジン系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、ベンゾイン系、リン系、オキシム系又はこれらの混合物を含んでもよい。

[0081] トリアジン系開始剤は、2, 4, 6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ビフェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル(ピペロニル)-6-トリアジン、2, 4-(トリクロロメチル(4'-メトキシスチリル))-6-トリアジン又はこれらの混合物であってもよい。

[0082] アセトフェノン系開始剤は、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2, 2'-ジブトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、4-クロロアセトフェノン、2, 2'-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルア

ミノール-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、及びこれらの混合物であってもよい。

[0083] ベンゾフェノン系開始剤は、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-2-メトキシベンゾフェノン又はこれらの混合物であってもよい。

[0084] チオキサントン系開始剤は、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン又はこれらの混合物であってもよい。

[0085] ベンゾイン系開始剤は、ベンゾイン、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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール又はこれらの混合物であってもよい。

[0086] リン系開始剤は、ビスベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド又はこれらの混合物であってもよい。

[0087] オキシム系は、2-(*o*-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン及び1-(*o*-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9*H*-カルバゾール-3-イル]エタノン、又はこれらの混合物であってもよい。

[0088] 前記光重合開始剤は、本発明の封止用組成物中に、前記光硬化性モノマー(光硬化性モノマー(A)、光硬化性モノマー(B))と光重合開始剤の合計100質量部に対して約0.1~20質量部の範囲内含まれていることが好ましい。前記範囲内とすることにより、露光時に光重合が十分に起こり、光重合後、残った未反応開始剤によって透過率が低下することを防止することができる。

具体的に、前記光重合開始剤は、0.5~10質量部、より具体的に1~

8質量部の範囲内で含有されることが好ましい。

また、前記光重合開始剤は、本発明の封止用組成物中に、固形分を基準にして0.1～10質量%の範囲内で含有されることが好ましく、より好ましくは0.1～8質量%の範囲内である。前記範囲内とすることにより、光重合が十分に起こり、残った未反応開始剤によって透過率が低下することを防止することができる。

[0089] また、前記光重合開始剤の代わりに、カルバゾール系、ジケトン類、スルホニウム系、ヨードニウム系、ジアゾ系、ビミダゾール系などの光酸発生剤又は光重合開始剤を使用してもよい。

[0090] <その他の添加剤>

本発明の封止用組成物は、本発明の効果が得られる範囲において、酸化防止剤、熱安定化剤、光増感剤、分散剤、熱架橋剤及び界面活性剤を含むその他の成をさらに含んでもよい。これらの成分は、本発明の封止用組成物中に、一種のみが含まれていてもよく、二種類以上が含まれていてもよい。

[0091] 前記酸化防止剤は、封止層の熱的安定性を向上させることができる。酸化防止剤は、フェノール系、キノン系、アミン系及びホスファイト系からなる群から選ばれる1種以上を含んでもよいが、これらに制限されるものではない。例えば、酸化防止剤としては、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)]メタン、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどを挙げることができる。

[0092] 前記酸化防止剤は、前記封止用組成物中に、前記光硬化性モノマーと前記光重合開始剤の合計100質量部に対して0.01～3質量部の範囲内含有されていることが好ましく、0.01～1質量部の範囲内含有されていることがより好ましい。前記範囲内とすることにより、優れた熱安定性を示すことができる。

[0093] 前記熱安定化剤は、封止用組成物に含まれ、当該封止用組成物の常温での粘度変化を抑制するものであって、通常の熱安定化剤を制限なく使用可能で

ある。

例えば、熱安定化剤としては、立体障害のある (sterically hindered) フェノール性熱安定剤を使用してもよく、具体的に、ポリ (ジシクロペンタジエン-*c*o-*p*クレゾール)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*ert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 6-ジ-*t*ert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メタノービ (4-メチル-6-*t*ert-ブチル-フェノール)、6, 6'-ジ-*t*ert-ブチル-2, 2'-チオジ-*p*-クレゾール、トリス (4-*t*ert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、トリエチレングリコール-ビス (3-*t*ert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)、4, 4'-チオビス (6-*t*ert-ブチル-*m*-クレゾール)、3, 3'-ビス (3, 5-ジ-*t*ert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -*N*, *N*'-ヘキサメチレン-ジプロピオンアミド、ペンタエリスリトールテトラキス (3-(3, 5-ジ-*t*ert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート)、ステアリル-3, 5-ジ-*t*ert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス 1, 3, 5-トリス (2, 6-ジ-メチル-3-ヒドロキシ-4-*t*ert-ブチル-ベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-*t*ert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート-トリス (3, 5-ジ-*t*ert-ブチルヒドロキシフェニルプロピオネート) のうちの一つ以上を含んでもよいが、これに制限されない。

[0094] 前記熱安定化剤は、前記封止用組成物中に、固形分を基準にして前記光硬化性モノマーと前記光重合開始剤の合計に対して 2000 ppm 以下、好ましくは 0.01~2000 ppm の範囲内、より好ましくは 100~1000 ppm の範囲内含有されている。前記範囲内とすることにより、熱安定化剤は、封止用組成物の液状状態の貯蔵安定性と工程性をさらに良好にすることができる。

[0095] 前記光増感剤は、吸収した光エネルギーを光重合開始剤にエネルギー移動させる働きを有するため、使用する光重合開始剤に、光源からの光に対応した吸収がなくとも、本来の光重合性開始剤機能を持たせることができる化合物である。

光増感剤としては、例えば、9, 10-ジブトキシアントラセン等のアントラセン誘導体；ベンゾイン、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、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン誘導体；

ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン誘導体；

2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3, 4-ジメチル-9Hチオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン誘導体；などの化合物が挙げられる。なかでも、アントラセン誘導体、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アントラキノ誘導体、チオキサントン誘導体を用いることが好ましい。

[0096] <紫外線硬化>

本発明の封止用組成物は、紫外線を10~500 mW/cm²の範囲内で1~100秒間照射して硬化することが好ましいが、これに限定されるものではない。

紫外線としては、電子デバイスの劣化を防ぐ観点で395 nmのLEDを用いることが好ましい。

[0097] <物性>

本発明の封止用組成物の粘度は $3 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが、インクジェットヘッドからの吐出性をより高める観点から好ましい。表面張力は、 15 mN/m 以上 45 mN/m 未満であることがインクジェットヘッドからの吐出性をより高める観点から好ましい。

[0098] 本発明の封止用組成物の粘度は、例えば各種レオメーターにより、封止用組成物の動的粘弾性の温度変化を測定することにより求めることができる。

本発明において、これらの粘度は、以下の方法によって得られた値である。本発明の封止用組成物をストレス制御型レオメーター *Physica MCR 300* (コーンプレートの直径： 75 mm 、コーン角： 1.0°)、*Anton Paar*社製にセットする。次いで、前記封止用組成物を 100°C に加熱し、降温速度 0.1°C/s 、歪み 5% 、角周波数 10 radian/s で、の条件で 20°C まで前記封止用組成物を冷却して、動的粘弾性の温度変化曲線を得る。

[0099] 本発明の封止用組成物は顔料粒子を含んでいても良い。顔料粒子は、インクジェットヘッドからの吐出性をより高める観点からは、本発明の封止用組成物が顔料を含有するときの顔料粒子の平均粒径は $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内であり、最大粒径は $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

本発明における顔料粒子の平均粒径とは、データサイザーナノZSP、*Malvern*社製を使用して動的光散乱法によって求めた値を意味する。なお、着色材を含む封止用組成物は濃度が高く、この測定機器では光が透過しないので、封止用組成物を 200 倍で希釈してから測定する。測定温度は常温(25°C)とする。

[0100] また、本発明の封止用組成物は、その密度 ρ 、前記封止用組成物の表面張力 σ 、前記封止用組成物の粘度 μ 、ノズル直径 D_0 でされる下記式1に示すオーネゾルゲ数(Oh)が $0.1 \sim 1$ の範囲内であることがインクジェットの吐出性、インクの飛翔時の液滴安定化の観点で好ましい。

[0101] [数1]

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{D_0 \sigma \rho}} \quad \dots (式1)$$

[0102] 本発明の封止用組成物を調製し、重合後の膜において、80℃又はそれよりも高いTg（ガラス転移点）を有する硬化ポリマーを提供することが好ましい。重合後の膜のTgは、電子デバイスの形成プロセス、駆動温度、信頼性試験における安定性確保の観点で、80℃以上であることが好ましい。

[0103] [電子デバイス封止膜形成方法]

本発明の電子デバイス封止膜形成方法は、前記した本発明の電子デバイス封止用組成物を用いて、封止膜を形成する方法であって、電子デバイス上に気相法により第1封止層を形成する工程と、前記第1封止層上に前記電子デバイス封止用組成物を塗布することにより第2封止層を形成する工程と、を備える。

また、前記第2封止層上に、気相法により第3封止層を形成する工程を備えることが、電子デバイスの封止性能をより高めることができる点で好ましい。

[0104] <第1封止層形成工程>

第1封止層形成工程は、電子デバイス上に気相法により第1封止層を形成する。

気相法としては、スパッタリング法（例えば、マグネトロンカソードスパッタリング、平板マグネトロンスパッタリング、二極AC平板マグネトロンスパッタリング、二極AC回転マグネトロンスパッタリングなど、反応性スパッタ法を含む。）、蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、イオンビーム蒸着、プラズマ支援蒸着など）、熱CVD法、触媒化学気相成長法（Cat-CVD）、容量結合プラズマCVD法（CCP-CVD）、光CVD法、プラズマCVD法（PE-CVD）、エピタキシャル成長法、原子層成長法（ALD）等の化学蒸着法等が挙げられる。中でも、ALD法、CVD法により形成することが好ましい。

第1封止層は、窒化ケイ素（SiN）、酸化ケイ素（一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等）又は酸窒化ケイ素を含有する。

第1封止層の厚さは、例えば、10～1000nmの範囲内であることが好ましく、100～500nmの範囲内であることがより好ましい。

[0105] <第2封止層形成工程>

第2封止層形成工程は、前記第1封止層上に前記した本発明の封止用組成物を塗布することにより第2封止層を形成する。

具体的には、前記第1封止層上に、前記封止用組成物を塗布し（塗布工程）、得られた塗布膜に窒素雰囲気下にて真空紫外線照射して改質処理する工程を有してもよい。

[0106] （塗布工程）

封止用組成物の塗布方法としては、任意の適切な方法を採用することができ、例えば、スピコート法、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。中でも、インクジェット法を用いることが有機EL素子などの電子デバイスを封止する際に求められる微細なパターンニングをオンデマンドで行える点で好ましい。

[0107] インクジェット方式としては、公知の方法を用いることができる。

インクジェット方式は、大別するとドロップオンデマンド方式とコンティニュアス方式二つに分けられ、どちらも使用することができる。ドロップオンデマンド方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）等がある。インクジェットヘッドのコストや生産性の観点からは、電気-機械変換方式、又は電気-熱変換方式のヘッドを用いることが好ましい。なお、インクジェット方式により、液滴（例えば、塗布液）を滴下

させる方法を「インクジェット法」と呼ぶ場合がある。

[0108] 前記封止用組成物を塗布する際には、窒素雰囲気下にて行うことが好ましい。

[0109] (改質処理工程)

前記改質処理工程では、塗布工程後、得られた塗布膜に窒素雰囲気下にて真空紫外線照射して改質処理する工程を有してもよい。

改質処理とは、ポリシラザンの酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素への転化反応をいう。改質処理も、同様に、グローブボックス内といった窒素雰囲気下や減圧下で行う。

本発明における改質処理は、ポリシラザンの転化反応に基づく公知の方法を選ぶことができる。本発明においては、低温で転化反応が可能なプラズマやオゾンや紫外線を使う転化反応が好ましい。プラズマやオゾンは従来公知の方法を用いることができる。本発明においては、上記塗布膜を設け、波長200nm以下の真空紫外光(VUVともいう。)を照射して改質処理することにより、本発明に係る第2封止層を形成することが好ましい。

[0110] 第2封止層の厚さは、0.5~20 μ mの範囲内が好ましく、より好ましくは3~10 μ mの範囲内である。

当該第2封止層のうち、層全体が改質された層であってもよいが、改質処理された改質層の厚さは、1~50nmの範囲内が好ましく、1~30nmの範囲内がさらに好ましい。

[0111] 前記真空紫外線を照射して改質処理する工程において、塗布膜が受ける塗布膜面での該真空紫外線の照度は30~200mW/cm²の範囲内であることが好ましく、50~160mW/cm²の範囲内であることがより好ましい。真空紫外線の照度を30mW/cm²以上とすることで、改質効率を十分に向上することができ、200mW/cm²以下では、塗布膜への損傷発生率を極めて抑え、また、基材への損傷も低減させることができるため、好ましい。

[0112] 真空紫外線の照射は、塗布膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は

、 $1 \sim 10 \text{ J} / \text{cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、デシカント機能を維持するためのバリアー性及び湿熱耐性の観点から、 $3 \sim 7 \text{ J} / \text{cm}^2$ の範囲内であることがより好ましい。

[0113] なお、真空紫外線の光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。真空紫外光は、酸素による吸収があるため真空紫外線照射工程での効率が低下しやすいことから、真空紫外光の照射は、可能な限り酸素濃度の低い状態で行うことが好ましい。すなわち、真空紫外光照射時の酸素濃度は、 $10 \sim 10000 \text{ ppm}$ の範囲内とすることが好ましく、より好ましくは $50 \sim 5000 \text{ ppm}$ の範囲内、さらに好ましくは $80 \sim 4500 \text{ ppm}$ の範囲内、最も好ましくは $100 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲内である。

[0114] 改質処理は、加熱処理と組み合わせて行うこともできる。加熱条件としては、好ましくは $50 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲内、より好ましくは $60 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で、好ましくは1秒～60分間、より好ましくは10秒～10分間、加熱処理を併用することで、改質時の脱水縮合反応を促進し、より効率的に改質体を形成することができる。

[0115] 加熱処理としては、例えば、ヒートブロック等の発熱体に基材を接触させ熱伝導により塗膜を加熱する方法、抵抗線等による外部ヒーターにより雰囲気気を加熱する方法、IRヒーターのような赤外領域の光を用いた方法等が挙げられるが、特に限定されない。また、ケイ素化合物を含有する塗膜の平滑性を維持できる方法を適宜選択してよい。

[0116] <第3封止層形成工程>

第3封止層形成工程は、前記第2封止層上に気相法により第3封止層を形成する。

気相法としては、第1封止層形成工程で用いた気相法と同様に、スパッタリング法（例えば、マグネトロンカソードスパッタリング、平板マグネトロンスパッタリング、二極AC平板マグネトロンスパッタリング、二極AC回転マグネトロンスパッタリングなど、反応性スパッタ法を含む。）、蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、イオンビーム蒸着、プラズマ支

援蒸着など)、熱CVD法、触媒化学気相成長法(Cat-CVD)、容量結合プラズマCVD法(CCP-CVD)、光CVD法、プラズマCVD法(PE-CVD)、エピタキシャル成長法、原子層成長法(ALD)等の化学蒸着法等が挙げられる。中でも、ALD法、CVD法により形成することが好ましい。

第3封止層は、窒化ケイ素(SiN)、酸化ケイ素(一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等)又は酸窒化ケイ素を含有する。

第3封止層の厚さは、例えば、10~1000nmの範囲内であることが好ましく、100~500nmの範囲内であることがより好ましい。

[0117] なお、前記したように封止膜形成後に、さらにタッチセンサー用の導電膜を形成してもよい。

前記導電膜は、例えば、ITO(Indium Tin Oxide)、IZO(Indium Zinc Oxide)

等の金属化合物膜のほか、フレキシブル性に優れた、グラフェン膜、金属ナノワイヤー膜(例えば、銀ナノワイヤー又は銅ナノワイヤーを含む膜)、金属ナノ粒子膜(例えば、銀ナノ粒子又は銅ナノ粒子を含む膜)で構成することができる。また、例えばAl膜/Ti膜/Al膜のような複数金属の積層膜で構成することができる。

[0118] [電子デバイス封止膜]

本発明の電子デバイス封止膜は、電子デバイスを封止する電子デバイス封止膜であって、窒化ケイ素、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を含有する第1封止層と、前記した本発明の電子デバイス封止用組成物を用いた第2封止層と、を有する。

本発明の電子デバイス封止膜は、前記電子デバイス封止膜形成方法により形成される。すなわち、前記した本発明の電子デバイス封止用組成物を用いて第2封止層が形成される。

また、本発明の電子デバイス封止膜は、前記第2封止層上に、さらに窒化ケイ素、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を含有する第3封止層を有することが

好ましい。

[0119] <第1封止層>

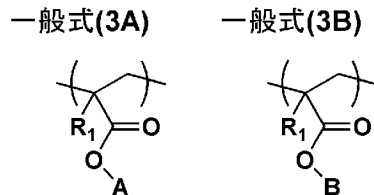
第1封止層は、電子デバイス上に前記した気相法により形成される層である。具体的には、窒化ケイ素（SiN）、酸化ケイ素（一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等）又は酸窒化ケイ素を含有する。

[0120] <第2封止層>

第2封止層は、前記第1封止層に隣接して設けられ、前記第1封止層上に前記封止用組成物を塗布することにより形成される。

したがって、第2封止層は、下記一般式（3A）及び下記一般式（3B）で表される構造を有する重合体と、前記金属含有化合物（C）と、を含有する。

[0121] [化10]



[0122] [前記一般式（3A）及び前記一般式（3B）において、R₁は水素原子又はメチル基を表す。Aは芳香族炭化水素基を有さない構造である。Bは芳香族炭化水素基を有し、前記一般式（1）で表される構造を有する置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、かつ、少なくともモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートを含む。]

[0123] 前記一般式（3A）及び前記一般式（3B）において、R₁は水素原子又はメチル基を表す。

また、前記一般式（3A）及び一般式（3B）において、Aは、芳香族炭化水素基を有さない構造である。すなわち、前記した光硬化性モノマー（A）と同義であり、芳香族炭化水素基を含んでおらず、光硬化官能基として、ビニル基、アクリル基、及びメタクリル基のうちの一つ以上を1～20個、

具体的に1～6個有するモノマーを含んでもよく、例えば、1～3個、1～2個、1個、又は2個含んでもよい。

前記一般式(3A)及び一般式(3B)において、Bは芳香族炭化水素基を有する構造である。すなわち、前記した光硬化性モノマー(B)と同義であり、芳香族炭化水素基を有し、前記一般式(1)で表される構造を有する2個以上のフェニル基及びヘテロ原子を含み、かつ、少なくともモノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレートを含む。

[0124] 前記第2封止層が、前記一般式(3A)及び一般式(3B)で表される構造を有する重合体と、前記金属含有化合物(C)と、を含有することを検出する方法としては、従来公知の種々の分析法、例えばクロマトグラフィー、赤外線分光法、紫外・可視分光法、核磁気共鳴分析、X線回折法、及び質量分析、X線光電子分光法等を用いることができる。

[0125] 前記第2封止層における前記金属含有化合物(C)の含有量は、0.1～15質量%の範囲内であることが好ましく、5～10質量%の範囲内であることより好ましい。

また、第2封止層における金属含有化合物(C)は、その一部が金属Mを有する酸化物又は水酸化物へ変質していてもよい。これらの金属Mの酸化物又は水酸化物は、金属含有化合物(C)に対するモル分率として、0.01～0.1[mol/mol]の範囲内であることが、透明性の観点で好ましい。

[0126] <第3封止層>

第3封止層は、前記第2封止層に隣接して設けられ、前記した気相法により形成される層である。具体的には、第1封止層と同様に窒化ケイ素(SiN)、酸化ケイ素(一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等)又は酸窒化ケイ素を含有する。

[0127] [電子デバイス]

本発明の電子デバイス封止膜形成方法及び電子デバイス封止膜において、封止される電子デバイスとしては、例えば、有機EL素子、LED素子、液

晶表示素子（LCD）、薄膜トランジスター、タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池（PV）等を挙げることができる。本発明の効果がより効率的に得られるという観点から、有機EL素子、太陽電池又はLED素子が好ましく、有機EL素子が特に好ましい。

[0128] <有機EL素子>

本発明に係る電子デバイスとして採用される有機EL素子は、ボトムエミッション型、すなわち、透明基材側から光を取り出すようにしたものであってもよい。

ボトムエミッション型は、具体的には、透明基材上に、カソードとなる透明電極、発光機能層、アノードとなる対向電極をこの順で積層することにより構成されている。

また、本発明に係る有機EL素子は、トップエミッション型、すなわち、基材とは逆のカソードとなる透明電極側から光を取り出すようにしたものであってもよい。

トップエミッション型は、具体的には、基材側にアノードとなる対向電極を設け、この表面に発光機能層、カソードとなる透明電極を順に積層した構成である。

[0129] 以下に、有機EL素子の構成の代表例を示す。

(i) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔注入輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子注入輸送層／陰極

(iv) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(v) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(vi) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層

／電子輸送層／電子注入層／陰極

さらに、有機EL素子は、非発光性の中間層を有していても良い。中間層は電荷発生層であっても良く、マルチフォトンユニット構成であっても良い。

本発明に適用可能な有機EL素子の概要については、例えば、特開2013-157634号公報、特開2013-168552号公報、特開2013-177361号公報、特開2013-187211号公報、特開2013-191644号公報、特開2013-191804号公報、特開2013-225678号公報、特開2013-235994号公報、特開2013-243234号公報、特開2013-243236号公報、特開2013-242366号公報、特開2013-243371号公報、特開2013-245179号公報、特開2014-003249号公報、特開2014-003299号公報、特開2014-013910号公報、特開2014-017493号公報、特開2014-017494号公報等に記載されている構成を挙げることができる。

[0130] <基材>

前記有機EL素子に用いることのできる基材（以下、支持基板、基体、基板、支持体等ともいう。）としては、具体的には、ガラス又は樹脂フィルムの適用が好ましく、フレキシブル性を要求される場合は、樹脂フィルムであることが好ましい。

また、透明であっても不透明であってもよい。基材側から光を取り出す、いわゆるボトムエミッション型の場合には、基材は透明であることが好ましい。

[0131] 好ましい樹脂としては、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィ

ン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂を含む基材が挙げられる。該樹脂は、単独でも又は2種以上組み合わせても用いることができる。

[0132] 基材は、耐熱性を有する素材からなることが好ましい。具体的には、線膨張係数が 15 ppm/K 以上 100 ppm/K 以下で、かつガラス転移温度(T_g)が 100°C 以上 300°C 以下の基材が使用される。

該基材は、電子部品用途、ディスプレイ用積層フィルムとしての必要条件を満たしている。すなわち、これらの用途に本発明の封止膜を用いる場合、基材は、 150°C 以上の工程に曝されることがある。この場合、基材の線膨張係数が 100 ppm/K を超えると、前記のような温度の工程に流す際に基板寸法が安定せず、熱膨張及び収縮に伴い、遮断性性能が劣化する不都合や、又は熱工程に耐えられないという不具合が生じやすくなる。 15 ppm/K 未満では、フィルムがガラスのように割れてしまいフレキシビリティが劣化する場合がある。

[0133] 基材の T_g や線膨張係数は、添加剤などによって調整することができる。

基材として用いることができる熱可塑性樹脂のより好ましい具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET: 70°C)、ポリエチレンナフタレート(PEN: 120°C)、ポリカーボネート(PC: 140°C)、脂環式ポリオレフィン(例えば日本ゼオン株式会社製、ゼオノア(登録商標) 1600 : 160°C)、ポリアリレート(PAr: 210°C)、ポリエーテルスルホン(PES: 220°C)、ポリスルホン(PSF: 190°C)、シクロオレフィンコポリマー(COC: 特開2001-150584号公報に記載の化合物: 162°C)、ポリイミド(例えば三菱ガス化学株式会社製、ネオプリム(登録商標): 260°C)、フルオレン環変性ポリカーボネート(BCF-PC: 特開2000-227603号公報に記載の化合物: 225°C)、脂環変性ポリカーボネート(IP-PC: 特開2000-2

27603号公報に記載の化合物：205℃）、アクリロイル化合物（特開2002-80616号公報に記載の化合物：300℃以上）等が挙げられる（括弧内温度はT_gを示す）。

[0134] 本発明に係る電子デバイスは、有機EL素子等の電子デバイスであることから、基材は透明であることが好ましい。すなわち、光線透過率が通常80%以上、好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。光線透過率は、JIS K7105：1981に記載された方法、すなわち積分球式光線透過率測定装置を用いて全光線透過率及び散乱光量を測定し、全光線透過率から拡散透過率を引いて算出することができる。

[0135] また、上記に挙げた基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。当該基材は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。これらの基材の製造方法については、国際公開第2013/002026号の段落「0051」～「0055」に記載された事項を適宜採用することができる。

[0136] 基材の表面は、密着性向上のための公知の種々の処理、例えばコロナ放電処理、火炎処理、酸化処理、又はプラズマ処理等を行っていてもよく、必要に応じて上記処理を組み合わせを行っていてもよい。また、基材には易接着処理を行っていてもよい。

[0137] 該基材は、単層でもよいし2層以上の積層構造であってもよい。該基材が2層以上の積層構造である場合、各基材は同じ種類であってもよいし異なる種類であってもよい。

[0138] 本発明に係る基材の厚さ（2層以上の積層構造である場合はその総厚）は、10～200μmであることが好ましく、20～150μmであることがより好ましい。

[0139] また、フィルム基材の場合は、ガスバリアー層付きフィルム基材であることが好ましい。

[0140] 前記フィルム基材用のガスバリアー層は、フィルム基材の表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく

、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のバリアー性フィルムであることが好ましく、さらには、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ mL/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下の高ガスバリアー性フィルムであることが好ましい。

[0141] 前記ガスバリアー層を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸炭化ケイ素等を用いることができる。

[0142] 当該ガスバリアー層は、特に限定されないが、例えば、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸炭化ケイ素等の無機ガスバリアー層の場合は、無機材料をスパッタリング法（例えば、マグネトロンカソードスパッタリング、平板マグネトロンスパッタリング、二極AC平板マグネトロンスパッタリング、二極AC回転マグネトロンスパッタリングなど）、蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、イオンビーム蒸着、プラズマ支援蒸着など）、熱CVD法、触媒化学気相成長法（C a t - C V D）、容量結合プラズマCVD法（C C P - C V D）、光CVD法、プラズマCVD法（P E - C V D）、エピタキシャル成長法、原子層成長（A L D）法、反応性スパッタ法等の化学蒸着法等によって層形成することが好ましい。

[0143] さらに、ポリシラザン、オルトケイ酸テトラエチル（T E O S）などの無機前駆体を含む塗布液を支持体上に塗布した後、真空紫外光の照射などにより改質処理を行い、無機ガスバリアー層を形成する方法や、樹脂基材への金属めっき、金属箔と樹脂基材とを接着させる等のフィルム金属化技術などによっても、無機ガスバリアー層は形成される。

[0144] また、無機ガスバリアー層は、有機ポリマーを含む有機層を含んでいてもよい。すなわち、無機ガスバリアー層は、無機材料を含む無機層と有機層と

の積層体であってもよい。

[0145] 有機層は、例えば、有機モノマー又は有機オリゴマーを樹脂基材に塗布し、層を形成し、続いて、例えば、電子ビーム装置、UV光源、放電装置、又はその他の好適な装置を使用して重合及び必要に応じて架橋することにより形成することができる。また、例えば、フラッシュ蒸発及び放射線架橋可能な有機モノマー又は有機オリゴマーを蒸着した後、有機モノマー又は有機オリゴマーからポリマーを形成することによっても形成することができる。コーティング効率は、樹脂基材を冷却することにより改善され得る。

[0146] 有機モノマー又は有機オリゴマーの塗布方法としては、例えば、ロールコーティング（例えば、グラビアロールコーティング）、スプレーコーティング（例えば、静電スプレーコーティング）等が挙げられる。また、無機層と有機層との積層体の例としては、例えば、国際公開第2012/003198号、国際公開第2011/013341号に記載の積層体などが挙げられる。

[0147] 無機層と有機層との積層体である場合、各層の厚さは同じでもよいし、異なってもよい。無機層の厚さは、好ましくは3～1000nmの範囲内、より好ましくは10～300nmの範囲内である。有機層の厚さは、好ましくは100nm～100μmの範囲内、より好ましくは1～50μmの範囲内である。

実施例

[0148] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）で行われた。また、特記しない限り、「%」及び「部」は、それぞれ、「質量%」及び「質量部」を意味する。

[0149] [封止用組成物1-1～1-78、2-1～2-3及び2-5～2-8の調製]

モノマー（A）及びモノマー（B）を下記表I～表IVに示す種類及び質量部になるように窒素換気用下で秤量した。

さらに、光重合開始剤として、リン系開始剤（BASF社製、IRGACURE TPO）5質量部、増感剤として2-イソプロピルチオキサントン（Merck社製）0.5質量部、安定化剤としてIRGASTAB UV 10（BASF社製）0.1質量部を褐色瓶へ入れ、65℃のホットプレート上で3時間攪拌した。

さらに、金属含有化合物（C）を、下記表I～表IVに示す種類及び質量部になるように加え1時間攪拌し、各封止用組成物1-1～1-78、2-1～2-3及び2-5～2-8を得た。

ただし、金属含有化合物（C）であるc8及びc9はあらかじめジブチルエーテルをエバポレーターによる減圧加熱により除去したものをを用いた。

[0150] [封止用組成物2-4の調製]

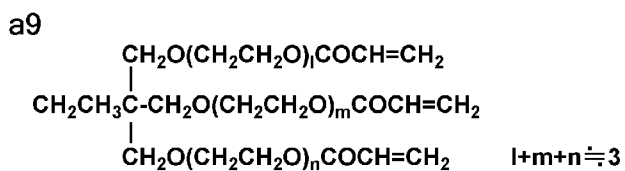
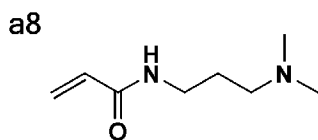
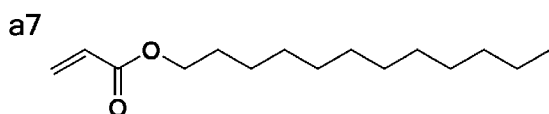
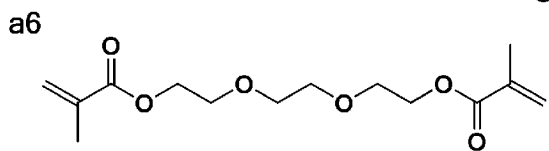
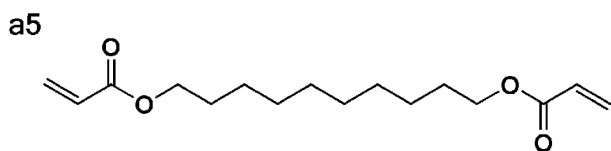
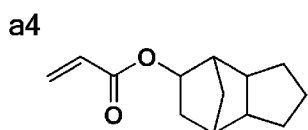
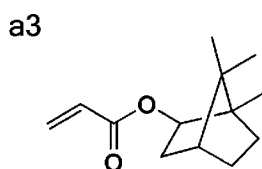
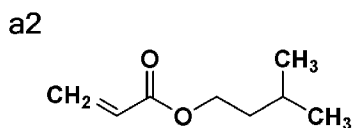
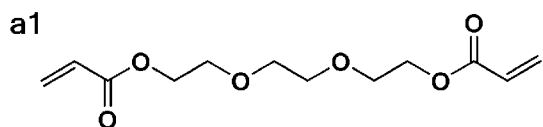
濃度20質量%のポリシラザン（NL-120：クラリアントジャパン社製）を封止用組成物2-4とした。

[0151] <モノマー（A）>

- a1：トリエチレングリコールジアクリレート（SARTOMER社製）
- a2：イソアミルアクリレート（共栄社化学社製）
- a3：イソボニルアクリレート（共栄社化学社製）
- a4：ジシクロペンタニルアクリレート（東京化成工業社製）
- a5：1,10-デカンジオールジアクリレート（新中村化学社製）
- a6：トリエチレングリコールジメタクリレート（BASF社製）
- a7：ラウリルアクリレート（SARTOMER社製）
- a8：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（東京化成工業社製）
- a9：EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート（第一工業製薬社製）

[0152]

[化11]



[0153] <モノマー (B)>

b1 : 2-Phenylphenoxyethyl acrylate (新中村化学社製)

b2 : (3-phenoxyphenyl)methyl prop-2

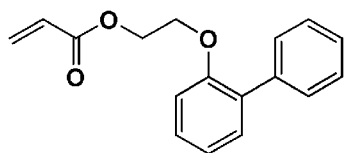
— enoate (共栄社化学社製)

b 3 : 下記化合物 X

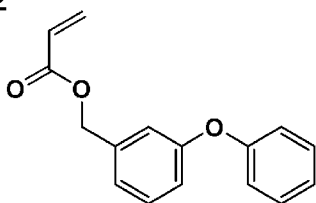
b 4 : 下記化合物 Y

[0154] [化12]

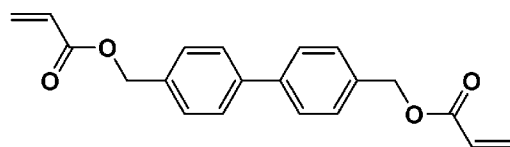
b1



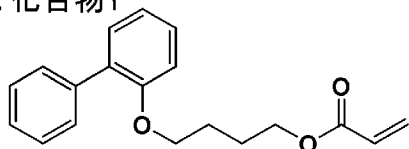
b2



b3: 化合物 X



b4: 化合物 Y



[0155] なお、前記化合物 X 及び前記化合物 Y は、以下に示す方法により合成した。

[0156] (化合物 X の合成)

冷却管及び攪拌機を備えた 2000 ml のフラスコにアセトニトリル (acetonitrile、フィッシャー株式会社) 800 ml を充填し、ポタシウムカーボネート (potassium carbonate、シグマアルドリッチ株式会社) 180 g 及びアクリル酸 108 g を 0°C で攪拌しながら 4, 4' -ビス (クロロメチル) ビフェニル (4, 4' -bis (chloromethyl) biphenyl、東京化成工業株式会社) 150 g をゆっくり添加した。温度を 70°C に上げた後、12 時間攪拌した。アセトニトリルを減圧蒸留して除去した後、シリカゲルカラムを通じて前記化合

物X 177gをHPLC純度97%で得た。

[0157] (化合物Yの合成)

冷却管及び攪拌機を備えた3000mlの反応器にジクロロメタン (dichloromethane、シグマアルドリッチ株式会社) 300mlを入れ、4-ヒドロキシブチルアクリレート (4-hydroxybutyl acrylate、新中村化学工業株式会社) 200g及びトリエチルアミン168gを入れ、フラスコ内の温度を0℃に下げた後、p-トルエンシルホニルクロリド (p-toluene sulfonyl chloride、シグマアルドリッチ株式会社) 278gをジクロロメタン500mlに溶かした溶液を2時間にわたって滴下しながら攪拌した。さらに、5時間攪拌した後、残留溶媒を蒸留で除去した。得られた化合物300gをアセトニトリル (acetonitrile、シグマアルドリッチ株式会社) 1000mlに入れ、ポタシウムカーボネート (potassium carbonate、シグマアルドリッチ株式会社) 220g及び2-フェニルフェノール (2-phenylphenol、シグマアルドリッチ株式会社) 141gを追加して80℃で攪拌した。残留溶媒と反応残留物を除去し、前記化合物Y (分子量296.36) をHPLC純度93%で得た。

[0158] <金属含有化合物(C)>

c1: テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート (製品名 TA30、マツモトファインケミカル社製)

c2: アルミニウムsec-ブチレート (川研ファインケミカル社製)

c3: 環状アルミニウムオキサドイソプロピレート (川研ファインケミカル社製)

c4: チタンオクチレングリコールキレート (製品名 TC201、マツモトファインケミカル社製)

c5: ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン (製品名 TC750、マツモトファインケミカル社製)

c6: ノルマルブチルジルコネート (製品名 ZA65、マツモトファイ

ンケミカル社製)

c 7 : ジルコニウムテトラアセチルアセトネート (製品名 Z C 1 5 0、マツモトファインケミカル社製)

c 8 : ペルヒドロポリシラザン (製品名 N N 1 2 0、A Z社製)

c 9 : メチルポリシラザン (製品名 アクアミカ L E x p M H P S - 2 0 D B、A Z社製)

c 1 0 : 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (製品名 K B M - 9 0 3、信越化学工業社製)

C 1 1 : 4 塩化チタン (和光純薬株式会社製)

[0159] <有機EL素子1-1の作製>

(1) 基板の準備

フィルム基板として、15 μ mのポリイミドフィルムを準備した。さらに、このポリイミドフィルムに、フィルム基材用のガスバリアー層 (S i O₂膜 : 250 nm / S i N_x膜 : 50 nm / S i O₂膜 : 500 nm (上層 / 中間層 / 下層)) をプラズマCVD法で成膜した。

[0160] (2) 第1電極の形成

前記基板の一方の面に、第1電極 (金属層) として下記条件でA l膜を形成した。形成した第1電極の厚さは150 nmであった。なお、第1電極の厚さは、接触式表面形状測定器 (D E C T A K) により測定した値である。

A l膜は、真空蒸着装置を用い、真空度1 \times 10⁻⁴ P aまで減圧した後、タングステン製の抵抗加熱用るつぼを使用して形成した。

[0161] (3) 有機EL層の形成

まず、真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、有機機能層の各層を構成する下記に示す材料を各々素子作製に最適の量で充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0162] (3-1) 正孔注入層の形成

真空度1 \times 10⁻⁴ P aまで減圧した後、下記化合物A-1の入った蒸着用

るつばに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で第1電極（金属層側）上に蒸着し、厚さ10nmの正孔注入層を形成した。

[0163] (3-2) 正孔輸送層の形成

次に、下記化合物M-2の入った蒸着用つばに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で正孔注入層上に蒸着し、厚さ30nmの正孔輸送層を形成した。

[0164] (3-3) 発光層の形成

次に、下記化合物BD-1及び下記化合物H-1を、化合物BD-1が7質量%の濃度になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、厚さ15nmの青色発光を呈する発光層（蛍光発光層）を形成した。

次に、下記化合物GD-1、下記化合物RD-1及び下記化合物H-2を、化合物GD-1が20質量%、RD-1が0.5質量%の濃度になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、厚さ15nmの黄色を呈する発光層（リン光発光層）を形成した。

[0165] (3-4) 電子輸送層の形成

その後、電子輸送材料として下記化合物T-1の入った加熱ポートに通電し、Alq₃（トリス（8-キノリノール））よりなる電子輸送層を、発光層上に形成した。この際、蒸着速度を0.1~0.2nm/秒の範囲内とし、厚さを30nmとした。

[0166] (3-5) 電子注入層（金属親和性層）の形成

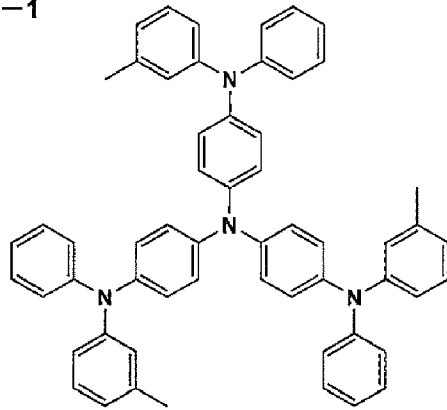
次に、電子注入材料として下記化合物I-1の入った加熱ポートに通電して加熱し、Liqよりなる電子注入層を、電子輸送層上に形成した。この際、蒸着速度を0.01~0.02nm/秒の範囲内とし、厚さを2nmとした。なお、この電子注入層は金属親和性層の機能を果たす。

以上により、白色に発光する有機EL層を形成した。

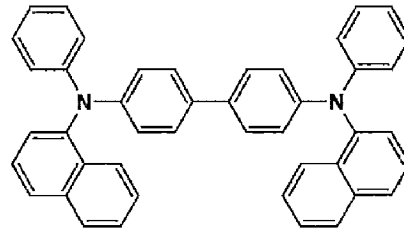
[0167]

[化13]

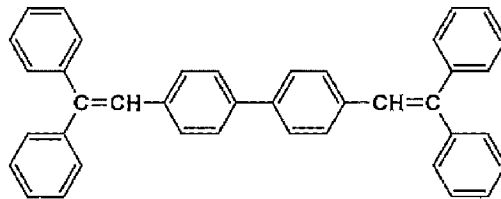
A-1



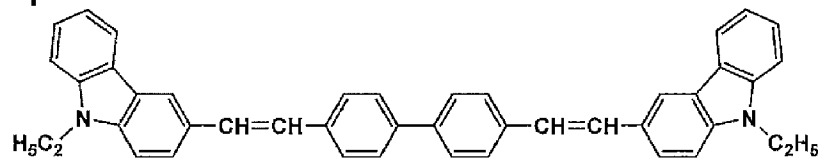
M-2



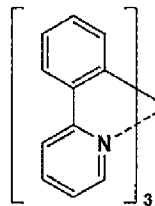
BD-1



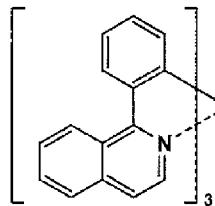
H-1



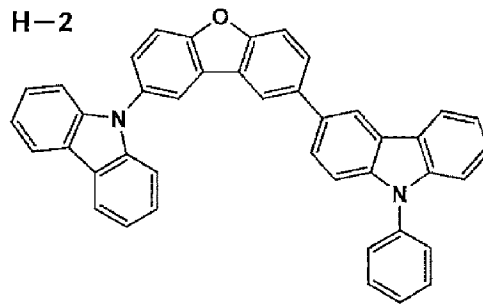
GD-1



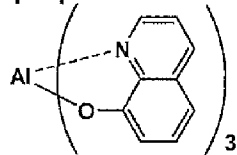
RD-1



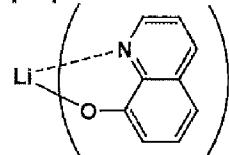
H-2



T-1



I-1



[0168] (4) 第2電極の形成

さらに、Mg/Ag混合物(Mg:Ag=1:9(vol比))を厚さ10nmで蒸着して第2電極と、その取り出し電極を形成した。

[0169] (5) キャッピング層の形成

その後、元の真空槽内に移送し、第2電極上に、 α -NPD(4,4'-

ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル〕を蒸着速度0.1~0.2nm/秒の範囲内で厚さが40nmとなるまで蒸着し、光取り出し改良を目的とするキャッピング層を形成した。

[0170] (6) 第1封止層の形成

次に、前記で作製した有機EL素子の発光部を覆う第1封止層として、プラズマCVD法により厚さ500nmの窒化珪素(SiN、ピッカーズ硬度HV900)を形成した。

[0171] (7) 第2封止層の形成

次に、窒素環境下で、インクジェット装置のカートリッジ一体型ヘッドへ、前記で調製した封止用組成物1-1を充填した。そして、前記第1封止層まで形成した有機EL素子を窒素環境下にてインクジェット法を用いて封止用組成物1-1を塗布した。その後、395nmの空冷LED(Phoson technology社製)によって1J/cm²の積算エネルギーだけUVを照射し、第2封止層を形成した。第2封止層はインクジェットの塗付回数を調整することで厚さを設定し、以下の2種類の厚さの第2封止層を形成した。

- ・ 3.3μm (1回塗付)
- ・ 10μm (3回塗付)

[0172] (8) 第3封止層の形成

次に、第2封止層上に第3封止層として、プラズマCVD法により厚さ500nmの窒化珪素(SiN、ピッカーズ硬度HV900)を形成し、第1~第3封止層が形成された評価用の有機EL素子1-1を得た。

[0173] <有機EL素子1-2~1-78、2-1~2-3及び2-5~2-8の作製>

前記有機EL素子1-1の作製において、前記第2封止層の形成における封止用組成物1-1を下記表に示すとおりそれぞれ変更した以外は同様にして、評価用の有機EL素子1-2~1-78、2-1~2-3及び2-5~2-8を作製した。

[0174] <有機EL素子2-4の作製>

前記有機EL素子1-1の作製の前記第2封止層の形成において、封止用組成物1-1を封止用組成物2-4に変更し、かつ、回転数500rpmとしたスピナーを用いて、第1封止層上に封止用組成物2-4を塗布した後、ホットプレートを用いて温度90℃で30分間乾燥させた。これら塗布及び乾燥を繰り返し行うことで、3.3μm及び10μmの2種類の厚さの第2封止層を形成した。

なお、インクジェットによる塗付は、封止用組成物2-4の液の蒸気圧及び粘度がインクジェットに不適切な範囲であり、吐出できなかった。

[0175]

[表1]

表1

有機EL素子 No.	封止用組成物 No.	モ/マ-(A)[質量部]										モ/マ-(B)[質量部]											金属含有化合物(C)[質量部]											備考
		a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	b1	b2	b3	b4	c1 (*1)	c2 (*2)	c3 (*2)	c4 (*3)	c5 (*3)	c6 (*4)	c7 (*5)	c8 (*6)	c9 (*7)	c10 (*8)	c11 (*9)									
1-1	1-1	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-2	1-2	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-3	1-3	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-4	1-4	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-5	1-5	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-6	1-6	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-7	1-7	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-8	1-8	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-9	1-9	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-10	1-10	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-11	1-11	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-12	1-12	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-13	1-13	80	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-14	1-14	-	80	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-15	1-15	-	-	80	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-16	1-16	-	-	80	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-17	1-17	-	-	80	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-18	1-18	-	-	80	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-19	1-19	-	-	80	-	-	-	-	-	-	20	-	20	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-20	1-20	-	-	90	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-21	1-21	-	-	70	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									
1-22	1-22	10	-	70	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明									

*1: Ti/Al化合物 *2: Al/Al化合物 *3: Ti/キレート *4: Zr/Al化合物 *5: Zr/キレート *6: Si/無機ホリジラゲル *7: Si/有機ホリジラゲル *8: 3-アミノプロピルトリメチルシラン *9: 4塩化チタン

[表2]

有機EL 素子 No.	封止用 組成物 No.	モノマー(A)[質量部]								モノマー(B)[質量部]								金属含有化合物(C)[質量部]									備考
		a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	b1	b2	b3	b4	c1 (*1)	c2 (*2)	c3 (*2)	c4 (*3)	c5 (*3)	c6 (*4)	c7 (*5)	c8 (*6)	c9 (*7)	c10 (*8)	c11 (*9)		
1-23	1-23	-	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-24	1-24	-	-	-	-	80	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-25	1-25	-	-	-	-	-	80	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-26	1-26	-	-	-	-	-	-	80	-	20	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-27	1-27	-	-	-	-	-	-	-	80	20	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-28	1-28	-	-	-	-	-	-	-	-	80	20	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-29	1-29	-	-	-	-	-	-	-	-	80	20	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-30	1-30	-	-	-	-	-	-	-	-	80	10	10	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-31	1-31	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-32	1-32	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-33	1-33	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-34	1-34	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-35	1-35	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-36	1-36	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-37	1-37	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-38	1-38	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-39	1-39	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	
1-40	1-40	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	本発明	

*1: Ti7ルコキジド *2: Al7ルコキジド *3: Tiキレート *4: Zr7ルコキジド *5: Zrキレート *6: S無機ホリジラサシ *7: S有機ホリジラサシ *8: 3-アミ7ロピルトリルキジラシ *9: 4塩化チチ

[表3]

有機EL素子 No.	封止用組成物 No.	モ/ア-(A)[質量部]										モ/ア-(B)[質量部]										金属含有化合物(C)[質量部]										備考
		a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	b1	b2	b3	b4	c1 (*1)	c2 (*2)	c3 (*2)	c4 (*3)	c5 (*3)	c6 (*4)	c7 (*5)	c8 (*6)	c9 (*7)	c10 (*8)	c11 (*9)							
1-41	1-41	40	-	-	20	20	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-42	1-42	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-43	1-43	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-44	1-44	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-45	1-45	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-46	1-46	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-47	1-47	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-48	1-48	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-49	1-49	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-50	1-50	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-51	1-51	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	本発明							
1-52	1-52	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-53	1-53	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-54	1-54	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	本発明							
1-55	1-55	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	本発明							
1-56	1-56	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	本発明							
1-57	1-57	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	本発明							
1-58	1-58	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	本発明							
1-59	1-59	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	本発明							
1-60	1-60	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	本発明							
1-61	1-61	40	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	本発明							
1-62	1-62	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	本発明							

*1: T1アロキジン *2: A1アロキジン *3: T1キレート *4: Z1アロキジン *5: Z1キレート *6: S無機ホリジラジン *7: S有機ホリジラジン *8: 9-アミノピコリンキジン *9: 4塩化チタ

[表4]

有機EL 素子 No.	封止用 組成物 No.	モ/マ- (A) [質量部]										モ/マ- (B) [質量部]										金属含有化合物 (C) [質量部]										備考
		a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	b1	b2	b3	b4	c1 (*1)	c2 (*2)	c3 (*2)	c4 (*3)	c5 (*3)	c6 (*4)	c7 (*5)	c8 (*6)	c9 (*7)	c10 (*8)	c11 (*9)							
1-63	1-63	40	-	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-							
1-64	1-64	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-							
1-65	1-65	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-							
1-66	1-66	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-							
1-67	1-67	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-							
1-68	1-68	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-							
1-69	1-69	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-							
1-70	1-70	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-							
1-71	1-71	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-							
1-72	1-72	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-							
1-73	1-73	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-							
1-74	1-74	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-							
1-75	1-75	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-						
1-76	1-76	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-						
1-77	1-77	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-						
1-78	1-78	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-						
2-1	2-1	40	-	-	-	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例						
2-2	2-2	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例						
2-3	2-3	-	-	80	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例						
2-4	2-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例						
2-5	2-5	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	比較例						
2-6	2-6	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	比較例						
2-7	2-7	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	比較例						
2-8	2-8	-	-	80	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	比較例						

*1: Ti/Al化合物 *2: Al/Ti化合物 *3: Ti化合物 *4: Zr化合物 *5: Zr化合物 *6: Si化合物 *7: Si化合物 *8: 3-7-ジメチルポリトリメチレン *9: 4塩化チタン

<封止性能（信頼性）>

評価用の各有機EL素子を高温高湿下（温度85℃、相対湿度85%）の恒温恒湿槽に放置し加速劣化試験を行った。一定時間ごとに恒温恒湿槽から各有機EL素子を取り出して室温下で発光させ、85℃85%での加速劣化時のダークスポット（DS）の有無を確認した。発光領域内におけるダークスポット面積比率が0.5%に到達するまでの時間を寿命と定義し、寿命を評価した。寿命が長いほど、封止性能が高いことを示している。下記評価基準のランク3～5を合格とした。

（評価基準）

ランク1：寿命50時間未満

ランク2：寿命50時間以上100時間未満

ランク3：寿命100時間以上300時間未満

ランク4：寿命300時間以上500時間未満

ランク5：寿命500時間以上

[0180] <屈曲耐性>

各有機EL素子1-1～1-67及び2-1～2-7を、直径10mmの金属製ローラーの周囲に巻き付かせて高温高湿下（温度60℃、相対湿度90%）の恒温恒湿槽に放置して加速劣化試験を行った。このとき、フィルム基板であるポリイミドフィルムが金属製ローラーへ接するように巻き付かせている。1500時間後に恒温恒湿槽から各有機EL素子を取り出し室温下で顕微鏡確認及び発光状態（ダークスポット面積比率）を確認した。下記評価基準のランク3～5を合格とした。

（評価基準）

ランク1：封止層の剥離又は非発光

ランク2：ダークスポット面積比率が1%以上

ランク3：ダークスポット面積比率が0.5%以上1%未満

ランク4：ダークスポット面積比率が0.1%以上0.5%未満

ランク5：ダークスポット面積比率が0.1%未満

[0181] <発光特性>

比較用の有機EL素子との発光効率を比較することで、発光特性を評価した。

比較用の有機EL素子は、前記で作製した有機EL素子におけるフィルム基板の代わりに、無アルカリガラスを用いて準備した。

また、第1封止層、第2封止層及び第3封止層を形成する代わりに、窒素雰囲気下で酸化バリウムを添付したガラス製の封止缶にて封止を行った。封止缶と有機EL素子の基板との接着には紫外線硬化型の接着剤を用い、紫外線を照射することで両者を接着し封止素子（比較用の有機EL素子）を作製した。

得られた比較用の有機EL素子及び前記で作製した有機EL素子1-1～1-67及び2-1～2-7を、 2.5 mA/cm^2 の一定電流を印加した時の正面発光スペクトルを測定し、発光効率（lm/W）を評価した。

なお、測定には分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）を用いた。比較用の有機EL素子の発光効率に対する、前記有機EL素子1-1～1-67及び2-1～2-7の発光効率の比を下記評価基準により評価した。下記のランク3～5を合格とした。

（評価基準）

ランク1：発光効率が90%以下

ランク2：90%より大きく100%以下

ランク3：100%より大きく110%以下

ランク4：110%より大きく120%以下

ランク5：120%より大きい

[0182]

[表5]

表V

有機EL 素子 No.	封止用 組成物 No.	封止性能		屈曲耐性		発光特性		備考
		第2 封止層 厚さ 3 μ m	第2 封止層 厚さ 10 μ m	第2 封止層 厚さ 3 μ m	第2 封止層 厚さ 10 μ m	第2 封止層 厚さ 3 μ m	第2 封止層 厚さ 10 μ m	
1-1	1-1	3	4	4	3	4	4	本発明
1-2	1-2	3	4	4	4	4	4	本発明
1-3	1-3	4	5	4	3	5	5	本発明
1-4	1-4	4	5	4	4	5	5	本発明
1-5	1-5	3	4	3	3	3	3	本発明
1-6	1-6	3	4	4	3	3	3	本発明
1-7	1-7	4	4	4	4	4	4	本発明
1-8	1-8	4	4	4	4	4	4	本発明
1-9	1-9	3	4	3	3	3	3	本発明
1-10	1-10	3	4	4	3	3	3	本発明
1-11	1-11	4	4	4	4	4	4	本発明
1-12	1-12	4	4	4	4	4	4	本発明
1-13	1-13	4	5	4	3	4	5	本発明
1-14	1-14	4	5	4	3	4	5	本発明
1-15	1-15	3	4	4	4	4	5	本発明
1-16	1-16	3	4	4	4	4	5	本発明
1-17	1-17	3	4	4	3	4	5	本発明
1-18	1-18	3	4	4	3	4	5	本発明
1-19	1-19	3	4	4	4	4	5	本発明
1-20	1-20	4	5	5	4	4	5	本発明
1-21	1-21	4	5	5	4	4	5	本発明
1-22	1-22	4	5	5	4	4	5	本発明

[0183]

[表6]

表VI

有機EL 素子 No.	封止用 組成物 No.	封止性能		屈曲耐性		発光特性		備考
		第2 封止層 厚さ 3 μ m	第2 封止層 厚さ 10 μ m	第2 封止層 厚さ 3 μ m	第2 封止層 厚さ 10 μ m	第2 封止層 厚さ 3 μ m	第2 封止層 厚さ 10 μ m	
1-23	1-23	4	4	5	4	4	5	本発明
1-24	1-24	4	4	5	4	4	5	本発明
1-25	1-25	4	4	5	4	4	5	本発明
1-26	1-26	4	4	5	4	4	5	本発明
1-27	1-27	4	5	5	4	4	5	本発明
1-28	1-28	4	5	5	4	4	5	本発明
1-29	1-29	5	5	5	4	5	5	本発明
1-30	1-30	5	5	5	5	5	5	本発明
1-31	1-31	4	5	5	5	5	5	本発明
1-32	1-32	3	4	3	3	3	3	本発明
1-33	1-33	3	4	3	3	3	3	本発明
1-34	1-34	3	4	4	3	3	3	本発明
1-35	1-35	4	5	4	3	4	4	本発明
1-36	1-36	4	5	4	4	4	4	本発明
1-37	1-37	4	5	4	4	4	4	本発明
1-38	1-38	5	5	4	3	5	5	本発明
1-39	1-39	5	5	4	4	5	5	本発明
1-40	1-40	5	5	4	3	5	5	本発明

[0184]

[表7]

表VII

有機 EL 素子 No.	封止用 組成物 No.	封止性能		屈曲耐性		発光特性		備考
		第 2 封止層 厚さ 3 μ m	第 2 封止層 厚さ 10 μ m	第 2 封止層 厚さ 3 μ m	第 2 封止層 厚さ 10 μ m	第 2 封止層 厚さ 3 μ m	第 2 封止層 厚さ 10 μ m	
1-41	1-41	4	5	3	3	5	4	本発明
1-42	1-42	4	5	4	3	5	4	本発明
1-43	1-43	4	5	3	3	5	4	本発明
1-44	1-44	3	4	3	3	4	3	本発明
1-45	1-45	3	4	3	3	4	3	本発明
1-46	1-46	3	4	3	3	4	3	本発明
1-47	1-47	4	4	4	3	4	4	本発明
1-48	1-48	4	4	4	4	4	4	本発明
1-49	1-49	5	5	4	3	5	5	本発明
1-50	1-50	5	5	5	5	5	5	本発明
1-51	1-51	3	4	4	3	3	3	本発明
1-52	1-52	3	4	4	3	3	3	本発明
1-53	1-53	4	5	4	4	4	4	本発明
1-54	1-54	4	5	4	4	4	4	本発明
1-55	1-55	3	4	3	3	3	3	本発明
1-56	1-56	3	4	4	3	3	3	本発明
1-57	1-57	4	5	4	3	3	3	本発明
1-58	1-58	4	5	4	4	3	3	本発明
1-59	1-59	4	5	5	4	4	4	本発明
1-60	1-60	4	5	5	4	4	4	本発明
1-61	1-61	5	5	4	3	5	5	本発明
1-62	1-62	5	5	4	4	5	5	本発明

[0185]

[表8]

表VIII

有機 EL 素子 No.	封止用 組成物 No.	封止性能		屈曲耐性		発光特性		備考
		第 2 封止層 厚さ 3 μ m	第 2 封止層 厚さ 10 μ m	第 2 封止層 厚さ 3 μ m	第 2 封止層 厚さ 10 μ m	第 2 封止層 厚さ 3 μ m	第 2 封止層 厚さ 10 μ m	
1-63	1-63	4	4	5	4	3	3	本発明
1-64	1-64	4	4	5	4	3	3	本発明
1-65	1-65	5	5	4	3	4	4	本発明
1-66	1-66	5	5	4	3	4	4	本発明
1-67	1-67	3	4	4	3	3	3	本発明
1-68	1-68	3	4	4	4	3	3	本発明
1-69	1-69	4	5	5	4	4	4	本発明
1-70	1-70	4	5	5	5	4	4	本発明
1-71	1-71	3	3	4	3	3	3	本発明
1-72	1-72	3	3	4	3	3	3	本発明
1-73	1-73	3	4	3	3	3	3	本発明
1-74	1-74	3	4	3	3	3	3	本発明
1-75	1-75	4	4	4	3	3	3	本発明
1-76	1-76	4	4	4	3	3	3	本発明
1-77	1-77	4	4	3	3	3	3	本発明
1-78	1-78	4	4	3	3	3	3	本発明
2-1	2-1	1	2	2	1	2	2	比較例
2-2	2-2	1	1	2	1	2	2	比較例
2-3	2-3	1	2	2	1	2	2	比較例
2-4	2-4	2	3	2	1	1	1	比較例
2-5	2-5	1	1	2	1	2	2	比較例
2-6	2-6	1	2	2	1	2	2	比較例
2-7	2-7	2	2	2	1	3	3	比較例
2-8	2-8	2	3	2	2	3	3	比較例

[0186] 上記結果に示されるように、本発明の封止用組成物を用いた封止層が形成された有機EL素子は、比較例の有機EL素子に比べて、封止性能が高く、屈曲耐性が良好で、さらに発光効率に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

[0187] 本発明は、水分透過を防止し、封止性能に優れ、かつ、屈曲耐性に優れ、さらに発光効率を向上させることができる電子デバイス封止用組成物、電子

デバイス封止膜形成方法及び電子デバイス封止膜に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 光硬化性モノマー及び光重合開始剤を含有する電子デバイス封止用組成物であって、

前記光硬化性モノマーが、芳香族炭化水素基を有さない光硬化性モノマー（A）と、芳香族炭化水素基を有する光硬化性モノマー（B）を含有し、

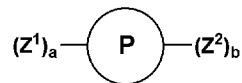
前記光硬化性モノマー（B）が、下記一般式（1）で表される構造を有する置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、かつ、

前記光硬化性モノマー（B）が、少なくともモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートを含み、

さらに、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、シラン系化合物、シラザン系化合物及び金属ハロゲン化物系化合物から選ばれる金属含有化合物（C）を含有する電子デバイス封止用組成物。

[化1]

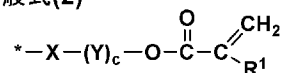
一般式(1)



[前記一般式（1）において、Pは、置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の2個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を表す。Z¹及びZ²は、それぞれ独立的に下記一般式（2）で表される構造を有する。a及びbは、それぞれ0～2の整数であり、a+bは、1～4の整数である。]

[化2]

一般式(2)



[前記一般式（2）において、*は、Pの炭素に対する連結部である

。Xは、単一結合、O又はSを表す。Yは、置換又は非置換の炭素数1～10の直鎖状アルキレン基、又は置換又は非置換の炭素数1～20のアルコキシ基を表す。R¹は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す。cは、0又は1の整数である。]

[請求項2] 前記金属含有化合物(C)の、電子デバイス封止用組成物全体に対する含有量が、0.1～15質量%の範囲内である請求項1に記載の電子デバイス封止用組成物。

[請求項3] 前記金属含有化合物(C)を構成する金属Mが、Ti、Si、Al及びZrのうち少なくともいずれかである請求項1又は請求項2に記載の電子デバイス封止用組成物。

[請求項4] 前記光硬化性モノマー(A)が、アミン基を有するモノ(メタ)アクリレート、置換又は非置換の炭素数1～20のアルキレン基を有するジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド基を有するジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド基を有するトリ(メタ)アクリレート、環状炭化アルキル基を有するモノ(メタ)アクリレート及びジ(メタ)アクリレートのうち少なくともいずれかである請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物。

[請求項5] 前記光硬化性モノマー(B)が、4-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、エチル-3,3-ジフェニル(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシフェニル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシエチルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシプロピルジ(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシブチル(メタ)アクリレート、2,2'-フェニルフェノキシブチルジ(メタ)アクリレート、2-(3-フェニルフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-ベンジルフェニ

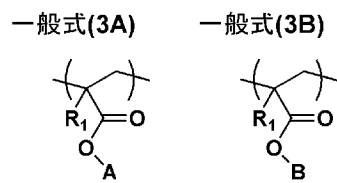
ル) エチル (メタ) アクリレート、2-フェニル-2- (フェニルチオ) エチル (メタ) アクリレート、2- (トリフェニルメチルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、4- (トリフェニルメチルオキシ) ブチル (メタ) アクリレート、3- (ビフェニル-2-イルオキシ) ブチル (メタ) アクリレート、2- (ビフェニル-2-イルオキシ) ブチル (メタ) アクリレート、4- (ビフェニル-2-イルオキシ) プロピル (メタ) アクリレート、3- (ビフェニル-2-イルオキシ) プロピル (メタ) アクリレート、2- (ビフェニル-2-イルオキシ) プロピル (メタ) アクリレート、4- (ビフェニル-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、3- (ビフェニル-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、2- (4-ベンジルフェニル) エチル (メタ) アクリレート、4, 4'-ジ (アクリロイルオキシメチル) ビフェニル、2, 2'-ジ (2-アクリロイルオキシエトキシ) ビフェニル、これらの構造異性体又はこれらの混合物のうちのいずれかである請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物。

- [請求項6] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物を用いて、封止膜を形成する方法であって、
電子デバイス上に気相法により第1封止層を形成する工程と、
前記第1封止層上に前記電子デバイス封止用組成物を塗布することにより第2封止層を形成する工程と、を備える電子デバイス封止膜形成方法。
- [請求項7] 前記第2封止層上に、気相法により第3封止層を形成する工程を備える請求項6に記載の電子デバイス封止膜形成方法。
- [請求項8] 前記第2封止層を形成する工程が、インクジェット法を用いる請求項6又は請求項7に記載の電子デバイス封止膜形成方法。
- [請求項9] 電子デバイスを封止する電子デバイス封止膜であって、
窒化ケイ素、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を含有する第1封止層と

請求項 1 から請求項 5 までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止用組成物を用いた第 2 封止層と、を有する電子デバイス封止膜。

[請求項 10] 前記第 2 封止層が、下記一般式 (3A) 及び下記一般式 (3B) で表される構造を有する重合体と、前記金属含有化合物 (C) と、を含有する請求項 9 に記載の電子デバイス封止膜。

[化 3]



[前記一般式 (3A) 及び前記一般式 (3B) において、R₁は水素原子又はメチル基を表す。Aは芳香族炭化水素基を有さない構造である。Bは芳香族炭化水素基を有し、前記一般式 (1) で表される構造を有する置換又は非置換の 2 個以上のフェニル基を含む炭化水素基、又は置換又は非置換の 2 個以上のフェニル基を含むヘテロ原子含有炭化水素基を含み、かつ、少なくともモノ (メタ) アクリレート又はジ (メタ) アクリレートを含む。]

[請求項 11] 前記第 2 封止層上に、窒化ケイ素、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を含有する第 3 封止層を有する請求項 9 又は請求項 10 に記載の電子デバイス封止膜。

[請求項 12] 前記第 2 封止層における前記金属含有化合物 (C) の含有量が、0 . 1 ~ 15 質量%の範囲内である請求項 9 から請求項 11 までのいずれか一項に記載の電子デバイス封止膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 9/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/30</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/08</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/10</i> (2006.01)i; <i>H05B 33/04</i> (2006.01)i; <i>H05B 33/10</i> (2006.01)i; <i>H01L 51/50</i> (2006.01)i FI: C08F220/10; H05B33/14 A; H05B33/04; H05B33/10; C09K3/10 E; C09K3/10 R; C09K3/10 Z; C08L33/08; B32B9/00 A; B32B27/30 A		
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) B32B9/00; B32B27/30; C08F220/10; C08L33/08; C09K3/10; H05B33/04; H05B33/10; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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	JP 2007-092037 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 12 April 2007 (2007-04-12) claims, paragraphs [0001], [0004], [0014]-[0118], [0157]-[0158], [0161]-[0220]	1-5
Y		6-12
Y	JP 2010-030290 A (FUJIFILM CORP) 12 February 2010 (2010-02-12) paragraphs [0003]-[0004], [0035], [0037]	6-12
Y	WO 2012/115175 A1 (FUJIFILM CORP) 30 August 2012 (2012-08-30) claims 1, 8, paragraphs [0038], [0040]	6-12
A	WO 2019/182119 A1 (LINTEC CORP) 26 September 2019 (2019-09-26) entire text	1-12
A	WO 2015/002100 A1 (JSR CORP) 08 January 2015 (2015-01-08) entire text	1-12
A	JP 2014-002285 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 09 January 2014 (2014-01-09) entire text	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 October 2021		Date of mailing of the international search report 19 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2021/028768

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-092037	A	12 April 2007	US 2009/0131550 A1 claims, paragraphs [0001], [0007], [0018]-[0085], [0126]- [0130], [0147]-[0191] EP 1932894 A1 CN 101253250 A	
JP	2010-030290	A	12 February 2010	US 2009/0324942 A1 paragraphs [0003]-[0004], [0051], [0055] EP 2138533 A1	
WO	2012/115175	A1	30 August 2012	(Family: none)	
WO	2019/182119	A1	26 September 2019	(Family: none)	
WO	2015/002100	A1	08 January 2015	CN 105307753 A	
JP	2014-002285	A	09 January 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; C08L 33/08(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i; H05B 33/04(2006.01)i; H05B 33/10(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: C08F220/10; H05B33/14 A; H05B33/04; H05B33/10; C09K3/10 E; C09K3/10 R; C09K3/10 Z; C08L33/08; B32B9/00 A; B32B27/30 A		
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）） B32B9/00; B32B27/30; C08F220/10; C08L33/08; C09K3/10; H05B33/04; H05B33/10; 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	JP 2007-092037 A（大日本インキ化学工業株式会社）12.04.2007（2007-04-12） 特許請求の範囲，段落[0001]，[0004]，[0014]-[0118]，[0157]-[0158]， [0161]-[0220]	1-5
Y		6-12
Y	JP 2010-030290 A（富士フイルム株式会社）12.02.2010（2010-02-12） 段落[0003]-[0004]，[0035]，[0037]	6-12
Y	WO 2012/115175 A1（富士フイルム株式会社）30.08.2012（2012-08-30） 請求項1，8，段落[0038]，[0040]	6-12
A	WO 2019/182119 A1（リンテック株式会社）26.09.2019（2019-09-26） 全文	1-12
A	WO 2015/002100 A1（J S R株式会社）08.01.2015（2015-01-08） 全文	1-12
A	JP 2014-002285 A（日立化成株式会社）09.01.2014（2014-01-09） 全文	1-12
<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 07.10.2021	国際調査報告の発送日 19.10.2021	
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） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2021/028768

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-092037 A	12.04.2007	US 2009/0131550 A1 特許請求の範囲, 段落 [0001], [0007], [0018]- [0085], [0126]-[0130], [0147]-[0191] EP 1932894 A1 CN 101253250 A	
JP 2010-030290 A	12.02.2010	US 2009/0324942 A1 段落[0003]-[0004], [0051], [0055] EP 2138533 A1	
WO 2012/115175 A1	30.08.2012	(ファミリーなし)	
WO 2019/182119 A1	26.09.2019	(ファミリーなし)	
WO 2015/002100 A1	08.01.2015	CN 105307753 A	
JP 2014-002285 A	09.01.2014	(ファミリーなし)	