

(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  
2011年3月10日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/027815 A1

- (51) 国際特許分類:  
H05B 33/04 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)  
B32B 15/08 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
B32B 15/092 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065010
- (22) 国際出願日: 2010年9月2日(02.09.2010)
- (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 2009-204259 2009年9月4日(04.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社スリーボンド(THREEBOND CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1938533 東京都八王子市狭間町1456番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 荒井 佳英 (ARAI, Yoshihide) [JP/JP]; 〒1938533 東京都八王子市狭間町1456番地株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP). 北澤 宏政(KITAZAWA, Hiromasa) [JP/JP]; 〒1938533 東京都八王子市狭間町1456番地株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP). 堀江 賢一(HORIE, Kenichi) [JP/JP]; 〒1938533 東京都八王子市狭間町1456番地株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 平山 精孝(HIRAYAMA Kiyotaka); 〒1010021 東京都千代田区外神田5-6-14 秋葉原KDビル4階リユードルフィア特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ORGANIC EL ELEMENT SEALING MEMBER

(54) 発明の名称: 有機EL素子封止部材

(57) Abstract: Provided is an organic EL element sealing member wherein not only stable light emitting characteristics can be maintained for an organic EL element, especially, an organic EL element for an illumination device, for a long period of time but also the organic EL element can be produced at a lower cost. The organic EL element sealing member wherein a hardening resin composition layer is disposed on a barrier film obtained by laminating one or more metal thin layers on a plastic film, is characterized in that the thickness of the hardening resin composition layer is 5 to 100 μm, and the hardening resin composition layer exhibits nonfluidity at 25°C in an uncured state, and exhibits fluidity in a range of 40 to 80°C when heating the hardening resin composition layer.

(57) 要約: 本発明は、有機EL素子、特に照明装置用の有機EL素子に対し、長期間にわたって安定な発光特性を維持することができるばかりではなく、より安価に有機EL素子を生産することができる有機EL素子封止部材を提供する。上記の課題を解決するため、本発明ではプラスチックフィルムに金属薄層を1層以上重ね合わせたバリアフィルム上に、硬化性樹脂組成物層を配した有機EL素子封止部材であって、前記硬化性樹脂組成物層の厚みが5~100μmであり、かつ、前記硬化性樹脂組成物が、未硬化状態において、25°Cで非流動性を示し、加熱すると40~80°Cの範囲で流動性を発現することを特徴とする有機EL素子封止部材を用いた。



WO 2011/027815 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：有機EL素子封止部材

### 技術分野

[0001] 本発明は、電界の印加によって高輝度発光する有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の封止に使用する封止部材に関し、さらに詳しくは、有機EL素子を水分、酸素等から保護するために有機EL素子の全面を被覆するものである、硬化性樹脂組成物層を有した有機EL素子封止部材に関する。

### 背景技術

[0002] 有機EL素子は多結晶の半導体デバイスであり、低電圧で高輝度の発光が得られることから、液晶のバックライトなどに使用されている。また、薄型化及び軽量化が容易であることから、例えば、薄型テレビのような薄型平面表示装置用として期待されている。しかしながら、有機EL素子は水分、酸素にきわめて弱い。従って、金属電極と有機EL層との界面における剥離、金属電極の酸化による高抵抗化、及び、有機物自体の変質が生ずることがある。そして、これらの原因により、有機EL素子が発光しなくなるか、又は、発光してもその輝度が低下してしまうという欠点があった。また、有機EL素子を使用した装置を薄型化するために、有機EL素子を封止するための封止部材の基板を薄くする方法が検討されている。該方法として、例えば、ガラス及び金属基板に代えて、バリア性のプラスチックフィルムを使用することが考えられているが、プラスチックフィルムでは十分なバリア性が得られていないのが現状である。また、プラスチックフィルムを有機EL素子基板に接着して封止する方法自体にも問題があった。

[0003] これらの問題を解決するために、有機EL素子をアクリル樹脂でモールドする方法（特許文献1）、有機EL素子を気密ケース内に配置しかつ該気密ケース内に五酸化ニリンを封入して外気から遮断する方法（特許文献2）、有機EL素子の基板とは反対の面に金属酸化物、金属弗化物若しくは金属硫化物から成る封止層を設け、又は、基板とは反対の面に気密性の板、例えば、

ガラス板若しくは箔を接着し、又は、これらを併用することにより、有機EL素子を密封して気密にする方法（特許文献3）、有機EL素子の外表面に電気絶縁性高分子化合物から成る保護層を設けた後、この保護層の外側に、電気絶縁性ガラス、電気絶縁性高分子及び電気絶縁性気密流体より成る群から選択される1つから成るシールド層を設けることにより、有機EL素子を封止する方法（特許文献4）、有機EL素子を弗素化炭素から成る不活性液状化合物中に保持して、電極間に電流を流す際に発生するジュール熱を極力抑えることにより、素子寿命を向上させる方法（特許文献5）、有機EL素子の外表面に電気絶縁性無機化合物から成る保護層を設けた後、この保護層の外側に、電気絶縁性ガラス、電気絶縁性高分子及び電気絶縁性気密流体より成る群から選択される1つから成るシールド層を設けることにより、有機EL素子を封止する方法（特許文献6）、有機EL素子を、不活性物質、好ましくは、シリコンオイル又は流動パラフィン中に封じ込めることにより、高耐久性を達成する方法（特許文献7）等が提案されている。また、近年、封止樹脂中に吸湿剤を添加して、これを有機EL素子上に積層することにより、水分による影響から有機EL素子を保護する方法も提案されている（特許文献10）。この他にも、有機EL素子への水分による悪影響を排除するため、封止層とは別に、光硬化エポキシ層に酸化バリウム又は酸化カルシウムなどの吸湿剤を添加した防湿層を設けることも提案されている（特許文献11）。

[0004] しかしながら、上記従来の有機EL素子の封止方法はいずれも満足できるものではなかった。例えば、吸湿剤とともに気密構造内に有機EL素子を封じ込めるだけでは、ダークスポットの発生及び成長を抑制できなかった。また、有機EL素子を、弗素化炭素又はシリコンオイル中に保存する方法では、液体を封入する工程を経ることで封止工程が煩雑になるのみならず、ダークスポットの増加も完全には防げず、むしろ液体が陰極と有機層の界面に侵入して陰極の剥離を助長すると言う問題もあった。封止樹脂中に吸湿剤を添加する方法では、封止前の樹脂自体に吸湿のおそれが生じることから取り扱

性が悪く、また、吸湿により樹脂自体が膨張し剥離を生じてしまうことがあった。

[0005] 金属箔をドライラミネートした樹脂フィルムを用いた有機EL素子の封止方法が提案されている（特許文献8，特許文献9）。しかし、接着に用いる硬化性樹脂が、一般的なエチレン-酢酸ビニル共重合体のような熱可塑性樹脂であること、また、接着工程の温度が150℃という高温であること等のために、該熱可塑性樹脂が基材にぬれ難いことから十分な接着力が得られなかった。更に、このような硬化性樹脂を含む組成物は、有機EL素子の凹凸に追従できず、その結果として、気泡の発生及びダークスポットの発生の原因となっていた。

[0006] IC及びLSIのチップを直接封止するために使用する封止剤として、熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、カップリング剤、二酸化珪素粉末及び有機溶剤からなるペースト組成物が記載されている（特許文献12）。しかしながら、該発明は硬化物の応力緩和性（弾力性）に重点が置かれている。また、該特許文献中には、ペースト組成物が耐湿性に優れるとの記載はあるものの、ペースト組成物に含まれる水分量についてはなんら記載されていない。更に、2液硬化型エポキシ樹脂を用いた際には、配合及び混合のために別途設備が必要となる。加えて、その作業に手間がかかり、そのうえ、可使時間の制限もあることから、作業性にも問題があった。

[0007] 特許文献13には、硬化剤として、スチレン・無水マレイン酸共重合体ポリマーと、第1級アミン類及び第2級アミン類との反応生成物を含有する樹脂組成物が記載されている。ここで、該樹脂組成物は、基材表面に塗布され、そして、加熱硬化されて、透明な保護膜として使用される。しかしながら、スチレンを含有することから有機EL素子の封止に使用するには適していない。特許文献14及び15には、酸無水物系硬化剤に硬化促進剤としてイミダゾールを併用する封止用エポキシ樹脂組成物が記載されている。しかし、該組成物は硬化温度が高く、有機EL素子へのダメージが大きくなることから、有機EL素子の封止には使用できない。

- [0008] 特許文献 16 及び 17 には、イミダゾールを硬化剤又は硬化促進剤として使用した接着フィルム又は熱硬化性樹脂が開示されている。これらはいずれも硬化温度が高く、有機 EL 素子へのダメージが大きくなることから、有機 EL 素子の封止には使用できない。また、特許文献 18 には、液状のイミダゾール化合物が配合された接着剤組成物が開示されている。しかし、この組成物では、シート状に成形する際に熱安定性を確保できない。更に、特許文献 19 には、エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂と硬化剤とを所定の配合量で含むエポキシ樹脂組成物が開示されている。該特許文献には、流動開始温度、水分量及びアウトガス発生量に言及がなく、かつ該組成物は、有機 EL 素子の全面を封止するには適していない。
- [0009] 更に、液状樹脂を用いた封止においては、いずれも有機 EL 素子と封止基板とを貼りあわせる工程における気泡の発生が大きな問題であった。表示部全面に気泡が発生しないように貼りあわせることは非常に困難であり、そして、気泡が混入すると素子の寿命を低下させる。加えて、マザー基板から面取りを行うに際して、有機 EL 素子と封止基板との貼りあわせに液状樹脂を用いると、両者を貼りあわせない部分にはマスキングが必要となることから、作業性の低下と言う問題も生じていた。
- [0010] 一方、特許文献 20 には、貼りあわせ面全体に光硬化性封止材を等間隔で点塗布し、アライメント及びギャップ調製をしながら封止する方法が開示されている。この封止方法においては、貼りあわせ後の均一な厚みの制御が非常に難しく、かつ、気泡の混入が避けられない。また、該光硬化性封止材は、点塗布が可能なほど低粘度である故、貼りあわせ時の該光硬化性封止材の広がりを抑制するために、基板の周囲に粘度の高いダム材を使用する必要がある。また、低粘度の封止材はダークスポットの発生などの悪影響が懸念される。
- [0011] 特許文献 21 には、エポキシ基を 2 個以上有するエポキシ化合物、所定の多核フェノール化合物、及びエネルギー線感受性カチオン重合開始剤から成る感光性組成物が開示されている。しかし、その封止構造は、従来の中空型の

封止構造であり、乾燥剤を使用しなければ信頼性が確保できない。また、中空であるため光学的な損失も避けられない。特許文献 22 には、柔軟性重合体組成物から形成され、かつ発光素子の発光面と封止部材との間に配設される有機 EL 素子用封止剤が開示されている。しかし、このように単に配設するのみで接着されない場合には、高い信頼性の確保は困難である。また、特許文献 23 には、背面基板と、第 1 電極、有機膜及び第 2 電極を持つ有機電界発光部と、前記背面基板と結合して前記有機電界発光部が収容された内部空間を充填する、層状無機物、高分子及び硬化剤から成るナノ複合体を含む封止層とを具備する有機 EL 素子が開示されている。ここで、層状無機物、高分子および硬化剤から成るナノ複合体を含む封止層は、内部空間を充填すると共に、乾燥剤として作用するものである。そして、従来の貼り付けるタイプの乾燥剤ではなく、塗布可能なタイプの乾燥剤にして信頼性を確保しているのである。そのため、該封止層は上下基板を接着する機能を有しておらず、従って、封止層とは別に上下基板の隙間を埋める封止材又は充填材が必要となる。

[0012] 近年、例えば、特許文献 24 に記載されているように、有機 EL 素子を照明に使用することが検討されている。照明として用いられる有機 EL 素子においては、従来、基板はガラス又は金属缶を用いた中空構造であったため、デバイス厚の低減及び耐衝撃性の向上が容易ではなかった。更には、発光時の発熱による輝度の均一性、及び、耐久性等に問題があった。従って、照明装置として用いられる有機 EL 素子には、様々な使用環境における耐久性、各種部位への適用可能性、大量生産のための生産性等が求められている。

[0013] 照明装置として用いられる有機 EL 素子の封止材料として、バリアフィルムが有用視されている。特許文献 25 記載の発明においては、このバリアフィルムを構成する硬化性樹脂組成物として、2 液型の熱硬化性エポキシ樹脂が使用されている（特許文献 25）。しかし、このような 2 液型の熱硬化性エポキシ樹脂では、塗工時に定量して混合する必要があると共に、可使用時間に制限があるという問題がある。更に、液状材料であることによる種々の問題

、例えば、大面積の基材上に塗工する際に均一な硬化性樹脂組成物を形成することが困難であること、硬化性樹脂組成物を塗布する際に塗布ロボットで必要な部位に塗工するためのノズルの移動に時間を要するという問題があり、連続生産をする上では課題が残る。

- [0014] これを解決する目的で、特許文献26には、ロールトゥロール法による生産を可能とするため、予め基材となるフィルム上に硬化性樹脂組成物を配した構造の有機EL素子封止部材が提案されている。しかしながら、この発明においても、硬化性樹脂組成物を、比較的厚みのあるPETなどのフィルム上に塗布したものであるため、ロールトゥロール法では生産性が悪い。また、エポキシ樹脂からなる硬化性樹脂組成物層で無機膜層をサンドイッチする構造となっているために、製造に煩雑な工程を要するものであり現実的なものではなかった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0015] 特許文献1：特開平3-37991号公報  
特許文献2：特開平3-261091号公報  
特許文献3：特開平4-212284号公報  
特許文献4：特開平5-36475号公報  
特許文献5：特開平4-363890号公報  
特許文献6：特開平5-89959号公報  
特許文献7：特開平5-129080号公報  
特許文献8：特開2001-237065号公報  
特許文献9：特開2007-109422号公報  
特許文献10：特開2007-284475号公報  
特許文献11：特開2001-237064号公報  
特許文献12：特開平11-274377号公報  
特許文献13：特開平9-176413号公報  
特許文献14：特開平9-235357号公報

特許文献15：特開平10-135255号公報  
特許文献16：特開2004-59718号公報  
特許文献17：特開2004-210901号公報  
特許文献18：特開2004-115650号公報  
特許文献19：特開2004-292594号公報  
特許文献20：特開2008-59945号公報  
特許文献21：WO05/019299号公報  
特許文献22：特開2005-129520号公報  
特許文献23：特開2005-216856号公報  
特許文献24：特開2004-234868号公報  
特許文献25：特開2004-47381号公報  
特許文献26：WO2006/104078号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0016] 上述したように有機EL素子のダークスポットによる劣化が十分に改善されず、発光特性が不安定なことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては重大な欠陥となり、また、照明及びフラットパネルディスプレイなどの表示素子としても望ましくない。さらに照明用途として用いるに際して、より安価、高い信頼性で連続生産する必要があるため、生産性の向上には特に重視する必要がある、これらを実現するための技術が期待されていた。本発明は上記従来技術の問題を解決するものである。すなわち、本発明は、有機EL素子に悪影響を及ぼすことなく封止し得ることにより、ダークスポットの発生及び成長を確実に抑制して、長期間にわたって安定な発光特性を維持することができるばかりではなく、生産性を向上し得ることにより、より安価に有機EL素子を生産することができる有機EL素子封止部材を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0017] 上記の課題を解決するため、本発明では以下の構成の有機EL素子封止部材



を創出するに至った。すなわち、本発明は、プラスチックフィルムに金属薄層を1層以上、好ましくは1～5層、より好ましくは1～3層重ね合わせたバリアフィルム上に、硬化性樹脂組成物層を配した有機EL素子封止部材であって、前記硬化性樹脂組成物層の厚みが5～100 $\mu\text{m}$ であり、かつ、前記硬化性樹脂組成物が、未硬化状態において、25 $^{\circ}\text{C}$ で非流動性を示し、加熱すると40～80 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で流動性を発現することを特徴とする有機EL素子封止部材である。

[0018] 前記有機EL素子封止部材の好ましい態様としては、前記金属薄層が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、銅、金、銀、白金、タングステン、マンガ、チタン、コバルト、ニッケル及びクロムより成る群から選ばれる1種以上の金属を含み、かつ、前記プラスチックフィルムが、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン及びポリアリレートより成る群から選ばれる1種以上の樹脂を含む。これら金属薄層とプラスチックフィルムから成る積層フィルムを用いることで、軽量であり、かつ酸素及び水分の透過性の低いバリア層を形成することができ、照明装置用途、及び、例えば、携帯電話、テレビ等のディスプレイのような画像表示装置用途、とりわけ、照明装置用途に好適なフレキシブルな有機EL素子に、本発明の有機EL素子封止部材を適用することができる。さらに好適な態様として、前記プラスチックフィルムの厚みが1～50 $\mu\text{m}$ であり、かつ前記金属薄層の厚みが1～50 $\mu\text{m}$ である有機EL素子封止部材が挙げられる。

[0019] 本発明の有機EL素子封止部材の特に好ましい態様として、前記硬化性樹脂組成物層が、以下の成分を含む硬化性樹脂組成物より成る有機EL素子封止部材が挙げられる。

(A) 1分子中に少なくとも1個以上のグリシジル基を有し、かつ重量平均分子量が200～2,000である化合物、

(B) 1分子中に少なくとも1個以上のグリシジル基を有し、かつ重量平均

分子量が20,000~100,000であるフェノキシ樹脂、ここで、(B)成分の好ましい配合量は、前記(A)成分100質量部に対して25~100質量部である、

(C) (c-1) エネルギー線照射により活性化し、酸を発生する化合物、および/または(c-2) 加熱により活性化する熱潜在性硬化剤、ここで、好ましい配合量は、前記(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(c-1)成分が0.1~5.0質量部、および/または、(c-2)成分が0.1~20質量部である、

(D) グリシジル基含有シランカップリング剤、ここで、(D)成分の好ましい配合量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.1~10質量部である。

[0020] また、本発明の有機EL素子封止部材において、前記硬化性樹脂組成物は、予めシート状に形成されたシート状硬化性樹脂組成物であることが望ましく、該硬化性樹脂組成物の未硬化時における粘度が、25℃において20,000 Pa·s以上であり、かつ70℃において5,000 Pa·s以下であることが好ましい。シート状にすることで、液状の硬化性樹脂組成物における問題点、すなわち有機EL素子封止部材と有機EL素子の貼り合せ接着時の作業性が改善される。さらに本発明は、前記シート状硬化性樹脂組成物をロールトゥロール工法により、前記プラスチックフィルムと金属薄層よりなるバリアフィルムに貼着してなる有機EL素子封止部材にも関する。

[0021] 加えて、本発明は、前記有機EL素子封止部材により封止される有機EL素子が照明装置用である発明に関する。

[0022] 前記有機EL素子封止部材を構成する硬化性樹脂組成物を20 μmの厚さの硬化物としたとき、120℃にて15分間放置した際の該硬化物のアウトガス発生量が2,000 μg/cm<sup>2</sup>以下であり、加えて、該硬化性樹脂組成物の硬化時の収縮率が3%以下であること、及び、前記プラスチックフィルムの150℃での30分間の加熱時における、長手方向の熱収縮率(MD)が1%以下でありかつ幅方向の熱収縮率(TD)が0.5%以下であることの

全てを満たすことが特に好ましい。

### 発明の効果

[0023] 本発明の有機EL素子封止部材は、各種用途に用いられる有機EL素子に適用できるが、特に照明装置用途に用いられる有機EL素子の封止に好ましい。近年、照明装置として研究が進められている有機EL照明は、素子自体が面で発光するものであり、フレキシブル基板を用いることで任意の形状にすることができるという特性から有用視されている。前述の通り、照明装置に用いられる有機EL素子には、様々な使用環境に適用可能な耐久性、各種部位に適用可能なフレキシブル性、大量生産に適した生産性等が求められている。本発明の有機EL素子封止部材を用いると、これら課題を解決することができる。すなわち、貼着面全体を封止することにより、ダークスポットの発生及び成長に由来する有機EL素子の発光特性劣化を抑制し得るだけでなく、有機EL素子を封止部材で封止した後にデバイス全体の構造を頑強なものとし、その結果、耐久性が向上する。また、本発明の有機EL素子封止部材は可撓性を有したフィルム状であるため、フレキシブルな有機EL素子の封止に適しており、さらにフィルム状であるためロールトゥロール工法による生産が容易であることから、生産性の向上にも寄与する。

### 発明を実施するための形態

[0024] 本発明の有機EL素子封止部材を用いることにより、前記課題を解決する有機ELデバイスを形成することができる。例えば、フレキシブルなプラスチックフィルム基板の上に、透明電極、正孔及び電子注入層、正孔及び電子輸送層、発光層、並びに、背面電極から成る有機EL素子を形成し、その上に、本発明の有機EL素子封止部材を加圧しながら貼りあわせることにより封止する。

[0025] より詳細には、本発明の有機EL素子封止部材を用いて封止した有機EL素子は、次のようにして製造される。まず、プラスチックフィルム基板の上に、透明電極を約0.1  $\mu\text{m}$ の厚みで成膜する。透明電極の成膜は、真空蒸着及びスパッタリング等により実施される。続いて、透明電極の上に正孔輸送層

及び有機EL層を夫々0.05 $\mu$ m厚みで順次成膜する。更に、有機EL層の上に背面電極を0.1~0.3 $\mu$ mの厚みで成膜して、有機EL素子を形成する。ここで、真空蒸着による成膜では、結晶粒が成長して膜表面の平滑度を低下させることがあり、薄膜ELに適用するに際しては、絶縁破壊膜及び不均一発光の原因となることがある。一方、スパッタリングによる成膜では、膜表面の平滑性がよく、その上に薄膜デバイスを積層する際に好ましい。

[0026] このようにして得られた有機EL素子の背面電極側に、本発明の有機EL素子封止部材を、ロールラミネーター又は真空ラミネーター等を使用して貼り合わせる。本発明においては、生産性等の観点から、有機EL素子封止部材の貼り合わせはロールラミネーターにより行うことが好ましい。その後、光硬化性の硬化剤(c-1)を含む樹脂組成物層を備える封止部材では、紫外線などの活性エネルギー線を照射して完全に硬化させる。ここで、硬化を促進するために活性エネルギー線の照射後に70 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ Cでアフターベーキングすることが好ましい。一方、熱硬化性の硬化剤(c-2)を含む樹脂組成物層を備える封止部材では、加熱を行って硬化を完了させる。また、光硬化性の硬化剤(c-1)と熱硬化性の硬化剤(c-2)との両者を含む樹脂組成物層を備える封止部材では、活性エネルギー線照射後、加熱硬化して完全硬化する。有機EL素子の信頼性を向上させる目的で、あらかじめ有機EL素子が無機膜で保護した状態の有機EL素子と、本発明の有機EL素子封止部材とを貼り合わせることも可能である。ここで、無機膜としては、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコンなどが挙げられる。また、光硬化性の硬化剤(c-1)を含む樹脂組成物層を備える封止部材では、あらかじめ紫外線照射にて組成物の硬化反応を促進し、その過程で、該封止部材を有機EL素子と重ね合わせることも可能である。この場合、その後に完全に硬化させるため50~100 $^{\circ}$ Cでアフターベーキングを行っても良い。

[0027] 本発明の有機EL素子封止部材に用いるプラスチックフィルムは、封止工程での反りを最小限に抑えるため、その厚みが1~50 $\mu$ mの範囲であること

が好ましく、より好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ である。上記下限未満であるとガスバリア性能の信頼性に乏しく、上記上限を超えると積層後に可撓性が低下する。また、材質は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエーテルサルホン及びポリアリレートから選ばれる1種以上の樹脂が好適である。このうち、ガスバリア性、経済性、硬化性樹脂組成物の接着性等の観点からPETが特に好ましい。さらに $150^{\circ}\text{C}$ での30分間の加熱時における、長手方向の熱収縮率（MD）が1%以下であり、幅方向の熱収縮率（TD）が0.5%以下であることが特に望ましい。ここで、MDとは長手方向の収縮率 $S^{160}$ を指し、TDとは幅方向の収縮率 $S^{160}$ を指す。

[0028] バリアフィルムに用いる金属薄層としては、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、銅、金、銀、白金、タングステン、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル及びクロムから選ばれる1種以上の金属を含む金属薄層が好ましい。このうち、ピンホールの発生頻度の低いアルミニウムがより好ましい。層厚は $1\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $20\sim 40\mu\text{m}$ である。上記下限未満であるとガスバリア性能の信頼性に乏しく、上記上限を超えると基材に追従するための柔軟性に問題が出る。

[0029] バリアフィルム上に配した硬化性樹脂組成物層は、 $25^{\circ}\text{C}$ では非流動性を示し、かつ加熱すると $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ で流動性を発現するものである。ここで、非流動性とは、 $25^{\circ}\text{C}$ での粘弾性測定における $G'$ （貯蔵弾性率）の値が、 $G''$ （損失弾性率）の値よりも大きいことを意味する。また、流動性の発現とは熱を加えていった際の粘弾性測定において、前記 $G'$ の値が $G''$ と等しくなった状態のことを示す。該硬化性樹脂組成物層が素子の凹凸に追従し、またギャップを埋めることにより信頼性の高い接着を行えるようにするため、その厚さは $5\sim 100\mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $10\sim 40\mu\text{m}$ であることが望ましい。上記下限未満であると形成された有機EL素子の凹凸に追従することが困難となる。一方、上記上限を超えると塗膜の均一な硬化が困

難となり、その結果、発光が不均質になるという弊害が生じる。また、硬化性樹脂組成物を  $20\ \mu\text{m}$  の厚さの硬化物としたとき、 $120^\circ\text{C} \times 15$  分放置した際のアウトガス発生量が  $2,000\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下であり、硬化時の収縮率が  $3\%$  以下であり、さらには組成物の水分量が  $1,500\ \text{ppm}$  以下であることが特に望ましい。

[0030] 本発明の硬化性樹脂組成物において、分子中に少なくとも1個のグリシジル基を有し、重量平均分子量が  $200 \sim 2,000$  の化合物 (A) としては、好ましくは、低分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂、低分子量ビスフェノールF型エポキシ樹脂、低分子量水素化ビスフェノールA/F型エポキシ樹脂、低分子量フェノールノボラック型樹脂などのエポキシ系樹脂が挙げられる。これらの中でも塩素イオン含有量が少ないもの、例えば、加水分解性塩素が  $500\ \text{ppm}$  以下であるものがより好ましい。また、グリシジル基の数は、1個以上、好ましくは  $1 \sim 10$  個、より好ましくは  $1 \sim 5$  個、更に好ましくは  $1 \sim 3$  個である。(A) 成分としては、例えば、含有する塩素イオン濃度が少ないエピクロンEXA-835LV (商標、大日本インキ化学工業株式会社製) 及び jER152 (商標、ジャパンエポキシレジン株式会社製) が好ましい。また、(A) 成分の分子中には、グリシジル基とは別にラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する化合物を用いることもできる。その場合には、適宜、ラジカル重合開始剤を加えることができる。

[0031] 1分子中に少なくとも1個のグリシジル基を有し、重量平均分子量が  $20,000 \sim 100,000$  のフェノキシ樹脂 (B) としては、好ましくは、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂、ビスフェノールA・ビスフェノールF共重合型フェノキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも硬化性樹脂組成物組成物をシート状に形成する際に、高い膜強度が得られるフェノキシ樹脂がより好ましい。また、グリシジル基の数は、1個以上、好ましくは  $1 \sim 10$  個、より好ましくは  $1 \sim 5$  個、更に好ましくは  $1 \sim 3$  個である。(B) 成分としては、例えば、jER1256 (商標、ジャパンエポキシレジン株式会社製)、YP-70 (商標、東都化成

株式会社製)などが好ましく使用できる。(B)成分の添加量は、(A)成分100質量部に対して、25~100質量部添加することが好ましく、更に好ましくは30質量部~70質量部である。上記下限未満であるとシート状に形成した際に膜が形成できず、上記上限を超えるとシートに形成した際に膜が硬く脆くなり、貼り合わせ工程での作業性が悪くなる。また架橋密度が低くなるために、製品としての信頼性を保つことができない。

[0032] 本発明に用いられる(C)(c-1)エネルギー線照射により活性化し、酸を発生する化合物は、所謂光照射によってカチオン活性種を発生する塩である。例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類等が挙げられる。市販品として、例えば、SP-151、SP-170、SP-171、SP-150、PP-33(いずれも商標、株式会社旭電化製)、イルガキュア-261、CG-24-61(いずれも商標、チバガイギー社製)、UVI-6974、UVI-6970、UVI-6990、UVI-6950(いずれも商標、ユニオンカーバイド社製)、BBI-103、MPI-103、TPS-103、DTS-103、NAT-103、NDS-103(いずれも商標、ミドリ化学株式会社製)、CI-2064、CI-2639、CI-2624、CI-2481(いずれも商標、日本曹達株式会社製)、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074(商標、ローヌ・プーラン社製品)、CD-1012(商標、サートマー社製品)、FC-509(商標、3M社製品)、SI-60L、SI-80L、DSI-100L(いずれも商標、三新化学工業株式会社製)、IBPF、IBCF、TS-01、TS-02(いずれも商標、株式会社三和ケミカル製)、UVE1014(商標、ゼネラルエレクトロニクス社製)等が挙げられる。

[0033] 一方、(c-2)加熱により活性化する熱潜在性硬化剤としては、公知の加熱硬化型エポキシ樹脂用の硬化剤を使用することができる。本発明においては(A)及び(B)成分との相溶性、安定性の良好さ、着色性の低さなどの観点から、常温で固体であり、かつ融点もしくは分解温度が80度以上であ

る潜在性イミダゾール化合物が特に好ましい。例えば、2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール等が好ましい。

[0034] ここで、(C)成分は、(A)および(B)成分の硬化剤として機能する。

(C)成分の添加量は、保存性、硬化性、透過率を考慮して、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(c-1)では0.1~5質量部が好ましく、より好適には0.3~3質量部である。(c-2)では0.1~20質量部が好ましく、より好適には0.5~5質量部である。特に(c-2)においては、添加量が上記下限未満であると、(A)及び(B)成分を十分に硬化させることができず、また、上記上限を超えると着色が激しくなり、また、組成物としての安定性が悪くなる。

[0035] 本発明のグリシジル基含有シランカップリング剤(D)によれば、組成物を着色することなく、被着体に対し良好な接着性を付与することができる。さらに該グリシジル基含有シランカップリング剤(D)は、(A)及び(B)成分と良好に相溶し、組成物中からの分離を起こさず、さらに組成物をシー



ト状に加工した際に滲出することもない。本発明の（D）成分としては、例えば、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、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は2種類以上を混合して使用しても良い。これらの中でも、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-403（商標）、信越化学工業株式会社製）が、（A）成分や（B）成分との相性が良く、安定性に優れているため特に好ましい。この（D）成分の添加量は、（A）及び（B）成分の合計100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましい。さらに好ましくは0.3～3質量部である。上記下限未満であると接着性を発揮することができず、上記上限を超えるとアウトガスが発生してしまい、有機EL素子に悪影響を及ぼす可能性がある。該悪影響としては、例えば、アウトガスとの反応により有機EL素子を構成する色素分子の活性が低下し、活性が低下した素子部はダークスポットとして現れる。さらにこのダークスポットは成長して、発光部分の面積が低減していくことにより最終的には照明、表示デバイスとして重大な欠陥となってしまう。このような問題を引き起こす、封止部材中の硬化性樹脂組成物由来のアウトガス量は、 $2,000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ を越える量である。

[0036] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述した（A）～（D）成分をメチルエチルケトン又はトルエンなどの有機溶媒に溶解した溶液を、塗工機等を用いて一定の厚みになるように、プラスチックフィルムに金属薄層を積層してなるバリアフィルムの金属薄層側に塗工し、然る後、有機溶媒を揮発させて、常温（約25℃）で固形のシート状（フィルム状、テープ状）の有機EL素子封止部材に成形する。本発明においては、前記硬化性樹脂組成物を上記と同様の手法にて、予め、PETフィルムなどに塗工し、硬化性樹脂組成物のシートとして用意することができる。その際は離型紙などを介して該シートを巻装してもよい。本発明の硬化性樹脂組成物は前記シート状にして用意してお

くことで、前記バリアフィルムと貼着を行う際に、ロールトゥロール工法による省力化、すなわち均一な膜厚の形成、塗工装置による塗工工程の省略、歩留まりの向上などを図ることができる。さらにシート状であることの特性により気泡を混入することなく貼着を行うことができるため、生産性と信頼性の両立を実現できる。

[0037] 本発明の硬化性樹脂組成物は、 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で流動性を発現するものである。このことにより、有機EL素子を封止する際に、加熱流動化した硬化性樹脂組成物を素子表面の凹凸に円滑に充填することができ、気泡を排除することができる。この流動温度が $40^{\circ}\text{C}$ 未満では、熱転写の際に硬化性樹脂組成物の流動性が大き過ぎて作業性が悪くなることがあり、加えてシート形状が保持されない。一方、 $80^{\circ}\text{C}$ を超えると熱転写の際の流動性が悪くなるため気泡を含みやすくなることがあり、また、必要以上に加熱してしまうため有機EL素子に悪影響を与えてしまう可能性がある。ここで、前記 $25^{\circ}\text{C}$ において固形状であることの見安としては、硬化性樹脂組成物の粘度が、好ましくは $20,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、好ましくは $150,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。また $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で流動性を発現することの見安として、 $70^{\circ}\text{C}$ での硬化性樹脂組成物の粘度が、 $5,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、好ましくは $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが望ましい。常温域で固形状に形成することで低温での長期保管が可能となる。また、含水分を一定以下に保つためにシリカゲル等の乾燥剤とともに保管することが好ましい。

[0038] 本発明には、さらに本発明の目的を達成可能な限り、その他の成分、例えば保存安定剤、可塑剤、タック調整剤等を添加することも可能である。但し、これらの添加成分中の水分や不純物には注意が必要である。

[0039] このような構成とすることで、本発明の有機EL素子封止部材は、その透湿度が $60^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $95\%$ の雰囲気中において $0.1 \text{ g}/\text{m}^2 \times 24$ 時間以下となり、さらにはその熱伝導率は、 $0.5 \text{ kW}/\text{h}$ 以上となり得る。

## 実施例

[0040] 以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に制

約されるものではない。

[硬化性樹脂組成物の評価]

表 1 に示す配合の各硬化性樹脂組成物を調製し、各種評価試験に供した。ここで使用した各成分は次の通りである。また、配合割合は、特記なき限り、重量基準である。

[0041] (A) 成分及びその比較成分

エピクロン EXA-835LV (商標) : 1 分子中に 2 個のグリシジル基を有するビスフェノール A 型及び F 型混合エポキシ樹脂 (低塩素型、重量平均分子量が 300~350 の範囲に存在する各エポキシ樹脂の混合物)、大日本インキ化学工業株式会社製 (表 1 中では、「EXA835LV」と略記する。)

jER152 (商標) : 1 分子中に 2 個のグリシジル基を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂 (重量平均分子量 : 約 530、ジャパンエポキシレジン株式会社製)

jER1001 (商標) : 1 分子中に 2 個のグリシジル基を有する固形ビスフェノール型エポキシ樹脂 (重量平均分子量 : 約 900、ジャパンエポキシレジン株式会社製)

jER1010 (商標) (比較成分) : 1 分子中に 2 個のグリシジル基を有する固形ビスフェノール型エポキシ樹脂 (重量平均分子量 : 約 5,500、ジャパンエポキシレジン株式会社製)

[0042] (B) 成分及びその比較成分

YP-70 (商標) : 1 分子中に 2 個のグリシジル基を有するフェノキシ樹脂 (重量平均分子量 : 約 50,000、東都化成株式会社製)

jER1256 (商標) : 1 分子中に 2 個のグリシジル基を有するフェノキシ樹脂 (重量平均分子量 : 約 50,000、ジャパンエポキシレジン株式会社製)

エポフレンド CT310 (商標) (比較成分) : グリシジル基を有するスチレン-ブタジエン共重合体 (重量平均分子量 : 約 50,000~150,000)

0、ダイセル化学工業株式会社製）（表1中では、「CT310」と略記する。）

[0043] (C) 成分

(c-1)

アデカオプトマーSP-170（商標）：4,4-ビス{ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニル}フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート（株式会社旭電化製）（表1中では、「SP-170」と略記する。）

(c-2)

2PZ-CNS-PW（商標）：1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト（四国化成工業株式会社製）

[0044] (D) 成分

KBM403（商標）：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製）

[0045] 表1に示した各種評価（特性）試験は下記の通りに実施した。

粘度測定（未硬化時）

表1に示した各配合割合を用いて、配合例1～5及び比較配合例1～5の各硬化性樹脂組成物を調製した。調製方法は次の通りである。（A）成分に（C）成分を常温で添加して攪拌し、均一に溶解した〔溶液（X）〕。別途、溶媒としてのメチルエチルケトンに（B）成分を常温で添加して攪拌し、均一に溶解した〔溶液（Y）〕。これら溶液（X）及び溶液（Y）と（D）成分とを、常温で攪拌して混合し硬化性樹脂組成物を得た。

[0046] 該硬化性樹脂組成物から、予め離型処理を施したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、塗工機を用いて薄膜を成形した。次いで、80℃で3分間加熱して溶媒を除去し、次に、PETフィルムごと薄膜を縦200mm×横250mmの寸法に切断し、次いで、PETフィルムを剥離して、厚み20μmの薄膜を得た。得た薄膜を横縦交互に合計6回折り畳み、1.0mm以上の厚みになるようにした。次いで、このようにして折り畳んだ

試料の全周辺部に厚さ1.0mmのステンレス鋼板を置いてスペーサーとして、真空ラミネーターを用いて減圧しながらプレスを行い脱気し、厚み1.0mmにすることにより粘度測定用試験片とした。

[0047] 粘度測定に使用した装置は、Reologica社製粘弾性測定装置DAR-100（商標）であり、測定は、25℃及び70℃において実施した

[0048] 流動開始温度測定

上記の粘度測定と同一にして厚み20 $\mu$ mの薄膜を得た。該薄膜を、厚みが約100 $\mu$ mとなるように5枚重ね、次いで、これを真空ラミネーターを用いて脱気して試験片とした。流動開始温度測定に使用した装置は、Reologica社製粘弾性測定装置DAR-100であり、測定は、試料を昇温速度4℃/分で10℃から150℃まで加熱することにより実施した。ここで、流動開始温度とは、前記粘弾性測定装置におけるG'（貯蔵弾性率）の測定値が、G''（損失弾性率）の測定値と等しくなった時の温度とした。

[0049] アウトガス量測定

上記の粘度測定と同一にして厚み20 $\mu$ mの薄膜を得た。該薄膜から約5mgを、薄膜状態を維持したまま採取し秤量して試料とした。ダブルショットパイロライザー〔フロンティア・ラボ社製P2020iD（商標）〕およびガスクロマトグラフ/質量分析計（GC-MS）〔アジレント・テクノロジー社製6890N/5973inert（商標）〕を組み合わせたダイナミックスペース法により、該試料を120℃で15分間加熱した際に発生するアウトガス量（単位： $\mu$ g/cm<sup>2</sup>）を測定した。発生したアウトガス総量は、n-デカンを標準物質として定量したものである。ここで、アウトガス量（ $\mu$ g/cm<sup>2</sup>）とは、試料として使用した薄膜の単位面積あたりに発生したガス重量を言い、以下のようにして算出した値である。まず、上記のようにして試料約5mgから発生したガス重量を実測し、これを試料1g当たりの発生ガス重量（ $\mu$ g/g）に換算した。次いで、上記のようにして得た厚み20 $\mu$ mの薄膜から1cm×1cmの試料を切り出して秤量し、1cm<sup>2</sup>当たりの試料重量（g/cm<sup>2</sup>）を実測した。そして、これらの値の積、即ち、〔

発生ガス重量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) ]  $\times$  [  $1\text{cm}^2$  当たりの試料重量 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) ]  
をアウトガス量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) とした。

[0050] 硬化収縮率測定

上記の粘度測定と同一にして厚み 1.0 mm の試料を得た後、縦 2.0 mm  $\times$  横 2.0 mm に切断して硬化収縮率測定用試験片とした。該試験片を空气中及び蒸留水中で秤量した。夫々の秤量値を  $W_1$  及び  $W_2$  とする。次いで、  
(C) 成分として熱潜在性硬化剤 (c-2) を使用した配合例 1~4 及び比較配合例 1~5 から作製した試験片に関しては、これらの試験片を  $100^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱することにより硬化した。また、(C) 成分として光酸発生化合物 (c-1) を使用した配合例 5 から作製した試験片に関しては、該試験片に紫外線を  $6,000\text{mJ}/\text{cm}^2$  の条件で照射し、次いで、これを加熱機により  $80^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して硬化した。このようにして硬化した各試験片を、再度、空气中及び蒸留水中で秤量した。夫々の秤量値を  $W_3$  及び  $W_4$  とする。ここで、全ての秤量は、 $1\text{mg}$  単位まで実施した。硬化収縮率 ( $\Delta V$ ) は下記式により算出したものである。

$$\Delta V (\%) = [ (W_3 - W_4) - (W_1 - W_2) ] \times 100 / (W_1 - W_2)$$

[0051] 上記の結果を、下記の表 1 に記載する。

[0052]

[表1]

表 1

成分	配合例					比較配合例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A)										
EXA835LV	25	-	25	25	25	-	25	45	25	25
JER152	-	-	-	-	-	-	-	45	25	25
JER1001	25	50	25	25	25	-	25	-	-	-
比較(A)										
JER1010	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
(B)										
YP-70	30	50	50	-	50	50	-	20	100	50
JER1256	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-
比較(B)										
CT310	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
(C)										
SP-170	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-
(e-1)										
2PZ-CNS-PW	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5
(e-2)										
KEM403	1	1	1	1	1	1	1	1	1	15
(D)										
有機溶媒	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
特性										
未硬化時粘度(25°C)	Pa·s	56,000	120,000	78,000	25,000	86,000	240,000	98,000	18,000	350,000
(70°C)	Pa·s	1,950	3,260	2,530	1,080	2,300	6,330	6,310	760	7,680
流動開始温度	°C	60	75	65	45	62	80	68	38	95
アウトガス量(120°C)	μg/cm <sup>2</sup>	750	190	240	550	1,620	430	320	330	510
硬化収縮率	%	2.3	1.9	1.8	2.2	2.0	1.7	2.3	3.1	2.1
										3.5

[0053] (実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 7)

実施例及び比較例においては、表 2 及び 3 に示すように、表 1 に示した配合例 1 及び 5、並びに、比較配合例 1 ~ 5 の各硬化性樹脂組成物を使用した。これらの硬化性樹脂組成物から、予め離型処理を施したポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に、塗工機を用いて薄膜を成形し、表 2 及び

3に示した厚み ( $\mu\text{m}$ ) を有する各シート状硬化性組成物を作製した。

- [0054] 一方、表2及び3に示した厚み ( $\mu\text{m}$ ) の各プラスチックフィルム上に、同じく表2及び3に示した厚み ( $\mu\text{m}$ ) の各金属薄層を重ね合わせてバリアフィルムを作製した。次いで、該バリアフィルムの金属薄層側に、上記のようにして作製した各シート状硬化性組成物を、ロールラミネーター (エム・シー・ケー社製ドライフィルムラミネーター) を使用するロールトゥロール工法により貼着し、次いで、シート状硬化性組成物のPETフィルムを剥離することにより、有機EL素子封止部材を作製した。実施例7については、アルミニウムを蒸着することによりバリアフィルムを作製した。
- [0055] 別途、PETフィルム上に、スパッタリングにより、透明電極を厚み0.1  $\mu\text{m}$  で成膜し、その上に、正孔輸送層及び有機EL層を夫々厚み0.05  $\mu\text{m}$  で順次成膜し、次いで、有機EL層の上に、背面電極を0.2  $\mu\text{m}$  の厚みで成膜することにより、評価用の有機EL素子を作製した。
- [0056] 次いで、このようにして作製した有機EL素子封止部材のシート状硬化性組成物が、有機EL素子の背面電極と接するように配置して、有機EL素子上に、上記の有機EL素子封止部材を、ロールラミネーターを使用して貼付した。次いで、これを、真空ラミネーターを使用して加熱圧着した。次いで、実施例5においては、有機EL素子に加熱圧着したシート状硬化性組成物に、紫外線を6,000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の条件で照射し、次いで、これを加熱機により80°Cで1時間加熱して硬化することにより、他の実施例及び比較例においては、有機EL素子に加熱圧着したシート状硬化性組成物を、100°Cで3時間加熱して硬化することにより、有機EL素子を封止した。
- [0057] 上記の有機EL素子封止部材及び封止後の有機EL素子を試験片として、下記の特性を評価した。

[0058] 透湿性

有機EL素子封止部材について、水蒸気透過率測定装置 [Lysy社製、L80-5000 (商標)] を用い、温度60°C、湿度95%Rhの条件下で透湿度を測定した。ここで、測定に用いた水蒸気透過率測定装置の検出限



界は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ である。

[0059] 基板の反り

有機EL素子封止部材について、これを照明部材として用いる際に必要とされる強靱性の指標として、基板の反りを評価した。基板の反りは、下記のようにして評価した。まず、有機EL素子封止部材のシート状硬化性組成物がアルカリガラス面に接するように配置して、有機EL素子封止部材を、ロールラミネーターを用いて、温度 $80^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.1 \text{ MPa}$ 、ロール速度 $0.3 \text{ m/分}$ の条件で、厚さ $0.7 \text{ mm} \times$ 縦 $300 \text{ mm} \times$ 横 $350 \text{ mm}$ のアルカリガラスに貼り合わせた。次いで、実施例5においては、アルカリガラスに貼り合わせた有機EL素子封止部材に、紫外線を $6,000 \text{ mJ/cm}^2$ の条件で照射し、次いで、これを加熱機により $80^\circ\text{C}$ で1時間加熱して硬化することにより、他の実施例及び比較例においては、アルカリガラスに貼り合わせた有機EL素子封止部材を、 $100^\circ\text{C}$ で3時間加熱して硬化することにより、有機EL素子封止部材を硬化し接着させた。次いで、アルカリガラスを水平面に静置し、有機EL素子封止部材の接着前後の端部の変位を測定し、変位の値が全て $1.0 \text{ mm}$ 以内であったものを○で示し、 $1 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$ の範囲であったものを△で示し、 $1.0 \text{ mm}$ を超えるものを×で示した。ここで、○及び△を合格とし、×を不合格とした。

[0060] 生産性

有機EL素子封止部材について、これを照明部材として生産する際に必要とされる生産性の評価を行った。生産性は、有機EL素子封止部材のシート状硬化性組成物がPETフィルム面に接するように配置して、有機EL素子封止部材と厚み $125 \mu\text{m}$ のPETフィルムとを、ロールラミネーターを用いて温度 $80^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.1 \text{ MPa}$ 、ロール速度 $0.3 \text{ m/分}$ の条件で貼り合わせて、接着面の観察を行うことにより評価した。接着面に気泡、樹脂のはみ出し、剥がれがないものを○で示し、ごく僅か気泡、はみ出し又は剥がれの認められたものを△で示し、気泡、樹脂のはみ出し、剥がれがあるものを×で示した。ここで、○及び△を合格とし、×を不合格とした。

[0061] 発光輝度ムラ

封止後有機EL素子の封止の均一性を、発光輝度ムラを指標として評価した。発光輝度ムラの程度は、赤外線サーモグラフィ [A p i s t e社製、F V S - 7 0 0 0 E (商標)] を用いて発光面内の温度分布により評価した。封止後有機EL素子に5Vの電圧を印加した際、面内の最大温度差が15°C以内であったものを○で示し、15°Cを超え30°C以下であったものを△で示し、30°Cを超えたものを×で示した。ここで、○及び△を合格とし、×を不合格とした。

[0062] 発光劣化

封止後有機EL素子について、封止部材としての信頼性の指標として、発光特性の変化を評価した。発光特性の変化は、封止後有機EL素子を85°C-85%RHの雰囲気下に500時間静置し、その前後での駆動電圧の変化により評価した。封止後有機EL素子に0.1mAの電流を加えた際に駆動電圧の変化率が10%以内であったものを○で示し、10%を超え20%以内であったものを△で示し、20%を超えたものを×で示した。ここで、○及び△を合格とし、×を不合格とした。

[0063] 上記の結果を表2及び3に示した。

[0064]

[表2]

表 2

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
硬化性樹脂組成物種類 シート状硬化性組成物厚み(μm) 金属薄層厚み(μm)	配合例1	20	20	20	50	20	20	20	20
	Al箔	30	-	30	30	30	80	-	30
	Al蒸着	-	-	-	-	-	-	0.6	-
プラスチックフィルム厚み(μm)	PET	25	25	-	25	25	25	25	80
	PVA	-	-	25	-	-	-	-	-
特性									
透湿性(60°C, 95%Rh)	(g/m <sup>2</sup> ·day)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1
発光劣化		○	○	○	○	○~△	○	△	○
発光輝度ムラ		○	○	○	○	○	○	△	○
基板の反り		○	○	○~△	○	○	○~△	○	△
生産性		○	○	○	○~△	○	△	○	○~△

[0065]

[表3]

表3

封止材	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
封止後の有機EL素子の特性	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態と封止部の厚み	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態と封止部の厚みと封止部の長さ	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態と封止部の厚みと封止部の長さ	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態と封止部の厚みと封止部の長さ	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態と封止部の厚みと封止部の長さ	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態と封止部の厚みと封止部の長さ	△	△	△	△	△	△	△
封止後の有機EL素子の特性と封止部の接合状態と封止部の厚みと封止部の長さ	△	△	△	△	△	△	△

\* 1 : 封止後有機EL素子の特性に問題はなかったが、有機EL素子封止部材を有機EL素子に貼り合わせるときの位置決めの際に、硬化性組成物の一部が有機EL素子に貼り付き、有機EL封止部材の表面から硬化性組成物が部分的に欠損するという問題があった。

\* 2 : 封止後有機EL素子の特性に問題はなかったが、有機EL素子に貼り合わせる際に比較的高温を要し、有機EL素子にダメージを与えるという問題があった

[0066] 実施例1～4及び6～8は、配合例1の硬化性樹脂組成物を使用したものである。実施例1及び2は、夫々、金属薄層として、アルミニウム箔及び銅箔を使用したものである。金属薄層に含まれる金属の種類に関わらず、いずれも良好な結果を示した。実施例3は、プラスチックフィルムとしてポリビニルアルコール(PVA)を使用したものである。ポリエチレンテレフタレート(PET)を使用した実施例1と比較して、基板の反りが多少生じたが、

本発明の効果を損なうものではなかった。実施例 4 は、シート状硬化性組成物の厚みを大きくしたものである。多少生産性が低下した。実施例 6 は、金属薄層の厚みを増加させたものである。基板の反り及び生産性が多少悪化した。本発明の効果を損なうものではなかった。実施例 7 は、金属薄層であるアルミニウムを蒸着によりプラスチックフィルムに施与したものである。透湿性が多少高くなり、かつ発光劣化及び発光輝度ムラが多少悪化した。いずれも本発明の効果を損なうものではなかった。実施例 8 は、PET フィルムの厚みを厚くしたものである。基板の反りが多少悪化したに過ぎなかった。また、実施例 5 は、配合例 5 の硬化性実施組成物を使用したものである。実施例 1 と同様に良好な結果を示した。

[0067] 一方、比較例 1 は、実施例 1 に対して、シート状硬化性組成物の厚みを著しく大きくしたものである。基板の反りが大きくなり、かつ生産性が悪化した。比較例 2 は、比較例 1 とは反対に、シート状硬化性組成物の厚みを著しく小さくしたものである。基板の反りが大きくなり、かつ発光輝度ムラが著しかった。比較例 3 は、比較配合例 1 の硬化性樹脂組成物を使用したものである。発光劣化が著しかった。比較例 4 は、比較配合例 2 の硬化性樹脂組成物を使用したものである。発光劣化が著しく、かつ発光輝度ムラも激しかった。比較例 5 は、比較配合例 3 の硬化性樹脂組成物を使用したものである。封止後有機 EL 素子の特性に問題はなかった。しかし、該硬化性樹脂組成物は、未硬化組成物の 25℃での粘度が低いために、有機 EL 素子封止部材としたときに表面タックが大きい。従って、それを有機 EL 素子に貼り合わせる際の位置決めの際に、硬化性組成物の一部が有機 EL 素子に貼り付き、有機 EL 封止部材の表面から硬化性組成物が部分的に欠損するという問題があった。比較例 6 は、比較配合例 4 の硬化性樹脂組成物を使用したものである。封止後有機 EL 素子の特性に問題はなかった。しかし、該硬化性樹脂組成物の流動開始温度が 80℃を越えている故に、有機 EL 素子に貼り合わせる際に比較的高温を要する。従って、有機 EL 素子にダメージを与えるという問題があった。また、比較例 7 は、比較配合例 5 の硬化性樹脂組成物を使用

したものである。封止後有機EL素子の発光劣化の評価における所定雰囲気下での静置の初期からダークスポットの発生が認められ、かつこれが経時的に拡大していくのが確認された。これは、比較配合例5の硬化性樹脂組成物のアウトガス量が非常に多いことによるものと考えられる。更に、比較配合例5の硬化性樹脂組成物は硬化収縮率が大きいことから、基板の反りが大きくなり、それ故、有機EL素子と封止部材の接着端面からの剥離が認められ、接着信頼性の問題があった。

### **産業上の利用可能性**

[0068] 本発明の有機EL素子封止部材は、有機EL素子の封止、特に照明用途に用いる有機EL素子の封止に好ましく用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] プラスチックフィルムに金属薄層を1層以上重ね合わせたバリアフィルム上に、硬化性樹脂組成物層を配した有機EL素子封止部材であって、前記硬化性樹脂組成物層の厚みが5～100 $\mu\text{m}$ であり、かつ、前記硬化性樹脂組成物が、未硬化状態において、25 $^{\circ}\text{C}$ で非流動性を示し、加熱すると40～80 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で流動性を発現することを特徴とする有機EL素子封止部材。
- [請求項2] 前記金属薄層が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、銅、金、銀、白金、タングステン、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル及びクロムより成る群から選ばれる1種以上の金属を含み、かつその厚みが1～50 $\mu\text{m}$ であり、及び、前記プラスチックフィルムが、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン及びポリアリレートより成る群から選ばれる1種以上の樹脂を含み、かつその厚みが1～50 $\mu\text{m}$ である、請求項1記載の有機EL素子封止部材。
- [請求項3] 前記金属薄層がアルミニウムであり、かつ、前記プラスチックフィルムがポリエチレンテレフタレートである、請求項1又は2記載の有機EL素子封止部材。
- [請求項4] 前記硬化性樹脂組成物層が、
- (A) 1分子中に少なくとも1個のグリシジル基を有し、かつ重量平均分子量が200～2,000である化合物、
  - (B) 1分子中に少なくとも1個のグリシジル基を有し、かつ重量平均分子量が20,000～100,000であるフェノキシ樹脂、
  - (C) (c-1) エネルギー線照射により活性化し、酸を発生する化合物、および/または(c-2) 加熱により活性化する熱潜在性硬化剤、及び
  - (D) グリシジル基含有シランカップリング剤

を含む、請求項 1～3 のいずれか一つに記載の有機 EL 素子封止部材。  
。

[請求項5] (A) 成分 100 質量部に対して、(B) 成分が 25～100 質量部であり、かつ、(A) 成分及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して、(C) (c-1) 成分が 0.1～5.0 質量部、および/または、(c-2) 成分が 0.1～20 質量部であり、(D) 成分が 0.1～10 質量部である、請求項 4 記載の有機 EL 素子封止部材。

[請求項6] 前記硬化性樹脂組成物が、予めシート状に形成されたシート状硬化性樹脂組成物であって、該硬化性樹脂組成物の未硬化時における粘度が 25℃において 20,000 Pa・s 以上であり、かつ 70℃において 5,000 Pa・s 以下である、請求項 1～5 のいずれか一つに記載の有機 EL 素子封止部材。

[請求項7] 前記シート状硬化性樹脂組成物を、ロールトゥロール工法によりバリアフィルムに貼着してなる、請求項 6 に記載の有機 EL 素子封止部材。  
。

[請求項8] 前記有機 EL 素子封止部材が、画像表示装置及び照明装置に用いられる有機 EL 素子を封止するものである、請求項 1～7 のいずれか一つに記載の有機 EL 素子封止部材。

[請求項9] 前記硬化性樹脂組成物を 20 μm の厚さの硬化物としたとき、120℃にて 15 分間放置した際の該硬化物のアウトガス発生量が 2,000 μg/cm<sup>2</sup> 以下であって、かつ前記硬化性樹脂組成物の硬化時の収縮率が 3% 以下である、請求項 1～8 のいずれか一つに記載の有機 EL 素子封止部材。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065010

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H05B33/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H05B33/04, B32B15/08, B32B15/092, C08G59/68, H01L51/50  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/104078 A1 (Three Bond Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0005], [0011] to [0013], [0018] to [0026]; fig. 2 (Family: none)	1-9
Y	WO 2007/123006 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 November 2007 (01.11.2007), paragraphs [0200], [0201] & US 2009/0167164 A1 & EP 2011639 A1	1-9
Y	JP 2001-237065 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 August 2001 (13.08.2001), paragraphs [0023], [0031] (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 28 September, 2010 (28.09.10)		Date of mailing of the international search report 12 October, 2010 (12.10.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/065010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-51386 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 21 February 2003 (21.02.2003), paragraph [0030] (Family: none)	3
Y	JP 2007-200692 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 09 August 2007 (09.08.2007), paragraphs [0009], [0053] (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/04, B32B15/08, B32B15/092, C08G59/68, 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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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
Y	WO 2006/104078 A1 (株式会社スリーボンド) 2006.10.05、段落【0005】、【0011】乃至【0013】、【0018】乃至【0026】、図2 (ファミリーなし)	1-9
Y	WO 2007/123006 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.11.01、段落【0200】、【0201】 & US 2009/0167164 A1 & EP 2011639 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.09.2010	国際調査報告の発送日 12.10.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中山 佳美 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3911

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2001-237065 A (凸版印刷株式会社) 2001. 08. 13、段落【0023】、【0031】 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 2003-51386 A (凸版印刷株式会社) 2003. 02. 21、段落【0030】 (ファミリーなし)	3
Y	J P 2007-200692 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 08. 09、段落【0009】、【0053】 (ファミリーなし)	9