

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/121289 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
B01D 53/28 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086528
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 28 日(28.12.2015)
- (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 2015-017222 2015 年 1 月 30 日(30.01.2015) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三枝 哲也(MIEDA, Tetsuya); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 浅沼 匠(ASANUMA, Takumi); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 石坂 靖志(ISHIZAKA, Yasushi); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号

古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 恵司(SAITO, Keiji); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

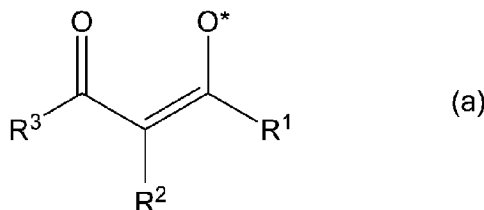
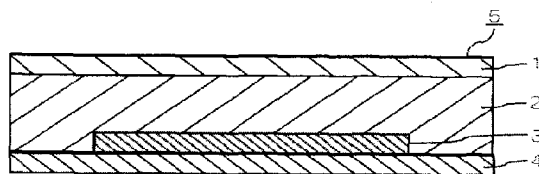
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 10 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC-DEVICE-SEALING RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 電子デバイス封止用樹脂組成物および電子デバイス

[図1]



(57) Abstract: An electronic-device-sealing resin composition and an organic EL element that include, as a cross-linking metal-organic drying agent, a metal-complex compound that has, as a ligand, a cross-linking alkoxide that is represented by general formula (1). General formula (1): $M(OR_x)_n$. In general formula (1), M represents Al, B, Ti, or Zr, the R_x of the ligand represents an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, a cycloalkyl group, a heterocyclic group, an acyl group, or a group represented by general formula (a), at least one R_x is a cross-linking group, and n represents the valence of M. In general formula (a), O^* represents the O of the OR_x in general formula (1), R^1 represents an alkyl group, an alkenyl group, or an acyl group, R^2 represents a hydrogen atom or an alkyl group, and R^3 represents an alkyl group or an alkoxy group.

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される架橋性アルコキシドを配位子として有する金属錯化合物を架橋性有機金属乾燥剤として含む電子デバイス封止用樹脂組成物及び有機EL素子。 $M(OR_x)_n$

一般式(1) 一般式(1)中、Mは、Al、B、Ti又はZrを表し、配位子における R_x は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基、アシル基又は下記一般式(a)で表される基を表し、少なくとも1つの R_x は架橋性基を有し、nはMの原子価を表す。一般式(a)中、 O^* は一般式(1)における OR_x のOを表し、 R^1 はアルキル基、アルケニル基又はアシル基を表し、 R^2 は水素原子又はアルキル基を表し、 R^3 はアルキル基又はアルコキシ基を表す。



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電子デバイス封止用樹脂組成物および電子デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、架橋性基を持つ配位子から成る架橋性有機金属乾燥剤を含む電子デバイス封止用樹脂組成物、およびこの封止用樹脂組成物で封止された電子デバイスに関する。なかでも有機電子デバイス、有機発光素子、タッチパネル、発光ダイオード（LED：light emitting diode）、太陽電池の貼り合わせや封止に関するものである。

背景技術

[0002] 有機発光素子（以下、OLED素子とも称す。）は、使用により発光輝度や発光効率などの発光特性が徐々に劣化していくという問題がある。その原因としては、有機発光素子内に浸入した水分等による有機物の変性や電極の酸化が挙げられる。

[0003] このような問題を防止するため、有機発光素子を封止することで、水分等が有機発光素子中に浸入することを防ぎ、有機発光素子の劣化を抑制する技術が検討されており、封止樹脂中に湿気反応性有機金属乾燥剤を添加する技術も検討されている（例えば、特許文献1～3参照）。ここでは、封止樹脂中に有機金属乾燥剤を添加する場合には、湿気反応性有機金属乾燥剤と封止樹脂を均一に相溶させたり、湿気反応性有機金属乾燥剤が放出するアルコールのマイグレーションを抑制することが要求されている。

[0004] しかし、これらの要求を満たすためにこれまでに検討された技術では、非架橋系の材料やモノアクリレートを使用するなどして、封止剤硬化物の架橋度を低くする必要があった。そのため、これらの封止剤の水蒸気バリア性は十分とは言えなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許5062648号公報

特許文献2：特開2012-38660号公報

特許文献3：特許5213303号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このように、従来技術における封止樹脂は、架橋密度が低くならざるをえず、水蒸気バリア性を十分に満たしているとは言えない。

さらに、本発明者らが封止樹脂の検討を進めるなか、湿気反応性有機金属乾燥剤を封止樹脂中に添加した場合、加湿試験で封止板が剥離する例が確認された。この原因を詳細に検討した結果、封止材料のせん断接着力が加湿試験後に大きく低下したためと判明した。これは水分との反応により湿気反応性有機金属乾燥剤から脱離した、イソプロピルアルコールが封止樹脂と封止板との界面に偏析することで接着力を低下させたためと推定される。このような材料を実際の製品に適用した場合、有機発光素子が大気中の湿気を吸収して経時劣化し、不良を起こす危険性があり、封止耐久性に劣る。

[0007] このような問題に鑑み、本発明は、架橋性基を持つ配位子から成る架橋性有機金属乾燥剤を用いて、高い架橋密度を実現し、加湿によるせん断接着力の低下を抑えることのできる、従来の封止剤よりも水蒸気バリア性が高く、かつ加湿によるせん断接着力低下が少ない、封止耐久性に優れた封止樹脂およびこの封止樹脂を作製するための電子デバイス封止用樹脂組成物（以下、「封止用樹脂組成物」ともいう。）を提供することを課題とする。

加えて、この電子デバイス封止用樹脂組成物を硬化させた樹脂で封止することにより、密封性と封止耐久性に優れた電子デバイスを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、有機金属乾燥剤の配位子に着目して、上記の従来技術が有する課題を解決するように鋭意検討した。

その結果、特定の架橋性基を持つ配位子からなる架橋性有機金属乾燥剤を樹脂組成物に配合させることで、この樹脂組成物を硬化させてなる封止樹脂

に高い水蒸気バリア性を付与することができ、高い架橋密度を実現し、加湿によるせん断接着力の低下を抑えることができ、封止寿命を延ばし、高い封止耐久性を実現できることを見出した。

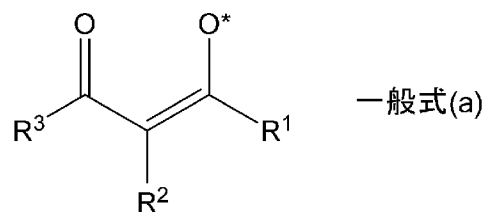
[0009] すなわち、本発明の上記課題は、以下の手段によって達成された。

(1) 下記一般式(1)で表される架橋性アルコキシドを配位子として有する金属錯化合物を架橋性有機金属乾燥剤として含む電子デバイス封止用樹脂組成物。



一般式(1)において、Mは、Al、B、TiまたはZrを表し、配位子におけるR_xは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基、アシル基または下記一般式(a)で表される基を表し、少なくとも1つのR_xは架橋性基を有し、nはMの原子価を表す。

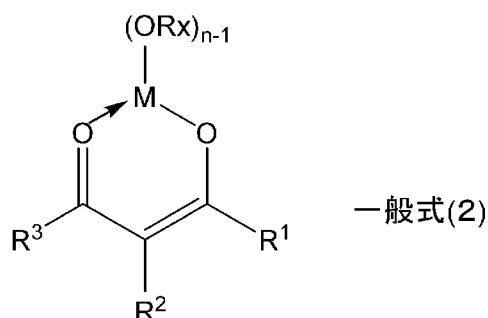
[0010] [化1]



[0011] 一般式(a)において、O*は一般式(1)におけるOR_xのOを表し、R¹はアルキル基、アルケニル基またはアシル基を表し、R²は水素原子またはアルキル基を表し、R³はアルキル基またはアルコキシ基を表す。

[0012] (2) 前記一般式(1)で表される金属錯化合物が下記一般式(2)で表される(1)に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

[0013] [化2]



[0014] 一般式(2)において、 M 、 R_x 、 n 、 R^1 、 R^2 および R^3 は一般式(1)と同じ意味を持ち、少なくとも1つの R_x または $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも1つは架橋性基を有する。

(3) 少なくとも1つの前記 R_x が、チオール基、(メタ)アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基およびエポキシ基から選択される架橋性基が置換した基である(1)または(2)に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

(4) 少なくとも1つの前記 R_x が、チオール基、(メタ)アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基およびエポキシ基から選択される架橋性基が置換したアルキル基である(1)～(3)のいずれか1項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

(5) 前記 R^3 がアルコキシ基である(1)～(5)のいずれか1項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

(6) (メタ)アクリレートモノマーを含む(1)～(5)のいずれか1項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

(7) 前記(メタ)アクリレートモノマーが、分子中にウレタン結合を有する(メタ)アクリレートエステルモノマーである(6)に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

(8) 前記架橋性有機金属乾燥剤を全樹脂中、1～25質量%含有する(1)～(7)のいずれか1項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

(9) 有機材料からなる有機発光材料層が互いに対向する一対の電極間に挟持されてなる積層体と、この積層体を外気から遮断する構造体と、この構造体内に配置された乾燥手段とを有する有機EL素子であって、前記乾燥手段が(1)～(8)のいずれか1項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物より形成されていることを特徴とする有機EL素子。

[0015] 本発明において、「～」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用する。

また、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレート

およびアクリレート of いずれでもよく、これらの総称として使用する。従って、メタクリレートおよびアクリレート of いずれか一方の場合やこれらの混合物をも含む。

ここで、(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸塩を含むものである。

なお、(メタ)アクリロイル基は、一般には(メタ)アクリレート基とも称される。

発明の効果

[0016] 本発明の架橋性有機金属乾燥剤を含有する電子デバイス封止用樹脂組成物によれば、架橋密度が高く、水蒸気バリア性の高い封止樹脂を形成することができる。さらに、本発明の封止樹脂で封止した電子デバイスは、加湿による樹脂せん断接着力の低下が抑えられ、気密性、封止耐久性に優れる。

[0017] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明の封止用樹脂組成物で有機発光素子を封止・硬化した一態様の模式的な断面図である。

[図2]図2は、均一封止のため、スペーサーとともに本発明の封止用樹脂組成物で有機発光素子を封止・硬化した一態様の模式的な断面図である。

[図3]図3は、本発明の封止用樹脂組成物で有機発光素子を封止・硬化した、別の態様の模式的な断面図である。

[図4]図4は、本発明の封止用樹脂組成物で有機発光素子を封止・硬化した、更に別の態様の模式的な断面図である。

[図5]図5は、実施例および比較例における、(a)Ca腐食試験に用いる試験片の平面図および(b)Ca腐食試験に用いた試験片の4隅が腐食された状態を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明に用いる架橋性有機金属乾燥剤について説明する。

[0020] <<架橋性有機金属乾燥剤>>

本発明における架橋性有機金属乾燥剤は、下記一般式（１）で表される架橋性アルコキシドを配位子として有する金属錯化合物である。



一般式（１）において、Mは中心金属を表し、具体的には、Al、B、TiまたはZrを表す。中でもAlが好ましい。

R_xは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基、アシル基または下記一般式（a）で表される基を表し、少なくとも1つのR_xは架橋性基を有し、nはMの原子価を表す。R_xは同一の基であっても、複数の異なる種類の基であってもよい。また、複数の（OR_x）_nのそれぞれのR_xが結合した多座配位子であってもよい。

なお、前記一般式（１）は、Mの原子価nを用いて、M（OR_x）_nと表記したが、このような錯化合物は、通常多量体として存在する。

前記一般式（１）で表される金属錯化合物において、中心金属Mと結合しているOR_x基の酸素原子が、前記一般式（１）で表される金属錯化合物の中心金属Mに配位（—M—O（:M）R—）することで二量体以上の多量体が生成していてもよい。また、加熱や不純物によってアルコールが脱離することで—M—O—M—結合が生成することでも多量体は生成する。ここでは前者の、M（OR）_n自体がふたつ以上連なったものを多量体という。

[0021] 前記架橋性有機金属乾燥剤の架橋性基として、ビニル基、チオール基（メルカプト基）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、エポキシ基等が挙げられ、チオール基、（メタ）アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基およびエポキシ基から選択される架橋性基が好ましい。

本発明において、架橋性基の「架橋」とは、チオール—エン反応、カチオン重合反応、アニオン重合反応、ラジカル反応等により、橋かけすることを意味する。

前記架橋性基は、重合性官能基が好ましい。重合性官能基の具体例として

、光ないしは熱によるラジカル重合性のビニル基、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アクリロイルオキシ基等が挙げられる。なかでも（メタ）アクリロイル基および（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基が最も好ましい。

[0022] 上記の架橋性アルコキシド配位子における架橋性基を除くアルコキシド部位の炭素数は、炭素数 1～10 が好ましく、1～5 がより好ましく、2 または 3 が特に好ましい。

アルキル基は直鎖または分岐鎖のいずれであってもよく炭素数 1～10 が好ましく、2～5 がより好ましく、2 または 3 が特に好ましい。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、プロピル、i-プロピルおよびt-ブチルが挙げられる。

[0023] アルケニル基は直鎖または分岐鎖のいずれであってもよく炭素数 2～10 が好ましい。アルケニル基の具体例として、ビニルおよびプロペニル等が挙げられる。なお、アルケニル基における炭素-炭素二重結合は分子鎖の任意の位置に存在してよい。

アリール基は、炭素数 6～20 が好ましく、炭素数 6～15 がより好ましい。アリール基の具体例として、フェニルおよびナフチル等が挙げられる。

R_x がアリール基である場合、吸収波長が可視光領域にかかることがあるため、トップエミッション構造のディスプレイへの適用は好ましくない。

[0024] シクロアルキル基は、炭素数 3～20 が好ましく、炭素数 3～15 がより好ましい。また、環員数は 3～8 が好ましく、3～6 がより好ましく、5 または 6 がさらに好ましい。シクロアルキル基のシクロアルキル環は、単環でも縮環（シクロアルカンにシクロアルカンが縮環）でもよい。

シクロアルキル基の具体例として、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、ジシクロペンタニルおよびシクロヘキシル等が挙げられる。

複素環基は、炭素数 3～8 が好ましく、炭素数 3～6 がより好ましい。複素環基の複素環は、環構成原子に酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選択されるヘテロ原子を少なくとも 1 つ有するものが好ましい。また、複素環

基の複素環は、5 または 6 員環が好ましく、単環でも他の環（例えば、ベンゼン環）が縮環していてもよい。

このような複素環としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環が挙げられる。

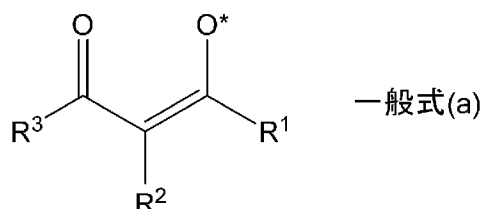
複素環基の具体例として、ピリジルおよびピペリジニル等が挙げられる。

[0025] R_x が架橋性基を有する基としては、架橋性基を有するアルキル基またはアルケニル基が好ましく、架橋性基を有するアルキル基がより好ましい。

これらの中でも、チオール基、（メタ）アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基およびエポキシ基から選択される架橋性基を有する、アルキル基またはアルケニル基が好ましく、チオール基、（メタ）アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基およびエポキシ基から選択される架橋性基を有するアルキル基がより好ましく、特に、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルが好ましい。

[0026] アシル基は、炭素数 2～10 が好ましく、炭素数 4～6 がより好ましい。アシル基の具体例として、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、アクリルおよびメタクリロイル等が挙げられる。

[0027] [化3]



[0028] 一般式（a）において、 O^* は一般式（1）における OR_x の O を表す。

[0029] R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアシル基を表す。

R^1 におけるアシル基は架橋性基をその構造中に含み、その架橋性基は、ラジカル重合性基が好ましく、なかでも（メタ）アクリロイル基が好ましい。

R¹におけるアルキル基、アルケニル基およびアシル基は一般式（１）におけるアルキル基、アルケニル基およびアシル基とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0030] 一般式（a）において、R²は水素原子またはアルキル基を表し、水素原子が好ましい。

R²におけるアルキル基は前記一般式（１）におけるアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0031] R³はアルキル基またはアルコキシ基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。

R³におけるアルキル基は、炭素数１～１０が好ましく、炭素数１～５がより好ましく、炭素数１が特に好ましい。

R³におけるアルコキシ基は後述する。

[0032] R^x、R¹、R²およびR³は任意の置換基を有していてもよく、このような置換基として、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０のアルキル基、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基）、アリル基、アリール基（好ましくは炭素数６～２０のアリール基、より好ましくは炭素数６～１５のアリール基）、ベンジル基、アシル基（好ましくは炭素数２～１０のアシル基、より好ましくは炭素数４～６のアシル基）、カルボキシ基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。

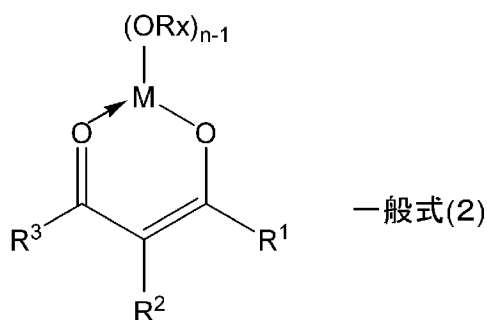
[0033] 本発明における架橋性有機金属乾燥剤は、後述のように水と反応して失活するので、本発明の封止用樹脂組成物は乾燥条件下で製造、取り扱われることが好ましい。また、本発明の封止用樹脂組成物の構成材料は、後述する添加剤を含めて、あらかじめ脱水処理してから使用することが好ましい。

特に、中心金属への配位子がすべてアルコキシドである場合、水分子との反応活性が高いため、封止用樹脂組成物の製造工程中で、大気中に含まれる水分との反応により架橋性有機金属乾燥剤は失活し、乾燥能力が低下してしまう。

そのため、上記一般式（１）で表される架橋性有機金属乾燥剤の中でも、

下記一般式（２）で表される金属錯化合物が好ましい。

[0034] [化4]



[0035] 一般式（２）における n 、 M 、 R_x 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式（１）における n 、 M 、 R_x 、 R^1 、 R^2 および R^3 とそれぞれ同義である。一般式（２）において、少なくとも１つの R_x または $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも１つは架橋性基を有する。

[0036] 本発明では、前記一般式（２）において、 R^1 がメチルを表し、 R^2 が水素原子を表し、 R^3 がメチルを表すことが特に好ましい。すなわち、一般式（２）で表される金属錯化合物がアセチルアセトナト配位基を有する配位子を有することがより好ましい。

[0037] さらに、前記一般式（２）において、 R^3 がアルコキシ基を表し、一般式（１）で表される化合物がアセトアセトキシエステル配位基を有する配位子を有することが特に好ましい。

R^3 におけるアルコキシ基は炭素数１以上が好ましい。また、（メタ）アクリル樹脂との相溶性の観点から炭素原子数２以上が好ましく、１０以上がより好ましい。また、水蒸気バリア性の観点からは炭素原子数２０以下が好ましい。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、 t -ブトキシ、オクチルオキシ、２-エチルヘキシルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシが挙げられる。

[0038] また、一般式（１）で表される架橋性有機金属乾燥剤は、１つの中心金属

Mに対して、二分子のアルコキシド配位子と、一分子のアセチルアセトナト配位基を有する配位子が配位する架橋性有機金属乾燥剤がより好ましい。

アセチルアセトナト配位基を有する配位子は、安定なケトエノール構造を有する2座配位子であるため、解離定数は小さく、水分子との反応活性は低い。

このため、水分子との反応活性の高いアルコキシド配位子と、反応活性の低いアセチルアセトナト配位基を有する配位子を共に有する架橋性有機金属乾燥剤を用いることで、水分子との反応活性を調整することができる。

一般式(1)で表される架橋性有機金属乾燥剤はアセトアセトキシ化合物を含む。

[0039] また、本発明の封止用樹脂組成物中には、架橋性有機金属乾燥剤および架橋性有機金属乾燥剤と水との反応生成物である金属水酸化物が並存している状態がより好ましい。

一般に、有機樹脂は容易に吸水し、数千ppmもの水分を含有することも多い。このような大量の水分を含んでいる樹脂を、真空乾燥や加熱乾燥によって数ppm以下になるよう脱水を行うことは現実的ではない。このため、有機樹脂中の水分が十分に脱水されていない有機樹脂で有機発光素子を封止した場合には、封止剤中の水分により有機発光素子が劣化してしまう。

[0040] これに対して、あらかじめ封止用樹脂組成物中の水分を架橋性有機金属乾燥剤により脱水しておくことで、樹脂中の水分を脱水し、封止用樹脂組成物中の水分量を10ppm以下にすることも可能である。このようにして脱水された封止用樹脂組成物を用いて封止した有機発光素子の寿命は、脱水処理されていない封止用樹脂組成物を用いて封止した有機発光素子よりも長くなる。

さらに、封止用樹脂組成物中に残存する架橋性有機金属乾燥剤は、封止後に有機発光デバイス中に浸入してくる水分と反応し、脱水する役割も果たす。

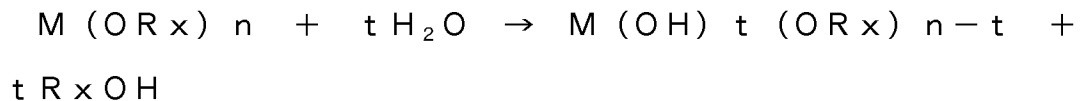
[0041] また、封止樹脂中に含まれる架橋性有機金属乾燥剤は、基板表面の疎水性

を高める。この結果、素子基板や封止基板との親和性の低い封止樹脂の場合には親和性が向上し、封止樹脂と基材の界面からの水の侵入を低減できるため、効果的である。

[0042] さらに、一般式（１）で表される化合物がアセトアセトキシエステル配位基を有する配位子を有する場合、架橋性有機金属乾燥剤と封止用樹脂組成物の相溶性がよいので、架橋性有機金属乾燥剤は硬化前の液体状態でも、硬化後の固体状態でも相分離や白濁が起こらず、架橋性有機金属乾燥剤による吸水効果と基板との高い親和力（接着力）の相乗効果により、高い水蒸気バリア性が得られる。しかし、硬化前後で相分離や白濁がみられる樹脂組成物はこのような効果が得られず、十分な封止性能を示せない。

[0043] 本発明における架橋性有機金属乾燥剤 $M(OR_x)_n$ は、下記反応式（１）で示されるように、水と反応することが好ましい。

[0044] 反応式（１）



[0045] 反応式（１）において、 t は１以上 n 未満の整数を表す。

[0046] 水との反応により解離する R_xOH は、（メタ）アクリル樹脂等と良好に混合できる化合物であることが好ましい。すなわち、 OR_x は、解離化合物 R_xOH が（メタ）アクリル樹脂等と良好に混合可能な配位子であることが好ましい。

[0047] このような架橋性有機金属乾燥剤 $M(OR_x)_n$ は、例えば、アルミニウムアルコキシド類とヒドロキシ（メタ）アクリレートとのアルコール交換により得られる。

具体的なアルミニウムアルコキシド類として、例えば、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリーブチレート、アルミニウムセカンダリーブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート（ALCH）、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート（ALCHTR）、アルミニウムア

ルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート（アルミキレートM）、アルミニウムビスエチルアセトアセテート・モノアセチルアセトネート（アルミキレートD）、アルミニウムトリスアセチルアセトネート（アルミキレートA）、アルミニウムオキサidoイソプロポキサidoトリマー、アルミニウムオキサidoオクチレートトリマー、アルミニウムオキサidoステアレートトリマー（いずれも川研ファインケミカル株式会社製）等があり、市販品として入手できる。

[0048] ヒドロキシ（メタ）アクリレートとしては、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート（以上、大阪有機化学工業株式会社製）、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（以上、日本合成化学工業株式会社製）、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート（共栄社化学株式会社）等があり、市販品として入手できる。

また、架橋性アセトアセトキシエステルとして、2-アセトアセトキシエチルメタクリレートが市販品として、日本合成化学工業株式会社等より入手できる。

[0049] 次に、本発明の電子デバイス封止用樹脂組成物の使用態様を、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本発明の使用態様はこれに限定されるものではない。

[0050] <<電子デバイス封止用樹脂組成物>>

本発明の電子デバイス封止用樹脂組成物は、図1に示されるように、有機発光デバイス5における有機発光素子3を封止するために用いられる。より詳細には、素子基板4上に設けられた有機発光素子3等の有機電子デバイス

用素子と封止基板 1 との間に、電子デバイス封止用樹脂組成物を架橋硬化して封止樹脂 2 として配設される。これにより、有機発光素子 3 が素子基板 4 と封止基板 1 とで気密封止され、固体密着封止構造を有する有機発光デバイス 5 等の各種有機電子デバイスが得られる。有機電子デバイスとしては、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（有機 EL ディスプレイ）、有機エレクトロルミネッセンス照明（有機 EL 照明）、有機半導体、有機太陽電池等が挙げられる。

[0051] 本発明の電子デバイス封止用樹脂組成物は、上記の架橋性有機金属乾燥剤を含む。

架橋性有機金属乾燥剤の含有量は、封止用樹脂組成物に含有される全樹脂 100 質量%中、1～25 質量%が好ましい。

[0052] <樹脂モノマー>

また、本発明における電子デバイス封止用樹脂組成物は、重合により架橋、硬化する単量体モノマー化合物（樹脂モノマー）を含むことが好ましい。

ラジカル重合により高分子化する樹脂モノマーとしては、ビニル基をモノマー中に含むものが好ましい。例えば、エチレン、スチレン、塩化ビニル、ブタジエン、（メタ）アクリル酸エステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、等やその誘導体のモノマーが挙げられる。重合反応の容易さから、好ましくは（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）アクリレート〕であり、より好ましくは（メタ）アクリレートエステルモノマー〔（メタ）アクリレートエステル〕であり、特に好ましくは、アクリレートエステルモノマー〔アクリレートエステル〕である。

なお、カチオン重合環境下では、上記一般式（1）における酸素原子がカチオン重合の阻害剤となり、架橋密度を低下させて水蒸気透過性を低下させることがある。

[0053] 本発明の電子デバイス封止用樹脂組成物は、粘度が低いと封止基板とのなじみが良好となり、封止作業が行いやすくなる。そのため、本発明の電子デバイス封止用樹脂組成物の粘度は、10 Pa・s 以下が好ましく、1 Pa・

s 以下がより好ましい。

ただし、低粘度化のために低分子量のモノマーを多用すると封止樹脂の架橋密度が高くなり、弾性率が高くなるため、硬化収縮による封止部の剥離が増える。そのため、硬化樹脂の弾性率を下げて剥離を低減するために、数平均分子量が、1,500～5,000である樹脂を配合することが好ましい。このように柔軟性を高める観点から配合される樹脂の数平均分子量は、2,000以上が好ましく、3,000以上がより好ましい。また、低分子モノマーとの相溶性に優れ、封止基板への良好な馴染み性の観点から、4,000以下が好ましく、3,500以下がより好ましい。

なお、数平均分子量は、テトラヒドロフランに溶解して得た1%溶液を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC装置：Waters社製GPCシステム、カラム：東ソー株式会社製「TSK gel GMHHR-N」、流速：1.0 mL/min）により測定した値を、ポリスチレン換算の数平均分子量として算出したものである。

[0054] 本発明におけるラジカル重合性樹脂モノマーは、1分子中に1.5～3個の重合性基が含有される多官能ラジカル重合性樹脂モノマーである。重合性基の数は、1.5～3個であるが、2～3個が好ましく、2個がより好ましい。

なお、1.5個の重合性基が含有されるラジカル重合性樹脂モノマーとは、例えば、ラジカル重合性樹脂モノマー1分子中に1個の重合性基が含有されるものとラジカル重合性樹脂モノマー1分子中に2個の重合性基が含有されるものの、等モル混合物が挙げられる。

このような重合性樹脂モノマーとしては、特に、分子中にウレタン結合を有する（メタ）アクリレートエステルモノマー〔（メタ）アクリレートエステル〕が好ましい。

ここで、重合性樹脂モノマーの粘度は1,000～5,000 Poise / 45℃が好ましい。

[0055] <添加剤>

本発明の封止用樹脂組成物は、封止樹脂の水蒸気バリア性や屈曲性を損なわない範囲で、他の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤としては、重合開始剤、重合禁止剤、希釈剤、粘着付与剤、架橋助剤、難燃剤、フィラー、カップリング剤等が挙げられる。

希釈剤としては低粘度の（メタ）アクリルモノマーやポリブテンが挙げられる。粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、石油系樹脂、テルペン系樹脂、クマロン樹脂、およびこれらの水素化化合物等が挙げられる。

また、本発明の封止用樹脂組成物は、封止対象との接着力を高めるために、エポキシ基含有の樹脂やカチオン重合開始剤、およびカチオン重合開始剤で重合を開始する樹脂を含有していてもよい。

[0056] 重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましく、ケトン化合物（アセトフェノン化合物やベンゾフェノン化合物など）、安息香酸エステル化合物、ベンゾイルホルメート化合物、ベンゾイルホスフィンオキサイド化合物、ビスベンゾイルホスフィンオキサイド化合物、チオキサントン化合物などが挙げられる。

重合開始剤の含有量は、封止用樹脂組成物中、0.01～5質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。

[0057] 重合禁止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのフェノール化合物、ハイドロキノン化合物などが挙げられる。

重合禁止剤の含有量は、封止用樹脂組成物中、0.01～1.0質量%が好ましく、0.05～1.0質量%がより好ましい。

[0058] 次に、本発明の電子デバイスについて説明する。

[0059] <<電子デバイス>>

本発明の電子デバイスは、上述の本発明の封止用樹脂組成物を用いて封止された電子デバイス、なかでも、有機電子デバイスが好ましい。

以下に、有機電子デバイスの例として、有機発光デバイス（画像表示装置

）について説明する。

[0060] 有機発光デバイス5は、いわゆるトップエミッションまたはボトムエミッションであり、図1に示すように、素子基板4上に設けられた有機発光素子3が、封止樹脂2を介して封止基板1により封止されている。なお、封止樹脂2は、本発明の封止用樹脂組成物を硬化させてなる樹脂を意味する。

なお、この有機発光デバイス5は、封止側面が露出していてもよい。すなわち、側面部封止剤としてガラスフリットや接着剤などによるさらなる密閉処理が行われていなくともよい。これは、本発明の封止用樹脂組成物が、高い水蒸気バリア性と接着性を兼ね備えていることに起因する。このように、本発明の封止用樹脂組成物は、ガラスフリットなどによるさらなる密閉処理を行う必要がなく、樹脂の塗布工程は一度で済み、そのため有機発光デバイス5の構造を簡略化することができ、軽量化や低コスト化を図ることもできる。

また、剛直なガラスフリット等を用いないため、素子基板4や封止基板1に柔軟性のある材料を用いる場合、有機発光デバイス5自体に柔軟性を付与した、いわゆるフレキシブルデバイスの提供が可能となる。また、デバイス全体が柔軟かつ軽量であるため、落下等の衝撃を受けても壊れにくくなる。

[0061] 本発明では、図1のような有機発光デバイス5以外に、図2のような有機発光デバイス5Aの形態も好ましい。図2では、封止基板1と素子基板4を平行に設置するため、目的とする封止樹脂の厚みに対して適当な高さを有するスペーサーbを組み込んだものである。図面において各図間の同符号は同じものを示す。

使用するスペーサーbの高さは、実質、いずれのスペーサーbも同じでなければ、封止基板1と素子基板4を平行に設置することが困難となる。

スペーサーbは、球状フィラーまたはフォトリソグラフィ法によって形成された柱状ピラーが好ましい。また、材質としては、有機発光素子を封止時の圧力で押しつぶして破壊する危険性がなければ、有機もしくは無機のいずれでも構わない。なお、有機樹脂であると本発明の封止用樹脂組成物との親

和性に優れるので好ましく、架橋系アクリルであるとガスバリア性の劣化が少ないのでより好ましい。

スペーサーbとしては、特に制限するものではないが、例えば、J X日鉱日石エネルギー株式会社製のENEOSユニパウダーや早川ゴム株式会社製のハヤビーズなどを用いることができる。

[0062] 基板 1 mm^2 あたりのスペーサーbの配置密度は、封止基板1と素子基板4を平行に設置する観点からは、 $10\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上が好ましく、より好ましくは $50\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上、さらに好ましくは $100\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上である。配置密度が $10\text{ 個}/\text{mm}^2$ 未満であると、上下の基板間距離を均一に保つことが難しくなる。

樹脂粘度の観点からは、基板 1 mm^2 あたりのスペーサーの配置密度は $1,000\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $500\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下、さらに好ましくは $300\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下である。配置密度が $1,000\text{ 個}/\text{mm}^2$ を超えると、樹脂粘度が高くなりすぎて封止作業が困難になる。

[0063] 封止樹脂の厚さは、基板（封止面）への凹凸追従性の観点からは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。封止樹脂の厚さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満になると、有機発光素子の凹凸を十分に吸収できずに基板間を完全に封止できない。

また、水蒸気バリア性の観点からは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。封止樹脂の厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、大気に露出する封止樹脂の面積が大きくなり、水分浸入量が多くなるので封止効果が低下する。

なお、封止樹脂の厚さは、スペーサーbを使用する場合には、スペーサーbの高さに対応する。

[0064] 本発明の封止用樹脂組成物より得られる封止樹脂は、図3に示すような、側面部封止剤（ガラスフリットや接着剤）10などによるさらなる密閉処理が行われている有機発光デバイス15に使用してもよい。この場合、本発明の封止用樹脂組成物と側面部封止剤（ガラスフリットや接着剤）10の相乗

効果により、高い気密性が保たれる。このため、有機発光デバイス 15 の長期寿命化の観点からは、本発明の封止用樹脂組成物より得られる封止樹脂 12 と側面部封止剤（ガラスフリットや接着剤）10 を併用した有機発光デバイス 15 が好ましい。

[0065] 本発明の封止用樹脂組成物を用いた有機発光デバイスの製造方法は次の通りである。この際、封止用樹脂組成物の設置方法は、例えば、スピコート法、ディップ法、スプレーコート法、スリットコート法、バーコート法、ロールコート法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、フローコート法等があげられる。

[0066] 図 1 のように額縁部分に密閉処理の無い有機発光デバイス 5 では、まず、有機 EL（有機エレクトロルミネッセンス）の素子部を積層形成した有機発光素子基板 4 の上に有機発光素子 3 を覆って本発明の封止用樹脂組成物を適量塗布し、さらにその上から封止基板 1 で本発明の封止用樹脂組成物を挟むように設置する。これにより、素子基板 4 と封止基板 1 の間に空間が生じないよう密閉し、その後、紫外線照射により本発明の封止用樹脂組成物を硬化し、封止樹脂 2 を形成することで封止される。

または、初めに封止基板 1 に本発明の封止用樹脂組成物を塗布し、この封止用樹脂組成物の上に有機発光素子 3 を載せ、素子基板 4 で挟んだ後、紫外線照射により本発明の封止用樹脂組成物を硬化し、封止樹脂 2 を形成することで封止してもよい。

[0067] 図 3 のように、有機発光素子 13 の周りを囲むように、側面部封止剤 10 として、接着剤やガスバリア性シール剤、またはガラスフリット硬化物などでダム構造部分を形成することで、封止端部からの水分浸入を低減させる構造の場合、先に側面部封止剤（接着剤）10 を素子基板 14 または封止基板 11 の上に形成する。その後、この有機発光素子 13 の周りを囲むように形成された側面部封止剤（接着剤）10 の内部に、本発明の封止用樹脂組成物を流し込み、さらにもう片方の基板で本発明の封止用樹脂組成物を挟むように設置する。これにより、素子基板 14 と封止基板 11 の間に空間が生じな

いよう密閉し、その後、紫外線照射により本発明の封止用樹脂組成物を硬化し、封止樹脂 1 2 を形成することで封止する。

これらの封止工程は乾燥環境下で行われると、本発明の封止用樹脂組成物より得られる封止樹脂の吸湿特性の劣化が少なくなるので好ましい。

[0068] さらに、本発明の封止用樹脂組成物より得られる封止樹脂は、図 4 に示すような、ガスバリア性の素子基板 2 4 上に形成された、有機発光素子 2 3 の上部全体を覆う無機薄膜 2 1 上に、本発明の封止用樹脂組成物を塗布し、これを硬化させた有機薄膜 2 2 を配し、この上に、さらに無機薄膜 2 1 を形成することで得られる、有機薄膜 2 2 と無機薄膜 2 1 の複数積層により密閉処理がなされた有機発光デバイス 2 5 に使用してもよい。この場合、有機樹脂が封止樹脂となる。本発明の封止用樹脂組成物により得られる有機薄膜 2 2 と無機薄膜 2 1 の相乗効果により、高い気密性が保たれる。上記の効果が得られる限り、前記積層数は図 4 の態様に限定されるものではなく任意に設計できる。

ここで、無機薄膜 2 1 は、窒化ケイ素化合物や酸化ケイ素化合物、酸化アルミニウム化合物、アルミニウムなどから構成される。無機薄膜 2 1 の形成は、プラズマ CVD (PECVD)、PVD (物理気相堆積)、ALD (原子層堆積) などで形成される。一層の無機薄膜 2 1 の厚みは 1 μ m 以下が屈曲性の点から好ましい。

有機薄膜 2 2 はインクジェット法やスプレーコート法、スリットコート法、バーコート法など既存の方法で塗布された後、紫外線照射で硬化させることにより形成される。一層の有機薄膜 2 2 の厚みは、屈曲性の点からは 5 μ m 以下が好ましいが、有機 EL 素子への耐衝撃性の点からは 1 μ m 以上、より好ましくは 5 μ m 以上が好ましい。

[0069] 本発明の封止用樹脂組成物を用いた有機発光デバイスは、色度調整のためのカラーフィルタが設置されていてもよい。この場合のカラーフィルタの設置場所は、図 1 ~ 3 の態様の場合は、本発明の封止樹脂 2 (1 2) と封止基板 1 (1 1)、または素子基板 4 (1 4) との間であってもよく、カラーフ

ィルタと有機発光素子 3 (13) で素子基板 4 (14) を挟んでも、または、カラーフィルタと素子基板 4 (14) で封止基板 1 (11) および封止樹脂 2 (12) を挟むように設置してもよい。図 4 の態様の場合は、無機薄膜 21 の上、または素子基板 24 の下に設置してもよい。その場合、本発明の封止用樹脂組成物、またはその他の透明樹脂組成物で固定されることが好ましい。

また、有機材料からなる有機発光材料層が互いに対向する一対の電極間に挟持されてなる積層体と、この積層体を外気から遮断する構造体と、この構造体内に配置された乾燥手段とを有する有機 EL 素子であって（図示せず）、前記乾燥手段が、本発明の封止用樹脂組成物により形成されるものであってもよい。

実施例

[0070] 以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0071] (参考例)

[架橋性有機金属乾燥剤の調製]

以下、後述の有機金属乾燥剤 A I (H E A) 3、A I (H P A) 3、A I (H E A) 2 C H、A I (H E A) 2 M および A I (H P A) 2 M を便宜的に単量体として記載する。

[0072]

10 g とトルエン 100 g、ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）17.1 g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（東京化成工業株式会社製）0.1 g をナスフラスコ中に入れて溶解させた。アルミニウムトリイソプロポキシドからヒドロキシエチルアクリレートとの交換反応で脱離したイソプロパノールと溶媒のトルエンを、エバポレーターにより40℃で留去することで、AI(HEA)3を得た。

[0074] [AI(HPA)3の調製]

ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）に代えて、ヒドロキシプロピルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）19.1 g を用いた以外は、AI(HEA)3と同様にして、AI(HPA)3を得た。

[0075] [AI(HEA)2CHの調製]

アルミニウムトリイソプロポキシド（川研ファインケミカル株式会社製）に代えて、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート（川研ファインケミカル株式会社製、アセトアセトキシエステルのアルキル基炭素数2）10 g を用い、ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）を8.5 g 用いた以外は、AI(HEA)3と同様にして、AI(HEA)2CHを得た。

[0076] [AI(HEA)2Mの調製]

アルミニウムトリイソプロポキシド（川研ファインケミカル株式会社製）に代えて、アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート（川研ファインケミカル株式会社製、アセトアセトキシエステルのアルキル基炭素数18）10 g を用い、ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）を4.7 g 用いた以外は、AI(HEA)3と同様にして、AI(HEA)2Mを得た。

[0077] [AI(HPA)2Mの調製]

アルミニウムトリイソプロポキシド（川研ファインケミカル株式会社製）

に代えて、アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート（川研ファインケミカル株式会社製、アセトアセトキシエステルのアルキル基炭素数18）10gを用い、ヒドロキシプロピルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）を5.3g用いた以外は、AI（HEA）3と同様にし、AI（HPA）2Mを得た。

[0078] 実施例

（封止用樹脂組成物の調製）

[0079] [実施例1]

（メタ）アクリレート樹脂としてTEAI-1000（商品名、日本曹達株式会社製、ポリブタジエン末端ウレタンジ（メタ）アクリレート樹脂）を9.8g、架橋性有機金属乾燥剤としてAI（HEA）3を0.1g、重合開始剤としてEsacure TZT（商品名：2,4,6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンの混合品、重合開始剤、DKSHジャパン株式会社製）を0.1g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（東京化成工業株式会社製）を0.01g加え、室温（25℃）にて1時間攪拌し、実施例1の封止用樹脂組成物を得た。

[0080] [実施例2～8、比較例1、2]

下記表1の組成に変えた以外は、実施例1と同様にして実施例2～8、比較例1、2の封止用樹脂組成物を得た。得られた封止用樹脂組成物に対して下記試験を行った。結果を下記表1に示す。なお、実施例2～8、比較例1、2において、実施例1と同様に、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（東京化成工業株式会社製）を0.01g用いた。

[0081] [水蒸気バリア性試験]

下記表1に記載の組成を有する組成物を、厚さ50μmの離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）（商品名：E7004、東洋紡株式会社製）上に厚み100μmで塗布し、これと25μmの離型処理PETフィルム（商品名：E7004、東洋紡株式会社製）とをラミネートして紫外線照射装置で3J/cm²の紫外線を照射した。この積層体から二

枚のPETフィルムを剥離することで、厚み $100\mu\text{m}$ の封止用樹脂組成物の硬化フィルムを得た。このフィルムを用いてJIS Z 0208の塩化カルシウムカップ法に準じ、 60°C 、相対湿度90%の加湿条件でバリア性（水蒸気透過率）を測定した。

なお、 60°C 、相対湿度90%の恒温槽に投入した際に、カップ内空気の体積変化によりフィルムが膨張して、表面積やサンプルフィルムの厚みが変わり、測定値が不正確になる恐れがあるため、サンプルは厚み $20\mu\text{m}$ のセロハンで補強を行った。この厚み $20\mu\text{m}$ のセロハンの透湿度は、同様の条件で $3,000\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ と、各実施例、比較例のサンプルの透湿度に比べて十分に大きいため、サンプルの透湿度測定の妨げにはならなかった。

[0082] [カルシウム試験]

図5を適宜参照して説明する。

寸法 $1.2\text{mm}\times 22.5\text{mm}\times 1.4\text{mm}$ である市販のガラス基板（透明ガラス）を 45°C 10分間超音波洗浄とUVオゾン洗浄を行った。引き続きこのガラス基板上に真空蒸着機により金属カルシウム層を $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 角で 100nm 厚に形成した。次いで、硬化後の封止樹脂厚みが $30\mu\text{m}$ となるよう $10\mu\text{l}$ の液状封止材を滴下し、 $0.15\text{mm}\times 18\text{mm}\times 18\text{mm}$ の封止ガラス（透明ガラス）でこれを挟んで、 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して封止し、試験片を得た。このとき、封止端面の一辺から金属カルシウム層の一辺までの距離は、四方とも均等に 4mm とした。図5（a）および（b）は、ガラス基板を介して見える前記試験片を上から見た図（ただし、前記封止ガラスの部分を除く。）を示す。得られた試験片（図5（a）参照）を 60°C 、相対湿度90%の高温高湿下保存を行い、24時間ごとに金属カルシウム22のコーナー部分を観察し、図5（b）の金属カルシウム54のように金属カルシウムの腐食により角が丸まっているもの（図5（b）におけるRが 1mm 以上のもの）は不合格とした。

なお、下記表1には、不合格となるまでの経過時間を記載した。

本試験はガラス基板上の金属カルシウムが、樹脂中に浸入してきた水分子と反応して、水酸化カルシウムになることで透明になることを利用して、封止樹脂の封止能力を測るものであり、実際の封止の姿により近い方法である。

上記の水蒸気バリア性試験で水蒸気透過率の低い封止用樹脂組成物は、本試験でもよい成績となることが多いが、封止樹脂と基板の界面からの水分子の浸入の影響が有るので、封止樹脂と基板間の親和性によっては、水蒸気バリア性試験と一致しないことも有る。

[0083] [せん断接着力試験]

各実施例、比較例で得た封止用樹脂組成物を、厚さ0.5mm、5mm角のガラスチップ（日本電気硝子株式会社製 OA-10G）に厚さ20 μ mとなるように塗布し、これを厚み0.5mmのLCD（液晶表示装置）用無アルカリガラス（商品名：OA-10G、日本電気硝子株式会社製）上に載せて、紫外線照射装置で3J/cm²の紫外線を照射し、接着力測定試料を得た。この測定試料をボンドテスター（商品名：万能型ボンドテスター4000Plus、ノードソン・アドバンスト・テクノロジー株式会社（旧デイジジャパン株式会社製））を用い、測定温度25℃、せん断速度50 μ m/s、せん断高さ75 μ mの条件で評価した。

また、この測定試料を、60℃、相対湿度90%の高温高湿下で24時間保存を行った後、同様にせん断接着力を測定し、加湿後のせん断接着力とした。

[0084] [カールフィッシャー試験]

JIS K 0113に従い、陽極液としてハイドラナール・クーロマットAK（商品名、シグマアルドリッチ株式会社製）、陰極液としてハイドラナール・クーロマットCG-K（商品名、シグマアルドリッチ株式会社製）を用い、気化式カールフィッシャー滴定法（電量滴定法）で封止用樹脂組成物中の水分量測定を行った。

[0085]

[表1]

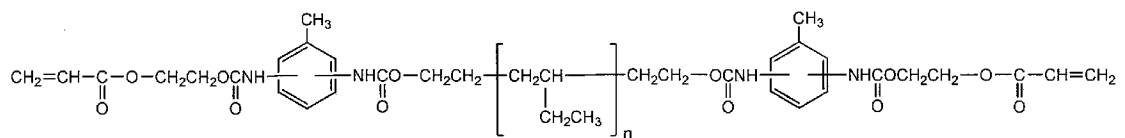
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
TEAL-1000	69%	98%	74%	98%	98%	98%	74%	99%	99%	74%
重合開始剤	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
アルキレート M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25%
Al(HEA)3	30%	1%	25%	—	—	—	—	—	—	—
Al(HPA)3	—	—	—	1%	—	—	—	—	—	—
Al(HEA)2CH	—	—	—	—	1%	—	—	—	—	—
Al(HEA)2M	—	—	—	—	—	1%	25%	—	—	—
Al(HPA)2M	—	—	—	—	—	—	—	1%	—	—
水蒸気透過率 (g/m ² ·day)	606	403	571	404	412	400	496	404	396	746
Ca 試験(hr)	96	120	288	120	144	168	360	168	48	測定不可 (硝子周縁剥離)
せん断接着力 (kgf/5 mm□)	9	28	12	27	24	29	25	29	30	12
加湿後せん断接着力 (kgf/5 mm□)	1	9	5	10	15	20	19	21	8	11
せん断力保持率	15%	33%	43%	38%	63%	70%	77%	73%	27%	88%
含水量(ppm)	0	5	0	8	4	2	0	0	500	0

[0086] [表1の注]

- ・「%」は質量%を意味する。
- ・「—」は成分が含まれていないことを示す。
- ・TEAI-1000（商品名、日本曹達株式会社製、ポリブタジエン末端ウレタンジアクリレート樹脂、数平均分子量約2,000、粘度約3,000 Poise / 45℃）

[0087] [化6]

TEAI-1000



- [0088] ・アルミキレートM（商品名、アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート、川研ファインケミカル株式会社製）アセトアセトキシエステルのアルキル基炭素数18

- [0089] 実施例1～8と比較例1、2を比較すると、水蒸気透過率が同程度であっても、本発明に規定の架橋性有機金属乾燥剤を添加した実施例1～8の封止用樹脂組成物は、本発明に規定の架橋性有機金属乾燥剤を添加しなかった比較例1、2の封止用樹脂組成物に対してカルシウム試験における不合格になるまでの時間（寿命）が2倍以上であることがわかる。

また、実施例1と実施例2～8を比較すると、本発明に規定の架橋性有機金属乾燥剤の含有量が好ましい範囲内にあることにより、加湿後のせん断接着力を維持することができることがわかる。）

- [0090] 実施例1～4と実施例5～8を比較すると、一般式（1）で表される化合物がアセトアセトキシ化合物であり、一般式（2）で表されるアセトアセトキシエステル配位基を有する配位子を有する金属錯化合物であると、加湿後のせん断接着力が高いまま、カルシウム試験の寿命を延ばすことができることがわかる。

さらに、実施例5と実施例6～8を比較すると、一般式（2）で表されるアセトアセトキシエステル配位基を有する配位子を有する金属錯化合物であ

って、かつ、一般式（２）において R^3 で表されるアルコキシ基の炭素数が１０～２０の範囲内にあることにより、加湿後のせん断接着力がさらに高いまま、カルシウム試験の寿命を延ばすことができることがわかる。

[0091] さらに、実施例１～８で作製した電子デバイス封止用樹脂組成物を硬化させ樹脂で有機発光素子を封止することで、密封性と封止耐久性に優れる図１に示す電子デバイスを得ることができた。

[0092] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考ええる。

[0093] 本願は、２０１５年１月３０日に日本国で特許出願された特願２０１５－０１７２２２に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0094]
- | | |
|------|----------------------|
| １ | 封止基板 |
| ２ | 封止樹脂 |
| ３ | 有機発光素子 |
| ４ | 素子基板 |
| b | スペーサー（フィラー） |
| ５、５Ａ | 有機発光デバイス（画像表示装置） |
| １０ | 側面部封止剤（接着剤、ガラスフリット等） |
| １１ | 封止基板 |
| １２ | 封止樹脂 |
| １３ | 有機発光素子 |
| １４ | 素子基板 |
| １５ | 有機発光デバイス（画像表示装置） |
| ２１ | 無機薄膜 |
| ２２ | 有機薄膜（封止樹脂） |

2 3	有機発光素子
2 4	素子基板
2 5	有機発光デバイス（画像表示装置）
5 1	封止樹脂
5 2	金属カルシウム
5 3	C a 試験片
5 4	腐食した金属カルシウム
5 5	試験後のC a 試験片
R	曲率半径

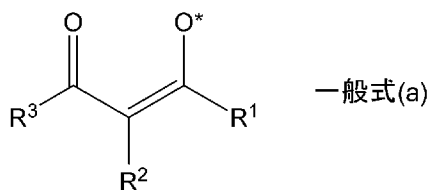
請求の範囲

〔請求項1〕 下記一般式（1）で表される架橋性アルコキシドを配位子として有する金属錯化合物を架橋性有機金属乾燥剤として含む電子デバイス封止用樹脂組成物。



一般式（1）において、Mは、Al、B、TiまたはZrを表し、配位子におけるR_xは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基、アシル基または下記一般式（a）で表される基を表し、少なくとも1つのR_xは架橋性基を有し、nはMの原子価を表す。

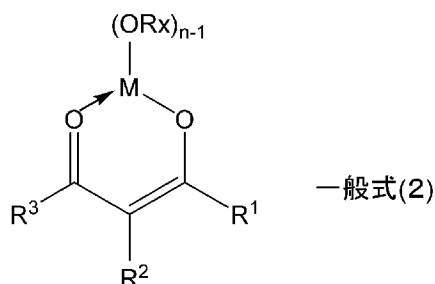
〔化1〕



一般式（a）において、O*は一般式（1）におけるOR_xのOを表し、R¹はアルキル基、アルケニル基またはアシル基を表し、R²は水素原子またはアルキル基を表し、R³はアルキル基またはアルコキシ基を表す。

〔請求項2〕 前記一般式（1）で表される金属錯化合物が下記一般式（2）で表される請求項1に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

〔化2〕



一般式（2）において、M、R_x、n、R¹、R²およびR³は一般

式（１）と同じ意味を持ち、少なくとも１つの R^x または $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも１つは架橋性基を有する。

[請求項3] 少なくとも１つの前記 R^x が、チオール基、（メタ）アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基およびエポキシ基から選択される架橋性基が置換した基である請求項１または２に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

[請求項4] 少なくとも１つの前記 R^x が、チオール基、（メタ）アクリロイルオキシ基、イソシアネート基、オキセタン基およびエポキシ基から選択される架橋性基が置換したアルキル基である請求項１～３のいずれか１項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

[請求項5] 前記 R^3 がアルコキシ基である請求項１～５のいずれか１項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

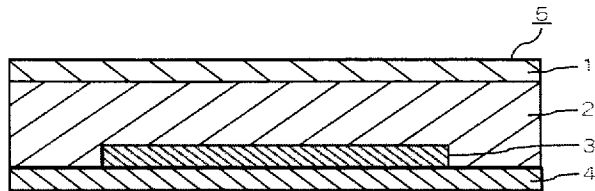
[請求項6] （メタ）アクリレートモノマーを含む請求項１～５のいずれか１項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

[請求項7] 前記（メタ）アクリレートモノマーが、分子中にウレタン結合を有する（メタ）アクリレートエステルモノマーである請求項６に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

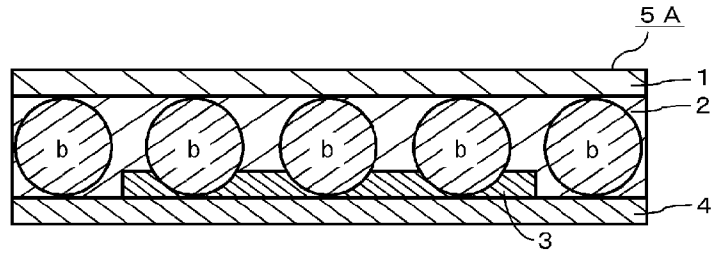
[請求項8] 前記架橋性有機金属乾燥剤を全樹脂中、１～２５質量％含有する請求項１～７のいずれか１項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物。

[請求項9] 有機材料からなる有機発光材料層が互いに対向する一対の電極間に挟持されてなる積層体と、この積層体を外気から遮断する構造体と、この構造体内に配置された乾燥手段とを有する有機ＥＬ素子であって、前記乾燥手段が請求項１～８のいずれか１項に記載の電子デバイス封止用樹脂組成物より形成されていることを特徴とする有機ＥＬ素子。

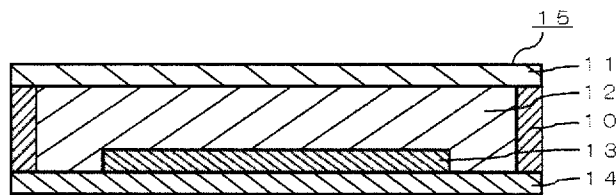
[図1]



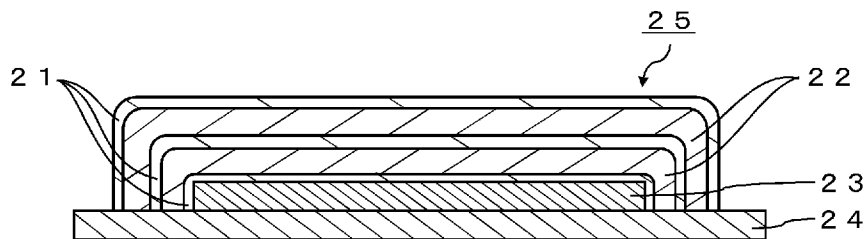
[図2]



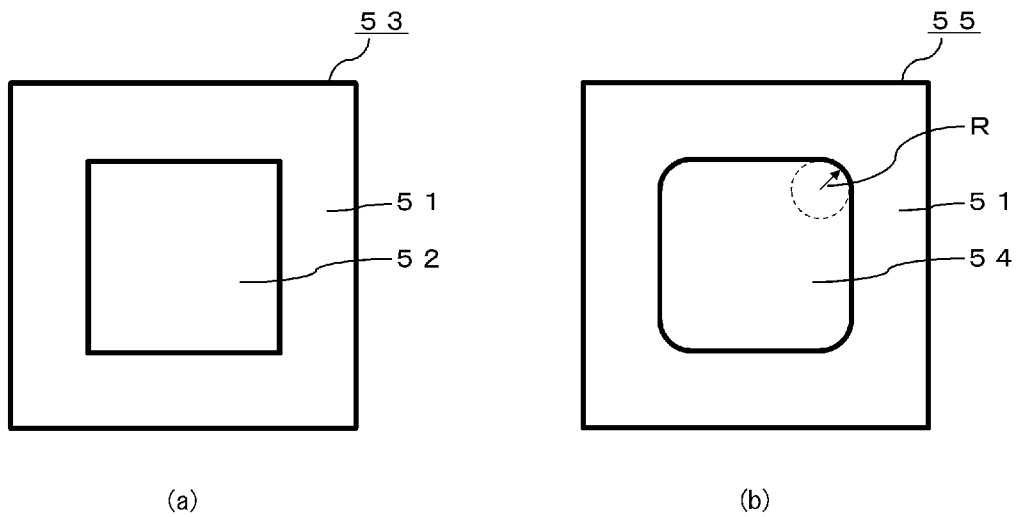
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/04(2006.01)i, B01D53/28(2006.01)i, B01J20/22(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L51/50(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, B01D53/28, B01J20/22, C09K3/10, H01L23/29, H01L23/31, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-140797 A (JSR Corp.), 07 August 2014 (07.08.2014), claims; paragraphs [0001], [0068] to [0075], [0103]; formulae (A-3) to (A-7); paragraphs [0026] to [0038]; example 10 (Family: none)	1, 3-4, 6, 8-9
X	WO 2011/027658 A1 (JSR Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims; paragraphs [0001], [0024] to [0026], [0057], [0059]; examples & JP 5716921 B	1, 6, 8-9

☒ 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
25 February 2016 (25.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/086334 A1 (JSR Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), claims; paragraphs [0001], [0019] to [0021]; examples; paragraphs [0072] to [0077], [0082], [0084] (Family: none)	1, 6, 8-9
X	WO 2012/063626 A1 (JSR Corp.), 18 May 2012 (18.05.2012), claims; paragraphs [0001], [0018] to [0020]; examples; paragraphs [0037] to [0042], [0047] & CN 103189403 A	1, 6, 8-9
X	WO 2011/001823 A1 (JSR Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; paragraphs [0001], [0027] to [0028], [0052]; examples; paragraph [0054] & JP 5773160 B	1, 6, 8-9
X	JP 2011-26521 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; paragraph [0001]; general formula (1) (Family: none)	1, 9
X	JP 2012-38660 A (Futaba Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims (claim 2); paragraphs [0051] to [0052]; chemical formulae (chemical formula 2), [chemical formula 15] & US 2012/0037893 A1 claims (claim 2); paragraph [0060]; chemical formulae (chemical formula 2), [chemical formula 15] & DE 102011052509 A & CN 102397779 A	1-2, 5, 9
X	JP 2006-003432 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), claims; paragraphs [0001], [0012], [0029] to [0034], [0074] to [0075]; example 5 (Family: none)	1-8
A	JP 2012-036240 A (3M Innovative Properties Co.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraph [0001]; tables 1 to 2; comparative example 3 & WO 2012/018684 A1	1-9
P, X	JP 2015-86376 A (Daicel Corp.), 07 May 2015 (07.05.2015), claims; paragraphs [0001], [0050] to [0057]; examples (Family: none)	1-2, 5, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, B01D53/28(2006.01)i, B01J20/22(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i,
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/04, B01D53/28, B01J20/22, C09K3/10, H01L23/29, H01L23/31, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-140797 A (JSR株式会社) 2014.08.07, 請求の範囲, 段落 [0001], [0068]-[0075], [0103], 式(A-3)-式(A-7), 段落 [0026]-[0038], 実施例 10 (ファミリーなし)	1, 3-4, 6, 8-9
X	WO 2011/027658 A1 (JSR株式会社) 2011.03.10, 請求の範囲, 段 落[0001], [0024]-[0026], [0057], [0059], 実施例 & JP 5716921 B	1, 6, 8-9

☑ 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

25.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩井 好子

20

4160

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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
X	WO 2012/086334 A1 (J S R株式会社) 2012. 06. 28, 請求の範囲, 段落[0001], [0019]-[0021], 実施例, 段落[0072]-[0077], [0082], [0084] (ファミリーなし)	1, 6, 8-9
X	WO 2012/063626 A1 (J S R株式会社) 2012. 05. 18, 請求の範囲, 段落[0001], [0018]-[0020], 実施例, 段落[0037]-[0042], [0047] & CN 103189403 A	1, 6, 8-9
X	WO 2011/001823 A1 (J S R株式会社) 2011. 01. 06, 請求の範囲, 段落[0001], [0027]-[0028], [0052], 実施例, 段落[0054] & JP 5773160 B	1, 6, 8-9
X	JP 2011-26521 A (三洋化成工業株式会社) 2011. 02. 10, 請求の範囲, 段落[0001], 一般式(1) (ファミリーなし)	1, 9
X	JP 2012-38660 A (双葉電子工業株式会社) 2012. 02. 23, 請求の範囲(請求項 2), 段落[0051]-[0052], 化学式(化 2), [化 15] & US 2012/0037893 A1, 請求の範囲(請求項 2), 段落[0060], 化学式(化 2), [化 15] & DE 102011052509 A & CN 102397779 A	1-2, 5, 9
X	JP 2006-003432 A (積水化学工業株式会社) 2006. 01. 05, 請求の範囲, 段落[0001], [0012], [0029]-[0034], [0074]-[0075], 実施例 5 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-036240 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2012. 02. 23, 請求の範囲, 段落[0001], 表 1-2, 比較例 3 & WO 2012/018684 A1	1-9
PX	JP 2015-86376 A (株式会社ダイセル) 2015. 05. 07, 請求の範囲, 段落[0001], [0050]-[0057], 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5, 8