

(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 4 月 7 日(07.04.2011)

PCT

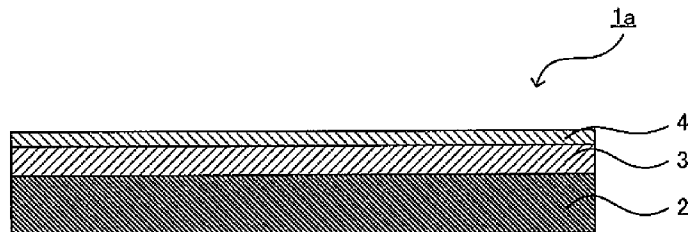
(10) 国際公開番号
WO 2011/040441 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066913
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 29 日(29.09.2010)
- (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 2009-228711 2009 年 9 月 30 日(30.09.2009) JP
特願 2010-090947 2010 年 4 月 9 日(09.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 俊治(FUKUDA, Shunji) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 坂寄 勝哉(SAKAYORI, Katsuya) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 飯泉 安広(HIZUMI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 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: HEAT-CONDUCTIVE SEALING MEMBER AND ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 熱伝導性封止部材およびエレクトロルミネッセンス素子

[図1]



(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide a heat-conductive sealing member having good moisture-barrier properties and heat radiation properties, by which a device can be sealed by using an easy method. For this purpose, disclosed is a heat-conductive sealing member characterized by comprising a metal base, an insulating layer which is formed on said metal base, has a heat conductivity and at least contains a polyimide, and a pressure-sensitive adhesive layer which is formed on said insulating layer and has a heat resistance.

(57) 要約: 本発明は、水分の遮断性が高く、また放熱性を備え、簡便な方法で素子を封止することが可能な熱伝導性封止部材を提供することを主目的とする。本発明は、金属基材と、上記金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層と、上記絶縁層上に形成され、耐熱性を有する粘着層とを有することを特徴とする熱伝導性封止部材を提供することにより、上記目的を達成する。

WO 2011/040441 A1

明 細 書

発明の名称：

熱伝導性封止部材およびエレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、例えばエレクトロルミネッセンス素子の封止に用いられる封止部材に関するものである。

背景技術

[0002] エレクトロルミネッセンス（以下、ＥＬと略す場合がある。）素子の構成は、一対の電極間に、発光層および必要に応じてその他の機能を有する層を積層した積層構造を基本としている。

[0003] ＥＬ素子は、水分に対する耐性が弱く、水分の影響によりシュリンクやダークスポットなどが発生する。ここで、シュリンクとは、時間が経つにつれて、あたかも発光領域が収縮するように非発光領域の拡大が進行する現象をいう。また、ダークスポットとは、ＥＬ素子の作製直後に生じる黒点のような非発光領域をいう。このダークスポットも時間の経過とともに拡大することがある。すなわち、ＥＬ素子は、水分が存在することにより、経時的に劣化するのである。

ＥＬ素子への水分の浸入を防止する手法としては、ＥＬ素子を封止部材または封止構造によって封止するのが主流であり、従来から種々の検討がなされている。

[0004] また、ＥＬ素子は、発光効率が１００％とはならないために、再結合により発生したエネルギーの一部は熱となる。そして、封止によって、発光の際のロスとして発生する熱は必然的にＥＬ素子内部で滞留しやすくなる。ところが、ＥＬ素子は一般的に熱に弱い。このため、熱が長時間または大量にＥＬ素子内部に滞留すると、発光ムラ、熱による寿命の短縮、また最悪の場合にはＥＬ素子自体の破壊が生じるおそれがある。特に照明用途のＥＬ素子の場合にはこの問題が顕著に現れる。また、熱量が大きいと、素子を構成する

部材からガスが発生する場合があります、この素子内部に発生したアウトガスにより素子が劣化するおそれもある。

[0005] この問題を解決するために、封止部材または封止構造に放熱性を付与する検討がなされており、例えば、所定の熱伝導率を有する金属板の少なくとも片面が絶縁層で被覆された封止部材（例えば特許文献 1 参照）、金属板または金属箔上に、ＥＬ素子の発熱を吸熱する吸熱体と、この吸熱体で吸熱した熱を外部へ放熱する放熱体とが順に積層された封止構造（例えば特許文献 2 ～ 4 参照）が提案されている。また、封止部材または封止構造ではなくＥＬ素子を支持する基板に放熱性を付与する検討もなされている（例えば特許文献 5 参照）。

[0006] なお、このような水分の浸入防止および放熱機能の付与が必要となる課題は、ＥＬ素子のみに限られず、すなわち電気を光に変換する素子に限定されず、有機薄膜太陽電池や固体撮像素子などの光を電気に変換する素子にも共通して生じるものである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：特開 2006-331695 号公報

特許文献 2：特開 2008-10211 号公報

特許文献 3：特開 2008-34142 号公報

特許文献 4：特開 2008-181832 号公報

特許文献 5：特開 2006-331694 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来、ＥＬ素子を封止部材または封止構造によって封止する際には、ＥＬ素子に接着剤を介して封止部材を貼り付けたり、ＥＬ素子上に封止構造を構成する部材を順に形成したりしている。しかしながら、封止部材の場合には、封止部材またはＥＬ素子上に接着剤を塗布し、ＥＬ素子に封止部材を貼り

付け、その後に接着剤を硬化させるため、また封止構造の場合には、ＥＬ素子上に接着剤を塗布し、さらにＥＬ素子上に封止構造を形成し、その後に接着剤を硬化させるため、製造工程が煩雑である。

[0009] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、水分の遮断性が高く、また放熱性を備え、簡便な方法で素子を封止することが可能な熱伝導性封止部材を提供することを主目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、上記目的を達成するために、金属基材と、上記金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層と、上記絶縁層上に形成され、耐熱性を有する粘着層とを有することを特徴とする熱伝導性封止部材を提供する。

[0011] 本発明によれば、粘着層が形成されているので、熱伝導性封止部材の粘着層をＥＬ素子などの被封止物に貼り付けることによって、粘着層が被封止物の凹凸に追従し、熱伝導性封止部材と被封止物とを密着させることができる。よって、煩雑な工程を要することなく簡便な方法で被封止物を封止することが可能である。本発明においては、熱伝導性およびガスバリア性に優れる金属基材上に、樹脂の中でも熱伝導率が比較的高いポリイミドを含有する絶縁層が形成されているので、水分の遮断性が高いとともに、熱を速やかに伝導もしくは放射することができる。よって、例えばＥＬ素子に用いた場合には、発光特性を長期間に亘って安定して維持するとともに、発光ムラのない均一な発光を実現し、かつ寿命の短縮や素子破壊を低減することが可能である。

[0012] 上記発明においては、上記絶縁層がポリイミドを主成分とすることが好ましい。ポリイミドを主成分とすることにより、絶縁性、耐熱性に優れた絶縁層とすることが可能となる。特に、ポリイミドを主成分とすることにより、絶縁層の薄膜化が可能となり絶縁層の熱伝導性が向上し、より熱伝導性に優れた熱伝導性封止部材とすることができる。

[0013] また本発明においては、上記粘着層上に剥離層が形成されていることが好

ましい。本発明の熱伝導性封止部材の取り扱いが容易になるからである。

[0014] 上記の場合、上記剥離層がガスバリア性を有することが好ましい。本発明の熱伝導性封止部材の保存安定性が良くなるからである。

[0015] また本発明においては、上記絶縁層の厚みが $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。絶縁層の厚みが薄すぎると絶縁性が低下し、厚すぎると熱伝導性が低下するおそれがあるからである。

[0016] さらに本発明においては、上記絶縁層の吸湿膨張係数が $0\text{ppm}/\%\text{RH}\sim 15\text{ppm}/\%\text{RH}$ の範囲内であることが好ましい。絶縁層は吸水性が低いことが好ましいからである。

[0017] また本発明においては、上記絶縁層の線熱膨張係数が $0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。絶縁層の線熱膨張係数が上記範囲であれば、絶縁層および金属基材の線熱膨張係数を近いものとすることができ、熱伝導性封止部材の反りを抑制できるとともに絶縁層および金属基材の密着性を高めることができるからである。

[0018] さらに本発明においては、上記絶縁層の線熱膨張係数と上記金属基材の線熱膨張係数との差が $15\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。上述したように、絶縁層および金属基材の線熱膨張係数が近いほど、熱伝導性封止部材の反りを抑制できるとともに絶縁層および金属基材の密着性が高くなるからである。

[0019] また本発明においては、上記粘着層を構成する粘着剤の5%重量減少温度が 80°C 以上であることが好ましい。上記のような耐熱性の高い粘着剤を利用することにより、本発明の熱伝導性封止部材を用いてEL素子を作製した際に、粘着層からのアウトガスや熱分解物による素子の劣化を低減することができる。

[0020] さらに本発明においては、上記粘着層が硬化型粘着剤を含有することが好ましい。本発明の熱伝導性封止部材を用いてEL素子を作製した場合、硬化型粘着剤は、素子製造時は粘着性を示し、素子作製後に徐々に硬化するため、作業性と素子安定性を両立するEL素子を得ることが可能となる。

[0021] また本発明においては、上記粘着層がポリイミド系樹脂を含有することが好ましい。ポリイミド系樹脂は耐熱性および熱伝導性に優れているからである。

[0022] 本発明においては、上記粘着層がアクリル系樹脂を含有していてもよい。アクリル系樹脂は、耐熱性が比較的高く、汎用粘着剤でありコスト面で有利である。また、粘着剤の中でも特に汎用性が高く、多くの市販品、開発品が入手可能であるため、目的とする特性に合わせて選択可能である。

また、上記粘着層がポリエステル系樹脂を含有していてもよい。ポリエステル系樹脂は、アクリル系樹脂よりも耐熱性および粘着力が高いという利点を有する。

さらに、上記粘着層がシリコン系樹脂を含有していてもよい。シリコン系樹脂は、アクリル系樹脂よりも耐熱性が高いという利点がある。

[0023] さらに本発明においては、上記粘着層を構成する粘着剤のガラス転移温度（ T_g ）が 100°C 以下であることが好ましい。 T_g が高いと、本発明の熱伝導性封止部材を被封止物に貼り付ける際、粘着層が被封止物の凹凸に追従しにくくなるからである。

[0024] また本発明においては、上記粘着層の室温での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましい。粘着層の室温での貯蔵弾性率が上記範囲であれば、実用上十分な粘着性と良好な凹凸追従性が得られる。室温における貯蔵弾性率が上記範囲より小さい場合は、粘着層が脆弱なものとなり凝集破壊を起こしやすくなる。一方、上記範囲より大きい場合は、凹凸に対する十分な追従性が発現されにくい。

[0025] さらに本発明においては、上記粘着層が吸湿剤を含有していてもよい。絶縁層中の吸湿剤による吸湿によって、外部からの水分の浸入をより有効に防ぐことができるからである。

[0026] また本発明においては、上記金属基材の上記絶縁層および上記粘着層が形成されている面に、上記絶縁層および上記粘着層が存在せず、上記金属基材が露出している金属基材露出領域を有することが好ましい。このような金属

基材露出領域を有することにより、本発明の熱伝導性封止部材を用いてＥＬ素子を封止する際には、封止樹脂部を絶縁層や粘着層を介することなく金属基材と密着させることが可能となり、ＥＬ素子への水分の浸入をより強固に防ぐことが可能となる。また、封止樹脂部を金属基材露出領域に選択的に形成することで、ＥＬ素子を面内で分けたり、多面付けした状態で封止したりすることが可能となり、高い生産性で安定的に素子を製造できるといった利点を有する。また、金属基材露出領域は、絶縁層および粘着層を貫通し金属基材に電氣的に導通させるための貫通孔にもなり得る。

[0027] この場合、上記絶縁層が、上記金属基材の外縁部を除いて形成されていることが好ましい。本発明の熱伝導性封止部材を用いて例えばＥＬ素子を作製した場合、金属基材の全面に絶縁層が形成されており絶縁層の端面が露出していると、一般にポリイミドは吸湿性を示すため、製造時や駆動時に絶縁層の端面から素子内部へ水分が浸入し、素子性能が低下するおそれがある。そのため、絶縁層の端面が露出しないように素子の封止を行なうために金属基材の外縁部には絶縁層が形成されていないことが好ましいのである。

[0028] 上記の場合、上記粘着層が、上記金属基材の外縁部を除いて形成されていてもよい。粘着層が後述するような吸湿剤を含有していない場合には、粘着層の端面からの水分の浸入を防ぐために、粘着層は金属基材の外縁部を除いて形成されていることが好ましい。

[0029] また、上記の場合、上記金属基材の外縁部に防湿部が形成されていてもよい。外部からの水分の浸入を効果的に防ぐことができるからである。

[0030] この場合、上記防湿部の水蒸気透過率が $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。

[0031] また本発明においては、上記金属基材が、空気との接触面に凹凸を有することが好ましい。熱拡散が良好となり、放熱性を高めることができるからである。

[0032] また本発明は、透明基板と、上記透明基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極層上に形成され、少なくとも発光層を含むＥＬ層と、上記ＥＬ

層上に形成された背面電極層と、上記透明電極層、上記ＥＬ層、および上記背面電極層を覆うように形成された熱伝導性封止部材とを有するＥＬ素子であって、上記熱伝導性封止部材が、金属基材と、上記金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層と、上記絶縁層上に形成され、耐熱性を有する粘着層とを有し、上記粘着層が上記透明電極層、上記ＥＬ層、および上記背面電極層を覆うように上記透明基板に接着されていることを特徴とするＥＬ素子を提供する。

[0033] 本発明によれば、粘着層が、透明電極層、ＥＬ層および背面電極層を覆うように透明基板に接着されており、粘着層が透明電極層、ＥＬ層および背面電極層による段差に追従しているため、実質的に空気層(気体層)を介することなく熱伝導性封止部材を密着させることができる。よって、煩雑な工程を要することなく簡便な方法でＥＬ素子を封止することが可能である。

[0034] 上記発明においては、上記透明基板上に上記熱伝導性封止部材の外周を囲むように封止樹脂部が形成されていることが好ましい。外部からの水分の浸入を効果的に防ぐことができるからである。

[0035] 上記の場合、上記封止樹脂部が吸湿剤を含有していてもよい。封止樹脂部中の吸湿剤による吸湿によって、外部からの水分の浸入をより有効に防ぐことができるからである。

[0036] また本発明においては、上記背面電極層が透明性を有し、上記背面電極層と上記熱伝導性封止部材との間に白色反射層が形成されていてもよい。ＥＬ層からの発光を白色反射層によって拡散反射させることができ、干渉効果により発生する発光色の角度依存性を緩和することができるからである。

発明の効果

[0037] 本発明においては、金属基材上に所定の絶縁層と粘着層とが積層されているので、簡便にＥＬ素子を封止することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の熱伝導性封止部材の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明のＥＬ素子の一例を示す概略断面図である。

[図3] 本発明の熱伝導性封止部材の他の例を示す概略断面図である。

[図4] 本発明の熱伝導性封止部材の他の例を示す概略上面図および断面図である。

[図5] 本発明の熱伝導性封止部材の他の例を示す概略断面図である。

[図6] 本発明の熱伝導性封止部材の他の例を示す概略断面図である。

[図7] 本発明の熱伝導性封止部材の他の例を示す概略断面図である。

[図8] 本発明のE L素子の他の例を示す概略断面図である。

[図9] 本発明のE L素子の他の例を示す概略断面図である。

[図10] 本発明のE L素子の他の例を示す概略断面図である。

[図11] 本発明のE L素子の他の例を示す概略断面図である。

[図12] 本発明のE L素子の他の例を示す概略断面図である。

[図13] 実施例における有機E L素子の80℃高温保存試験、200時間経過後の写真である。

[図14] 実施例における有機E L素子の80℃高温保存試験、200時間経過後の写真である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明の熱伝導性封止部材およびE L素子について詳細に説明する。

[0040] A. 熱伝導性封止部材

まず、本発明の熱伝導性封止部材について説明する。

本発明の熱伝導性封止部材は、金属基材と、上記金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層と、上記絶縁層上に形成され、耐熱性を有する粘着層とを有することを特徴とするものである。

[0041] 本発明の熱伝導性封止部材について、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の熱伝導性封止部材の一例を示す概略断面図である。図1に例示する熱伝導性封止部材1aは、金属基材2と、金属基材2上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層3と、絶縁層

3上に形成され、耐熱性を有する粘着層4とを有している。

[0042] 図2は、本発明の熱伝導性封止部材を用いて封止したEL素子の一例を示す概略断面図である。図2に例示するEL素子20は、透明基板21と、透明基板21上に形成された透明電極層22と、透明電極層22上に形成され、少なくとも発光層を有するEL層23と、EL層23上に形成された背面電極層24と、透明電極層22、EL層23および背面電極層24を覆うように形成された熱伝導性封止部材1aと、透明基板21上に熱伝導性封止部材1aの外周を囲むように形成された封止樹脂部25とを備えており、熱伝導性封止部材1aの粘着層4が透明電極層22、EL層23および背面電極層24を覆うように透明基板21に接着されている。

[0043] 一般に金属基材は熱伝導性およびガスバリア性に優れている。また、絶縁層はポリイミドを含有し、一般にポリイミドは、金属に比べると小さいものの、樹脂の中では熱伝導率が比較的高い。さらに、粘着層に用いられる粘着剤は、金属やポリイミドに比べると熱伝導性に劣るが、空気よりは熱伝導性が高い。そして、粘着剤は、室温でも柔軟で凹凸に対する追従性が高く、表面に凹凸のあるEL素子に密着することが可能であり、粘着層は、発光層からの発熱を金属基材へより効率的に伝える役割を果たす。したがって本発明の熱伝導性封止部材においては、水分の遮断性が高いとともに、熱を速やかに伝導もしくは放射することができる。

このような本発明の熱伝導性封止部材を用いて例えばEL素子を封止する際、熱伝導性封止部材の粘着層をEL素子を支持する透明基板に貼り付けると、粘着層が透明電極層とEL層と背面電極層とによる段差に追従し、粘着層が透明電極層とEL層と背面電極層とを覆うように透明基板に接着され、熱伝導性封止部材と透明基板との間には隙間が存在しないことになる。よって、熱伝導性が高く、発熱による悪影響を抑制することができ、発光ムラのない均一な発光を実現し、かつ寿命の短縮や素子破壊を低減することができる。また、この場合、熱伝導性封止部材はガスバリア性に優れるため、熱伝導性封止部材側からの水分の透過を低減することができ、発光特性を長期間

に亘って安定して維持することができる。

このように本発明によれば、熱伝導性封止部材の粘着層をＥＬ素子を支持する透明基板に貼り付けることで、熱伝導性封止部材と、透明電極層、ＥＬ層および背面電極層が積層された透明基板とを密着させることができ、煩雑な工程を要することなく簡便な方法でＥＬ素子を封止することができる。また本発明においては、例えば室温などの低い温度で熱伝導性封止部材の粘着層をＥＬ素子を支持する透明基板に貼り付けることができるので、熱に弱いＥＬ素子の封止に有利であり、取り扱いが容易であるという利点も有する。

[0044] また本発明において、絶縁層はポリイミドからなり、一般にポリイミドは耐熱性に優れている。また、粘着層は耐熱性を有する。すなわち、本発明の熱伝導性封止部材においては、絶縁層および粘着層がいずれも耐熱性を備えている。よって、本発明の熱伝導性封止部材を用いて例えばＥＬ素子を封止した場合には、発熱による絶縁層および粘着層の劣化を抑制することができる。

[0045] 図３は、本発明の熱伝導性封止部材の他の例を示す概略断面図である。図３に例示する熱伝導性封止部材１ｂは、金属基材２と、金属基材２上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層３と、絶縁層３上に形成され、耐熱性を有する粘着層４と、粘着層４上に形成された剥離層５とを有している。

[0046] 本発明においては、図３に例示するように、剥離層が形成されていてもよい。この場合にも、熱伝導性封止部材から剥離層を剥がして粘着層を露出させ、熱伝導性封止部材の粘着層をＥＬ素子を支持する透明基板に貼り付けることで、図２に例示するようにＥＬ素子２０を封止することができる。

[0047] 以下、本発明の熱伝導性封止部材の各構成について説明する。

[0048] １．絶縁層

本発明における絶縁層は、金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含むことを特徴とするものである。

[0049] 絶縁層は絶縁性を備えるものである。具体的に、絶縁層の体積抵抗は、１

、 $0 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ 以上であることがさらに好ましい。

なお、体積抵抗は、JIS K6911、JIS G2318、ASTM D257 などの規格に準拠する手法で測定することが可能である。

[0050] また、絶縁層は熱伝導性を備えるものである。具体的に、絶縁層はポリイミドを含有するものであり、絶縁層の熱伝導率は通常 $0.1 W/mK \sim 1.0 W/mK$ 程度である。熱伝導率は大きければ大きいほど好ましい。熱伝導率が大きければ大きいほど同じ膜厚における熱伝導性に優れている。

なお、熱伝導率は、レーザーフラッシュ法、熱線法、平板熱流計法、温度傾斜法などにより測定が可能であり、絶縁層の材料に応じて適宜選択される。

[0051] 絶縁層はポリイミドを含むものであり、好ましくはポリイミドを主成分とする。一般にポリイミドは吸水性を有する。EL素子、有機薄膜太陽電池、固体撮像素子などに用いられる半導体材料には水分に弱いものが多いことから、素子内部の水分を低減するために、絶縁層は吸水性が比較的小さいことが好ましい。吸水性の指標の一つとして、吸湿膨張係数がある。したがって、絶縁層の吸湿膨張係数は小さければ小さいほど好ましく、具体的には、 $0 ppm/\%RH \sim 15 ppm/\%RH$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0 ppm/\%RH \sim 12 ppm/\%RH$ の範囲内、さらに好ましくは $0 ppm/\%RH \sim 10 ppm/\%RH$ の範囲内である。絶縁層の吸湿膨張係数が上記範囲であれば、絶縁層の吸水性を十分小さくすることができ、熱伝導性封止部材の保管が容易であり、熱伝導性封止部材を用いて例えばEL素子を封止する場合にはその工程が簡便になる。また、絶縁層の吸湿膨張係数が小さいほど、絶縁層の寸法安定性が向上する。絶縁層の吸湿膨張係数が大きいと、吸湿膨張係数がほとんどゼロに近い金属基材との膨張率の差によって、湿度の上昇とともに熱伝導性封止部材が反ったり、絶縁層および金属基材の密着性が低下したりする場合がある。

[0052] なお、吸湿膨張係数は、次のように測定する。まず、絶縁層のみのフィルムを作製する。絶縁層フィルムの作成方法としては、耐熱フィルム（ユーピレックス S 50 S（宇部興産（株）製）など）やガラス基板上に絶縁層フィルムを作製した後、絶縁層フィルムを剥離する方法や、金属基板上に絶縁層フィルムを作製した後、金属をエッチングで除去し絶縁層フィルムを得る方法などがある。次いで、得られた絶縁層フィルムを幅 5 mm×長さ 20 mmに切断し、評価サンプルとする。吸湿膨張係数は、湿度可変機械的分析装置（Thermo Plus TMA 8310（リガク社製））によって測定する。例えば、温度を 25℃で一定とし、まず、湿度を 15%RH の環境下でサンプルが安定となった状態とし、概ね 30 分～2 時間その状態を保持した後、測定部位の湿度を 20%RH とし、さらにサンプルが安定になるまで 30 分～2 時間その状態を保持する。その後、湿度を 50%RH に変化させ、それが安定となった際のサンプル長と 20%RH で安定となった状態でのサンプル長との違いを、湿度の変化（この場合 50－20 の 30）で割り、その値をサンプル長で割った値を吸湿膨張係数（C.H.E.）とする。測定の際、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重は $1\text{ g}/25000\text{ }\mu\text{m}^2$ とする。

[0053] また、絶縁層の線熱膨張係数は、寸法安定性の観点から、金属基材の線熱膨張係数との差が $15\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。絶縁層と金属基材との線熱膨張係数が近いほど、熱伝導性封止部材の反りが抑制されるとともに、熱伝導性封止部材の熱環境が変化した際に、絶縁層と金属基材との界面の応力が小さくなり密着性が向上する。また、本発明の熱伝導性封止部材は、取り扱い上、 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度環境下では平坦であることが好ましいのであるが、絶縁層および金属基材の線熱膨張係数が大きく異なると、熱伝導性封止部材が熱環境の変化により反ってしまう。

なお、熱伝導性封止部材が平坦であるとは、熱伝導性封止部材を幅 10 mm、長さ 50 mm の短冊状に切り出し、得られたサンプルの一方の短辺を水

平で平滑な台上に固定した際に、サンプルのもう一方の短辺の台表面からの浮上距離が1.0mm以下であることをいう。

[0054] 具体的に、絶縁層の線熱膨張係数は、寸法安定性の観点から、 $0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 25\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、さらに好ましくは $0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。

[0055] なお、線熱膨張係数は、次のように測定する。まず、絶縁層のみのフィルムを作製する。絶縁層フィルムの作成方法は、上述したとおりである。次いで、得られた絶縁層フィルムを幅5mm×長さ20mmに切断し、評価サンプルとする。線熱膨張係数は、熱機械分析装置（例えばThermo Plus TMA 8310（リガク社製））によって測定する。測定条件は、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を $1\text{ g}/25000\mu\text{m}^2$ とし、 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内の平均の線熱膨張係数を線熱膨張係数（C.T.E.）とする。

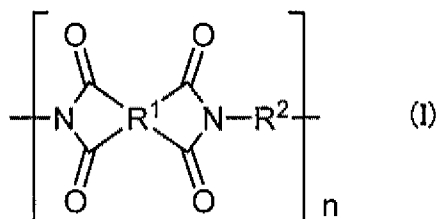
[0056] 絶縁層を構成するポリイミドとしては、上述の特性を満たすものであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリイミドの構造を適宜選択することで、絶縁性および熱伝導性を制御したり、吸湿膨張係数や線熱膨張係数を制御したりすることが可能である。

[0057] ポリイミドとしては、絶縁層の線熱膨張係数、吸湿膨張係数、熱伝導率を本発明の熱伝導性封止部材に好適なものとする観点から、芳香族骨格を含むポリイミドであることが好ましい。ポリイミドの中でも芳香族骨格を含有するポリイミドは、その剛直で平面性の高い骨格に由来して、耐熱性や薄膜での絶縁性に優れ、熱伝導率が高く、線熱膨張係数も低いことから、本発明の熱伝導性封止部材の絶縁層に好ましく用いられる。

[0058] ポリイミドは、低吸湿膨張、低線熱膨張であることが求められるため、下記式（I）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。このようなポリイミドは、その剛直な骨格に由来する高い耐熱性や絶縁性を示すとともに、金属と同等の線熱膨張を示す。さらには、吸湿膨張係数も小さくすることが

可能である。

[0059] [化1]



[0060] (式(I)中、 R^1 は4価の有機基、 R^2 は2価の有機基であり、繰り返される R^1 同士および R^2 同士はそれぞれ同じであってもよく異なってもよい。 n は1以上の自然数である。)

式(I)において、一般に、 R^1 は、テトラカルボン酸二無水物由来の構造であり、 R^2 はジアミン由来の構造である。

[0061] ポリイミドに適用可能なテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ビス[(3, 4-ジカルボキ

シ) ベンゾイル] ベンゼン二無水物、1, 4-ビス [(3, 4-ジカルボキシ) ベンゾイル] ベンゼン二無水物、2, 2-ビス {4- [4- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} プロパン二無水物、2, 2-ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} プロパン二無水物、ビス {4- [4- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、4, 4'-ビス [4- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] ビフェニル二無水物、4, 4'-ビス [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] ビフェニル二無水物、ビス {4- [4- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、ビス {4- [4- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルホン二無水物、ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルホン二無水物、ビス {4- [4- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルフィド二無水物、ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルフィド二無水物、2, 2-ビス {4- [4- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

[0062] ポリイミドの耐熱性、線熱膨張係数などの観点から好ましく用いられるテトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物である。特に

好ましく用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、メロファン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物が挙げられる。

なかでも、吸湿膨張係数を低減させる観点から、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物が特に好ましい。

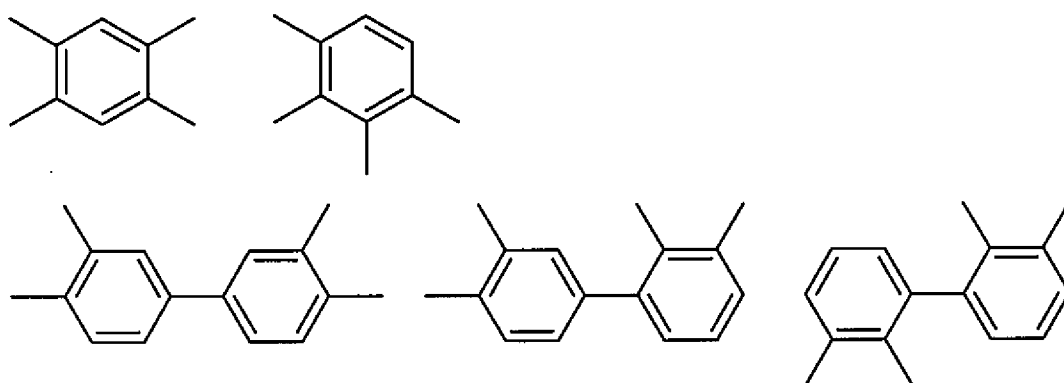
[0063] 併用するテトラカルボン酸二無水物としてフッ素が導入されたテトラカルボン酸二無水物を用いると、ポリイミドの吸湿膨張係数が低下する。しかしながら、フッ素を含んだ骨格を有するポリイミドの前駆体は、塩基性水溶液に溶解しにくく、アルコール等の有機溶媒と塩基性水溶液との混合溶液によって現像を行う必要がある。

また、ピロメリット酸二無水物、メロファン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの剛直なテトラカルボン酸二無水物を用いると、ポリイミドの線熱膨張係数が小さくなるので好ましい。なかでも、線熱膨張係数と吸湿膨張係数とのバランスの観点から、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

[0064] テトラカルボン酸二無水物として脂環骨格を有する場合、ポリイミド前駆体の透明性が向上するため、高感度の感光性ポリイミド前駆体となる。一方で、ポリイミドの耐熱性や絶縁性が芳香族ポリイミドと比較して劣る傾向にある。

[0065] 芳香族のテトラカルボン酸二無水物を用いた場合、耐熱性に優れ、低線熱膨張係数を示すポリイミドとなるというメリットがある。したがって、ポリイミドにおいて、上記式（I）中のR¹のうち33モル%以上が、下記式で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

[0066] [化2]



[0067] ポリイミドが上記式のいずれかの構造を含むと、これら剛直な骨格に由来し、低線熱膨張および低吸湿膨張を示す。さらには、市販で入手が容易であり、低コストであるというメリットもある。

上記のような構造を有するポリイミドは、高耐熱性、低線熱膨張係数を示すポリイミドである。そのため、上記式で表わされる構造の含有量は上記式（I）中のR¹のうち100モル%に近ければ近いほど好ましいが、少なくとも上記式（I）中のR¹のうち33%以上含有すればよい。中でも、上記式で表わされる構造の含有量は上記式（I）中のR¹のうち50モル%以上であることが好ましく、さらに70モル%以上であることが好ましい。

[0068] 一方、ポリイミドに適用可能なジアミン成分も、1種類のジアミン単独で、または2種類以上のジアミンを併用して用いることができる。用いられるジアミン成分は特に限定されるものではなく、例えば、p-フェニレンジア

ミン、*m*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ジ(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ジ(3-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ジ(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1

, 3-ビス (4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゾニトリル、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ピリジン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベ

ンゾフェノン、4, 4'-ビス [4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、6, 6'-ビス (3-アミノフェノキシ)-3, 3', 3'-テトラメチルー1, 1'-スピロビインダン、6, 6'-ビス (4-アミノフェノキシ)-3, 3', 3'-テトラメチルー1, 1'-スピロビインダン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス (4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン、ビス (アミノメチル)エーテル、ビス (2-アミノエチル)エーテル、ビス (3-アミノプロピル)エーテル、ビス (2-アミノメトキシ)エチル]エーテル、ビス [2-(2-アミノエトキシ)エチル]エーテル、ビス [2-(3-アミノプロトキシ)エチル]エーテル、1, 2-ビス (アミノメトキシ)エタン、1, 2-ビス (2-アミノエトキシ)エタン、1, 2-ビス [2-(アミノメトキシ)エトキシ]エタン、1, 2-ビス [2-(2-アミノエトキシ)エトキシ]エタン、エチレングリコールビス (3-アミノプロピル)エーテル、ジエチレングリコールビス (3-アミノプロピル)エーテル、トリエチレングリコールビス (3-アミノプロピル)エーテル、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジ (2-アミノエチル)シクロヘキサン、1, 3-ジ (2-アミノエチル)シクロヘ

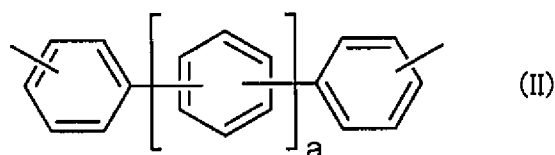
キサン、1, 4-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 6-ビス(アミノメチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ビス(アミノメチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンが挙げられる。また、上記ジアミンの芳香環上水素原子の一部若しくは全てをフルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基から選ばれた置換基で置換したジアミンも使用することができる。

さらに目的に応じ、架橋点となるエチニル基、ベンゾシクロブテン-4'-イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、及びイソプロペニル基のいずれか1種または2種以上を、上記ジアミンの芳香環上水素原子の一部もしくは全てに置換基として導入しても使用することができる。

[0069] ジアミンは、目的の物性によって選択することができ、p-フェニレンジアミンなどの剛直なジアミンを用いれば、ポリイミドは低膨張係数となる。剛直なジアミンとしては、同一の芳香環に2つアミノ基が結合しているジアミンとして、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、1, 4-ジアミノアントラセンなどが挙げられる。

さらに、2つ以上の芳香族環が単結合により結合し、2つ以上のアミノ基がそれぞれ別々の芳香族環上に直接または置換基の一部として結合しているジアミンが挙げられ、例えば、下記式(II)により表されるものがある。具体例としては、ベンジジン等が挙げられる。

[0070] [化3]



[0071] (式(II)中、aは0または1以上の自然数、アミノ基はベンゼン環同士の結合に対して、メタ位またはパラ位に結合する。)

さらに、上記式 (II) において、他のベンゼン環との結合に関与せず、ベンゼン環上のアミノ基が置換していない位置に置換基を有するジアミンも用いることができる。これら置換基は、1 価の有機基であるがそれらは互いに結合していてもよい。具体例としては、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

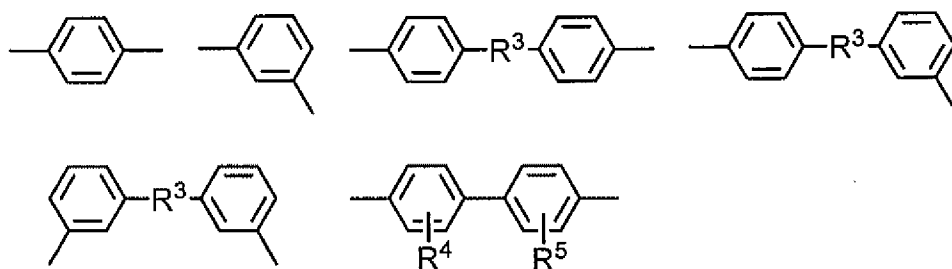
また、芳香環の置換基としてフッ素を導入すると吸湿膨張係数を低減させることができる。しかしながら、フッ素を含むポリイミド前駆体、特にポリアミック酸は、塩基性水溶液に溶解しにくく、金属基材上に絶縁層を部分的に形成する場合には、絶縁層の加工の際に、アルコールなどの有機溶媒との混合溶液で現像する必要がある場合がある。

[0072] 一方、ジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどのシロキサン骨格を有するジアミンを用いると、金属基材との密着性を改善したり、ポリイミドの弾性率が低下し、ガラス転移温度を低下させたりすることができる。

[0073] ここで、選択されるジアミンは耐熱性の観点より芳香族ジアミンが好ましいが、目的の物性に応じてジアミンの全体の60モル%、好ましくは40モル%を超えない範囲で、脂肪族ジアミンやシロキサン系ジアミン等の芳香族以外のジアミンを用いてもよい。

[0074] また、ポリイミドにおいては、上記式 (I) 中の R^2 のうち33モル%以上が下記式で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

[0075] [化4]



[0076] (R^3 は2価の有機基、酸素原子、硫黄原子、またはスルホン基であり、 R^4 および R^5 は1価の有機基、またはハロゲン原子である。)

ポリイミドが上記式のいずれかの構造を含むと、これら剛直な骨格に由来し、低線熱膨張および低吸湿膨張を示す。さらには、市販で入手が容易であり、低コストであるというメリットもある。

上記のような構造を有する場合、ポリイミドの耐熱性が向上し、線熱膨張係数が小さくなる。そのため、上記式(I)中の R^2 のうち100モル%に近ければ近いほど好ましいが、上記式(I)中の R^2 のうち少なくとも33%以上含有すればよい。中でも上記式で表わされる構造の含有量は上記式(I)中の R^2 のうち50モル%以上であることが好ましく、さらに70モル%以上であることが好ましい。

[0077] 本発明においては、絶縁層が上述の式(I)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有していればよく、必要に応じて適宜、このポリイミドと他の接着性を有するポリイミドとを積層したり組み合わせたりして、絶縁層として用いてもよい。

[0078] また、上記式(I)で表される繰り返し単位を有するポリイミドは、感光性ポリイミドまたは感光性ポリイミド前駆体を用いて得られるものであってもよい。感光性ポリイミドは、公知の手法を用いて得ることができる。例えば、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合やイオン結合でエチレン性二重結合を導入し、得られるポリイミド前駆体に光ラジカル開始剤を混合し、溶剤現像ネガ型感光性ポリイミド前駆体とすることができる。また例えば、ポリアミック酸やその部分エステル化物にナフトキノンジアジド化合物を添加し、アルカリ現像ポジ型感光性ポリイミド前駆体とする、あるいは、ポリアミック酸にニフェジピン系化合物を添加しアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド前駆体とするなど、ポリアミック酸に光塩基発生剤を添加し、アルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド前駆体とすることができる。

[0079] これらの感光性ポリイミド前駆体には、ポリイミド成分の重量に対して15%~35%の感光性付与成分が添加されている。そのため、パターン形成

後に300℃～400℃で加熱したとしても、感光性付与成分由来の残渣がポリイミド中に残存する。これらの残存物が線熱膨張係数や吸湿膨張係数を大きくする原因となることから、感光性ポリイミド前駆体を用いると、非感光性のポリイミド前駆体を用いた場合に比べて、EL素子の信頼性が低下する傾向にある。しかしながら、ポリアミック酸に光塩基発生剤を添加した感光性ポリイミド前駆体は、添加剤である光塩基発生剤の添加量を15%以下にしてもパターン形成可能であることから、ポリイミドとした後も添加剤由来の分解残渣が少なく、線熱膨張係数や吸湿膨張係数などの特性の劣化が少なく、さらにアウトガスも少ないため、本発明に適用可能な感光性ポリイミド前駆体としては最も好ましい。

[0080] ポリイミドに用いられるポリイミド前駆体は、塩基性水溶液によって現像可能であることが、金属基材上に絶縁層を部分的に形成する際に、作業環境の安全性確保およびプロセスコストの低減の観点から好ましい。塩基性水溶液は、安価に入手でき、廃液処理費用や作業安全性確保のための設備費用が安価であるため、より低コストでの生産が可能となる。

[0081] 絶縁層はポリイミドを含有していればよいが、中でも、ポリイミドを主成分とすることが好ましい。ポリイミドを主成分とすることにより、絶縁性、耐熱性に優れた絶縁層とすることが可能となる。特に、ポリイミドを主成分とすることにより、絶縁層の薄膜化が可能となり絶縁層の熱伝導性が向上し、より熱伝導性に優れた熱伝導性封止部材とすることができる。

なお、絶縁層がポリイミドを主成分とするとは、上述の特性を満たす程度に、絶縁層がポリイミドを含有することをいう。具体的には、絶縁層中のポリイミドの含有量が75質量%以上の場合をいい、好ましくは90質量%以上であり、特に絶縁層がポリイミドのみからなることが好ましい。絶縁層中のポリイミドの含有量が上記範囲であれば、本発明の目的を達成するのに十分な特性を示すことが可能であり、ポリイミドの含有量が多いほど、ポリイミド本来の耐熱性や絶縁性などの特性が良好となる。

[0082] 絶縁層には、必要に応じて、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤

等の添加剤が含有されていてもよい。

[0083] 絶縁層の厚みとしては、絶縁性および熱伝導性を兼ね備えることができれば特に限定されるものではないが、具体的には、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内である。絶縁層の厚みが薄すぎると十分な絶縁性が得られない場合があり、絶縁層の厚みが厚すぎると熱伝導性が低下するおそれがあるからである。

[0084] 絶縁層は、吸湿剤を含有していてもよい。絶縁層中の吸湿剤による吸湿によって、外部からの水分の浸入をより有効に防ぐことができるからである。それにより、本発明の熱伝導性封止部材を用いてEL素子を作製した際には、素子性能の劣化をより一層抑制することができる。

[0085] 吸湿剤としては、少なくとも水分を吸着する機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、中でも、化学的に水分を吸着するとともに、吸湿しても固体状態を維持する化合物であることが好ましい。このような化合物としては、例えば、金属酸化物、金属の無機酸塩もしくは有機酸塩などを挙げることができる。特に、アルカリ土類金属酸化物および硫酸塩が好ましい。アルカリ土類金属酸化物としては、例えば、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム等を挙げることができる。硫酸塩としては、例えば、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸チタン、硫酸ニッケル等を挙げることができる。また、シリカゲルや、ポリビニルアルコールなどの吸湿性を有する有機化合物も用いることができる。これらの中でも、酸化カルシウム、酸化バリウム、シリカゲルが特に好ましい。これらの吸湿剤は吸湿性が高いからである。

[0086] 吸湿剤の含有量は、特に限定されるものではないが、吸湿剤とポリイミドの合計量100質量部に対して、5質量部～80質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5質量部～60質量部の範囲内、さらに好ましくは5質量部～50質量部の範囲内である。

[0087] 絶縁層は、金属基材上に全面に形成されていてもよく、金属基材上に部分

的に形成されていてもよい。中でも、絶縁層は金属基材上に部分的に形成されていることが好ましい。すなわち、金属基材の絶縁層および粘着層が形成されている面に、絶縁層および粘着層が存在せず、金属基材が露出している金属基材露出領域が設けられていることが好ましい。このような金属基材露出領域を有することにより、本発明の熱伝導性封止部材を用いてＥＬ素子を封止する際には、封止樹脂部を絶縁層や粘着層を介することなく金属基材と密着させることが可能となり、ＥＬ素子への水分の浸入をより強固に防ぐことが可能となる。また、封止樹脂部を金属基材露出領域に選択的に形成することで、ＥＬ素子を面内で区分けしたり、多面付けした状態で封止したりすることが可能となり、高い生産性で素子を製造できるといった利点を有する。また、金属基材露出領域は、絶縁層および粘着層を貫通し金属基材に電氣的に導通をとるための貫通孔にもなり得る。

絶縁層が金属基材上に部分的に形成されている場合には、中でも、図４（a）、（b）に例示するように、絶縁層３は、金属基材２の外縁部１０を除いて形成されていることが好ましい。なお、図４（a）は上面図、図４（b）は図４（a）のＡ－Ａ線断面図であり、図４（a）において粘着層および剥離層は省略されている。本発明の熱伝導性封止部材を用いて例えばＥＬ素子を作製した場合、金属基材の全面に絶縁層が形成されており絶縁層の端面が露出していると、一般にポリイミドは吸水性が比較的高いため、製造時や駆動時に絶縁層の端面から水分が浸入するおそれがある。この水分によって、素子性能が劣化したり、絶縁層の寸法が変化したりする。そのため、金属基材の外縁部には絶縁層が形成されておらず、直接外気にポリイミドを含有する絶縁層が曝される部分をできる限り少なくすることが好ましいのである。

[0088] 絶縁層の形成方法としては、例えば、金属基材上にポリイミド溶液またはポリイミド前駆体溶液を塗布する方法を用いることができる。中でも、ポリイミド前駆体溶液を塗布する方法が好適である。一般にポリイミドは溶媒への溶解性に乏しいからである。また、溶媒への溶解性が高いポリイミドは、

耐熱性、線熱膨張係数、吸湿膨張係数などの物性に劣るからである。

塗布方法としては、例えば、スピンコート法、ダイコート法、ディップコート法、バーコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などを用いることができる。

[0089] また、金属基材と絶縁層との積層体を形成するに際しては、ポリイミドフィルムを利用することもできる。ポリイミドフィルムを利用する場合には、ポリイミドフィルム上に金属材料を蒸着することで、金属基材と絶縁層との積層体を得ることができる。

[0090] また、絶縁層を金属基材の外縁部を除いて形成する場合、その形成方法としては、印刷法、フォトリソグラフィ法、レーザーで直接加工する方法などを用いることができる。フォトリソグラフィ法としては、例えば、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を金属基材上に製膜後、ポリアミック酸膜上に感光性樹脂膜を形成し、フォトリソグラフィ法により感光性樹脂膜パターンを形成し、その後、そのパターンをマスクとして、パターン開口部のポリアミック酸膜を除去した後、感光性樹脂膜パターンを除去し、ポリアミック酸をイミド化する方法；上記感光性樹脂膜パターンの形成時に同時にポリアミック酸膜も現像し、その後、感光性樹脂膜パターンを除去し、ポリアミック酸をイミド化する方法；金属基材および絶縁層の積層体の状態で、絶縁層上に感光性樹脂膜パターンを形成し、そのパターンに沿って絶縁層をウェットエッチング法またはドライエッチング法によりエッチングした後、感光性樹脂パターンを除去する方法；金属基材と絶縁層と金属基材とが積層された積層体の一方の金属基材をパターンニングし、そのパターンをマスクとして絶縁層をエッチングした後、金属パターンを除去する方法；感光性ポリイミドまたは感光性ポリイミド前駆体を用いて、金属基材上に直接、絶縁層のパターンを形成する方法が挙げられる。印刷法としては、グラビア印刷やフレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法など公知の印刷技術を用いた方法を例示することができる。

[0091] 2. 粘着層

本発明における粘着層は、絶縁層上に形成され、耐熱性を有するものである。

[0092] 粘着層の耐熱性としては、本発明の熱伝導性封止部材の製造過程における加熱や、本発明の熱伝導性封止部材を用いてＥＬ素子を封止する場合にはＥＬ素子の製造過程における加熱およびＥＬ素子の発熱などに耐える程度であればよく、プロセス温度において粘着層からガスが発生しないことが好ましい。具体的には、粘着層を構成する粘着剤の５％重量減少温度が、８０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましく、１２０℃以上であることがさらに好ましい。５％重量減少温度が上記範囲より小さいと、ＥＬ素子の発光時の発熱により粘着剤が分解し、その分解時に発生する物質によって素子特性を劣化させるおそれがある。また、熱劣化により粘着層自身の粘着性が低下し、素子との密着性が悪くなり、素子から剥離する場合がある。

なお、５％重量減少温度は、熱重量分析装置または示差熱天秤（例えばＴhermo Plus TG8120（リガク社製））を用い、窒素雰囲気下、１０℃／分の昇温速度で昇温し、測定した値である。

[0093] 粘着層は、本発明の耐熱性封止部材を用いて例えばＥＬ素子を封止する際には透明電極層とＥＬ層と背面電極層とを覆うように透明基板に接着されるものであり、凹凸追従性を備える。具体的には、粘着層の室温での貯蔵弾性率が、 $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることが特に好ましい。なお、室温とは２５℃をいう。粘着層の室温での貯蔵弾性率が上記範囲であれば、実用上十分な粘着性と良好な凹凸追従性が得られる。室温における貯蔵弾性率が上記範囲より小さい場合は、粘着層が脆弱なものとなり凝集破壊を起こしやすくなる。一方、上記範囲より大きい場合は、凹凸に対する十分な追従性が発現されにくい。貯蔵弾性率は硬さ・軟らかさの指標となるものであり、粘着層の室温での貯蔵弾性率が上記範囲であれば、例えばＥＬ素

子の場合には透明電極層とＥＬ層と背面電極層とによる段差を十分に埋めることができる。

なお、貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置（例えば、RSA3（TAインスツルメンツ社製）を用い、周波数１Ｈｚ、昇温速度５℃／分の条件で測定した値である。

[0094] また、粘着層の凹凸追従性としては、粘着層を構成する粘着剤のガラス転移温度（ T_g ）が１００℃以下であることが好ましく、より好ましくは５０℃以下、さらに好ましくは３０℃以下である。本発明の熱伝導性封止部材を用いて例えばＥＬ素子を封止する場合、熱伝導性封止部材の粘着層をＥＬ素子を支持する透明基板に貼り付ける際の温度が、粘着剤の T_g よりも低いと、凹凸に追従することが困難となる。よって、粘着剤の T_g は比較的低いことが好ましく、室温以下であることが特に好ましいのである。粘着剤の T_g が上記範囲であれば、熱伝導性封止部材の粘着層をＥＬ素子を支持する透明基板に貼り付ける際の温度を低くすることができる。

[0095] 粘着層は、通常、絶縁性を有する。具体的に、絶縁層の体積抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot m$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以上であることがさらに好ましい。

なお、体積抵抗は、JIS K6911、JIS C2318、ASTM D257 などの規格に準拠する手法で測定することが可能である。

[0096] 粘着層に用いられる粘着剤としては、上述の特性を満たすものであり、かつ本発明の耐熱性封止部材をＥＬ素子に用いる場合にはＥＬ層に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ポリエステル系樹脂などの熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂や、ポリエチレン、ポリプロピレン等の酸変性物などの熱可塑性樹脂を挙げることができる。中でも、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂が好ましい。ポリイミド系樹脂は、耐熱性および熱伝導性に優れている。アクリル系樹脂は、ゴム系樹脂よりも耐熱

性が高く、汎用粘着剤でありコスト面で有利である。また、粘着剤の中でも特に汎用性が高く、多くの市販品、開発品が入手可能であるため、目的とする特性に合わせて選択可能である。ポリエステル系樹脂は、アクリル系樹脂よりも耐熱性および粘着力が高いという利点を有する。シリコン系樹脂は、アクリル系樹脂よりも耐熱性が高いという利点がある。

[0097] さらに、耐熱性の観点から、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂が好ましい。特に、非シリコン系樹脂であることが好ましく、耐熱性および熱伝導性に優れることから、ポリイミド系樹脂が好適である。

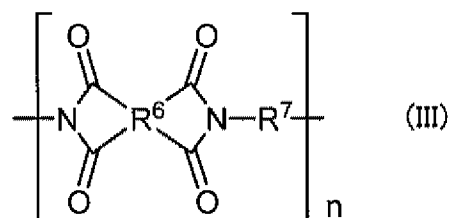
[0098] また、粘着剤は硬化型粘着剤であってもよい。硬化型粘着剤とは、素子製造時は粘着性を有し、素子作製後に硬化するものをいう。硬化型粘着剤は、被封止物との密着性がより強固となる利点を有する。一方、本発明の熱伝導性封止部材をフレキシブルなＥＬ素子に適用した場合、硬化型粘着剤を用いると、素子を屈曲させたときに粘着層の硬化した部分にクラックが発生し素子を劣化させる場合がある。硬化型粘着剤としては、上述の熱硬化型樹脂や光硬化型樹脂を用いることができる。

[0099] 以下、各種の粘着剤について説明する。

[0100] (ポリイミド系樹脂)

ポリイミド系樹脂としては、下記式(III)で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0101] [化5]



[0102] (式(III)中、 R^6 は4価の有機基、 R^7 は2価の有機基、繰り返される R^6 同士および R^7 同士はそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。 n は1以上の自然数である。)

式(III)において、一般に、 R^6 は、テトラカルボン酸二無水物由来の構

造であり、 R^7 はジアミン由来の構造である。

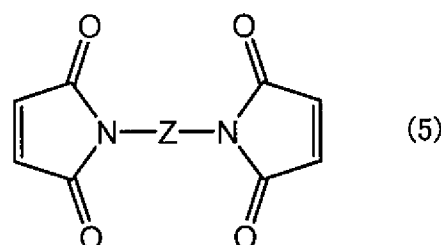
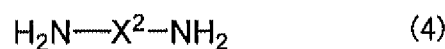
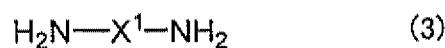
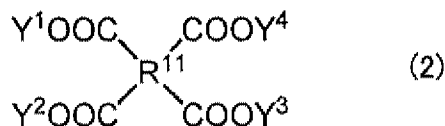
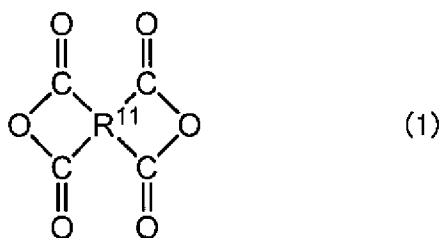
[0103] 粘着性を創出する観点から、ポリイミド系樹脂に適用されるジアミンとしては、少なくとも脂肪族ジアミンを含むことが好ましい。ここで、脂肪族ジアミンとは、2つのアミノ基を連結する部位のアミノ基の窒素原子と結合する炭素原子が、脂肪族炭素であるものをいい、芳香族ジアミンとは、上記炭素原子が芳香族炭素であるものをいう。

同様に、テトラカルボン酸二無水物についても、2つの酸無水物基が接続する部位の構造が芳香族であるものが芳香族酸二無水物、脂肪族であるものが脂肪族酸二無水物という。

[0104] 上記式(III)で表される繰り返し単位を有するポリイミド系樹脂としては、下記式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物ならびに下記式(2)で表されるテトラカルボン酸および該テトラカルボン酸の誘導体から選ばれた1種以上の化合物からなるテトラカルボン酸成分と、下記式(3)で表される脂肪族ジアミンとをテトラカルボン酸成分のモル数が脂肪族ジアミンのモル数より過剰になるように配合して加熱反応させてポリイミド(A)とし、ポリイミド(A)と下記式(4)で表される芳香族ジアミンとを配合して加熱反応させて得られるポリイミド(B)を必須の成分とし、下記式(5)で表されるビスマレイミド化合物や、2官能エポキシ化合物、2官能アクリレートなどの2官能性の架橋剤を配合してなる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を硬化して得られるものであることが好ましい。

[0105]

[化6]



[0106] (式(1)中、 R^{11} は4価の有機基である。)

(式(2)中、 R^{11} は4価の有機基であり、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ は独立して水素または炭素数1～8の炭化水素基である。)

(式(3)中、 X^1 は、アミノ基に脂肪族基または脂環基が直接結合している炭素数1～221の2価の有機基であり、その構造の一部に芳香族基、エーテル基、その他の置換基を含んでもよい。)

(式(4)中、 X^2 は、アミノ基に芳香族環が直接結合している炭素数6～27の2価の有機基であり、その構造の一部に脂肪族基、脂環基、その他の置換基を含んでもよい。)

(式(5)中、 Z は2価の有機基である。)

ここで、式(III)における R^6 は式(1)における R^{11} であり、式(III)における R^7 は式(3)における X^1 または式(4)における X^2 である。

[0107] すなわち、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物およびポリイミド系樹脂は下記

の工程（１）～（４）を含む方法により得られる。

- ・工程（１）：テトラカルボン酸成分と脂肪族ジアミンとを加熱反応させてポリイミド（Ａ）を合成する工程

- ・工程（２）：工程（１）で合成したポリイミド（Ａ）と芳香族ジアミンとを加熱反応させてポリイミド（Ｂ）を合成する工程

- ・工程（３）：工程（２）で合成したポリイミド（Ｂ）と２官能性の架橋剤とを配合して室温で混合し、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を製造する工程

- ・工程（４）：工程（３）で得られた熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を加熱硬化させて、ポリイミド系樹脂を得る工程

[0108] 上記式（１）のテトラカルボン酸二無水物のうち、脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、１，２，４，５－シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－ブタントトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタントトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタントトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ〔２，２，２〕オクトー７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

[0109] 上記式（１）のテトラカルボン酸二無水物のうち、芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、３，３′，４，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３′，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２′，３，３′－ベンゾフェノン

テトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (p-フェニレンジオキシ) ジフタル酸二無水物、4, 4' - (m-フェニレンジオキシ) ジフタル酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、3-カルボキシメチル-1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物等を挙げることができる。

[0110] 上記式(2)のテトラカルボン酸、およびその誘導体のうち、脂肪族テトラカルボン酸、およびその誘導体としては、例えば、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタントテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタントテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタントテトラカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸など、およびそれらと炭素数1~8のアルコールとのエステル類を挙げることができる。

[0111] 上記式(2)のテトラカルボン酸、およびその誘導体うち、芳香族テトラカルボン酸、およびその誘導体としては、例えば、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4' - (p-フェニレンジオキシ) ジフタル酸、4, 4' - (m-フェニレンジオキシ) ジフタル酸、エチレンテトラカルボン酸

、3-カルボキシメチルー1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン等およびそれらと炭素数1~8のアルコールとのエステル類が挙げられる。

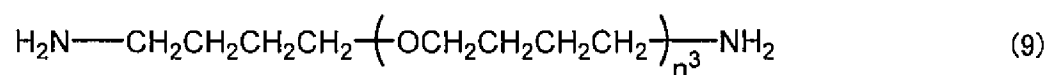
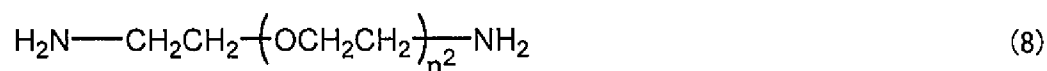
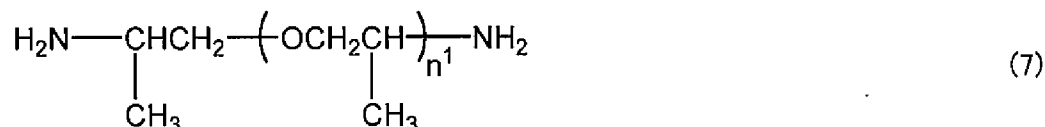
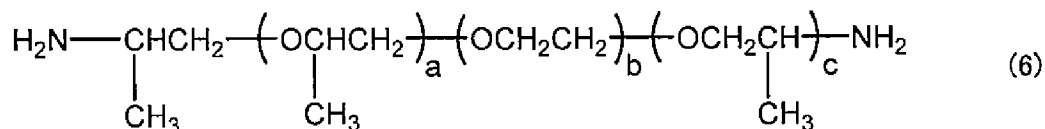
[0112] これらテトラカルボン酸無水物、テトラカルボン酸および該テトラカルボン酸の誘導体のうち、シクロヘキサンから誘導される構造を持つものまたはベンゼンから誘導される構造をもつものが好ましく、より好ましくはシクロヘキサンから誘導される構造を持つものが好ましく、特に好ましいのは1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物または1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸が挙げられ、これらは1種類単独かあるいは2種類以上を混合して使用することができる。

[0113] 上記式(3)の脂肪族ジアミンはアミノ基に脂肪族基または脂環基が直接結合しているジアミンである。式(3)の脂肪族ジアミンのX¹は、炭素数1~221の2価の有機基であることが好ましく、その構造の一部に芳香族基、エーテル基、その他の置換基を含んでいてもよい。特に脂肪族ジアミンがポリオキシアルキレンジアミンであると、可撓性に加え粘着性が得られて好ましい。なお、ここでいう粘着性とは、水、溶剤、熱などを使用せず、常温で短時間、わずかな圧力を加えるだけで接着する性質を指し、粘着力とは、試験片を常温で短時間被着体にわずかな圧力をかけて接触させた後、引き剥がす時に必要な力を指す。

[0114] ポリオキシアルキレンジアミンとしては、例えば下記式(7)で表されるようなポリオキシプロピレンジアミン、下記式(8)で表されるようなポリオキシエチレンジアミン、下記式(9)で表されるようなポリオキシブチレンジアミン及びこれらの共重合体が挙げられ、式(7)のポリオキシプロピレンジアミンまたは共重合体として下記式(6)で表されるプロピレンオキシドとエチレンオキシドに由来する骨格を含有するポリオキシアルキレンジアミンが良好な粘着性を持つポリイミド系樹脂を得る上で好ましい。

[0115]

[化7]



[0116] (式(6)中、a、cはプロピレンオキシド単位の重合度、bはエチレンオキシド単位の重合度である。)

(式(7)中、 n^1 はプロピレンオキシド単位の重合度である。)

(式(8)中、 n^2 はエチレンオキシド単位の重合度である。)

(式(9)中、 n^3 はブチレンオキシド単位の重合度である。)

[0117] ポリオキシアルキレンジアミンは、良好な粘着性を持つポリイミド系樹脂を得る上で、それぞれ次のような分子量であることが好ましい。上記式(6)のポリオキシアルキレンジアミンの分子量は好ましくは300~4000(プロピレンオキシドの重合度(a+c)が1.0~9.4(cは0ではない)、エチレンオキシドの重合度(b)が3.7~79.8)であり、より好ましくは600~2000(プロピレンオキシドの重合度(a+c)が3.6~6.0(cは0ではない)、エチレンオキシドの重合度(b)が9.0~38.7)である。上記式(7)のポリオキシプロピレンジアミンの分子量は好ましくは230~4000(プロピレンオキシドの重合度 n^1 が2.6~68.0)であり、より好ましくは600~2000(プロピレンオキシドの重合度 n^1 が8.7~33.0)である。上記式(8)のポリオキシエチレンジアミンの分子量は好ましくは300~4000(エチレンオキシドの重合度 n^2 が5.5~89.5)であり、より好ましくは600~2000

0（エチレンオキシドの重合度 n^2 が 1.2. 3 ~ 4.4. 1）である。上記式（9）のポリオキシブチレンジアミンの分子量は好ましくは 200 ~ 4000（ブチレンオキシドの重合度 n^3 が 1.6 ~ 5.4. 3）であり、より好ましくは 600 ~ 2000（ブチレンオキシドの重合度 n^3 が 7.1 ~ 26.6）である。

[0118] 上記式（3）の脂肪族ジアミンのうち、ポリオキシアルキレンジアミン以外のジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノルボルナンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、ビスシクロヘキシルジアミン、シロキサンジアミン類などを挙げることができる。中でも、高分子量化が容易で、耐熱性に優れるという点で、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン等の脂環構造を有するジアミンを用いることが好ましい。これらのジアミンは単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0119] 上記工程（1）の反応生成物であるポリイミド（A）は、脂肪族ジアミンにテトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸もしくは該テトラカルボン酸の誘導体から選ばれた1種以上の化合物からなるテトラカルボン酸成分を添加し、イミド化反応させる方法により得られる。

[0120] 上記工程（1）の反応生成物であるポリイミド（A）は、上記式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物または上記式（2）で表されるテトラカルボン酸もしくは該テトラカルボン酸の誘導体から選ばれた1種以上の化合物からなるテトラカルボン酸成分を上記式（3）で表される脂肪族ジアミン1モルに対して好ましくは1.01モル以上2モル以下の比、より好ましくは1.5モル以上2モル以下の比で配合して合成するのが好ましい。この際、反応生成物の両末端に酸無水物基またはイミド形成可能なジカルボン酸誘

導体の基を配することが好ましい。テトラカルボン酸成分を脂肪族ジアミン 1 モルに対して 1 モル以下の比で配合すると、上記工程（１）の反応生成物の両末端はテトラカルボン酸成分に由来する基とならないものが多くなり、後述する芳香族ジアミンと反応させることにおいて好ましくない。テトラカルボン酸成分の 1 種以上を脂肪族ジアミン 1 モルに対して 2 モルより大きい比で配合すると、未反応のテトラカルボン酸成分が多く残り、モノマー成分が残留することになり、耐熱性を低下させるおそれがある。

[0121] 上記ポリイミド（Ａ）は、無溶剤下で熱イミド化反応を行うことで得られるが、各種の有機溶媒を用いてもよい。具体的には N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン等の 1 種又は 2 種以上の溶媒を使用できる。特に、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミドを溶媒に用いることが好ましい。また、共沸脱水を行うために、キシレンまたはトルエンを加えてもよい。ポリイミド（Ａ）合成後は、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール等の低沸点溶媒で希釈することもできる。

[0122] 脂肪族ジアミンは必要に応じて上記したような有機溶媒に溶解して使用してもよい。イミド化反応の反応温度は、150～200℃が好ましく、特に 180～200℃が好ましい。150℃より低いと高分子量化が十分に行われず実用的なポリイミドが合成できない。200℃より高いとコストの問題で経済的に好ましくない。反応時間は 1～12 時間が好ましく、特に 3～6 時間が好ましい。1 時間より短いと高分子量化が十分に行われず実用的なポリイミドが合成できない。12 時間より長いとコストの問題で経済的に好ましくない。また、共沸溶剤としてトルエンあるいはキシレンを添加してイミド化反応を行ってもよい。ポリイミドの生成は IR スペクトルによる 1770 および 1700 cm^{-1} 付近のイミド環の特性吸収によって確認することができる。

[0123] 上記工程（２）のポリイミド（Ｂ）は、上記工程（１）で得られたポリイ

ミド（A）に芳香族ジアミンを配合しイミド化反応させる方法により得られる。上記式（4）で表される芳香族ジアミンをポリイミド（A）を製造する際に用いた脂肪族ジアミン1モルに対して好ましくは0.02モル以上2モル以下の比、より好ましくは1モル以上2モル以下の比で配合して合成する。この際、ポリイミド（B）の両末端に芳香族アミノ基を配するのが好ましい。芳香族ジアミンを脂肪族ジアミン1モルに対して2モルより大きい比で配合すると、未反応の芳香族ジアミンの割合が多くなり、この後の工程で得られるポリイミド系樹脂の可撓性が低くなる。

[0124] 上記式（4）の芳香族ジアミンは、アミノ基に芳香族環が直接結合しているジアミンである。X²は炭素数6～27の2価の有機基であることが好ましく、その構造の一部に脂肪族基、脂環基、その他の置換基を含んでいてもよい。上記式（4）の芳香族ジアミンとしては、例えば、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、2,6-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、 α 、 α' -ビス(3-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、 α 、 α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼンおよび2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン等が挙げられる。これらのうち、好ましいのは4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが挙げられ、これらは1種類単独かあるいは2種類以上を混合して使用することができる。

[0125] 上記ポリイミド（B）は、無溶剤下で熱イミド化反応を行うことで得られるが、各種の有機溶媒を用いてもよい。具体的にはN,N-ジメチルアセト

アミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン等の高沸点溶媒、テトラヒドロフラン、アセトン等の低沸点溶媒の1種又は2種以上を使用できる。特に、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミドを溶媒に用いることが好ましい。また、共沸脱水を行うために、キシレンまたはトルエンを加えてもよい。ポリイミド(B)合成後は、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール等の低沸点溶媒で希釈することもできる。

[0126] 芳香族ジアミンは必要に応じて上記したような有機溶媒に溶解させて使用してもよい。イミド化反応の反応温度は、150～200℃が好ましく、特に180～200℃が好ましい。150℃より低いと高分子量化が十分に行われず実用的なポリイミドが合成できない。200℃より高いとコストの問題で経済的に好ましくない。反応時間は1～12時間が好ましく、特に3～6時間が好ましい。1時間より短いと高分子量化が十分に行われず実用的なポリイミドが合成できない。12時間より長いとコストの問題で経済的に好ましくない。また、共沸溶剤としてトルエンあるいはキシレンを添加してイミド化反応を行ってもよい。

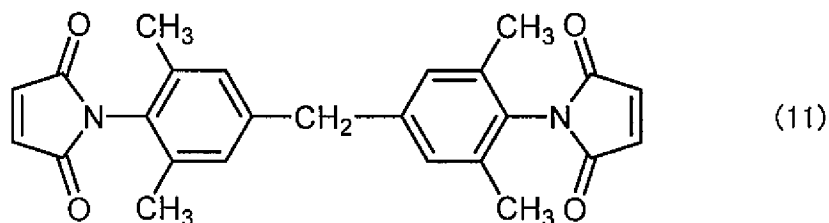
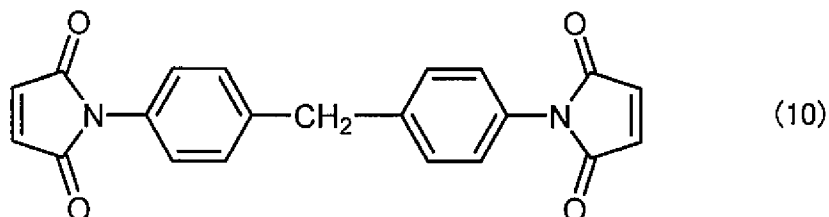
[0127] 熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は、ポリイミド(B)と2官能性の架橋剤とを配合して室温で混合することにより得られる。2官能性の架橋剤としては、耐熱性の観点から、上記式(5)で表されるビスマレイミド化合物または2官能エポキシ化合物であることが好ましい。

上記式(5)のビスマレイミド化合物は以下のものが挙げられる。N, N'- (4, 4'-ジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N'- (4, 4'-ジフェニルオキシ) ビスマレイミド、N, N'- (4, 4'-ジフェニルスルホン) ビスマレイミド、N, N'- p-フェニレンビスマレイミド、N, N'- m-フェニレンビスマレイミド、N, N'- 2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'- 2, 6-トリレンビスマレイミド、N, N'- エチレンビスマレイミド、N, N'- ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'

$\text{'} - \{4, 4' - [2, 2' - \text{ビス}(4' ', 4' ' ' - \text{フェノキシフェニル}) \text{イソプロピリデン}]\}$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - \{4, 4' - [2, 2' - \text{ビス}(4' ', 4' ' ' - \text{フェノキシフェニル}) \text{ヘキサフルオロイソプロピリデン}]\}$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - [4, 4' - \text{ビス}(3, 5 - \text{ジメチルフェニル}) \text{メタン}]$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - [4, 4' - \text{ビス}(3, 5 - \text{ジエチルフェニル}) \text{メタン}]$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - [4, 4' - (3 - \text{メチル} - 5 - \text{エチルフェニル}) \text{メタン}]$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - [4, 4' - \text{ビス}(3, 5 - \text{ジイソプロピルフェニル}) \text{メタン}]$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - (4, 4' - \text{ジシクロヘキシルメタン})$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - p - \text{キシリレン}$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - m - \text{キシリレン}$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - (1, 3 - \text{ジメチレンシクロヘキサン})$ ビスマレイミド、 $\text{N, N'} - (1, 4 - \text{ジメチレンシクロヘキサン})$ ビスマレイミド等である。また、ポリオキシアルキレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止されたビスマレイミド化合物を用いることもできる。例えば、ポリオキシエチレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止されたビスマレイミド化合物、ポリオキシプロピレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止されたビスマレイミド化合物、ポリオキシブチレンジアミンの両末端が無水マレイン酸で封止された化合物が挙げられる。この中で好ましいのは下記式(10)で表される $\text{N, N'} - (4, 4' - \text{ジフェニルメタン})$ ビスマレイミド、下記式(11)の $\text{N, N'} - [4, 4' - \text{ビス}(3 - \text{メチル} - 5 - \text{エチルフェニル}) \text{メタン}]$ ビスマレイミドである。

[0128]

[化8]



[0129] 上記工程（３）の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の製造の際に、上記式（５）で表されるビスマレイミド化合物をポリイミド（Ａ）を製造する際に用いた脂肪族ジアミン１モルに対して好ましくは０．２５モル以上４モル以下の比、より好ましくは０．７５モル以上２モル以下の比で配合すると、可撓性のあるポリイミド系樹脂を与える熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が得られる。ビスマレイミド化合物をポリイミド（Ａ）を製造する際に用いた脂肪族ジアミン１モルに対して０．２５モルより小さい比で配合すると、ポリイミド系樹脂の架橋密度が低く強度不足となる。テトラカルボン酸成分を脂肪族ジアミン１モルに対して１．０１モル以上２モル以下の比で配合し、芳香族ジアミンを脂肪族ジアミン１モルに対して０．０２モル以上２モル以下の比で配合し、ビスマレイミド化合物を脂肪族ジアミン１モルに対して４モルより大きい比で配合すると、ポリイミド系樹脂の可撓性が低くなる。

[0130] 上記工程（３）の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の製造に用いる溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルー２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等のアミド系溶媒、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系溶媒、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル系溶媒、他にアセトニトリル等が挙げられる。特に、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルー２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等のアミ

ド系溶媒を用いることが好ましい。

[0131] 上記工程（３）の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物は次の方法で得られる。
上記工程（２）で得られたポリイミド（Ｂ）と２官能性の架橋剤とを溶媒に溶かして均一な液になるまで混合する。熱硬化性ポリイミド樹脂組成物における溶媒の量は、キャスト製膜が可能な粘度となる量であることが好ましい。混合温度は０℃～８０℃が好ましく、２０℃～６０℃がより好ましい。混合温度が０℃より低いと、２官能性の架橋剤が溶けにくく、均一な液になりにくい。混合温度が８０℃より高いと、混合中に液状から固体状へと硬化する。

[0132] 粘着性を有するポリイミド系樹脂は、得られた熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を熱硬化させればよく、絶縁層が形成された金属基材上または剥離層上にキャストして膜状とし、熱硬化させると、ポリイミド系樹脂を含有する粘着層が得られる。硬化温度は、１５０℃～２５０℃が好ましい。１５０℃より低いと未硬化の部分が残る粘着力が高くなりすぎて、粘着層に剥離層を貼り付けた後、剥がす時に凝集破壊が起きて糊残りが発生する。２５０℃より高いとコストの問題で経済的に好ましくない。硬化時間は０．５時間～１０時間が好ましい。０．５時間より短いと未硬化の部分が残る粘着力が高くなりすぎて、粘着層に剥離層を貼り付けた後、剥がす時に凝集破壊が起きて糊残りが発生する。１０時間より長いとコストの問題で経済的に好ましくない。

[0133] （アクリル系樹脂）

アクリル系樹脂からなる粘着剤には、通常、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合体または他の共重合性モノマーとの共重合体が用いられる。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、２－エチルヘキシルエステル、オクチルエステル、イソノニルエステル等が挙げられる。また、他の共重合性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸のヒドロキシヘキシルエステル（例えば、ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシブチルエステル

、ヒドロキシヘキシルエステル等)、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N-ヒドロキシメチルアミド、(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキルエステル(例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート等)、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0134] アクリル系樹脂からなる粘着剤としては、熱硬化成分を含む熱硬化型粘着剤や放射線硬化成分を含む放射線硬化型粘着剤がある。

[0135] 熱硬化型の硬化成分としては、例えば、分子中にイソシアネート基(ポリイソシアネート)、エポキシ基(エポキシ樹脂)等の官能基を2個以上持つもの、または、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートなどの多官能アクリレート、または、金属キレート化合物などの架橋剤が使用される。なお、特にこれらに限定されるものではない。

また、粘着層中の上記架橋剤の配合量としては、粘着剤組成の0.2重量部~10重量部の範囲内であることが好ましい。配合量が上記範囲未満の場合、架橋密度が低く硬化が不十分となる場合がある。また、配合量が上記範囲を超えると、架橋密度が高くなり過ぎ、粘着力が維持できない場合がある。

[0136] 放射線硬化成分としては、分子中に炭素-炭素二重結合を有する反応性ポリマーを適用することができる。放射線硬化成分としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(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、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのエステル化物、エステルアクリレートオリゴマー、2-プロペニルジ-3-ブテニルシアヌレート、2-ヒドロキシエチルビス(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレートまたはイソシアヌレート化合物等が挙げられる。

これら成分に光重合開始剤（例えば、イルガキュア 184、イルガキュア 651、イルガキュア 369、イルガキュア 1800（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社）、Chivacure TP0、Chivacure 107、Chivacure 173、Chivacure 1256（チャイテック社）等）を 0.001 重量部～5.0 重量部程度添加し用いられる。

また、放射線硬化成分を含む粘着剤に光重合開始剤の代わりに熱重合開始剤を用いることにより、熱硬化型粘着剤として用いることもできる。

[0137] （ポリエステル系樹脂）

ポリエステル系樹脂からなる粘着剤には、ポリエステル樹脂として、酸成分とポリオール成分とを重縮合させた共重合ポリエステルをその主成分としたものが用いられる。重縮合反応は直接エステル化法やエステル交換法等の一般的な公知の反応によって行われる。

ポリエステル系樹脂の酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、 α -ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸およびこれらのエステル類、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデシレン酸、ドデカンジカルボン酸およびこれらのエステル類等の脂肪酸ジカルボン酸や 1,4-シクロヘキサヒドロ無水フタル酸等の脂環式ジカルボン酸が用いられる。中でも、テレフタル酸、イソフタル酸およびセバシン酸が好ましい。これらは単独または 2 種以上を混合して使用することができる。

また、ポリエステル系樹脂のアルコール成分としては、1,2-プロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、2,2,3-トリメチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の脂肪酸グリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シ

クロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール、およびビスフェノールAなどの芳香族グリコールが用いられる。中でも、1, 2-プロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、エチレングリコールおよび1, 4-ブタンジオールが好ましい。これらは単独または2種以上を混合または重合して使用することができる。

[0138] ポリエステル系樹脂は、従来公知のポリエステル樹脂の製造方法によって製造することができ、例えば、日本合成化学工業社製飽和ポリエステル樹脂“ポリエスター”（登録商標）XI-0001、XI-0002、XI-1001、XI-1002、XI-1003、XI-1004、NP101を用いることができる。

[0139] また、架橋剤としては、例えば、分子中にイソシアネート基（ポリイソシアネート）、エポキシ基（エポキシ樹脂）等の官能基を2個以上持つもの、または、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートなどの多官能アクリレート、または、金属キレート化合物が使用される。なお、特にこれらに限定されるものではない。

[0140] （シリコーン系樹脂）

シリコーン系樹脂からなる粘着剤は、シリコーン系樹脂として、シリコーン共重合体を含む。シリコーン共重合体としては、ビニルシリル基（Si-CH=CH₂基）やヒドロシリル基（Si-H基）などを有する付加重合型シリコーン共重合体が挙げられる。付加重合型シリコーン共重合体としては、例えば、SD4560、SD4570、SD4580、SD4584、SD4585、SD4585、SD4592、BY24-740（東レ・ダウコーニング製）、X-40-3068、X-40-3102、X-40-3103、X-40-3104（信越化学製）が使用される。なお、特にこれらに限定されるものではない。

[0141] また、触媒としては、例えば、SRX212（東レ・ダウコーニング製）、CAT-PL-50T（信越化学製）が使用される。なお、特にこれらに限定されるものではない。触媒の配合量としては、上記粘着剤組成の0. 1

重量部以上が好ましい。配合量が上記範囲未満の場合、シリコーン重合体の反応が促進しない場合があるからである。

[0142] また、粘着剤としてシリコーン系樹脂を用いた場合、架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、例えば、BY24-741、RD-1、RD-2（東レ・ダウコーニング製）が使用される。なお、特にこれらに限定されるものではない。架橋剤を添加する場合の配合量としては、上記粘着剤組成の0.1重量部～3重量部の範囲内が好ましい。配合量が上記範囲未満の場合、架橋剤を添加した効果が顕著に得られないからである。また、配合量が上記範囲を超えると、架橋密度が高くなり過ぎ、結果として、粘着力が維持できないからである。

[0143] さらに、粘着層について説明する。

粘着層に用いられる樹脂組成物を後硬化させる場合には、樹脂組成物が、粘着層の形成過程での脱水ベークの際に硬化反応が開始するような添加剤を含有していることが好ましい。このような添加剤としては、例えば熱塩基発生剤または光塩基発生剤が挙げられる。

[0144] 粘着層は、酸化防止剤を含有していてもよい。酸化防止剤の添加量が多くなると粘着層の耐熱性が向上するものの、粘着層中の酸化防止剤のEL層への移行などによりEL素子の信頼性低下を招く可能性も大きくなる。そのため、酸化防止剤の含有量は耐熱性とのバランスにおいてできる限り少ないほうがよい。

[0145] 粘着層は、吸湿剤を含有していてもよい。粘着層中の吸湿剤による吸湿によって、外部からの水分の浸入をより有効に防ぐことができるからである。それにより、本発明の熱伝導性封止部材を用いてEL素子を作製した際には、素子性能の劣化をより一層抑制することができる。

なお、吸湿剤については、上記絶縁層の項に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0146] 吸湿剤の含有量は、特に限定されるものではないが、吸湿剤と樹脂の合計量100質量部に対して、5質量部～80質量部の範囲内であることが好ま

しく、より好ましくは5質量部～60質量部の範囲内、さらに好ましくは5質量部～50質量部の範囲内である。

[0147] 粘着層中の吸湿剤の含有量は、均一であってもよく不均一であってもよい。中でも、粘着層の外縁部のみに吸湿剤が含有されていることが好ましい。本発明の耐熱性封止部材を用いて例えばE-L素子を封止する際に、背面電極層と接する粘着層の部分に吸湿剤が含有されていると、吸湿剤によって粘着層表面が荒れ、E-L層にダメージを与えるおそれがあるからである。すなわち、本発明の耐熱性封止部材を用いて例えばE-L素子を封止する際、背面電極層と接しない粘着層の部分に吸湿剤が含有されていることが好ましい。

[0148] また、粘着層は、白色反射層としての機能を有してもよい。本発明の熱伝導性封止部材をE-L素子に用いた場合には、E-L層からの発光が白色反射層である粘着層表面で拡散反射されるため、干渉効果により発光色の角度依存性を緩和することができるからである。

[0149] 粘着層の厚みは、凹凸追従性および熱伝導性を兼ね備えることができれば特に限定されるものではなく、具体的には、 $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内である。粘着層の厚みが薄すぎると十分な凹凸追従性が得られない場合があり、粘着層の厚みが厚すぎると熱伝導性が低下するおそれがあるからである。

[0150] 粘着層は、金属基材上に全面に形成されていてもよく、金属基材上に部分的に形成されていてもよい。中でも、粘着層は金属基材上に部分的に形成されていることが好ましい。すなわち、上記絶縁層の項に記載したように、金属基材の絶縁層および粘着層が形成されている面に、絶縁層および粘着層が存在せず、金属基材が露出している金属基材露出領域が設けられていることが好ましい。

粘着層が金属基材上に部分的に形成されている場合であって、粘着層がポリイミド系樹脂からなり吸湿剤を含有していない場合には、図5に例示するように、粘着層4は金属基材2の外縁部10を除いて形成されていることが

好ましい。本発明の熱伝導性封止部材を用いて例えばＥＬ素子を作製した場合、金属基材の全面に粘着層が形成されており粘着層の端面が露出していると、一般にポリイミド系樹脂は吸水性を示すため、製造時や駆動時に粘着層の端面から水分が浸入するおそれがある。この水分によって、素子性能が劣化したり、粘着層の寸法が変化したりする。そのため、粘着層がポリイミド系樹脂からなり吸湿剤を含有していない場合には、金属基材の外縁部には粘着層が形成されていないことが好ましいのである。

[0151] 粘着層の形成方法としては、樹脂組成物を塗布する方法を用いることができる。樹脂組成物を塗布する際には、絶縁層上に塗布してもよく剥離層上に塗布してもよい。また、後述するように加工用シートを型抜きする方法を採用する場合には、剥離シート上に樹脂組成物を塗布する。塗布方法としては、均一な厚みで塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、スピコート法、ダイコート法、ディップコート法、バーコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などを用いることができる。

また、粘着層を金属基材の外縁部を除いて形成する場合、その形成方法としては、印刷法、フォトリソグラフィ法、レーザーで直接加工する方法、加工用シートを型抜きする方法などを用いることができる。加工用シートを型抜きする方法の場合、剥離シート上に粘着層が形成された加工用シートを型抜きし、粘着層上に剥離層を貼付し、粘着層から剥離シートを剥がすことで、剥離層と金属基材の外縁部を除いて形成することが可能な粘着層との積層体を得ることができる。この場合に用いられる剥離シートとしては一般的なものを使用することができる。

[0152] ３．金属基材

本発明における金属基材は、上記の絶縁層および粘着層を支持するものである。

[0153] 金属基材の線熱膨張係数としては、寸法安定性の観点から、 $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ～ $25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ～ $18 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、さらに好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ～ $12 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。

m/°Cの範囲内、特に好ましくは0 ppm/°C~7 ppm/°Cの範囲内である。なお、上記線熱膨張係数の測定方法については、金属箔を幅5 mm×長さ20 mmに切断し、評価サンプルとする以外は、上記絶縁層の線熱膨張係数の測定方法と同様である。

[0154] 金属基材を構成する金属材料としては、例えば、アルミニウム、銅、銅合金、リン青銅、ステンレス鋼（SUS）、金、金合金、ニッケル、ニッケル合金、銀、銀合金、スズ、スズ合金、チタン、鉄、鉄合金、亜鉛、モリブデン等が挙げられる。中でも、大型の素子に適用する場合、SUSが好ましい。SUSは、耐久性、耐酸化性、耐熱性に優れている上、銅などに比べ線熱膨張係数が小さく寸法安定性に優れる。また、SUS304およびSUS430が入手しやすいという利点もある。放熱性という観点では、銅やアルミニウムが好ましいが、銅については酸化し変質しやすい、アルミニウムについては耐熱性が低く耐薬品性に劣る部分があり、プロセスが制限されるという課題もある。

[0155] 金属基材の形状としては、特に限定されるものではなく、例えば、箔状や板状であってもよく、図6に例示するように金属基材2の形状が空気との接触面に凹凸を有する形状であってもよい。

[0156] 中でも、金属基材が空気との接触面に凹凸を有することが好ましい。金属基材が空気との接触面に凹凸を有する場合には、熱拡散が良好となり、放熱性を高めることができる。

凹凸の形成方法としては、例えば金属基材の表面に直接、エンボス加工、エッチング加工、サンドブラスト加工、フロスト加工、スタンプ加工などの加工を施す方法、フォトレジスト等を用いて凹凸パターンを形成する方法、めっき方法、箔状や板状等の金属層と表面に凹凸を有する金属層とを貼り合わせる方法が挙げられる。エンボス加工の場合、例えば表面に凹凸を有する圧延ロールを用いてもよい。エッチング加工の場合、金属基材の種類に応じて薬剤が選択される。箔状や板状等の金属層と表面に凹凸を有する金属層とを貼り合わせる方法の場合、例えば、ろう付け、溶接、半田等により金属層

同士を接合する、あるいは、エポキシ樹脂等の接着剤を介して金属層同士を貼り合わせることができる。この場合、箔状や板状等の金属層と表面に凹凸を有する金属層とは、同じ金属材料で構成されていてもよく、異なる金属材料で構成されていてもよい。

中でも、コスト面から、エンボス加工、エッチング加工が好ましく用いられる。

[0157] 凹凸の寸法や形状としては、金属基材の空気との接触面における表面積を増やすことができれば特に限定されるものではない。凹凸の幅、高さ、ピッチ等としては、金属基材の種類や熱伝導性封止部材の用途等に応じて適宜選択され、例えばシミュレーションにより熱伝導に好適な範囲を求めることができる。

[0158] 金属基材の厚みとしては、熱伝導性を備えることができれば特に限定されるものではなく、本発明の熱伝導性封止部材の用途に応じて適宜選択される。金属基材の厚みが厚いほど、面方向への熱拡散に優れたものとなる。一方、金属基材の厚みが薄いほど、可撓性に富んだものとなる。例えば本発明の熱伝導性封止部材が可撓性を有する場合には、熱伝導性および可撓性を兼ね備えることができればよく、具体的には、 $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $2\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲内である。金属基材の厚みが薄すぎると、放熱機能を十分に発揮できなかつたり、水蒸気に対するガスバリア性が低下したりする。また、金属基材の厚みが厚すぎると、フレキシブル性が低下したり、過重になったり、コスト高になったりする。

[0159] 金属基材の作製方法としては、一般的な方法を用いることができ、金属材料の種類や金属基材の厚みなどに応じて適宜選択される。例えば、金属基材単体を得る方法であってもよく、ポリイミドフィルムからなる絶縁層上に金属材料を蒸着し、金属基材と絶縁層との積層体を得る方法であってもよい。中でも、ガスバリア性の観点から、金属基材単体を得る方法が好ましい。金属基材単体を得る方法の場合であって、金属基材が金属箔である場合、金属

箔は圧延箔であってもよく電解箔であってもよいが、ガスバリア性が良好であることから、圧延箔が好ましい。

[0160] 4. 剥離層

本発明においては、上記粘着層上に剥離層が形成されていることが好ましい。本発明の熱伝導性封止部材の取り扱いが容易になるからである。

[0161] 剥離層はガスバリア性を有することが好ましい。絶縁層や粘着層の吸湿を抑制することができ、本発明の熱伝導性封止部材を安定して保管することができるからである。剥離層のガスバリア性としては、本発明の熱伝導性封止部材を例えば有機EL素子の封止に用いるまでの間、絶縁層や粘着層の吸湿を抑制することができる程度のガスバリア性であればよい。具体的には、剥離層が水に対してバリア性を有することが好ましく、剥離層の水蒸気透過率が $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であればよく、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である。なお、水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置パーマトラン3/31（米国MOCON社製）を用い、40℃100%Rhの条件で測定した値である。

[0162] 剥離層としては、剥離性を有し、所定のガスバリア性を満たすものであれば特に限定されるものではなく、例えば、基材フィルム上にガスバリア層が形成された積層体、金属箔、フィルム単体、共押し出しフィルムを挙げることができる。

[0163] 基材フィルムの材料としては、フィルム化することが可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂等のポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、

ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリールフタレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、その他等の各種の樹脂を挙げることができる。また、これらの樹脂に有機物または無機物の微粒子や粉体を混合したコンポジット材料などを用いてもよい。

[0164] 基材フィルムの厚みとしては、剥離性が得られる厚みであれば特に限定されるものではなく、一般的なガスバリア性フィルムにおける基材フィルムの厚みと同程度とすることができる。基材フィルムの厚みが厚いとフレキシブル性が低下し、基材フィルムの厚みが薄いと基材フィルムを構成する材料にもよるが強度に劣る可能性がある。

[0165] ガスバリア層の材料としては、ガスバリア性を有するものであれば特に限定されるものではなく、無機材料および有機材料のいずれも用いることができる。

ガスバリア層に用いられる無機材料としては、例えば、無機酸化物、無機酸化窒化物、無機窒化物、金属を挙げることができる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム合金が挙げられる。無機酸化窒化物としては、酸化窒化ケイ素が挙げられる。無機窒化物としては、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタンが挙げられる。金属としては、アルミニウム、銀、錫、クロム、ニッケル、チタンが挙げられる。無機材料として窒化物を含む材料を利用すると、粘着層に対して離型性を示す場合が多く、ガスバリア性と離型性を兼ね備えた材料として使用できる。

一方、ガスバリア層に用いられる有機材料としては、例えば、エポキシノリケート、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）を挙げることができる。PVAおよびEVOHは単独または混合物で使用することができる。

ガスバリア層は、単層であってもよく複数層が積層されたものであってもよい。

[0166] ガスバリア層の厚みとしては、剥離性およびガスバリア性が得られる厚みであれば特に限定されるものではなく、ガスバリア層の材料に応じて適宜選択され、一般的なガスバリア性フィルムにおけるガスバリア層と同程度とすることができる。ガスバリア層の厚みが厚いとフレキシブル性が低下したりクラックが生じたりし、ガスバリア層の厚みが薄いと十分なガスバリア性が得られない可能性がある。

[0167] ガスバリア層の形成方法としては、乾式法であってもよく湿式法であってもよく、材料に応じて適宜選択される。ガスバリア層に無機材料を用いる場合には、通常、乾式法が用いられ、中でも真空成膜法が好ましく、特に樹脂フィルム上にガスバリア層を形成する際の樹脂フィルム自体の耐熱性を考慮するとプラズマCVD法が好ましい。一方、ガスバリア層に有機材料を用いる場合には、通常、湿式法が用いられる。

[0168] また、金属箔を構成する金属材料としては、例えば、アルミニウム、銅、銅合金、リン青銅、ステンレス鋼（SUS）、金、金合金、ニッケル、ニッケル合金、銀、銀合金、スズ、スズ合金、チタン、鉄、鉄合金、亜鉛、モリブデン等が挙げられる。金属箔は、表面が離型処理されていてもよい。

[0169] 金属箔の厚みとしては、剥離性が得られる厚みであれば特に限定されるものではなく、一般的なガスバリア性フィルムに用いられる金属箔と同程度とすることができる。金属箔の厚みが厚い場合はフレキシブル性が低下し、金属箔の厚みが薄い場合は十分なガスバリア性が得られない可能性がある。

[0170] フィルム単体の場合、材料としては、上記基材フィルムの材料を用いることができる。

また、共押し出しフィルムの場合、材料としては、上記基材フィルムに用いられる樹脂に有機物または無機物の微粒子や粉体を混合したコンポジット材料などを使用することができる。

[0171] 5. 防湿部

本発明においては、図7に例示するように、金属基材2の外縁部10に防湿部6が形成されていてもよい。防湿部が形成されていることによって、外部からの水分の浸入を防ぐことができるからである。また、本発明の熱伝導性封止部材を用いてEL素子を封止する際には、図8に例示するように、熱伝導性封止部材が剥離層を有さない場合には熱伝導性封止部材を直接、あるいは熱伝導性封止部材が剥離層を有する場合には熱伝導性封止部材から剥離層を剥がして、透明電極層22とEL層23と背面電極層24とが積層された透明基板21に貼り付けるだけでEL素子20の封止が可能であり、煩雑な工程を要することなく簡便な方法でEL素子を封止することができる。

[0172] 防湿部の水蒸気透過率は、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。なお、水蒸気透過率の測定方法については、上記剥離層の項に記載した方法と同様である。

[0173] 防湿部の構成材料としては、水分の浸入を防ぐ機能を有するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などの熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂を挙げることができる。

[0174] 防湿部は、吸湿剤を含有していてもよい。防湿部中の吸湿剤による吸湿によって、外部からの水分の浸入をより有効に防ぐことができるからである。それにより、本発明の熱伝導性封止部材を用いてEL素子を作製した際には、素子性能の劣化をより一層抑制することができる。なお、吸湿剤については、上記絶縁層の項に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

吸湿剤の含有量は、特に限定されるものではないが、吸湿剤と樹脂の合計量100質量部に対して、5質量部～80質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5質量部～60質量部の範囲内、さらに好ましくは5質量部～50質量部の範囲内である。

[0175] また、防湿部は、金属基材の外縁部に、一重に形成されていてもよく、二重に形成されていてもよい。防湿部が二重に形成されている場合には、外部

からの水分の浸入をより防ぐことができる。例えば、防湿部は、吸湿剤を含有する第1防湿部と、この第1防湿部の外周に形成され、第1防湿部よりも水蒸気透過率が低く、接着性を有する樹脂を含有する第2防湿部とを有するものであってもよい。

[0176] 防湿部の厚みとしては、通常、絶縁層および粘着層の合計厚みと同程度とされる。

防湿部の形成方法としては、樹脂組成物を塗布する方法を用いることができる。樹脂組成物を塗布する際には、金属基材上に塗布してもよく剥離層上に塗布してもよい。また、後述するように加工用シートを型抜きする方法を採用する場合には、剥離シート上に樹脂組成物を塗布する。塗布方法としては、所定の部分に塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ティスペンサー法などを用いることができる。

また、防湿部を金属基材の外縁部に形成するに際しては、印刷法、フォトリソグラフィ法、レーザーで直接加工する方法、加工用シートを型抜きする方法などを用いることができる。加工用シートを型抜きする方法の場合、剥離シート上に防湿部が形成された加工用シートを型抜きし、防湿部上に剥離層を貼付し、防湿部から剥離シートを剥がすことで、剥離層上に防湿部が形成された積層体を得ることができる。この場合に用いられる剥離シートとしては一般的なものを使用することができる。

[0177] 6. その他の構成

本発明においては、金属基材と絶縁層との間に中間層が形成されていてもよい。例えば、金属基材および絶縁層の間に、金属基材を構成する金属が酸化された酸化膜からなる中間層が形成されていてもよい。これにより、金属基材と絶縁層との密着性を高めることができる。この酸化膜は、金属基材表面が酸化されることで形成される。

また、金属基材の絶縁層が形成されている面とは反対側の面にも上記酸化膜が形成されていてもよい。

[0178] 本発明において、剥離層が形成されていない場合には、熱伝導性封止部材は、粘着層を内側、金属基材を外側にして、ロール状に巻回されたものであることが好ましい。これにより、取り扱いが容易になるからである。

[0179] 本発明の熱伝導性封止部材は、枚葉であってもよく長尺であってもよい。また、本発明の熱伝導性封止部材は、可撓性を有していてもよく有さなくてもよい。

[0180] 7. 用途

本発明の熱伝導性封止部材は、水分の浸入防止および放熱機能の付与が必要となる素子に用いられる。具体的には、ＥＬ素子、有機薄膜太陽電池、固体撮像素子などの半導体素子が挙げられる。中でも、照明用途のＥＬ素子に好適である。

[0181] B. ＥＬ素子

次に、本発明のＥＬ素子について説明する。

本発明のＥＬ素子は、透明基板と、上記透明基板上に形成された透明電極層と、上記透明電極層上に形成され、少なくとも発光層を含むＥＬ層と、上記ＥＬ層上に形成された背面電極層と、上記透明電極層、上記ＥＬ層、および上記背面電極層を覆うように形成された熱伝導性封止部材とを有するＥＬ素子であって、上記熱伝導性封止部材が、金属基材と、上記金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層と、上記絶縁層上に形成され、耐熱性を有する粘着層とを有し、上記粘着層が上記透明電極層、上記ＥＬ層、および上記背面電極層を覆うように上記透明基板に接着されていることを特徴とするものである。

[0182] 本発明のＥＬ素子について図面を参照しながら説明する。

図２は、本発明のＥＬ素子の一例を示す概略断面図である。図２に例示するＥＬ素子２０は、透明基板２１と、透明基板２１上に形成された透明電極層２２と、透明電極層２２上に形成され、少なくとも発光層を有するＥＬ層２３と、ＥＬ層２３上に形成された背面電極層２４と、透明電極層２２、ＥＬ層２３および背面電極層２４を覆うように形成された熱伝導性封止部材１

aと、透明基板21上に熱伝導性封止部材1aの外周を囲むように形成された封止樹脂部25とを備えている。熱伝導性封止部材1aは、金属基材2と、金属基材2上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層3と、絶縁層3上に形成され、耐熱性を有する粘着層4とを有している。そして、熱伝導性封止部材1aの粘着層4が透明電極層22、EL層23および背面電極層24を覆うように透明基板21に接着されている。図2に例示するEL素子20は、例えば図1に示す熱伝導性封止部材1aあるいは図3に示す熱伝導性封止部材1bを用いて得ることができる。

[0183] 図9および図10は、本発明のEL素子の他の例を示す概略断面図である。図9および図10に例示するEL素子20においては、図2に例示するEL素子20に対して、熱伝導性封止部材1aの構成が異なる。図9に例示する熱伝導性封止部材1aにおいては、金属基材2の外縁部を除いて絶縁層3が形成されている。図9に例示するEL素子20は、例えば図4に示す熱伝導性封止部材1bを用いて得ることができる。一方、図10に例示する熱伝導性封止部材1aにおいては、金属基材2の外縁部を除いて絶縁層3および粘着層4が形成されている。図10に例示するEL素子20は、例えば図5に示す熱伝導性封止部材1bを用いて得ることができる。

[0184] 図8は、本発明のEL素子の他の例を示す概略断面図である。図8に例示するEL素子20においては、図2に例示するEL素子20に対して、封止樹脂部が形成されていない点および熱伝導性封止部材1aの構成が異なる。図8に例示するEL素子20は、透明基板21と、透明基板21上に形成された透明電極層22と、透明電極層22上に形成され、少なくとも発光層を有するEL層23と、EL層23上に形成された背面電極層24と、透明電極層22、EL層23および背面電極層24を覆うように形成された熱伝導性封止部材1aとを備えている。熱伝導性封止部材1aは、金属基材2と、金属基材2上に金属基材2の外縁部を除いて形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層3と、絶縁層3上に金属基材2の外縁部を除いて形成され、耐熱性を有する粘着層4と、金属基材2の外縁部に形

成された防湿部 6 とを有している。そして、熱伝導性封止部材 1 a の粘着層 4 が透明電極層 2 2、E L 層 2 3 および背面電極層 2 4 を覆うように透明基板 2 1 に接着されている。図 8 に例示する E L 素子 2 0 は、例えば図 7 に示す熱伝導性封止部材 1 b を用いて得ることができる。

[0185] 図 1 1 は、本発明の E L 素子の他の例を示す概略断面図である。図 1 1 に例示する E L 素子 2 0 においては、図 2 に例示する E L 素子 2 0 に対して、熱伝導性封止部材 1 a の構成が異なる。図 1 1 に例示する熱伝導性封止部材 1 a は、金属基材 2 と、金属基材 2 上に金属基材 2 の外縁部を除いて形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層 3 と、絶縁層 3 上に金属基材 2 の外縁部を除いて形成され、耐熱性を有する粘着層 4 と、金属基材 2 の外縁部に形成された防湿部 6 とを有している。図 1 1 に例示する E L 素子 2 0 は、例えば図 7 に示す熱伝導性封止部材 1 b を用いて得ることができる。

[0186] 本発明によれば、上述の熱伝導性封止部材を用いるので、水分の遮断性が高いとともに、熱を速やかに伝導もしくは放射することができる。したがって、発光特性を長期間に亘って安定して維持することができるとともに、発光ムラのない均一な発光を実現し、かつ寿命の短縮や素子破壊を低減することが可能である。

また本発明によれば、熱伝導性封止部材の粘着層を E L 素子を支持する透明基板に貼り付けることで、熱伝導性封止部材と、透明電極層、E L 層および背面電極層が積層された透明基板とを密着させることができ、煩雑な工程を要することなく簡便な方法で E L 素子を封止することが可能である。また本発明においては、室温で熱伝導性封止部材の粘着層を E L 素子を支持する透明基板に貼り付けることができるので、熱に弱い E L 素子の封止に有利であり、取り扱いが容易であるという利点も有する。

さらに本発明によれば、発熱による絶縁層および粘着層の劣化を抑制することもできる。

[0187] なお、熱伝導性封止部材については、上記「A. 熱伝導性封止部材」の項

に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。以下、本発明のＥＬ素子の他の構成について説明する。

[0188] １． ＥＬ層

本発明におけるＥＬ層は、透明電極層上に形成され、少なくとも発光層を含むものである。

ＥＬ層を構成する発光層は、有機発光層であってもよく、無機発光層であってもよい。有機発光層の場合には有機ＥＬ素子となり、無機発光層の場合には無機ＥＬ素子となる。中でも、発光層は有機発光層であることが好ましい。有機発光層は無機発光層よりも発熱による劣化が顕著であるからである。

以下、発光層が有機発光層である場合について説明する。

発光層が有機発光層である場合、ＥＬ層は、少なくとも有機発光層を含む１層もしくは複数層の有機層を有するものである。すなわち、ＥＬ層とは、少なくとも有機発光層を含む層であり、その層構成が有機層１層以上の層をいう。通常、塗布法でＥＬ層を形成する場合は、溶媒との関係で多数の層を積層することが困難であることから、ＥＬ層は１層もしくは２層の有機層を有する場合が多いが、溶媒への溶解性が異なるように有機材料を工夫したり、真空蒸着法を組み合わせたりすることにより、さらに多数層とすることも可能である。

[0189] 有機発光層以外にＥＬ層内に形成される層としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層および電子輸送層を挙げることができる。正孔注入層および正孔輸送層は一体化されている場合がある。同様に、電子注入層および電子輸送層は一体化されている場合がある。その他、ＥＬ層内に形成される層としては、キャリアブロック層のような正孔もしくは電子の突き抜けを防止し、さらに励起子の拡散を防止して発光層内に励起子を閉じ込めることにより、再結合効率を高めるための層等を挙げることができる。

このようにＥＬ層は種々の層を積層した積層構造を有することが多く、積層構造としては多くの種類がある。

[0190] EL層を構成する各層としては、一般的な有機EL素子に用いられるものと同様とすることができる。

[0191] 2. 透明電極層

本発明における透明電極層は、透明基板上に形成されるものである。

透明電極層の材料としては、透明電極を形成可能な導電性材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化アルミニウム亜鉛（AZO）等の導電性酸化物を用いることができる。

透明電極層の形成方法および厚みとしては、一般的なEL素子における電極と同様とすることができる。

[0192] 3. 背面電極層

本発明における背面電極層は、EL層上に形成されるものである。

背面電極層は透明性を有していてもよく有さなくてもよい。中でも、背面電極層上に白色反射層が形成されている場合には、背面電極層は透明性を有していることが好ましい。EL層からの発光を白色反射層で効率良く反射することができるからである。

[0193] 背面電極層の材料としては、導電性材料であれば特に限定されるものではなく、透明性の有無などにより適宜選択されるものであり、例えば、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、Cr、Cu、Mo、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属単体、これらの金属の酸化物、およびAlLi、AlCa、AlMg等のAl合金、MgAg等のMg合金、Ni合金、Cr合金、アルカリ金属の合金、アルカリ土類金属の合金等の合金などを挙げることができる。これらの導電性材料は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよく、2種以上を用いて積層させてもよい。また、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化アルミニウム亜鉛（AZO）等の導電性酸化物を用いることもできる。

[0194] 背面電極層の形成方法および厚みとしては、一般的なEL素子における電

極と同様とすることができる。

[0195] 4. 透明基板

本発明に用いられる透明基板は、透明電極層、ＥＬ層および背面電極層を支持するものである。

透明基板の材料としては、例えば、石英、ガラス等の無機材料；ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）等の高分子材料；およびこれらの高分子材料に無機微粒子や無機物の繊維などを添加したものを挙げることができる。

透明基板の厚みとしては、透明基板の材料およびＥＬ素子の用途により適宜選択される。具体的に、０．００５ｍｍ～５ｍｍ程度である。

[0196] 5. 封止樹脂部

本発明においては、透明基板上に熱伝導性封止部材の外周を囲むように封止樹脂部が形成されていてもよい。封止樹脂部が形成されていることによって、外部からの水分の浸入を防ぐことができるからである。

[0197] 封止樹脂部の構成材料としては、水分の浸入を防ぐ機能を有するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、例えば、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などの熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂を挙げることができる。

[0198] 封止樹脂部は、吸湿剤を含有していてもよい。封止樹脂部中の吸湿剤による吸湿によって、外部からの水分の浸入をより有効に防ぐことができるからである。なお、吸湿剤については、上記絶縁層の項に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0199] 吸湿剤の含有量は、特に限定されるものではないが、吸湿剤と樹脂の合計量１００質量部に対して、５質量部～８０質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは５質量部～６０質量部の範囲内、さらに好ましくは５

質量部～50質量部の範囲内である。

[0200] 封止樹脂部の厚みおよび幅としては、外部からの水分の浸入を防ぐことができる厚みであれば特に限定されるものではなく、ＥＬ素子の用途に応じて適宜選択される。

[0201] 封止樹脂部の形成方法としては、透明基板上に樹脂組成物を塗布する方法を用いることができる。塗布方法としては、所定の部分に塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ティスペンサー法などを用いることができる。

[0202] 6. 白色反射層

本発明においては、図１２に例示するように、背面電極層２４と熱伝導性封止部材１ａの粘着層４との間に白色反射層２６が形成されていてもよい。ＥＬ層からの発光を白色反射層で拡散反射することができ、干渉効果により発生する発光色の角度依存性を緩和することができるからである。

[0203] 白色反射層は、通常、白色顔料とバインダーとを含有する。

白色顔料としては、例えば、酸化カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、ステアリン酸バリウム、銀フレーク、ケイ酸塩類、アルミナ、酸化ジルコニウム、ジルコニウム硫酸ソーダ、カオリン、雲母、二酸化チタンなどが挙げられる。また、スチレンなどからなる非造膜性のポリマー粒子なども使用することができる。これらは、単独で用いてもよく混合して用いてもよい。中でも、二酸化チタンが好ましく用いられる。

また、バインダーとしては、例えば、アルカリ浸透性の高分子マトリックスを挙げることができ、具体的には、ゼラチン、ポリビニルアルコールや、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロースなどのセルロース誘導体を挙げることができる。

白色顔料：バインダーの質量比は、例えば、１：１～２０：１とすることができる。

[0204] 7. ＥＬ素子の製造方法

本発明のＥＬ素子は、透明電極層とＥＬ層と背面電極層とが積層された透

明基板上に熱伝導性封止部材を貼付することにより得られる。熱伝導性封止部材が剥離層を有する場合には、剥離層を剥がした後に、貼付する。

熱伝導性封止部材を貼付する方法としては、透明電極層、EL層および背面電極層が積層された透明基板と、熱伝導性封止部材の粘着層との間に気泡が入らないように、熱伝導性封止部材を貼付することができる方法であれば特に限定されるものではなく、熱伝導性封止部材の形態によって適宜選択される。雰囲気としては、大気中であってもよく真空中であってもよい。

[0205] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0206] 以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

[0207] 1. 絶縁層の評価

[製造例 1]

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 4.0 g (20 mmol) とパラフェニレンジアミン (PPD) 8.65 g (80 mmol) とを 500 ml のセパラブルフラスコに投入し、200 g の脱水された N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させ、窒素気流下、オイルバスによって液温が 50℃ になるように熱電対でモニターし加熱しながら撹拌した。それらが完全に溶解したことを確認した後、そこへ、30 分かけて 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 29.1 g (99 mmol) を少しずつ添加し、添加終了後、50℃ で 5 時間撹拌した。その後室温まで冷却し、ポリイミド前駆体溶液 1 を得た。

[0208] [製造例 2 ~ 12、15 ~ 17]

反応温度および溶液の濃度が、17 重量% ~ 19 重量% になるように NMP の量を調整した以外は、製造例 1 と同様の方法で下記の表 1 に示す配合比でポリイミド前駆体溶液 2 ~ 12、15 ~ 17 およびポリイミド前駆体溶液

Z（比較例）を合成した。

酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、ピロメリット酸二無水物（PMDA）、p-フェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物（TAHQ）、p-ビフェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物（BPTME）を用いた。ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）、パラフェニレンジアミン（PPD）、1,4-Bis(4-aminophenoxy)benzene（4APB）、2,2'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl（TBHG）、2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl（TFMB）の1種または2種を用いた。

[0209] [表1]

ポリイミド 前駆体 溶液	酸二無水物		ジアミン		ジアミン		反応温度 (°C)
	種類	添加量 (mmol)	種類	添加量 (mmol)	種類	添加量 (mmol)	
1	BPDA	99	PPD	80	ODA	20	50
2	BPDA	99	PPD	100	—	—	50
3	BPDA	99	PPD	80	4APB	20	50
4	BPDA	99	—	—	TBHG	100	50
5	BPDA	99	ODA	80	TBHG	20	50
6	BPDA	99	ODA	75	TBHG	25	50
7	BPDA	99	—	—	TFMB	100	50
8	BPDA	99	PPD	80	TFMB	20	50
9	BPDA	99	PPD	70	TFMB	30	50
10	PMDA	99	—	—	TBHG	100	0
11	PMDA	99	—	—	ODA	100	0
12	PMDA	99	PPD	50	ODA	50	0
15	BPTME	99	—	—	ODA	100	50
16	TAHQ	99	—	—	ODA	100	50
17	TAHQ	99	PPD	75	ODA	25	50
Z	BPDA	99	—	—	ODA	100	50

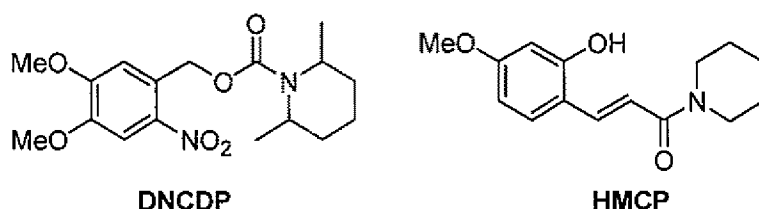
[0210] [製造例 13]

感光性ポリイミドとするために、上記ポリイミド前駆体溶液 1 に [(4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl) oxy]carbonyl} 2,6-dimethyl piperidine (DNCDP) を溶液の固形分の 15 重量%添加し、感光性ポリイミド前駆体溶液 1 とした。

[製造例 14]

感光性ポリイミドとするために、上記ポリイミド前駆体溶液 1 に、2-ヒドロキシ-5-メトキシ-桂皮酸とピペリジンとから合成したアミド化合物 (HMCP) を溶液の固形分の 10 重量%添加し、感光性ポリイミド前駆体溶液 2 とした。

[0211] [化9]



[0212] [線熱膨張係数および吸湿膨張係数の評価]

上記ポリイミド前駆体溶液 1～12、15～17 およびポリイミド前駆体溶液 Z を、ガラス上に貼り付けた耐熱フィルム (ユーピレックス S 50 S : 宇部興産 (株) 製) 上に塗布し、80℃のホットプレート上で10分乾燥させた後、耐熱フィルムから剥離し、膜厚 15 μm～20 μm のフィルムを得た。その後、そのフィルムを金属製の枠に固定し、窒素雰囲気下、350℃、1時間熱処理し (昇温速度 10℃/分、自然放冷)、膜厚 9 μm～15 μm のポリイミド 1～12、15～17 およびポリイミド Z (比較例) のフィルムを得た。

また、上記感光性ポリイミド前駆体溶液 1 および 2 を、ガラス上に貼り付けた耐熱フィルム (ユーピレックス S 50 S : 宇部興産 (株) 製) 上に塗布し、100℃のホットプレート上で10分乾燥させた後、高圧水銀灯により 365 nm の波長の照度換算で 2000 mJ/cm² 露光後、ホットプレート上で 170℃、10分加熱した後、耐熱フィルムより剥離し、膜厚 10 μm のフィルムを得た。その後、そのフィルムを金属製の枠に固定し、窒素雰囲気下、350℃、1時間熱処理し (昇温速度 10℃/分、自然放冷)、膜厚 6 μm の感光性ポリイミド 1 および感光性ポリイミド 2 のフィルムを得た。

[0213] <線熱膨張係数>

上記の手法により作製したフィルムを幅5mm×長さ20mmに切断し、評価サンプルとして用いた。線熱膨張係数は、熱機械的分析装置Thermo Plus TMA8310（リガク社製）によって測定した。測定条件は、評価サンプルの観測長を15mm、昇温速度を10℃/min、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を1g/25000μm²とし、100℃～200℃の範囲の平均の線熱膨張係数を線熱膨張係数（C.T.E.）とした。

[0214] <吸湿膨張係数>

上記の手法により作製したフィルムを幅5mm×長さ20mmに切断し、評価サンプルとして用いた。吸湿膨張係数は、湿度可変機械的分析装置Thermo Plus TMA8310改（リガク社製）によって測定した。温度を25℃で一定とし、まず、湿度を15%RHの環境下でサンプルが安定となった状態とし、概ね30分～2時間その状態を保持した後、測定部位の湿度を20%RHとし、さらにサンプルが安定になるまで30分～2時間その状態を保持した。その後、湿度を50%Rhに変化させ、それが安定となった際のサンプル長と20%RHで安定となった状態でのサンプル長との違いを、湿度の変化（この場合、50－20の30）で割り、その値をサンプル長で割った値を吸湿膨張係数（C.H.E.）とした。評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を1g/25000μm²とした。

[0215] [基板反り評価]

厚さ18μmのSUS304-HTA箔（東洋精箔製）上に、上記のポリイミド前駆体溶液1～12、15～17およびZ、ならびに感光性ポリイミド前駆体溶液1，2を用い、イミド化後の膜厚が10μm±1μmになるように線熱膨張係数評価のサンプル作成と同様のプロセス条件で、ポリイミド1～12およびZのポリイミド膜、ならびに感光性ポリイミド1，2のポリイミド膜を形成した。その後、SUS304箔およびポリイミド膜の積層体

を幅 10 mm × 長さ 50 mm に切断し、基板反り評価用のサンプルとした。

[0216] このサンプルを、SUS板表面にサンプルの短辺の片方のみをカプトンテープにより固定し、100℃のオーブンで1時間加熱した後、100℃に加熱されたオーブン内で、サンプルの反対側の短辺のSUS板からの距離を測定した。そのときの距離が、0 mm以上0.5 mm以下のサンプルを○、0.5 mm超1.0 mm以下のサンプルを△、1.0 mm超のサンプルを×と判断した。

同様にこのサンプルを、SUS板表面にサンプルの短辺の片方のみをカプトンテープにより固定し、23℃85%Rhの状態の恒温恒湿槽に1時間静置したときの、サンプルの反対側の短辺のSUS板からの距離を測定した。そのときの距離が、0 mm以上0.5 mm以下のサンプルを○、0.5 mm超1.0 mm以下のサンプルを△、1.0 mm超のサンプルを×と判断した。

これらの評価結果を以下に示す。

[0217] [表2]

ポリイミドフィルム	線熱膨張係数 (ppm/°C)	吸湿膨張係数 (ppm/%RH)	加熱による 基板反り の評価	23℃85%Rhの ときの基板反り の評価
ポリイミド1	18.9	8.4	○	○
ポリイミド2	10.9	8.5	○	○
ポリイミド3	19.3	10.9	○	○
ポリイミド4	4.6	5.1	△	○
ポリイミド5	12.3	6.1	○	○
ポリイミド6	22.0	8.7	○	○
ポリイミド7	31.1	3.5	×	○
ポリイミド8	11.4	5.9	○	○
ポリイミド9	15.4	3.4	○	○
ポリイミド10	14.2	3.8	○	○
ポリイミド11	35.2	20.4	×	△
ポリイミド12	17.2	21.6	○	×
ポリイミド15	34.7	4.0	×	○
ポリイミド16	37.7	6.5	×	○
ポリイミド17	15.6	9.7	○	○
感光性ポリイミド1	26.1	16.0	△	△
感光性ポリイミド2	22.1	13.0	○	○
ポリイミドZ	43.9	21.8	×	×

[0218] SUS304箔の線熱膨張係数は $17\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であることから、ポリイミド膜と金属箔との線熱膨張係数の差が大きいと積層体の反りが大きいことが確認された。

また、表2より、ポリイミド膜の吸湿膨張係数が小さいほど高温環境下での積層体の反りが小さいことがわかる。

[0219] 2. 粘着層の評価

[製造例1] (ポリイミド系粘着剤)

まず、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を調製するために、次のようにポリイミド13を調製し、さらにポリイミド14を調製した。

[0220] (ポリイミド13および14の合成)

1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物20.35g (0.090モル)、ポリオキシプロピレンジアミン(三井化学ファイン社製、ジェファーマインD2000)118.81g (0.060モル)、N-メチルー2-ピロリドン91.50gを窒素気流下で加え合わせ、 200°C に昇温して3時間イミド化反応を行い、ディーンスターク装置を用いて生成水を分離した。反応後、水の留出がないことを確認し、室温(23°C)まで放冷し反応物(ポリイミド13)を得た。ポリイミド13の生成の有無は、IRスペクトルを確認して、 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1770 、 1706 cm^{-1} のイミド環の特性吸収を確認することで判定した。次に、ポリイミド13に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル12.08g (0.060モル)、N-メチルー2-ピロリドン9.74gを加え、 200°C に昇温して3時間イミド化反応を行い、ディーンスターク装置で生成水を分離した。イミド化反応後、水の留出が止まったのを確認し、反応生成物溶液を室温まで放冷し、反応生成物溶液中に反応物(ポリイミド14)を得た。ポリイミド14の生成有無は、IRスペクトルから確認した。

[0221] (熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1~6の調製)

上記ポリイミド14を用いて、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1~6を調製した。そして、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1~6を用いた硬化物に基

づき、その耐熱性とゴム弾性とガラス転移温度とを測定した。

まず、窒素気流下、ポリイミド14に架橋剤のN, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミドを混合するとともに、これに酸化防止剤を下記表3に示す配合量（重量比）で混合させて混合物を得た。次いで、混合物を、N, N' - ジメチルアセトアミド（DMAc）と1, 3 - ジオキサランとの混合液（混合液の混合比率は、体積比率でDMAc : 1, 3 - ジオキサラン = 50% : 50%とした。）を用いて、固形分濃度（重量%）が25%となるように希釈し、室温で1時間攪拌し完全に溶解させ、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1～6を得た。

[0222] 酸化防止剤には、次に示す酸化防止剤A1～A3を用いた。なお、混合物のそれぞれに添加される酸化防止剤の種別は、下記表3に示すとおりである。

酸化防止剤A1：ヒンダートフェノール系酸化防止剤（チバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 1010）

酸化防止剤A2：ヒンダートフェノール系酸化防止剤（チバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 1098）

酸化防止剤A3：ヒンダートフェノール系酸化防止剤（チバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 1010）と1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールとの併用（配合比率は、ヒンダートフェノール系酸化防止剤 : 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール = 2（重量部） : 1（重量部））

[0223] [表3]

熱硬化性 ポリイミド 樹脂組成物	酸化防止剤	配合量(重量部)		
		ポリイミド14	架橋剤 (ビスマレイミド)	酸化防止剤
1	A1	100	15	1
2	A1	100	15	3
3	A1	100	15	5
4	A2	100	15	3
5	A3	100	15	3
6	—	100	15	0

[0224] 熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1～6を200℃で30分硬化させた硬化

物のガラス転移温度は、サンプルによらず損失正接 ($\tan \delta$) のピークトップの値に基づく (DMA法に基づく)、 -43.0°C であり、 25°C における貯蔵弾性率は、 $2.5 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲内であった。また、熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 1~6 の 5% 重量減少温度は、各サンプルとも $290^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内であった。

[0225] [製造例 2] (アクリル系粘着剤)

粘着剤 (主剤) (綜研化学(株)製、商品名; SK-2094) 100 質量部、架橋剤 (綜研化学(株)製、商品名; E-5XM) 1 質量部を混合することにより粘着性樹脂組成物 1 を調製した。粘着性樹脂組成物 1 を、乾燥膜厚が $25 \mu\text{m}$ 程度になるように塗工し、乾燥後、室温で 7 日間、エージングすることで粘着層を得た。硬化物のガラス転移温度は、損失正接 ($\tan \delta$) のピークトップの値に基づく (DMA法に基づく)、 -4°C であり、 25°C における貯蔵弾性率は、 $1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。また、粘着層の 5% 重量減少温度は、 320°C であった。

[0226] [製造例 3] (ポリエステル系粘着剤)

粘着剤 (主剤) (日本合成化学(株)製、商品名; ポリエスター NP-201、固形分 50 wt%) 100 質量部、架橋剤 (日本ポリウレタン工業(株)製、商品名; コロネート L) 5 質量部を混合することにより粘着性樹脂組成物 2 を調製した。粘着性樹脂組成物 2 を、乾燥膜厚が $25 \mu\text{m}$ 程度になるように塗工し、乾燥後、室温で 7 日間、エージングすることで粘着層を得た。硬化物のガラス転移温度は、損失正接 ($\tan \delta$) のピークトップの値に基づく (DMA法に基づく)、 -20°C であり、 25°C における貯蔵弾性率は、 $8.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。また、粘着層の 5% 重量減少温度は、 280°C であった。

[0227] [製造例 4] (シリコーン系粘着剤)

粘着剤 (主剤) (東レ・ダウ コーニング・シリコーン(株)製、商品名; SD4570、固形分 60 wt%) 100 質量部、硬化剤 (東レ・ダウ コーニング・シリコーン(株)製、商品名; SRX212) 0.9 質量部を混合

することにより粘着性樹脂組成物 3 を調製した。粘着性樹脂組成物 3 を、乾燥膜厚が $25\ \mu\text{m}$ 程度になるように塗工し、 100°C で 3 分間加熱することにより粘着層を得た。硬化物のガラス転移温度は、損失正接 ($\tan \delta$) のピークトップの値に基づくと (DMA 法に基づくと)、 -15°C であり、 25°C における貯蔵弾性率は、 $1.2 \times 10^5\ \text{Pa}$ であった。また、粘着剤層の 5% 重量減少温度は、 340°C であった。

[0228] 3. 熱伝導性封止部材の評価

[製造例]

(1) 絶縁層の形成

(絶縁層の形成 1 (絶縁層ベタ))

$15\ \text{cm}$ 角に切り出した厚さ $18\ \mu\text{m}$ の SUS 304-HTA 箔 (東洋精箔製) 上に、上記ポリイミド前駆体溶液 1~10 をダイコーターでコーティングし、 80°C のオープン中、大気下で 60 分乾燥させた後、窒素雰囲気下、 350°C 、1 時間熱処理し (昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、自然放冷)、膜厚 $6\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ のポリイミド 1~10 のポリイミド膜を形成し、積層体 1~10 を得た。

積層体 1~10 のうち、積層体 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10 は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。一方、積層体 4, 7 は、反りが目立った。

[0229] (絶縁層の形成 2 (絶縁層パターン))

$15\ \text{cm}$ 角に切り出した厚さ $18\ \mu\text{m}$ の SUS 304-HTA 箔 (東洋精箔製) 上に、上記ポリイミド前駆体溶液 1 をダイコーターでコーティングし、 80°C のオープン中、大気下で 60 分乾燥させた。その後、ポリイミド前駆体膜上に、SUS 箔の外縁部より $15\ \text{mm}$ 幅でレジストが除去されるように、レジスト製版し現像と同時にポリイミド前駆体膜を現像し、その後、レジストパターンを剥離したのち、窒素雰囲気下、 350°C 、1 時間熱処理し (昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、自然放冷)、外縁部の絶縁層が除去された積層体 1P を得た。

積層体 1 P は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0230] (絶縁層の形成 3 (絶縁層パターン))

上記積層体 1 O のポリイミド膜上に、SUS 箔の外縁部より 15 mm 幅でレジストが除去されるように、レジストパターンを形成した。ポリイミド膜が露出している部分を、ポリイミドエッチング液 TPE-3000 (東レエンジニアリング製) を用いて除去後、レジストパターンを剥離し、外縁部の絶縁層が除去された積層体 1 O P を得た。

積層体 1 O P は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0231] (絶縁層の形成 4 (絶縁層パターン))

15 cm 角に切り出した厚さ 18 μm の SUS 304-HTA 箔 (東洋精箔製) 上に、上記感光性ポリイミド前駆体溶液 1 および 2 をそれぞれダイコーターでコーティングし、80°C のオーブン中、大気下で 60 分乾燥させた。その後、SUS 箔の外縁部より 15 mm 幅で (紫外線が照射されないように) マスクし、高圧水銀灯により 365 nm の波長の照度換算で 2000 mJ/cm^2 露光後、ホットプレート上で 170°C、10 分加熱した後、窒素雰囲気下、350°C、1 時間熱処理し (昇温速度 10°C/分、自然放冷)、膜厚 3 μm の感光性ポリイミド 1 および感光性ポリイミド 2 のポリイミド膜を形成し、積層体 11 および 12 を得た。

積層体 11 および 12 は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0232] (2) 金属基材の作製

(金属基材の作製 1)

まず、上記積層体 1 の両面にドライフィルムレジストをラミネートした。次いで、積層体 1 の SUS 箔側から 200 μm 幅のラインアンドスペース (L/S) で筋状にレジストが除去されるように露光し、積層体 1 の絶縁層側から全面露光した後、レジスト製版を行った。その後、塩化第二鉄溶液を用

いて、レジストの開口部にてSUS箔の厚みが $9\mu\text{m}$ 残存するようにSUS箔をハーフエッチングした後、レジストパターンを剥離することにより、SUS箔が $200\mu\text{m}$ 幅でハーフエッチングされた積層体1Hを得た。

[0233] (金属基材の作製2)

まず、上記積層体1の両面にドライフィルムレジストをラミネートした。次いで、積層体1のSUS箔側から $50\mu\text{m}$ 角のラインアンドスペース(L/S)で等間隔にレジストが除去されるように露光し、積層体1の絶縁層側から全面露光した後、レジスト製版を行った。その後、塩化第二鉄溶液を用いて、レジストの開口部にてSUS箔の厚みが $9\mu\text{m}$ 残存するようにSUS箔をハーフエッチングした後、レジストパターンを剥離することにより、SUS箔が $50\mu\text{m}$ 角でハーフエッチングされた積層体1H'を得た。

[0234] (3) 粘着層の形成

(粘着層の形成1 (絶縁層ベタ/粘着層ベタ))

上記積層体1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10に対して、上記熱硬化性ポリイミド樹脂組成物1~6を、適宜DMAc:1, 3-ジオキソラン=50%:50%の混合溶液で希釈し、ダイコート法により塗布し、熱処理後、 $2\mu\text{m}$ の膜厚になるように大気中 200°C で30分加熱し、粘着層を形成し、熱伝導性封止部材1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6、2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6、3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、3-6、5-1、5-2、5-3、5-4、5-5、5-6、6-1、6-2、6-3、6-4、6-5、6-6、8-1、8-2、8-3、8-4、8-5、8-6、9-1、9-2、9-3、9-4、9-5、9-6、10-1、10-2、10-3、10-4、10-5、10-6とした。

また、上記積層体1H, 1H'に対して、上記熱硬化性ポリイミド樹脂組成物4を、適宜DMAc:1, 3-ジオキソラン=50%:50%の混合溶液で希釈し、ダイコート法により塗布し、熱処理後、 $2\mu\text{m}$ の膜厚になるように大気中 200°C で30分加熱し、粘着層を形成し、熱伝導性封止部材1

H-4、1H'-4とした。

これらの熱伝導性封止部材に、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にバリア層が蒸着されたバリアフィルムを、バリア層が粘着層と密着するように貼り付けた。

上述の熱伝導性封止部材はいずれも、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0235] (粘着層の形成2 (絶縁層パターン/粘着層ベタ))

上記積層体1P、積層体10P、積層体11および12について、上記熱硬化性ポリイミド樹脂組成物2、4および6を、適宜DMAc:1,3-ジオキサラン=50%:50%の混合溶液で希釈し、ダイコート法により塗布し、熱処理後、2μmの膜厚になるように大気中200℃で30分加熱し、粘着層を形成し、熱伝導性封止部材1P-2、1P-4、1P-6、10P-2、10P-4、10P-6、11-2、11-4、11-6、12-2、12-4、12-6とした。

これらの熱伝導性封止部材に、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にバリア層が蒸着されたバリアフィルムを、バリア層が粘着層と密着するように貼り付けた。

上述の熱伝導性封止部材はいずれも、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0236] (粘着層の形成3 (絶縁層パターン/粘着層パターン))

ポリエチレンテレフタレート製の剥離フィルム上に、乾燥後の厚みが2μmになるように上記熱硬化性ポリイミド樹脂組成物2、4および6を、バーコートにより塗布し、大気中オープンにより80℃、30分の条件で乾燥させた。そのフィルムを、上記積層体1P、積層体10P、積層体11および12における絶縁層と同じ面積に切り出し、積層体1P、積層体10P、積層体11および12の絶縁層に重なるように貼り付け、剥離フィルムを剥がし、大気中200℃で30分加熱処理し、熱伝導性封止部材1P-2P、1P-4P、1P-6P、10P-2P、10P-4P、10P-6P、11

－2 P、1 1－4 P、1 1－6 P、1 2－2 P、1 2－4 P、1 2－6 Pとした。

これらの熱伝導性封止部材に、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にバリア層が蒸着されたバリアフィルムを、バリア層が粘着層と密着するように貼り付けた。

上述の熱伝導性封止部材はいずれも、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0237] (粘着層の形成4)

上記積層体1に対して、上記粘着性樹脂組成物1を、エージング後の膜厚が2 μ m程度になるようにバーコートにより塗工し、乾燥後、室温で7日間、エージングすることで粘着層を形成した後、大気中150℃で60分加熱することにより、熱伝導性封止部材1-1'を得た。

[0238] (粘着層の形成5)

上記積層体1に対して、上記粘着性樹脂組成物2を、エージング後の膜厚が2 μ m程度になるようにバーコートにより塗工し、乾燥後、室温で7日間、エージングすることで粘着層を形成した後、大気中150℃で60分加熱することにより、熱伝導性封止部材1-2'を得た。

[0239] (粘着層の形成6)

上記積層体1に対して、上記粘着性樹脂組成物3を、エージング後の膜厚が2 μ m程度になるようにバーコートにより塗工し、100℃で3分間加熱することにより乾燥することで粘着層を形成した後、大気中200℃で30分加熱することにより、熱伝導性封止部材1-3'を得た。

[0240] (4) 防湿部の形成

(防湿部の形成1 (絶縁層パターン/粘着層パターン/一重の防湿部))

上記積層体1 P-4 Pの粘着層上に、この粘着層と同じ大きさの剥離フィルムを貼り付けた。次いで、上記積層体の1 P-4 PのSUS箔が露出している外縁部に、スクリーン印刷によって、酸化カルシウムを練り込んだペーストを枠状に塗布した。その後、粘着層上の剥離フィルムを剥がし、水分濃

度を 1 p p m 以下にした窒素雰囲気下のグローブボックス内で 200℃にて乾燥させた後、粘着層が形成されている面に剥離フィルムを貼り付け、防湿部が SUS 箔の外縁部に形成された熱伝導性封止部材 1 P-4 P-A を得た。

熱伝導性封止部材 1 P-4 P-A は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0241] (防湿部の形成 2 (絶縁層パターン/粘着層パターン/二重の防湿部))

上記積層体 1 P-4 P の粘着層上に、この粘着層と同じ大きさの剥離フィルムを貼り付けた。次に、上記積層体の 1 P-4 P の SUS 箔が露出している外縁部に、さらに外縁部に SUS 箔が露出する部分を空けて、スクリーン印刷によって、酸化カルシウムを練り込んだペーストを枠状に塗布した。続いて、粘着層上の剥離フィルムを剥がし、水分濃度を 1 p p m 以下にした窒素雰囲気下のグローブボックス内で 200℃にて乾燥させた。次いで、上記積層体の 1 P-4 P の SUS 箔が露出している外縁部に、ディスペンサーによりエポキシ樹脂製の封止樹脂を塗布した後、粘着層が形成されている面に剥離フィルムを貼り付け、二重の防湿部が SUS 箔の外縁部に形成された熱伝導性封止部材 1 P-4 P-A-a を得た。

熱伝導性封止部材 1 P-4 P-A-a は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0242] (5) 有機 EL 素子の作製

以下、有機 EL 素子の作製 1~6 および 8~10 においては、上述の熱伝導性封止部材を 20 mm 角に切り出して使用した。パターン状の絶縁層や粘着層を有する熱伝導性封止部材 (1 P-4, 1 P-4 P) については、熱伝導性部材の大きさが 20 mm 角であり、絶縁層や粘着層が SUS 箔の外縁部より 5 mm 除去されたものとした。

また、有機 EL 素子の作製 7 については、上述の熱伝導性封止部材を 100 mm 角に切り出して使用した。

[0243] (有機 EL 素子の作製 1 (絶縁層ベタ/粘着層ベタ))

まず、ガラス基板上に陽極としてITOが2mm幅のライン状にパターンニングされたITO基板を準備した。そのITO基板上に、 α -NPD (N,N'-di[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) と MoO_3 とを体積比4:1で真空度 10^{-5} Paの条件下、共蒸着により $1.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着速度で膜厚40nmとなるように成膜し、正孔注入層を形成した。次に、 α -NPDを真空度 10^{-5} Paの条件下、 $1.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着速度で膜厚20nmとなるように真空蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に、ホスト材料としてAlq₃ (Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium) を用い、緑色発光ドーパントとしてC545tを用いて、上記正孔輸送層上に、Alq₃およびC545tを、C545t濃度が3wt%となるように、真空度 10^{-5} Paの条件下、蒸着速度 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ で35nmの厚さに真空蒸着により成膜し、発光層を形成した。次に、Alq₃を真空度 10^{-5} Paの条件下、 $1.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着速度で膜厚10nmとなるように真空蒸着し、電子輸送層を形成した。次に、Alq₃およびLiFを共蒸着にて、真空度 10^{-5} Paの条件下、蒸着速度 $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ で15nmの厚さに真空蒸着により成膜し、電子注入層を形成した。最後に、陰極としてAlを用いて、真空度 10^{-5} Paの条件下、 $5.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着速度で膜厚200nmとなるように真空蒸着した。

陰極の形成後、真空蒸着装置から水分濃度 0.1 ppm 以下の窒素雰囲気下にしたグローブボックスへ素子を搬送した。また、図3に示すような上記熱伝導性封止部材1-4のバリアフィルムを剥がし、グローブボックス中で加熱乾燥させた。その後、素子と熱伝導性封止部材とを、発光部上に熱伝導性封止部材の絶縁層が配置されるように位置合わせし、貼り合わせた。その外側からエポキシ樹脂を塗布し、紫外線より硬化させ、図2に示すような有機EL素子（有機EL素子1とする。）を得た。

[0244] （有機EL素子の作製2（絶縁層パターン／粘着層ベタ））

上記有機EL素子の作製1と同様にして陰極まで形成した後、真空蒸着装置から水分濃度 0.1 ppm 以下の窒素雰囲気下にしたグローブボックスへ素子を搬送した。また、図4に示すような上記熱伝導性封止部材1P-4の

バリアフィルムを剥がし、グローブボックス中で加熱乾燥させた。その後、素子と熱伝導性封止部材とを、発光部上に熱伝導性封止部材の絶縁層が配置されるように位置合わせし、貼り合わせた。その外側からエポキシ樹脂を塗布し、紫外線により硬化させ、図9に示すような有機EL素子（有機EL素子2とする。）を得た。

[0245] （有機EL素子の作製3（絶縁層パターン／粘着層パターン））

上記有機EL素子の作製1と同様にして陰極まで形成した後、真空蒸着装置から水分濃度0.1ppm以下の窒素雰囲気下にしたグローブボックスへ素子を搬送した。また、図5に示すような上記熱伝導性封止部材1P-4Pのバリアフィルムを剥がし、グローブボックス中で加熱乾燥させた。その後、素子と熱伝導性封止部材とを、発光部上に熱伝導性封止部材の絶縁層が配置されるように位置合わせし、貼り合わせた。その外側からエポキシ樹脂を塗布し、発光エリアをフォトマスクにて遮光しながら紫外線を上下両方向から照射してエポキシ樹脂を硬化させ、図10に示すような有機EL素子（有機EL素子3とする。）を得た。

[0246] （有機EL素子の作製4（絶縁層パターン／粘着層パターン／一重の防湿部））

上記有機EL素子の作製1と同様にして陰極まで形成した後、真空蒸着装置から水分濃度0.1ppm以下の窒素雰囲気下にしたグローブボックスへ素子を搬送した。グローブボックス内で上記熱伝導性封止部材1P-4P-Aの剥離フィルムを剥がし、発光部上に熱伝導性封止部材の絶縁層が配置されるように位置合わせし、素子に貼り付けた。その外側からエポキシ樹脂を塗布し、紫外線により硬化させ、図11に示すような有機EL素子（有機EL素子4とする。）を得た。

[0247] （有機EL素子の作製5（絶縁層パターン／粘着層パターン／二重の防湿部））

上記有機EL素子の作製1と同様にして陰極まで形成した後、真空蒸着装置から水分濃度0.1ppm以下の窒素雰囲気下にしたグローブボックスへ

素子を搬送した。グローブボックス内で上記熱伝導性封止部材 1 P - 4 P - A - a の剥離フィルムを剥がし、発光部上に熱伝導性封止部材の絶縁層が配置されるように位置合わせし、素子に貼り付けた。その外側からエポキシ樹脂を塗布し、発光エリアをフォトマスクにて遮光しながら紫外線を上下両方向から照射してエポキシ樹脂を硬化させ、図 11 に示すような有機 EL 素子（有機 EL 素子 5 とする。）を得た。

[0248] （有機 EL 素子の作製 6（絶縁層パターン／粘着層パターン））

上記有機 EL 素子の作製 1 と同様にして電子注入層まで形成した。電子注入層上に、Mg : Ag を体積比 9 : 1 となるように共蒸着し、第 2 電子注入層を形成した。次に、第 2 電子注入層上に、IZO からなる透明導電膜を対向ターゲット式スパッタリング法により成膜し、膜厚 150 nm の陰極を形成した。

次いで、陰極上に、発光エリアに該当する箇所に、酸化カルシウムからなるペーストを塗布し、水分濃度が 0.1 ppm 以下となるような環境下、100℃1 時間、減圧乾燥させた。

次に、上記熱伝導性封止部材 1 P - 4 P のバリアフィルムを剥がし、グローブボックス中で加熱乾燥させた。その後、素子と熱伝導性封止部材とを、発光部上に熱伝導性封止部材の絶縁層が配置されるように位置合わせし、貼り合わせた。その外側からエポキシ樹脂を塗布し、紫外線より硬化させ、有機 EL 素子 6 を得た。

[0249] （有機 EL 素子の作製 7（絶縁層ベタ／粘着層ベタ））

まず、ガラス基板上に陽極として ITO が 52 mm 幅のライン状にパターンニングされた ITO 基板を準備した。次に、その ITO 基板上に、ポジ型レジスト（東京応化社製 TFRH）を乾燥膜厚が 1 μm になるようにスピンコート法にて塗布した後、120℃で 2 分ベーキングした。その後、発光エリアが 50 mm 口になるよう、フォトマスクを介して 365 nm の紫外光を照射した。レジストを有機アルカリ現像液 NMD 3（東京応化社製）を用いて 30 秒現像した後、240℃で 30 分ベーキングすることにより EL 用絶縁

層を形成した。次いで、上記有機EL素子の作製1と同様にして、陰極まで形成し、素子を封止し、有機EL素子7を得た。

[0250] (有機EL素子の作製8 (比較例))

上記有機EL素子の作製1と同様にして陰極まで形成した。

発光エリアよりも広くなるようにエッチングで加工した、キャップ形状のガラス製の封止部材を準備した。この封止部材の土手にエポキシ樹脂を塗布し、水分濃度を1ppm以下にした窒素雰囲気下のグローブボックス内で、素子と貼り合せた。発光エリアをフォトマスクにより遮光した上で、紫外線を照射し、エポキシ樹脂を硬化させ、有機EL素子Aを得た。

[0251] (有機EL素子の作製9 (比較例))

上記有機EL素子の作製1と同様にして陰極まで形成した。

発光エリアよりも広くなるようにエッチングで加工した、キャップ形状のガラス製の封止部材を準備した。この封止部材の土手にエポキシ樹脂を塗布し、水分濃度を1ppm以下にした窒素雰囲気下のグローブボックス内で、封止部材のキャップの窪み部分に酸化カルシウムからなる吸湿シートを貼り、この封止部材と素子とを貼り合せ、発光エリアをフォトマスクにより遮光した上で、紫外線を照射し、エポキシ樹脂を硬化させ、有機EL素子Bを得た。

[0252] (有機EL素子の作製10 (比較例))

上記有機EL素子の作製7と同様にして陰極まで形成した。

その後、上記有機EL素子の作製8と同様にして素子を封止し、有機EL素子Cを得た。

[0253] (有機EL素子の作製11)

上記有機EL素子の作製7において、熱伝導性封止部材1-4の代わりに熱伝導性封止部材1H-4を用いたこと以外は、同様にして有機EL素子8を作製した。

[0254] (有機EL素子の作製12)

上記有機EL素子の作製7において、熱伝導性封止部材1-4の代わりに

熱伝導性封止部材 1 H' - 4 を用いたこと以外は、同様にして有機 EL 素子 9 を作製した。

[0255] (有機 EL 素子の作製 1 3)

上記有機 EL 素子の作製 1 において、熱伝導性封止部材 1 - 4 の代わりに熱伝導性封止部材 1 - 1' を用いたこと以外は、同様にして有機 EL 素子 10 を作製した。

[0256] (有機 EL 素子の作製 1 4)

上記有機 EL 素子の作製 1 において、熱伝導性封止部材 1 - 4 の代わりに熱伝導性封止部材 1 - 2' を用いたこと以外は、同様にして有機 EL 素子 11 を作製した。

[0257] (有機 EL 素子の作製 1 5)

上記有機 EL 素子の作製 1 において、熱伝導性封止部材 1 - 4 の代わりに熱伝導性封止部材 1 - 3' を用いたこと以外は、同様にして有機 EL 素子 12 を作製した。

[0258] [評価]

有機 EL 素子 1 ~ 12 (本発明例) および有機 EL 素子 A ~ C (比較例) を比較した。評価結果を表 4 に示す。

[0259]

[表4]

有機 EL素子	初期特性	80℃ 高温試験	発光強度の 角度依存性	温度むら	放熱性		備考
					封止 部材側	封止部材側 と発光面側 の温度差	
1	○	○	×	—	—	—	本発明例
2	○	○	×	—	—	—	本発明例
3	○	○	×	—	—	—	本発明例
4	○	○	×	—	—	—	本発明例
5	○	○	×	—	—	—	本発明例
6	—	○	○	—	—	—	本発明例
7	—	—	×	±7℃	41℃	2℃	本発明例
8	—	—	×	±5℃	38℃	2℃	本発明例
9	—	—	×	±5℃	38℃	2℃	本発明例
10	○	○	×	—	—	—	本発明例
11	○	○	×	—	—	—	本発明例
12	○	○	×	—	—	—	本発明例
A	○	○	×	—	—	—	比較例
B	○	○	×	—	—	—	比較例
C	—	—	×	±15℃	56℃	5℃	比較例

[0260] (初期特性)

有機EL素子1～5、10～12および有機EL素子A、Bについて、初期特性として、電圧を0Vから15Vまで0.2V刻みに上昇させ、そのときの電流値および輝度値を測定した。いずれの有機EL素子もほぼ同等の良好な特性を示した。

(80℃高温保存試験)

有機EL素子1～6、10～12および有機EL素子A、Bについて、80℃高温保存試験を行い、封止部材からの水分放出の有無を調査した。図13(a)、(b)にそれぞれ有機EL素子Aおよび有機EL素子1の80℃高温保存試験、200時間後の発光状態の写真を示す。また、図14(a)、(b)にそれぞれ有機EL素子Bおよび有機EL素子4の80℃高温保存試験、200時間後の発光状態の写真を示す。吸湿剤を用いてない有機EL素子1～3および有機EL素子Aを比較すると、有機EL素子1～3では、200時間保管後においても、発光エリアのエッジ部からの発光エリアの減少が無いことを確認され、また発光エリア中に発生する黒点の発生は有機EL素子Aと同様の発生となり、封止部材からの水分の放出が極めて少ないこ

とが確認された。

(発光強度の角度依存性)

有機EL素子1～12および有機EL素子A～Cについて、発光面正面を0度として85度までの発光強度の角度依存性を調査した。有機EL素子6では、酸化カルシウム層が発光層にて発した光を拡散させることにより、発光面正面を0度として85度までの発光強度の角度依存性が無いことが確認された。

(温度むらおよび放熱性)

発光エリアを50mm□とした有機EL素子7～9および有機EL素子Cについて、50mm□内の3000cd/m²にて点灯させてから10分後の面内の温度むらおよび放熱性を評価した。温度むらについては、K熱電対を用い、室温26.5℃にて、発光面であるガラス基板側から、発光エリアの任意の9箇所の温度を測定した。放熱特性については、K熱電対を用い、室温26.5℃にて、封止部材側および発光面側の両側から、発光エリアの中心部の温度を測定した。有機EL素子7～9は、有機EL素子Cと比較し、温度むらおよび放熱性が共に優れていた。有機EL素子7～9の結果から、図6に示すようにSUS箔の形状を空気との接触面に凹凸を有する形状とする、すなわちヒートシンクを導入することにより、さらに大きい放熱効果を期待できることを確認した。また、ガラス製の封止部材を有し熱伝導性封止部材がない有機EL素子Cはパネル点灯10分後まで温度上昇したが、熱伝導性封止部材を有する有機EL素子7では8分で定常状態、有機EL素子8では7分で定常状態、有機EL素子9では6分で定常状態となり、放熱の効果が確認された。

よって、本発明例の熱伝導性封止部材は、従来のガラス製の封止部材と比較し、有機EL素子の放熱や均熱に、良好に機能することが確認された。

符号の説明

- [0261] 1 a, 1 b … 熱伝導性封止部材
2 … 金属基材

- 3 … 絶縁層
- 4 … 粘着層
- 5 … 剥離層
- 6 … 防湿部
- 10 … 外縁部
- 20 … EL素子
- 21 … 透明基板
- 22 … 透明電極層
- 23 … EL層
- 24 … 背面電極層
- 25 … 封止樹脂部

請求の範囲

- [請求項1] 金属基材と、前記金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層と、前記絶縁層上に形成され、耐熱性を有する粘着層とを有することを特徴とする熱伝導性封止部材。
- [請求項2] 前記絶縁層がポリイミドを主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項3] 前記粘着層上に剥離層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項4] 前記剥離層がガスバリア性を有することを特徴とする請求の範囲第3項に記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項5] 前記絶縁層の厚みが $0.5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項6] 前記絶縁層の吸湿膨張係数が $0\text{ppm}/\%RH \sim 15\text{ppm}/\%RH$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項7] 前記絶縁層の線熱膨張係数が $0\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項8] 前記絶縁層の線熱膨張係数と前記金属基材の線熱膨張係数との差が $15\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第7項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項9] 前記粘着層を構成する粘着剤の5%重量減少温度が 80°C 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項から第8項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項10] 前記粘着層が硬化型粘着剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第9項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。
- [請求項11] 前記粘着層がポリイミド系樹脂を含有することを特徴とする請求の

範囲第1項から第10項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項12] 前記粘着層がアクリル系樹脂を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第10項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項13] 前記粘着層がポリエステル系樹脂を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第10項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項14] 前記粘着層がシリコン系樹脂を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第10項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項15] 前記粘着層を構成する粘着剤のガラス転移温度（ T_g ）が 100°C 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第14項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項16] 前記粘着層の室温での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第15項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項17] 前記粘着層が吸湿剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第16項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項18] 前記金属基材が、空気との接触面に凹凸を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第17項までのいずれかに記載の熱伝導性封止部材。

[請求項19] 透明基板と、前記透明基板上に形成された透明電極層と、前記透明電極層上に形成され、少なくとも発光層を含むエレクトロルミネッセンス層と、前記エレクトロルミネッセンス層上に形成された背面電極層と、前記透明電極層、前記エレクトロルミネッセンス層、および前記背面電極層を覆うように形成された熱伝導性封止部材とを有するエレクトロルミネッセンス素子であって、

前記熱伝導性封止部材が、金属基材と、前記金属基材上に形成され、熱伝導性を有し、少なくともポリイミドを含有する絶縁層と、前記絶縁層上に形成され、耐熱性を有する粘着層とを有し、前記粘着層が

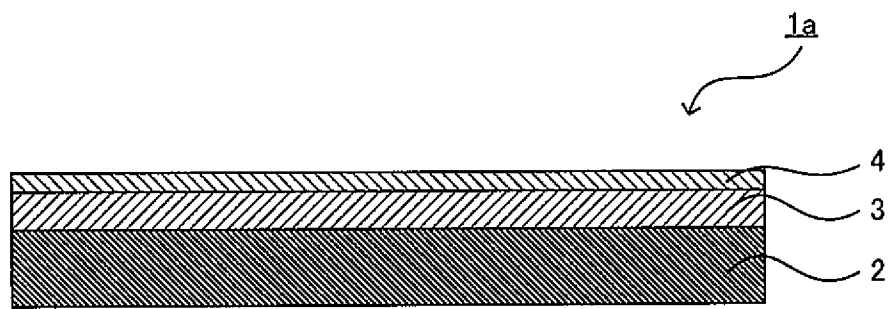
記透明電極層、前記エレクトロルミネッセンス層、および前記背面電極層を覆うように前記透明基板に接着されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

[請求項20] 前記透明基板上に前記熱伝導性封止部材の外周を囲むように封止樹脂部が形成されていることを特徴とする請求の範囲第19項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

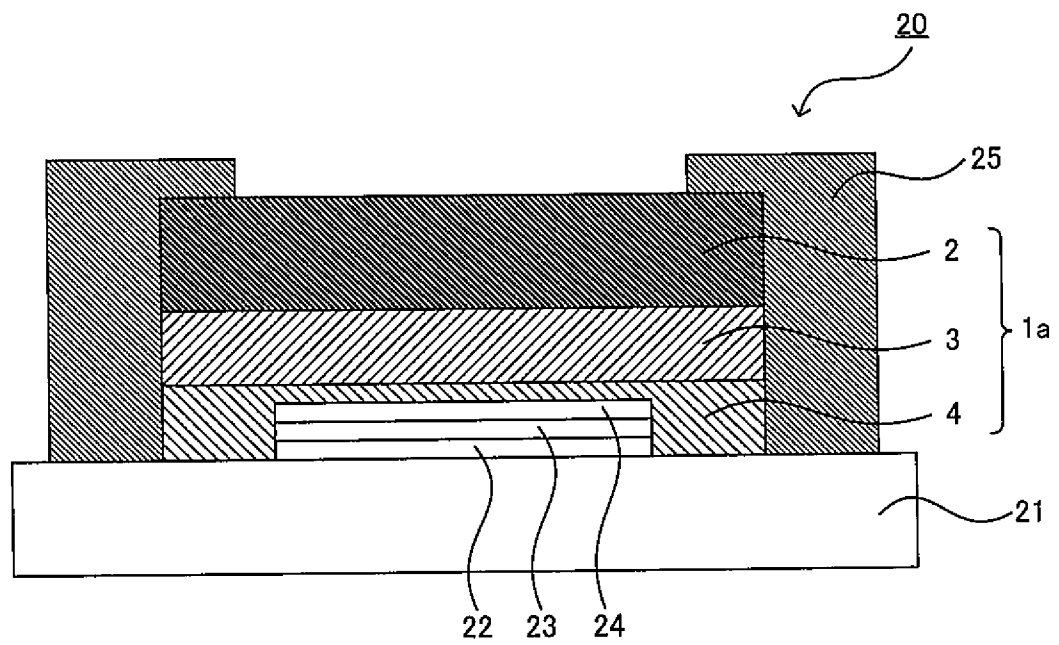
[請求項21] 前記封止樹脂部が吸湿剤を含有することを特徴とする請求の範囲第20項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

[請求項22] 前記背面電極層が透明性を有し、前記背面電極層と前記熱伝導性封止部材との間に白色反射層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第19項から第21項までのいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子。

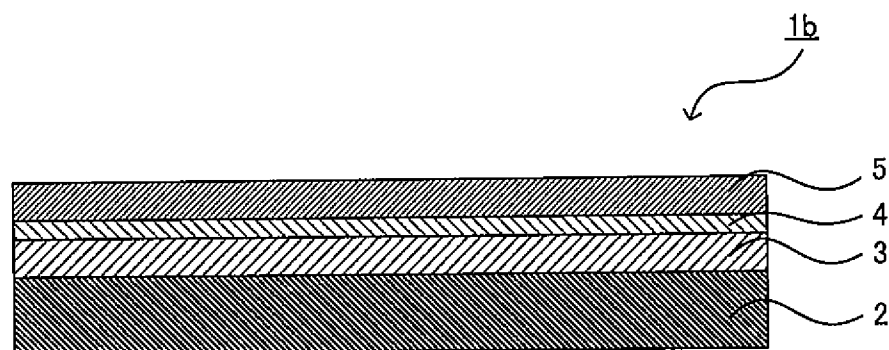
[図1]



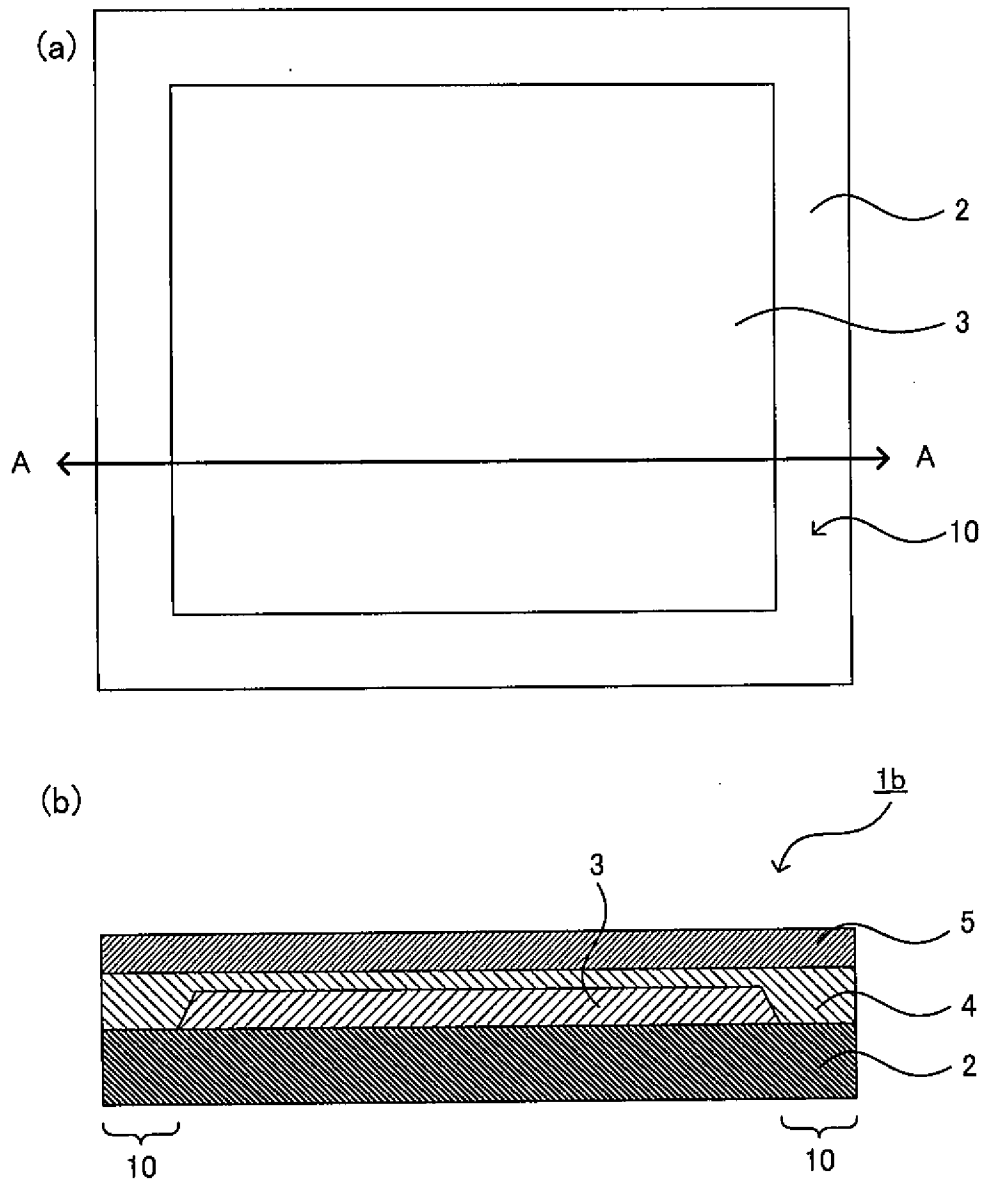
[図2]



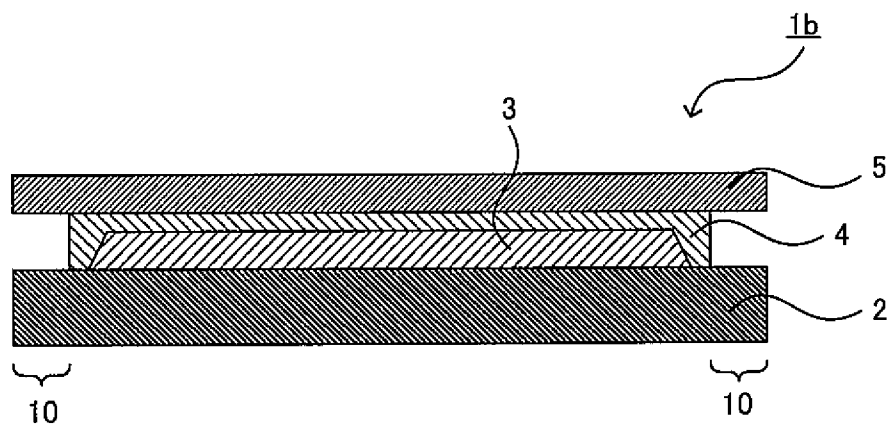
[図3]



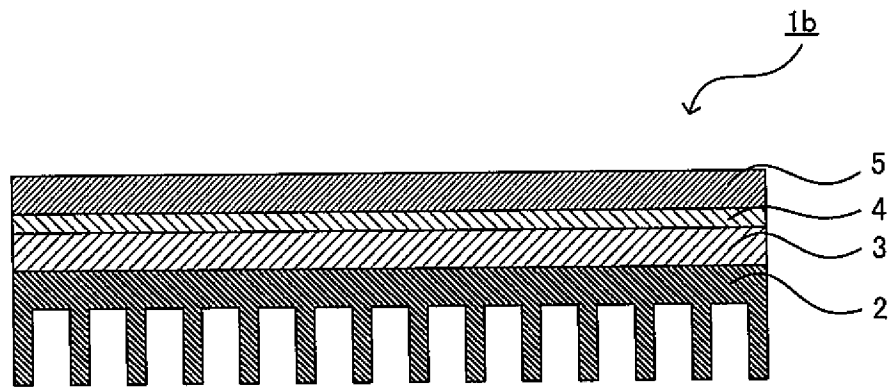
[図4]



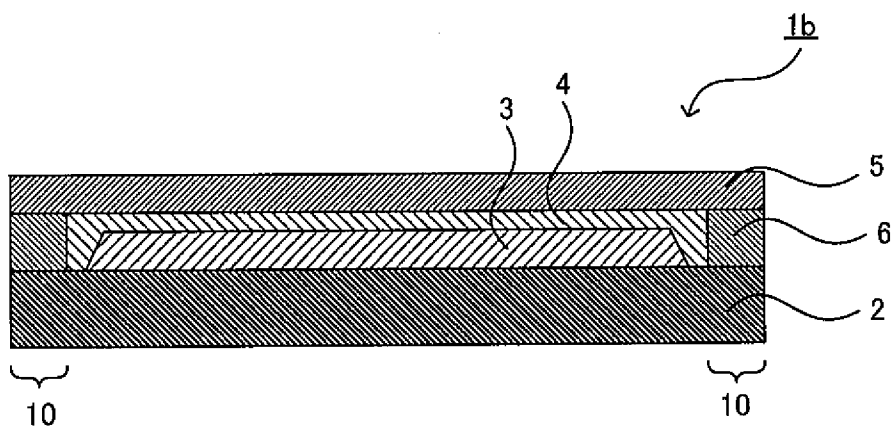
[図5]



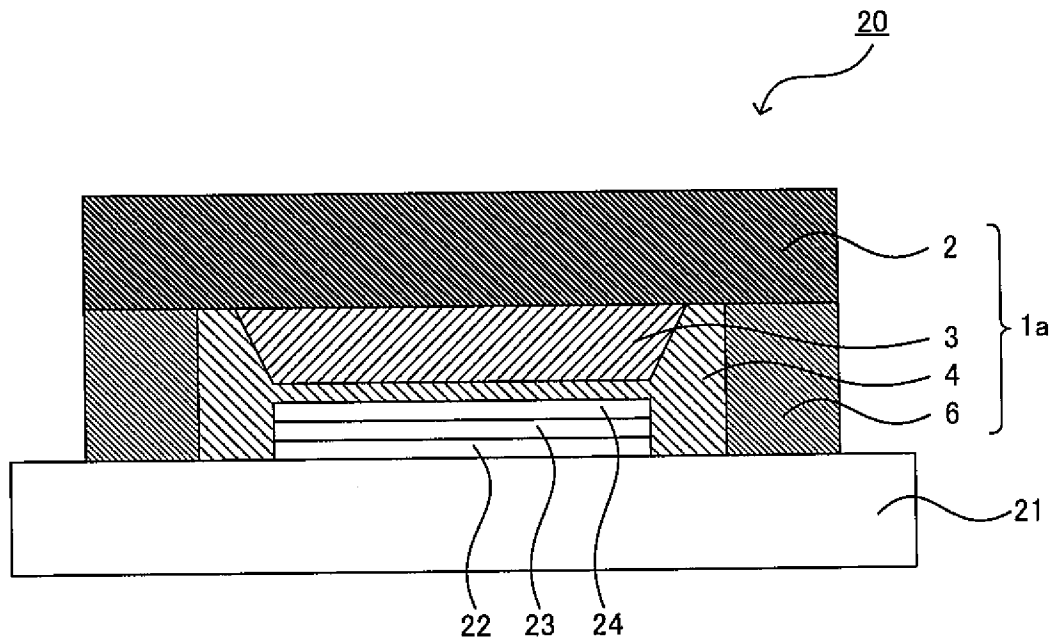
[図6]



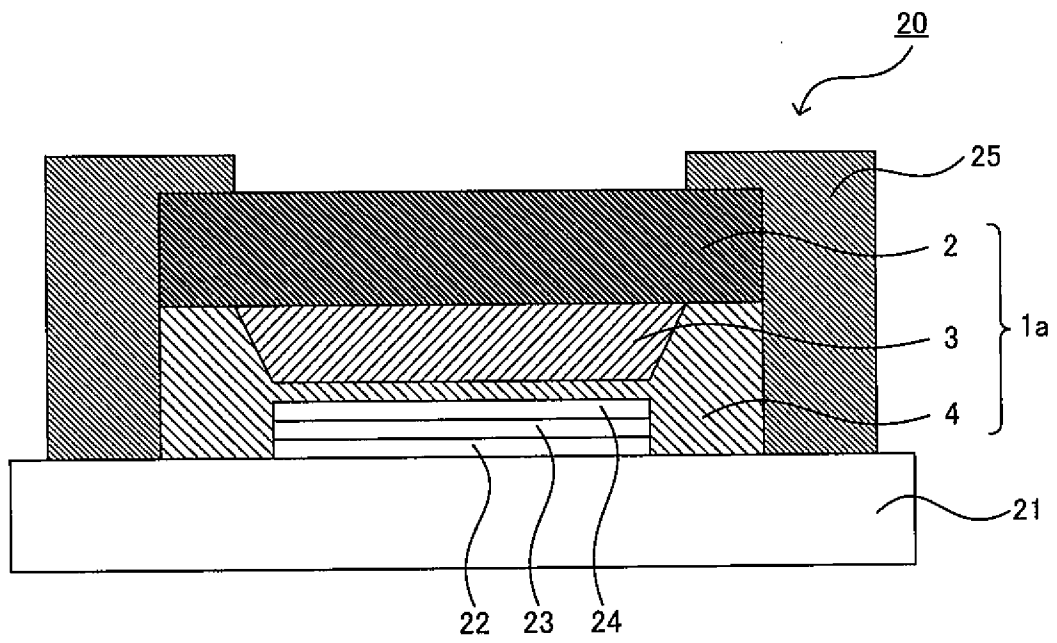
[図7]



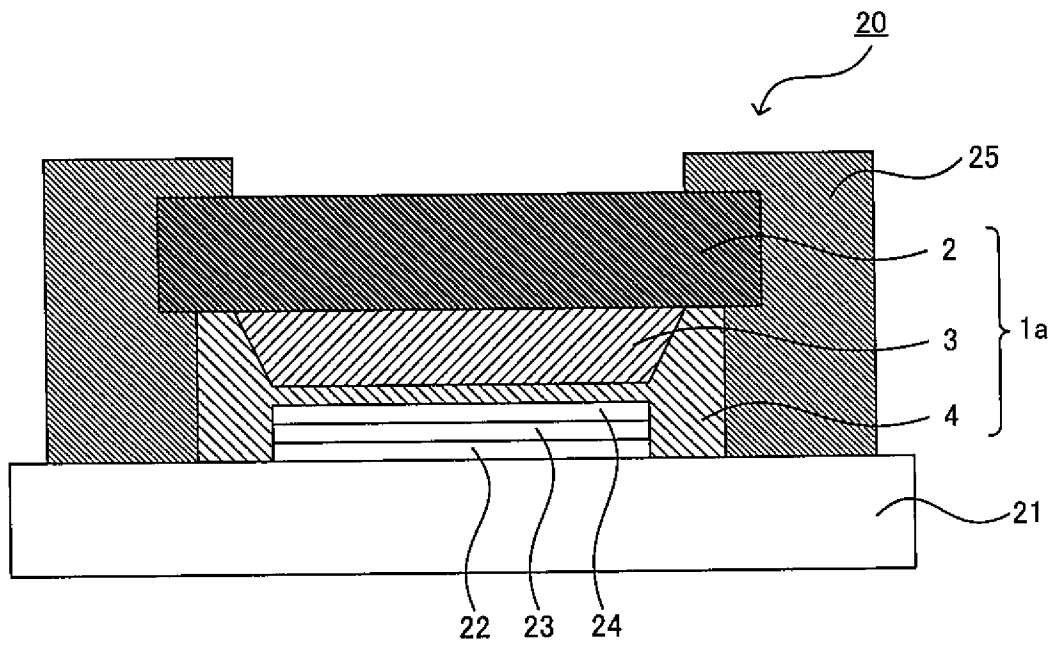
[図8]



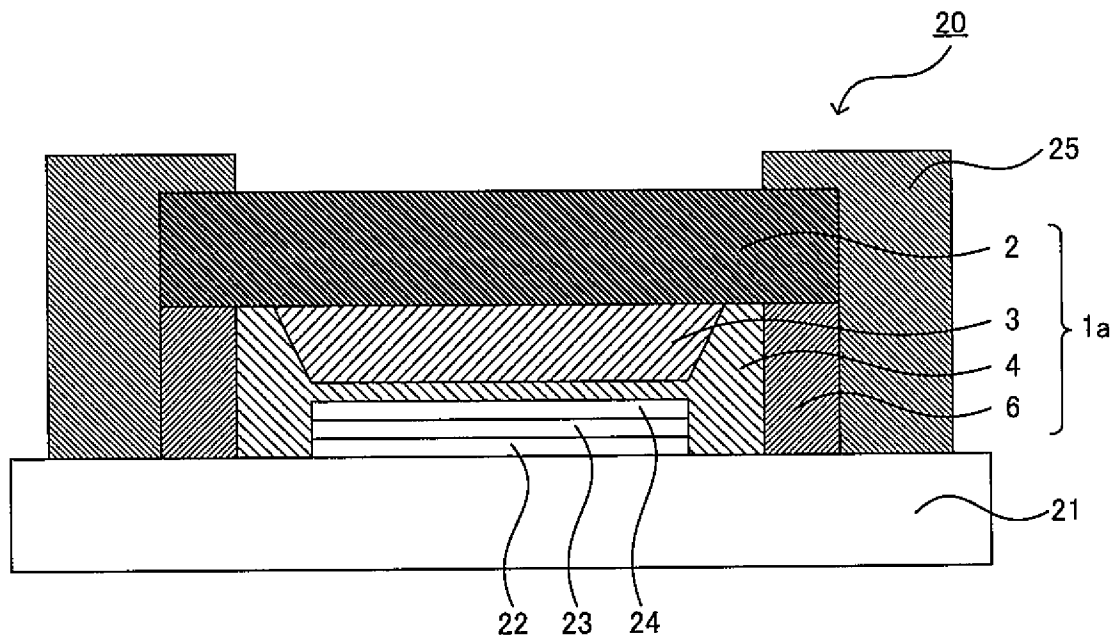
[図9]



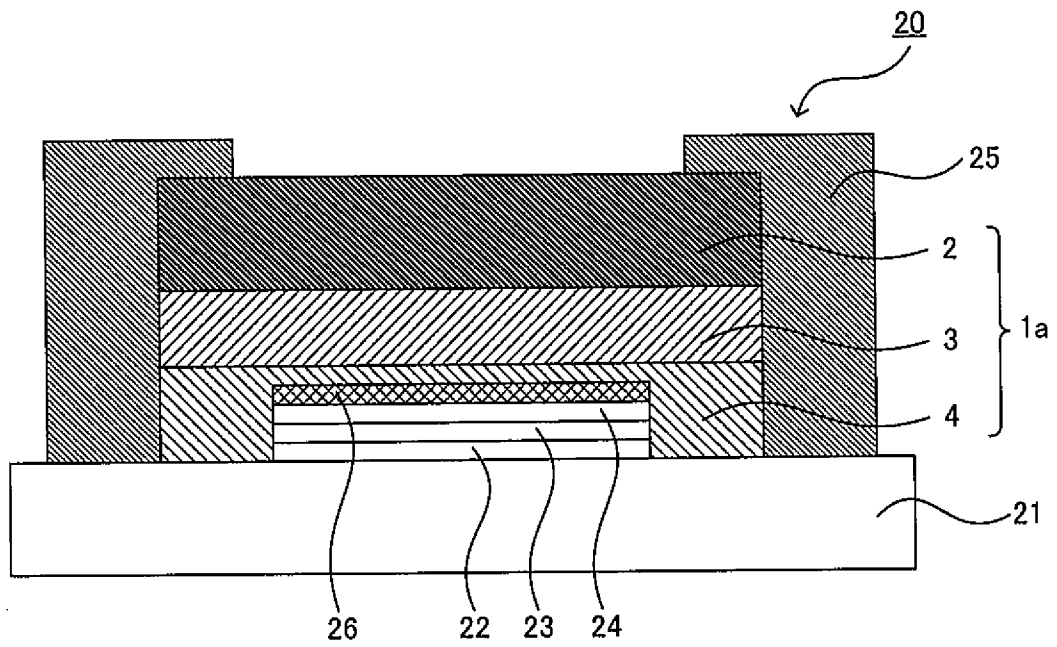
[図10]



[図11]

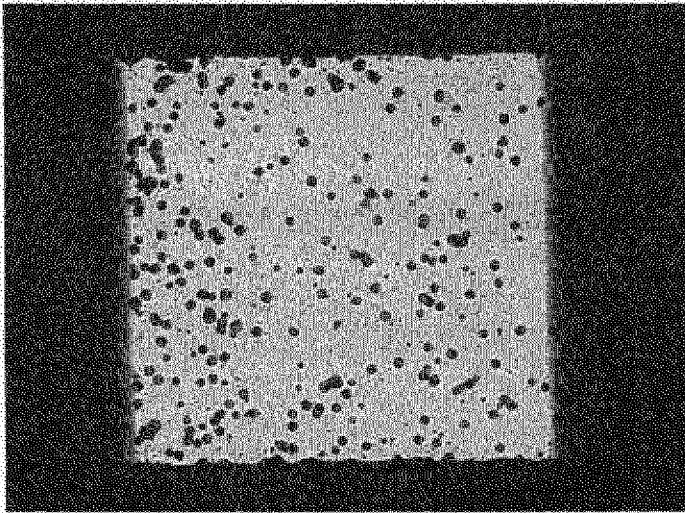


[図12]

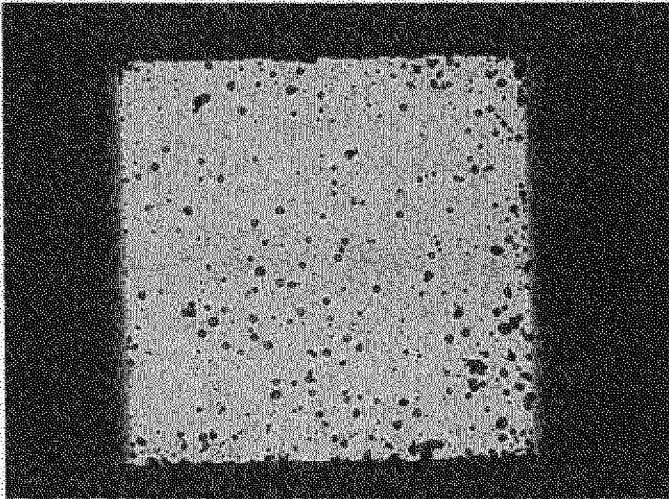


[図13]

(a) 有機EL素子A

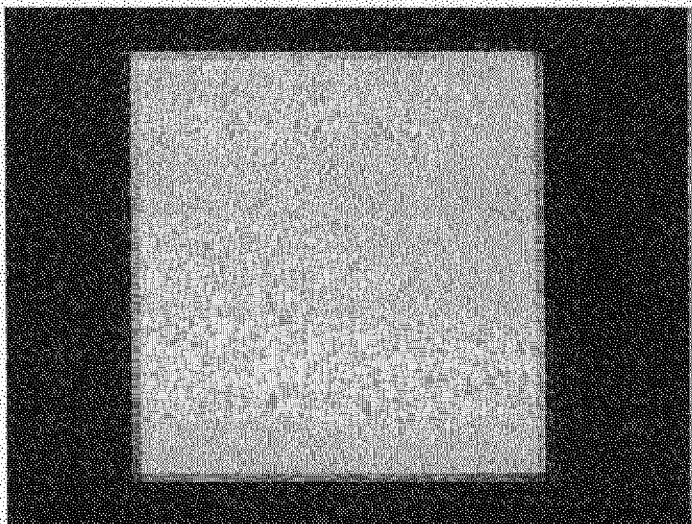


(b) 有機EL素子1

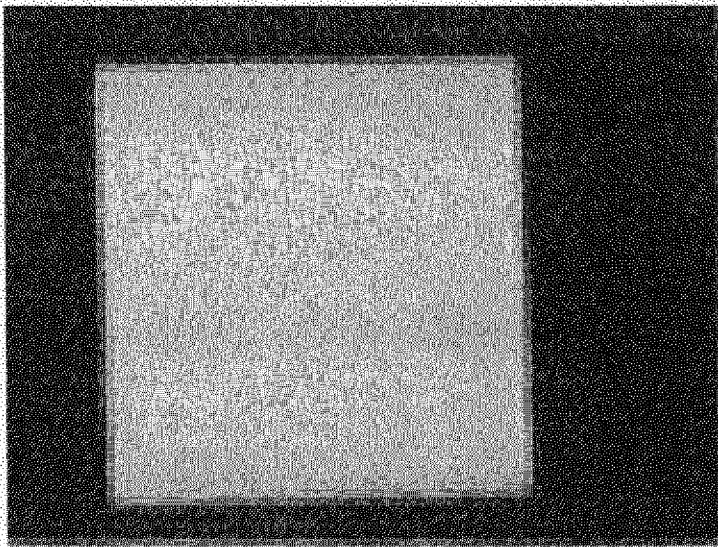


[図14]

(a) 有機EL素子B



(b) 有機EL素子4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

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)

H05B33/04, B32B15/08, H01L31/042, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/14

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-79292 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), paragraphs [0031] to [0034]; fig. 2 (Family: none)	1-22
Y	JP 2007-254743 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), paragraphs [0067] to [0076] & JP 2006-169540 A & JP 3798417 B & JP 2004-231938 A & JP 2004-231957 A & JP 2005-200438 A & US 2005/0227082 A1 & EP 1518912 A1 & WO 2003/106582 A1 & CN 1662625 A & KR 10-2010-0080631 A & KR 10-2010-0080632 A	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2010 (18.11.10)

Date of mailing of the international search report
30 November, 2010 (30.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066913

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 2006-147528 A (Seiko Epson Corp.), 08 June 2006 (08.06.2006), paragraph [0062] & JP 2008-226859 A & US 2006/0088951 A1 & US 2009/0050883 A1 & US 2010/0171147 A & KR 10-2006-0054035 A & CN 1764335 A & KR 10-2007-0079333 A	1-22
Y	JP 2005-259573 A (Nippon Seiki Co., Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), paragraph [0027] (Family: none)	6
Y	JP 2006-128022 A (Seiko Epson Corp.), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraphs [0029], [0041] (Family: none)	7, 8
Y	JP 2007-99951 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), paragraph [0078] & US 2007/0100129 A1	9
Y	WO 2009/054168 A1 (Sharp Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), paragraph [0052] & CN 101816026 A	16
Y	JP 2008-10211 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), paragraph [0063]; fig. 8 (Family: none)	18
Y	JP 2001-203076 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 27 July 2001 (27.07.2001), fig. 4 & US 7112115 B1 & US 2007/0018566 A1 & KR 10-2001-0051478 A & KR 10-2007-0012564 A	20-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(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（I P C））

Int.Cl. H05B33/04, B32B15/08, H01L31/042, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 2004-79292 A (松下電工株式会社) 2004.03.11, 【0031】-【0034】, 【図2】（ファミリーなし）	1-22
Y	JP 2007-254743 A (積水化学工業株式会社) 2007.10.04, 【0067】- 【0076】 & JP 2006-169540 A & JP 3798417 B & JP 2004-231938 A & JP 2004-231957 A & JP 2005-200438 A & US 2005/0227082 A1 & EP 1518912 A1 & WO 2003/106582 A1 & CN 1662625 A & KR 10-2010-0080631 A & KR 10-2010-0080632 A	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

1 8 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

野田 洋平

2 0

4 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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	JP 2006-147528 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 06. 08, 【0062】 & JP 2008-226859 A & US 2006/0088951 A1 & US 2009/0050883 A1 & US 2010/0171147 A & KR 10-2006-0054035 A & CN 1764335 A & KR 10-2007-0079333 A	1-22
Y	JP 2005-259573 A (日本精機株式会社) 2005. 09. 22, 【0027】 (フ ァミリーなし)	6
Y	JP 2006-128022 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 05. 18, 【0029】 , 【0041】 (ファミリーなし)	7, 8
Y	JP 2007-99951 A (大日本印刷株式会社) 2007. 04. 19, 【0078】 & US 2007/0100129 A1	9
Y	WO 2009/054168 A1 (シャープ株式会社) 2009. 04. 30, 【0052】 & CN 101816026 A	16
Y	JP 2008-10211 A (松下電工株式会社) 2008. 01. 17, 【0063】 , 【図 8】 (ファミリーなし)	18
Y	JP 2001-203076 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2001. 07. 27, 【図 4】 & US 7112115 B1 & US 2007/0018566 A1 & KR 10-2001-0051478 A & KR 10-2007-0012564 A	20-22