

(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
2014 年 11 月 27 日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/189124 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063640
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 23 日(23.05.2014)
- (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 2013-108477 2013 年 5 月 23 日(23.05.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPONKAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内藤 伸彦(NAITOU Nobuhiko); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 松尾 雄一郎(MATSUO Yuichiro); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 8 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR SEALING ORGANIC EL ELEMENT, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 有機 EL 素子封止用の樹脂組成物及びその硬化物

(57) Abstract: A resin composition for sealing organic EL element comprising: (A) one or more monofunctional cyclic (meth)acrylate compounds selected from a group comprising a monofunctional (meth)acrylate compound having an aromatic hydrocarbon skeleton, a (meth)acrylate compound having an alicyclic hydrocarbon skeleton, and a monofunctional (meth)acrylate compound having a heterocyclic skeleton; (B) one or more cyclic (meth)acrylate compounds having two or more functional groups, and selected from a group consisting of a (meth)acrylate compound having two or more functional groups and having an aromatic hydrocarbon skeleton, a (meth)acrylate compound having two or more functional groups and having an alicyclic hydrocarbon skeleton, and a (meth)acrylate compound having two or more functional groups and having a heterocyclic skeleton; and (C) a polymerization initiator.

(57) 要約: 芳香族炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物、脂環式炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物及びヘテロ環骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも1種の単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A); 芳香族炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物、脂環式炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物及びヘテロ環骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも1種の2つ以上の官能基を有する環状(メタ)アクリレート化合物(B); 並びに、重合開始剤(C)を含有する有機EL素子封止用の樹脂組成物。

WO 2014/189124 A1

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬ素子封止用の樹脂組成物及びその硬化物
技術分野

[0001] 本発明は、各種バリア用材料、特に有機ＥＬ素子の膜封止材として好適に使用できる硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、ディスプレイはフラットパネルディスプレイ（ＦＰＤ）と称される薄型のディスプレイ、特にプラズマディスプレイ（ＰＤＰ）、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）が市場投入され広く普及している。また、次世代の自発光型薄膜ディスプレイとして有機ＥＬディスプレイ（ＯＬＥＤ）が期待されており、一部製商品では既に実用化されている。有機ＥＬディスプレイは低消費電力、高い応答速度、高視野角等の多くの利点から、ブラウン管や液晶ディスプレイに変わるフラットパネルディスプレイとして注目されている。有機ＥＬディスプレイの有機ＥＬ素子は、ＴＦＴ等の駆動回路が形成されたガラス等の基板上に、陰極および陽極によって挟持された発光層を含む薄膜積層体からなる素子部本体が形成された構造を有している。素子部の発光層または電極といった層は、水分または酸素により劣化し易く、劣化によって輝度やライフの低下、変色が発生する。その為、有機ＥＬ素子は、外部からの水分または不純物の浸入を遮断するように封止されている。高品質で高信頼性の有機ＥＬ素子の実現に向けて、より高性能な封止方法や封止材料が望まれており、従来から種々技術が検討されている。

[0003] 有機ＥＬ素子の代表的な封止方法として、予め乾燥剤を挿入した金属製またはガラス製の封止キャップを、封止用接着剤を用いて有機ＥＬ素子の基板に固定する方法が検討されている（特許文献１）。この方法は、有機ＥＬ素子の基板外周部に接着剤を塗布し、その上に封止キャップを設置、次いで接着剤を固化させることによって、基板と封止キャップとを固定し、有機ＥＬ素子を密閉している。このような方法では、ガラス製の封止キャップによる

封止が主流となっている。しかし、ガラス製の封止キャップは、平坦なガラス基板に乾燥剤を挿入するための掘り込みを加工することによって作製されるため、高コストとなる傾向がある。また、封止キャップによる封止は、封止キャップの内側に乾燥剤が挿入されることになるため、封止キャップ側から光を取り出すことはできない。即ち、光源から放たれた光は素子の基板側から取り出されることになり、ボトムエミッション型の素子に制限される。ボトムエミッション型の素子の場合、基板に形成された駆動回路部による開口率の低下、および駆動回路部によって光が一部遮られることによる取り出し効率の低下の問題がある。そのため、有機EL素子の基板の反対側から光を取り出すトップエミッション型の素子に適用可能な封止方法の開発が望まれている。

[0004] トップエミッション型の素子に適用可能な代表的な封止方法として、薄膜封止法がある。薄膜封止法は、有機EL素子の上に無機または有機材料からなる薄膜を多層積層してパッシベーション膜とする方法である（特許文献2）。代表的な封止膜には無機材料として窒化シリコンが使用されており、（メタ）アクリレート樹脂やエポキシ樹脂等の有機材料と積層させて使用されることが多い。この膜の形成は、通常、形成速度が比較的早いプラズマCVD（化学気相成長）で積層膜を形成するものである。窒化シリコンをプラズマCVDで形成した膜は一般的に数百nm程度形成すると膜が剥がれてしまうが、バッファ層として有機材料層を設けることで膜を1μm程度形成しても、曲げ試験やテープ剥離試験での剥がれがなくなり、クラックの発生も見られなくなる。この方法によって素子に十分な防湿性を付与するには、素子上に何層もの薄膜を順次積層する必要がある。膜形成時に有機層がダメージを受けることで、粉塵（パーティクル）が発生し、ピンホールやクラック等の欠陥となる。また、有機層がダメージを受けることで有機ガスが発生するという問題があった。その為、膜形成時にダメージの少ない有機材料の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許第4 8 7 6 6 0 9号公報

特許文献2：日本国特開2 0 1 2－0 5 9 5 5 3号公報

特許文献3：日本国特開2 0 0 9－2 7 0 1 3 4号公報

特許文献4：日本国特許第4 7 5 9 9 7 1号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、枚葉または連続して走行する基材上に樹脂層を製膜するプロセスに適した樹脂組成物に関する。特に有機EL素子の保護用有機膜に適した樹脂組成物であり、硬化性、加工性に優れ、高いプラズマダメージ耐性を有する硬化物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究の結果、特定の組成を有する紫外線硬化性樹脂組成物及びその硬化物が前記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、下記（１）～（１９）に関する。

（１）芳香族炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物、脂環式炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物及びヘテロ環骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも１種の単官能環状（メタ）アクリレート化合物（Ａ）；

芳香族炭化水素骨格を有する２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物、脂環式炭化水素骨格を有する２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物及びヘテロ環骨格を有する２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも１種の２つ以上の官能基を有する環状（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）；並びに、重合開始剤（Ｃ）を含有する有機EL素子封止用の樹脂組成物。

（２）液状の樹脂組成物を気化させて基板上に堆積して使用するための（１

）に記載の樹脂組成物。

（３）基板上に堆積した樹脂組成物を熱または光によって硬化して使用するための（２）に記載の樹脂組成物。

（４）さらに無機材料を堆積させ、有機層と無機層を積層させるプロセスに使用するための（２）又は（３）に記載の樹脂組成物。

（５）樹脂組成物の硬化がエネルギー線によって為される（３）又は（４）に記載の樹脂組成物。

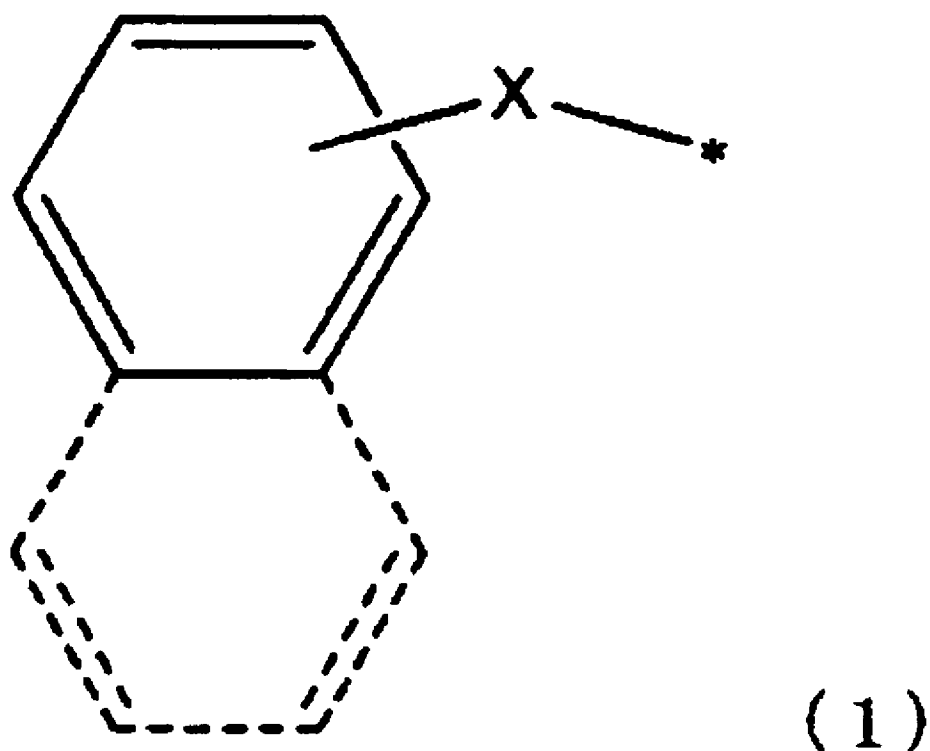
（６）前記エネルギー線の光源がＬＥＤ（発光ダイオード）である（５）に記載の樹脂組成物。

（７）前記ＬＥＤの発光波長が３６５～４２５ｎｍの範囲にある（６）に記載の樹脂組成物。

（８）前記単官能環状（メタ）アクリレート化合物（Ａ）が、下記式（１）で表される骨格を有する芳香族炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物である（１）～（７）の何れか一つに記載の樹脂組成物。

[0008]

[化1]

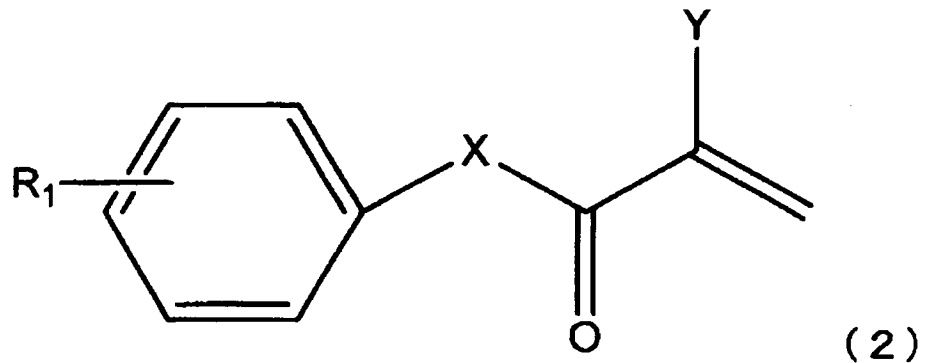


[0009] (式中、Xは酸素原子、炭素数1～3のアルキレン基又は炭素数1～3のアルキレンオキシ基を示す。点線はあってもなくても良いことを表し、*は(メタ)アクリロイル基を有する有機基に結合する。)

(9) 前記単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)が、下記式(2)で表される芳香族炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物である(1)～(8)の何れか一つに記載の樹脂組成物。

[0010]

[化2]



[0011] (式中、Xは酸素原子、炭素数1～3のアルキレン基又は炭素数1～3の(ポリ)アルキレンオキシ基を表し、R₁は水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子、(メタ)アクリロイル基、フェニル基又はオキシフェニル基を表し、Yは水素原子、直接結合のフェニル基又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

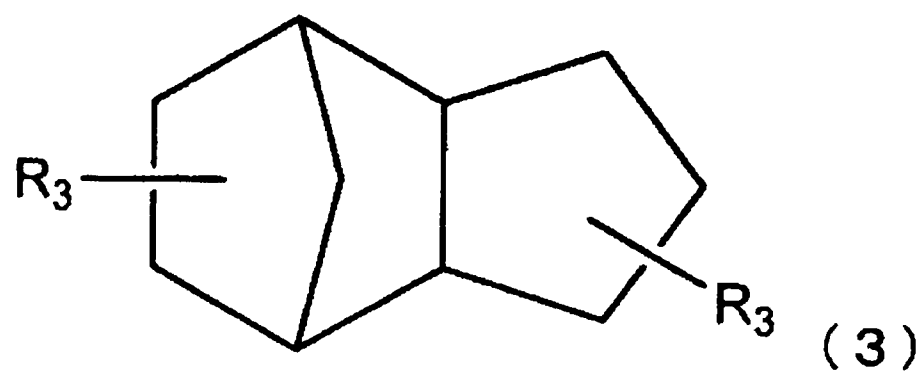
(10) 前記単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)が、1分子中に2つ以上の脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリレート化合物である(1)～(7)の何れか一つに記載の樹脂組成物。

(11) 脂環式炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物が、ジシクロデカン環、トリシクロデカン環、イソボルニル環およびアダマンタン環の何れかを含む(10)に記載の樹脂組成物。

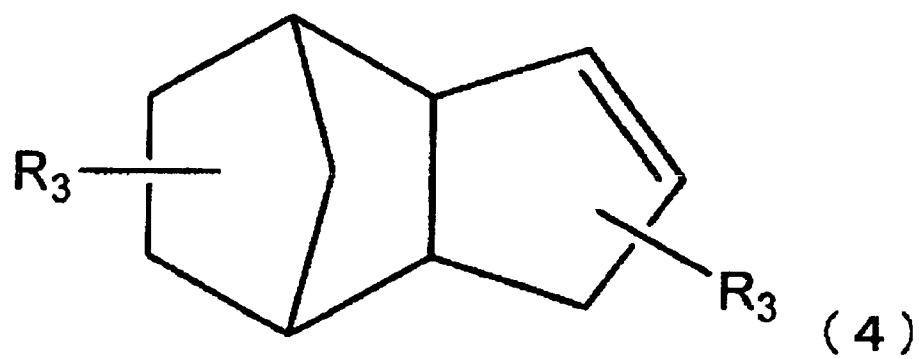
(12) 前記単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)が、下記式(3)～(6)の何れかで表される脂環式炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物である(1)～(7)の何れか一つに記載の樹脂組成物。

[0012]

[化3]

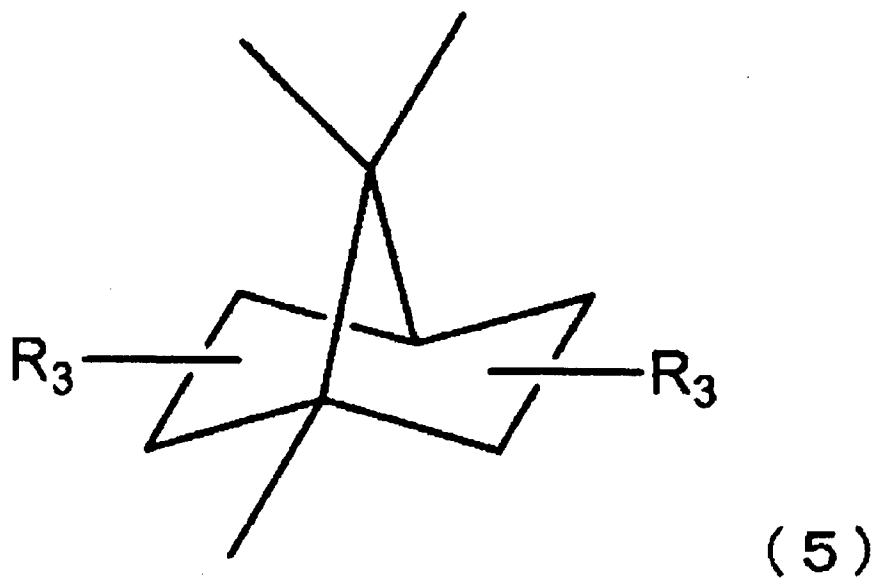


[0013] [化4]

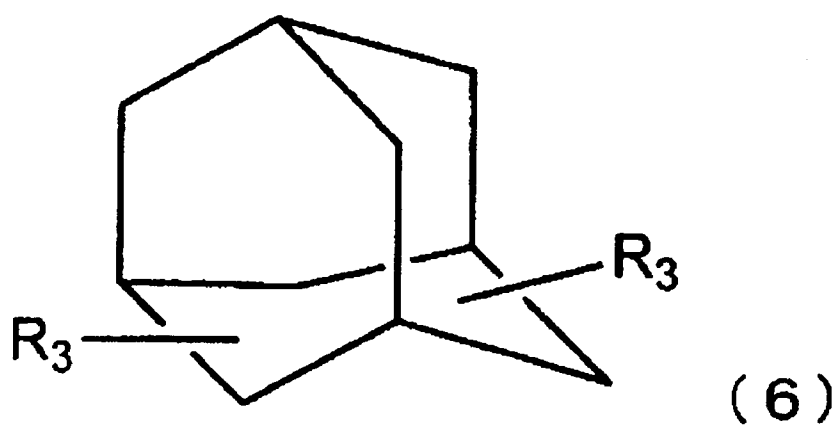


[0014]

[化5]



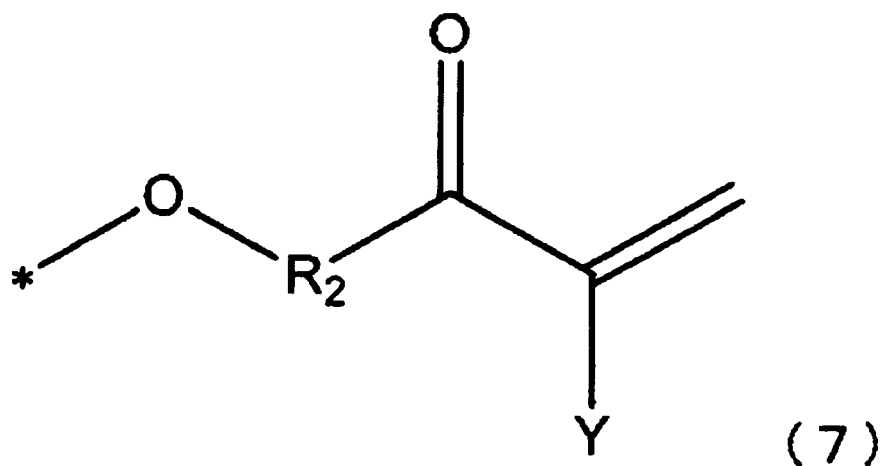
[0015] [化6]



[0016] (式中、 R_3 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基または下記式(7)を表し、 R_3 において何れか一方は下記式(7)である。)

[0017]

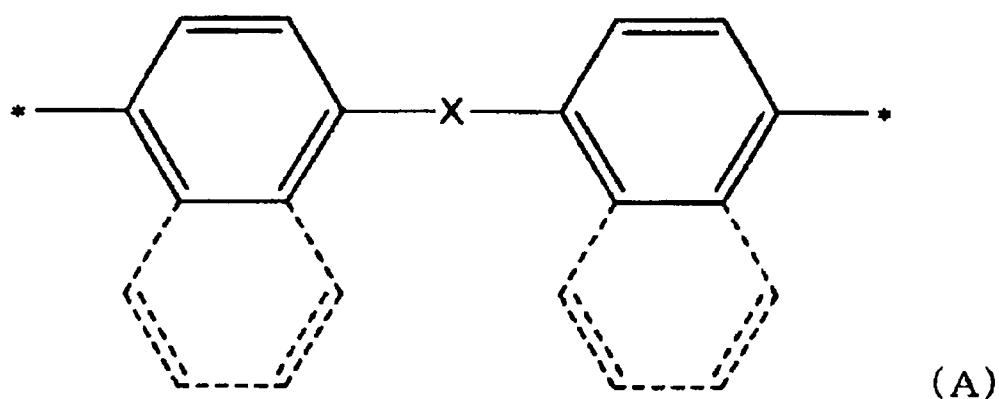
[化7]



[0018] (式中、 R_2 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基又はヒドロキシ基であり、*は環状骨格へ結合する。)

(13) 前記2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(B)が下記式(A)で表される骨格を有する(1)～(12)の何れか一つに記載の樹脂組成物。

[0019] [化8]

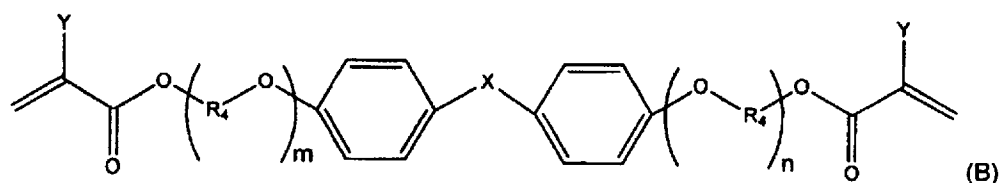


[0020] (式中、Xは直接結合、メチレン基、ジメチルメチレン基、スルホニル基、硫黄原子または酸素原子を表す。尚、点線はあってもなくても良いことを示

し、*は（メタ）アクリロイル基を有する有機基に結合する。）

（１４）前記２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が下記式（Ｂ）で表される骨格を有する（１）～（１３）の何れか一つに記載の樹脂組成物。

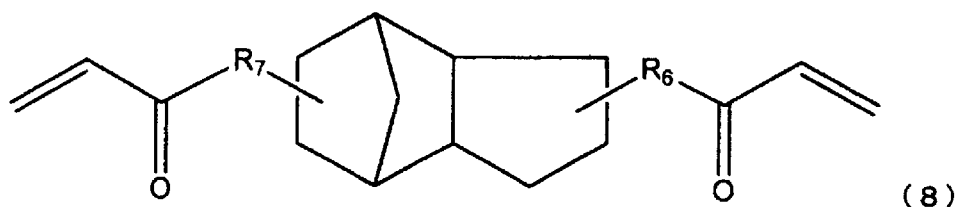
[0021] [化9]



[0022] （式中、Xは直接結合、メチレン基、ジメチルメチレン基、スルホニル基、硫黄原子または酸素原子を表し、nは繰り返し数であり１～５０の整数を示す。）

（１５）前記２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が下記式（８）で表される骨格を有する（１）～（１２）の何れか一つに記載の樹脂組成物。

[0023] [化10]

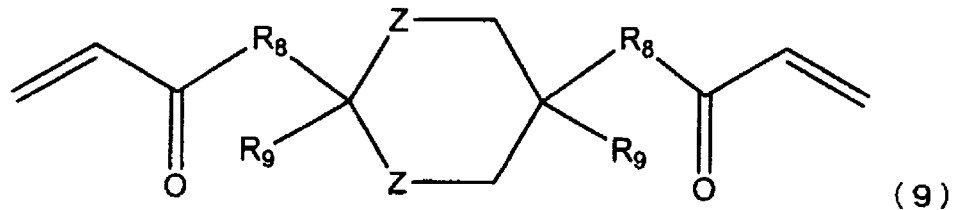


[0024] （式中、R₆およびR₇は、それぞれ独立して、直接結合、炭素数１～６のアルキレン基またはアルキレンオキシ基を表す。）

（１６）前記２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が下記式（９）で表されるヘテロ環骨格を有する２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物である（１）～（１２）の何れか一つに記載の

樹脂組成物。

[0025] [化11]



[0026] (式中、 R_8 はそれぞれ独立して、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基またはアルキレンオキシ基を表す。 R_9 はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシ基を表す。 Z はそれぞれ独立して炭素、酸素、窒素を表す。)

(17) 単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)：2つ以上の官能基を有する環状(メタ)アクリレート化合物(B)の質量比が9：1～1：9である(1)～(16)の何れか一つに記載の樹脂組成物。

(18) (1)～(17)の何れか一つに記載の樹脂組成物を硬化させてなる低透湿バリアフィルム。

(19) (1)～(17)の何れか一つに記載の樹脂組成物を硬化させてなる光学材料を搭載した有機ELディスプレイ。

発明の効果

[0027] 本発明の樹脂組成物及びその硬化物は、硬化性、加工性、可視光透過率に優れ、プラズマダメージが小さい。その為、蒸着用樹脂組成物として有用であり、特に有機EL素子の膜封止材に適している。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の樹脂組成物は、単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)、2つ以上の官能基を有する環状(メタ)アクリレート化合物(B)及び重合開始剤(C)を含有することを特徴とする。

上記の構成により、2種類の環状構造の(メタ)アクリレート化合物を使用することとなり、蒸着などの加工適性を維持しながら低プラズマダメージ

性を両立させ、且つ、基材密着性に優れた効果を達成することが可能となる。

[0029] 本発明の樹脂組成物に含有される単官能環状（メタ）アクリレート化合物（A）としては、芳香環、脂環またはヘテロ環を有する化合物であれば公知のものをいずれも使用することができる。このような環構造を有する化合物においては、環構造を備えることで後工程におけるプラズマダメージを低く抑えることができる。これは、環状構造、特に芳香環や脂環を有する化合物が、高いドライエッチング耐性を持つことと強い関係がある。そして、当該効果は分子内に一つ以上の環構造を有する（メタ）アクリレート化合物であれば十分に奏することができる。また、分子内に1つ以上の芳香環または脂環を有する（メタ）アクリレートを選択することで、より当該効果が優れることとなるため、好ましい。このような、分子中に1つ以上の芳香環または脂環を備える骨格としては、フェニル骨格、ビフェニル骨格、ビスフェノール骨格、クミル骨格、ナフタレン骨格、ピナフタレン骨格、シクロヘキサン骨格、シクロペンタン骨格、シクロブタン骨格、シクロプロパン骨格、ノルボルネン骨格、イソボルニル骨格、ジシクロデカン骨格、トリシクロデカン骨格およびアダマンタン骨格が挙げられ、これらの骨格は優れた低プラズマダメージ性の発現を奏することができる。尚、後述する2つ以上の官能基を有する環状（メタ）アクリレート化合物における環構造においても、同様である。

尚、本発明において記載されている骨格は、置換基を有していても、有していなくてもよく、置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基とする。

[0030] このような、芳香族炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物（A）の具体例としては、以下の通りである。

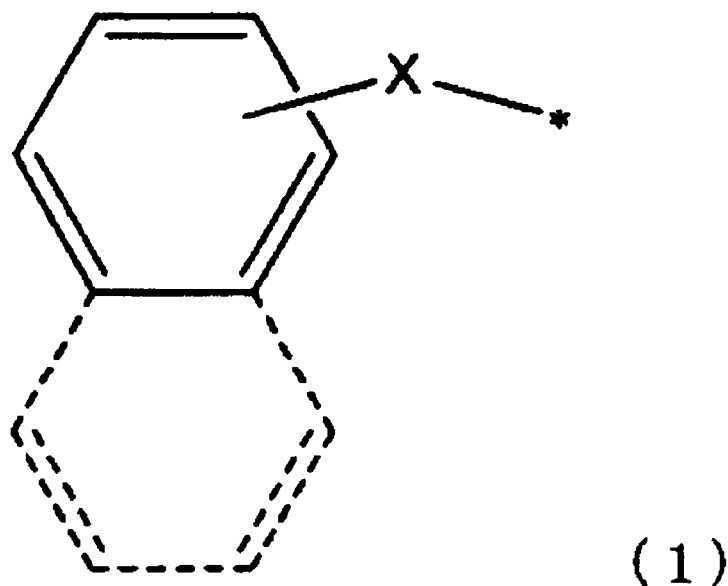
[0031] ベンジル（メタ）アクリレート、エトキシ変性クレゾール（メタ）アクリレート、プロポキシ変性クレゾール（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェノール（メタ）

）アクリレート、*o*-フェニルフェノールモノエトキシ（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェノールポリエトキシ（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノールモノエトキシ（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノールポリエトキシ（メタ）アクリレート、*o*-フェニルベンジルアクリレート、*p*-フェニルベンジルアクリレート等の芳香環単環を有する（メタ）アクリレート化合物、カルバゾール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、カルバゾール（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性カルバゾール（メタ）アクリレート等の複素環を有する（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、ナフチル（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、ナフチル（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ナフチル（メタ）アクリレート、ビナフトール（メタ）アクリレート、ビナフトール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、ビナフトール（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ビナフトール（メタ）アクリレート、ナフトール（メタ）アクリレート、ナフトール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、ナフトール（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ナフトール（メタ）アクリレート等の縮合環を有する（メタ）アクリレート、が挙げられる。

[0032] 中でも、芳香族炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば下記式（１）で表される部分骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を好適に使用することができる。

[0033]

[化12]



[0034] (式中、Xは酸素原子、炭素数1～3のアルキレン基または炭素数1～3のアルキレンオキシ基を示す。点線はあってもなくてもよいことを表し、*は(メタ)アクリロイル基を有する有機基に連結する。)

[0035] 上記の部分骨格を有することにより、芳香環が付与できる低プラズマダメージ性をより効果的に発現することが可能となると考えられる。

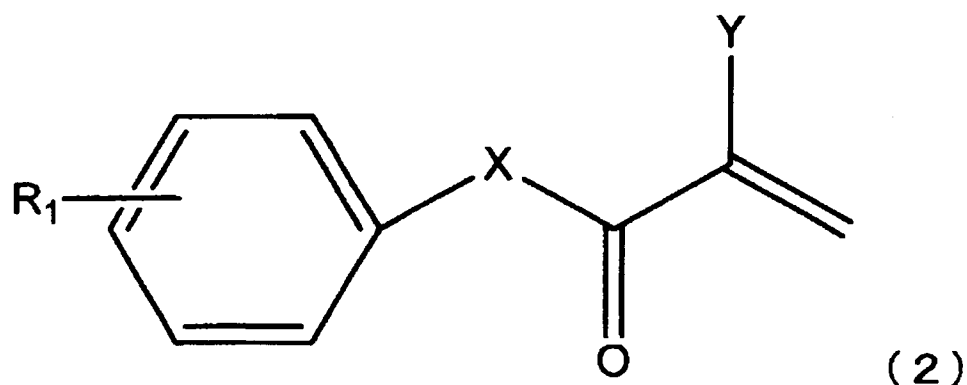
具体的には、上記の(メタ)アクリレート化合物の中でも、フェニル骨格、ビフェニル骨格、ビスフェノール骨格、ナフタレン骨格またはビナフタレン骨格を有する(メタ)アクリレート化合物は上記(1)式に該当し、好適に使用できる。

ここで、本明細書中において、アルキレンオキシ基とはエーテル結合を有するアルキレン基を意味し、例えば、(ポリ)オキシエチレン基、(ポリ)オキシプロピレン基、 $-O-(CH_2)_2-O-$ 基等が挙げられ、以下同様である。

[0036] さらに、本発明において用いる芳香族炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物としては、下記式(2)で表される(メタ)アクリレ

ート化合物が好ましい。

[0037] [化13]



[0038] (式中、Xは酸素原子、炭素数1～3のアルキレン基または炭素数1～3のアルキレンオキシ基を表し、R₁は水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～3のアルキレンオキシ基、ハロゲン原子、(メタ)アクリロイル基、フェニル基またはオキシフェニル基を表し、Yは水素原子、直接結合のフェニル基、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

このような(メタ)アクリレート化合物の具体例は、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノールモノエトキシ(メタ)アクリレート、フェノールポリエトキシ(メタ)アクリレート、フェノールモノプロポキシ(メタ)アクリレート、フェノールポリプロポキシ(メタ)アクリレート、*o*-フェニルフェノール(メタ)アクリレート、*o*-フェニルフェノールモノエトキシ(メタ)アクリレート、*o*-フェニルフェノールポリエトキシ(メタ)アクリレート、*o*-フェニルフェノールモノプロポキシ(メタ)アクリレート、*o*-フェニルフェノールポリプロポキシ(メタ)アクリレート、*p*-フェニルフェノール(メタ)アクリレート、*p*-フェニルフェノールモノエトキシ(メタ)アクリレート、*p*-フェニルフェノールポリエトキシ(メタ)アクリレート、*p*-フェニルフェノールモノプロポキシ(メタ)アクリレート、*p*-フェニルフェノールポリプロポキシ(メタ)アクリレート、*o*-フェニル

ベンジル（メタ）アクリレート、p-フェニルベンジル（メタ）アクリレート、等が挙げられる。これらの化合物は低プラズマダメージ性でありながら粘度が低い為、蒸着加工性にも優れる。中でも、ベンジルアクリレート、フェノールモノエトキシアクリレート、o-フェニルフェノール（ポリ）エトキシアクリレート、o-フェニルベンジルアクリレートが好ましく、ベンジルアクリレートが特に好ましい。

[0039] 芳香族炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、通常10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、30～70質量部が特に好ましい。

[0040] 本発明において用いることができる、脂環式炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物としては、公知のものを特に限定することなく使用することができ、脂環式炭化水素骨格は飽和炭化水素骨格であることが好ましい。このような環式骨格においては、鎖状構造のもの等の他の骨格と比較して、水蒸気の透過を防ぐ効果があり、芳香族炭化水素骨格を有する（メタ）アクリレート化合物と併せて硬化系に配置されることによって、相乗効果によって顕著に水蒸気の透過を防ぐことが可能となる。有機EL素子は有機ガスや水蒸気のアタックにより容易に劣化することから水蒸気透過率が低いこと、即ち低透湿性は重要な物性と言える。

環式炭化水素骨格として具体的に使用できる骨格としては、シクロプロパン骨格、シクロブタン骨格、シクロペンタン骨格、シクロヘキサン骨格、シクロヘプタン骨格、ジシクロデカン環、トリシクロデカン環、アダマンタン環、イソボルニル環、ノルボルネン環等を挙げることができる。

[0041] 中でも、トリシクロデカン環、イソボルニル環、アダマンタン環等といった橋かけ環炭化水素骨格を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましい。このような化合物はドライエッチング耐性に優れ、プラズマダメージを抑制する効果を発現していると考えられる。また、このような化合物は鎖状構造等の他の骨格と比較して高いT_g（ガラス転移点）を有するが硬化収縮率が

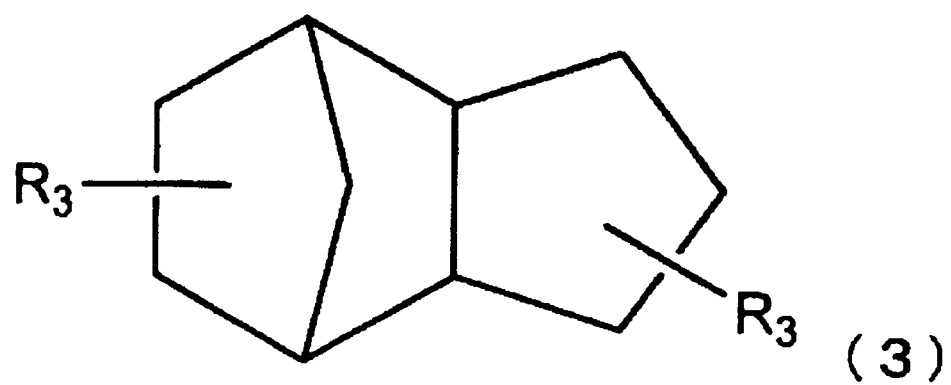
低い傾向にある。その為、使用環境下における硬度を維持することができ、また、基材上で硬化させる際に界面での残留応力が小さい。このことから基材密着性に優れる材料でもある。そして、上記相乗効果は、このような橋かけ環式炭化水素骨格を有する（メタ）アクリレート化合物と芳香環式炭化水素骨格を有する（メタ）アクリレート化合物との混合によって、より高いものとなる。尚、後述する2つ以上の官能基を有する環状（メタ）アクリレート化合物における脂環式炭化水素骨格においても、同様である。

[0042] このような、脂環式炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、1, 3-アダマンタンジオール（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシー-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、シクロヘキシルアクリレートが好ましい。

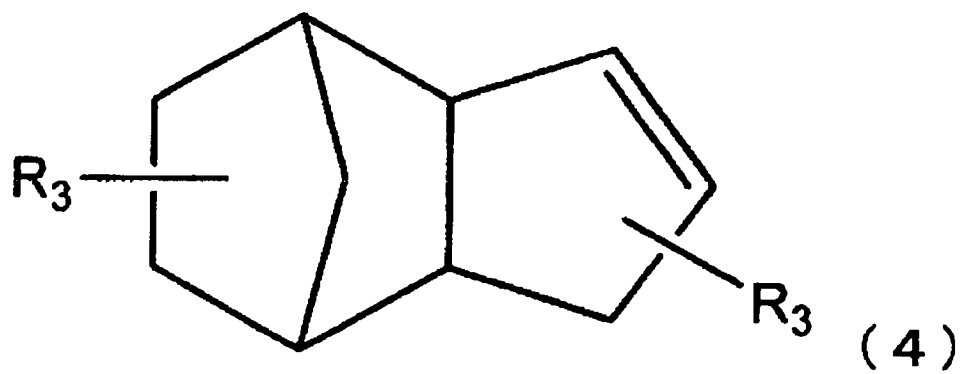
[0043] このような脂環式炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物としては、好適には下記式（3）～（6）で表される構造を有する（メタ）アクリレート化合物を使用することができる。

[0044]

[化14]

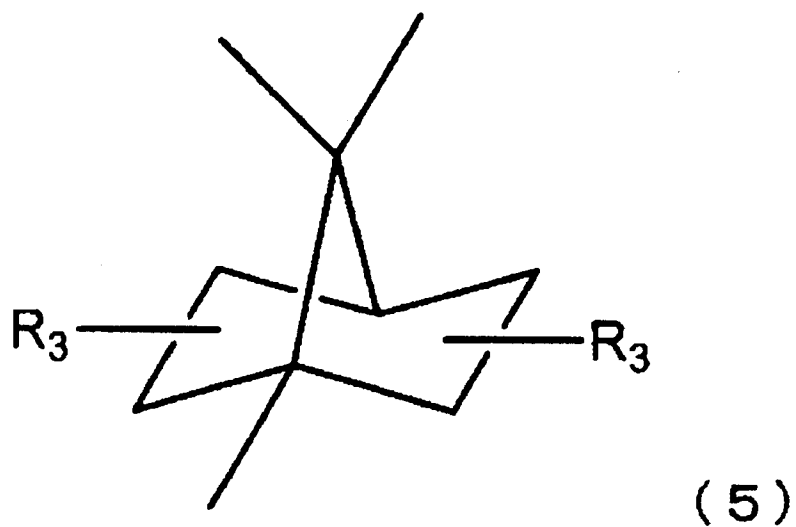


[0045] [化15]

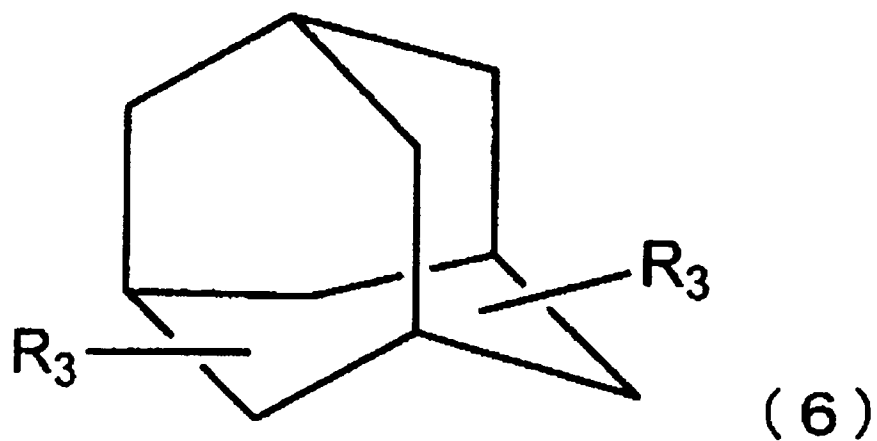


[0046]

[化16]



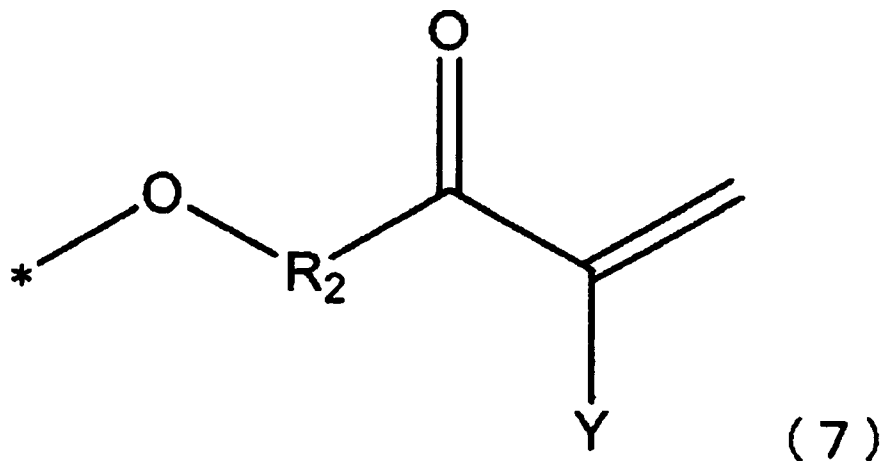
[0047] [化17]



[0048] (式中、R₃はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基または下記式(7)を表し、R₃において何れか一方は下記式(7)である。)

[0049]

[化18]



[0050] (式中、 R_2 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基またはヒドロキシ基であり、*は環状骨格へ結合する。)

[0051] 脂環式炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、通常10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、30～70質量部が特に好ましい。

[0052] 本発明において単官能環状（メタ）アクリレート化合物として使用することができるヘテロ環骨格を有する（メタ）アクリレート化合物について以下説明する。

このようなヘテロ環骨格においては、鎖状構造等の他の骨格と比較して、プラズマダメージを防ぐ効果があり、芳香族炭化水素骨格或いは脂環式炭化水素骨格を有する（メタ）アクリレート化合物と併せて硬化系に配置されることによって、相乗効果によって顕著にプラズマダメージを防ぐことが可能となる。

ヘテロ環骨格として具体的に使用できる骨格としては、ジオキサン骨格、トリオキサン骨格、テトラヒドロフラン骨格、ピロリジン骨格、ピペリジン

骨格、スピログリコール骨格、モルホリン骨格、トリアジン骨格、イソシアヌレート骨格、カルバゾール骨格、イミド環骨格等を挙げることができる。

[0053] このような、ヘテロ環骨格を有する（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、下記の（メタ）アクリレート化合物がある。

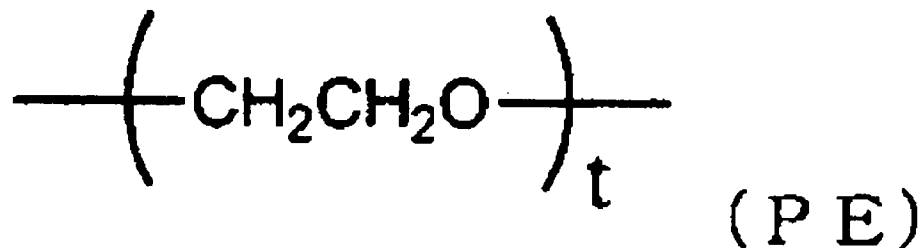
即ち、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アルコキシ化テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性（（メタ）アクロキシエチル）イソシアヌレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル（メタ）アクリレート、スピログリコール（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0054] ヘテロ環骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、通常10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、30～70質量部が特に好ましい。

[0055] 本発明の樹脂組成物に関して、樹脂組成物中の（メタ）アクリレート化合物成分において、下記部分構造式（PE）で表される構造を有する（メタ）アクリレート化合物（以下、ポリEO変性（メタ）アクリレート化合物と称す。）の総質量が、ポリEO変性（メタ）アクリレート化合物以外の（メタ）アクリレート化合物の総質量より少ないことが好ましく、1/2以下であることがより好ましい。

[0056]

[化19]



[0057] (式中、 t は2以上の整数を表す。)

なぜならば、上記ポリEO変性(メタ)アクリレート化合物はプラズマダメージを受けやすく、当該ポリEO変性(メタ)アクリレート化合物の含有量が多く、樹脂組成物中において支配的になると、プラズマダメージ性が劣る恐れがあるためである。

そして、樹脂組成物中のポリEO変性(メタ)アクリレート化合物の総質量が、樹脂組成物100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であることが特に好ましい。

[0058] 本発明においては、環状(メタ)アクリレート化合物であってポリEO変性(メタ)アクリレート化合物である、環状ポリEO変性(メタ)アクリレート化合物は、本発明の芳香族炭化水素骨格を有する(メタ)アクリレート化合物ないし環状(メタ)アクリレート化合物として使用しないことが好ましいため、使用したとしても樹脂組成物100質量部に対して50質量部以下が好ましく、20質量部以下が特に好ましい。

[0059] 本発明に使用する2つ以上の官能基を有する環状(メタ)アクリレート化合物(B)としては、芳香環、脂環またはヘテロ環を有する化合物であれば公知のものをいずれも使用することができる。

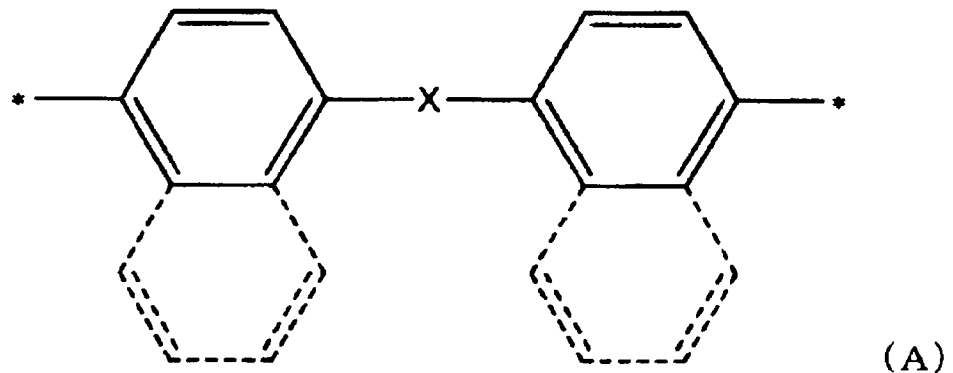
[0060] 芳香族炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(B)としては、芳香環ないし脂環として好適な骨格については

前記の通りであり、具体的には、（ポリ）エトキシ変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロポキシ変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ（ポリ）プロポキシ変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロポキシ変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ（ポリ）プロポキシ変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ変性ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロポキシ変性ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ（ポリ）プロポキシ変性ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート、ヘキサヒドロフタル酸ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシ（ポリ）エトキシフルオレン等の単環を有する（メタ）アクリレート、ビフェニルジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビフェノール（ポリ）エトキシジ（メタ）アクリレート、ビフェノール（ポリ）プロポキシジ（メタ）アクリレート、フタル酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の複素環を有する（メタ）アクリレート、ジヒドロキシナフタレンジ（メタ）アクリレート、ジヒドロキシナフタレン（ポリ）エトキシジ（メタ）アクリレート、ジヒドロキシナフタレン（ポリ）プロポキシジ（メタ）アクリレート、ビナフトールジ（メタ）アクリレート、ビナフトール（ポリ）エトキシジ（メタ）アクリレート、ビナフトール（ポリ）プロポキシジ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ビナフトールジ（メタ）アクリレート等の縮合環を有する（メタ）アクリレート、ビスフェノールフルオレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシメタノールフルオレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシ（ポリ）カプロラクトンフルオレンジ（メタ）アクリレート等の多環芳香族を有する（メタ）アクリレート、ビフェニル型フェノールアラルキルエポキシ樹脂とアクリル酸の反応物（必要により、さらに多塩基酸無水物との反応物）等が挙げられる。中でも、ナフタレン骨格を有する化合物が好ましく、ビナフトール（ポリ）エトキシジ（メタ）ア

クリレートが特に好ましい。

中でも、下記式（A）で表される部分構造を有する（メタ）アクリレートが好ましい。

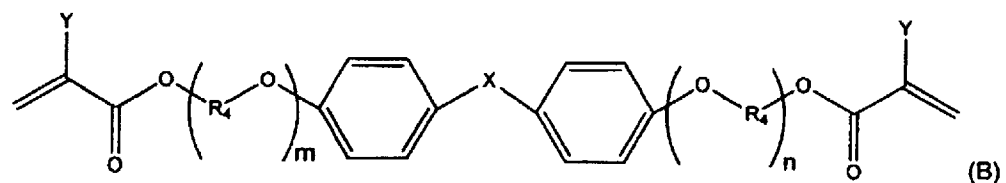
[0061] [化20]



[0062] （式中、Xは直接結合、メチレン基、ジメチルメチレン基、スルホニル基、硫黄原子または酸素原子を表す。尚、点線はあってもなくても良いことを示し、*は（メタ）アクリロイル基を有する有機基と結合する。）

また、下記式（B）で表される（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0063] [化21]



[0064] （式中、Xは直接結合、メチレン基、ジメチルメチレン基、スルホニル基、硫黄原子または酸素原子を表し、m及びnは繰り返し数であり1～50の整数を示す。）

尚、上記式（B）において、m+nは2～30が好ましく、特に好ましくはm+nが4～10である。

[0065] 尚、上記ビフェニル型フェノールアラルキルエポキシ樹脂、アクリル酸及

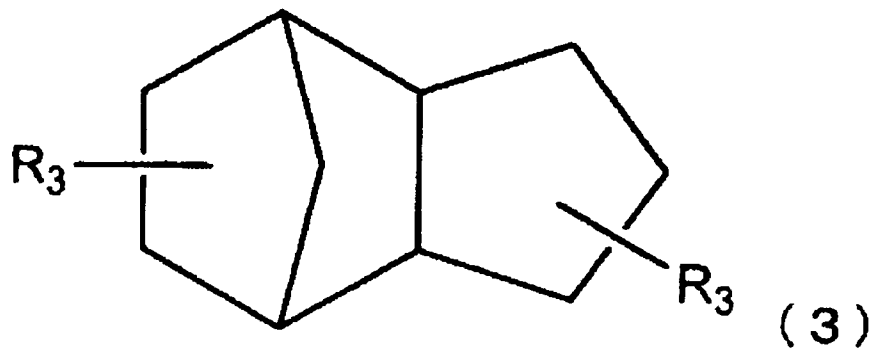
び多塩基酸無水物との反応において、使用できる多塩基酸無水物としては、具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の二塩基酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等が挙げられる。中でも、耐熱性、加水分解耐性に優れることから無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

[0066] 脂環式炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する式(メタ)アクリレート化合物(B)としては、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールA(ポリ)エトキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールA(ポリ)プロポキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールF(ポリ)エトキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールF(ポリ)プロポキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールS(ポリ)エトキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールS(ポリ)プロポキシジ(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート等が挙げられる。

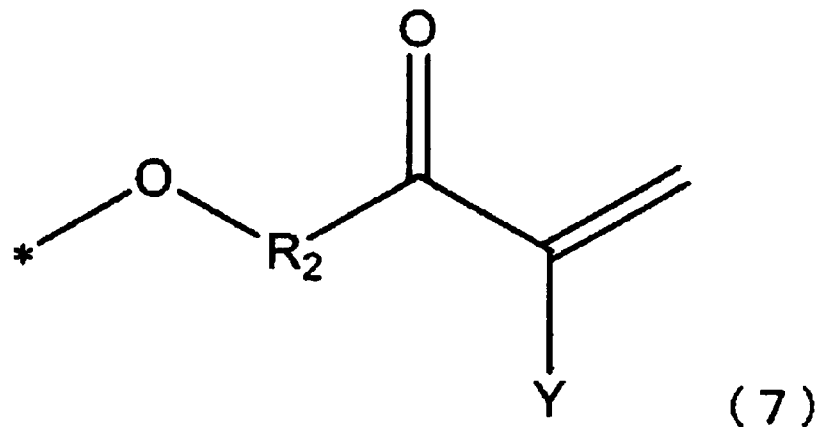
[0067] このような脂環式炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、好適には下記式(3)で表される構造を有する(メタ)アクリレート化合物を使用することができる。

[0068]

[化22]

[0069] (式中、 R_3 は下記式(7)を表す。)

[0070] [化23]

[0071] (式中、 R_2 は上記と同じであり、*は環状骨格へ結合する。)

上記式(3)の(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート等が挙げられる。

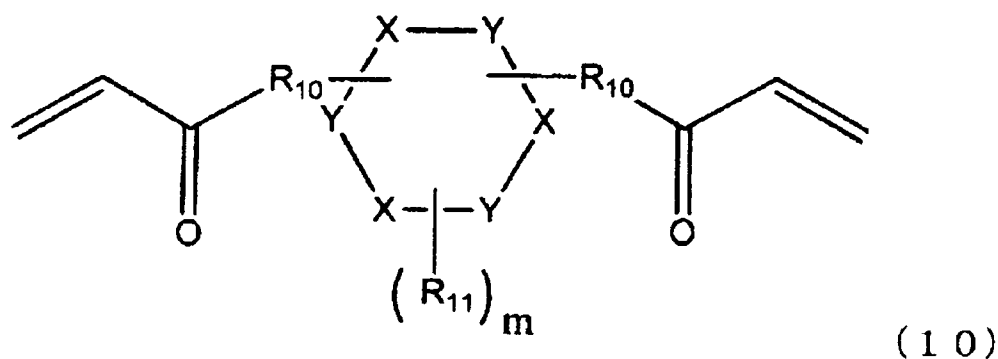
[0072] 脂環式炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、通常10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、30～70質量部が特に好ましい。

[0073] ヘテロ環骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化

合物（Ｂ）としては、イソシアヌル酸ＥＯ変性ジ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（（メタ）アクロキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌル酸ＥＯ変性ジ及びトリアクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、スピログリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

このようなヘテロ環骨格を有する（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、ヘテロ環の例としてモルホリン骨格、テトラヒドロフラン骨格、オキサン骨格、ジオキサン骨格、トリアジン骨格、カルバゾール骨格、ピロリジン骨格、ピペリジン骨格、スピログリコール骨格が挙げられ、好適には下記式（１０）で表される構造を有する（メタ）アクリレート化合物を使用することができる。

[0074] [化24]

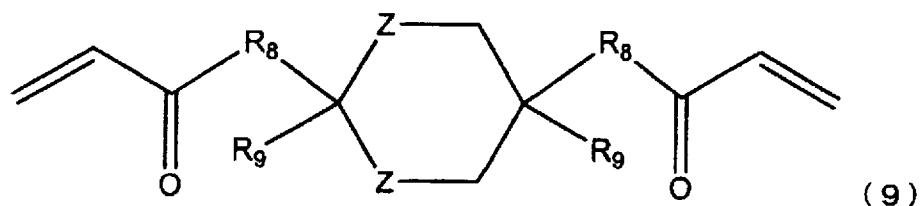


[0075] （上記式中、 R_{10} はそれぞれ独立して、直接結合、炭素数１～６のアルキレン基またはアルキレンオキシ基を表し、 R_{11} は水素原子または炭素数１～４のアルキレン基を表し、 X は窒素原子、酸素原子またはメチレン基を、 Y はメチレン基またはカルボニル基を表し、 m は１～４の整数を示す。但し、 X が全てメチレン基となることはない。）

ここで、好ましくは下記式（９）で表される化合物を使用することができる。

[0076]

[化25]



[0077] (式中、 R_8 はそれぞれ独立して、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基またはアルキレンオキシ基を表す。 R_9 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキレン基を表す。 Z はメチレン基、酸素原子または窒素原子を表す。)

[0078] ヘテロ環骨格を有する2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、通常10～90質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、30～70質量部が特に好ましい。

[0079] 本発明において、成膜に用いることができる(メタ)アクリレートモノマーの分子量は100～1000が好ましい。さらに好ましくは120～700であり、150～400が特に好ましい。これは分子量が大きいモノマーは気化させるのが難しいためである。構成している樹脂間の気化し易さが大きく異なるとエバポレーター内での樹脂組成比が変化する恐れがある。また、気化し難い材料だと生産性が悪くなり、結果としてタクトタイムが長くなることからコストの増大を招く恐れがある。

[0080] 本発明に使用する重合開始剤(C)としては、以下の重合開始剤を使用することができる。

[0081] 重合開始剤として、具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセト

フェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]等のアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4, 4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ジフェニル-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類等を挙げることができる。好ましくは、アセトフェノン類であり、さらに好ましくは2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシル-フェニルケトン等を挙げることができる。また、他材料へのダメージを最小限に抑える目的で、光硬化を行う光源にLEDランプを使用することがある。一般的にLEDランプは高圧水銀灯やメタルハライドランプと比較し照射エネルギーが弱いとされている。LEDランプによる硬化が為される場合、発光波長は、365 nm、385 nm、390 nm、395 nm、405 nm等が市販品としてあるが、何れのランプも可視光に近いため比較的長波長側に吸収帯を有する光重合開始剤を選択する必要がある。その場合は、ホスフィンオキシド類の光重合開始剤が好ましく、中でもビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドが好ましい。また、アシルホスフィンオキシド系の光重合開始剤が特に好ましい。

- [0082] 本発明の成分（C）の含有量は樹脂組成物の総量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、より好ましくは0.5～5質量部である。なお、本発明の樹脂組成物においては、重合開始剤（C）は単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。
- [0083] また本発明の樹脂組成物には、得られる本発明の樹脂組成物の粘度、屈折率、密着性などを考慮して、成分（A）、成分（B）以外の（メタ）アクリレート化合物を使用しても良い。該（メタ）アクリレートモノマーとしては、単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレート、分子内に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等を使用することができる。
- [0084] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、ブタンジオール（メタ）アクリレート、ヘキサジオール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等のアルキル基を有する（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アク

リレート等を挙げることができる。

[0085] 2つの官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーとしては、1, 4-ブタンジオールジ(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、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の直鎖メチレン構造を有する(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0086] 多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ポリ)エトキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ポリ)プロポキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ポリ)エトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ポリ)プロポキシテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(ポリ)カプロラクトンペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(ポリ)エトキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(ポリ)プロポキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(ポリ)カプロラクトンヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(ポリ)エトキシヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(ポリ)プロポキシヘキサ(メタ)アクリレート、ポリペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ポリ)エトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ポリ)プロポキシトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの多官能(メタ)アクリレート、リン酸トリ(メタ)ア

クリレート等の含リンの多官能（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリシアクリロイロキシメチルコハク酸等の酸変性された多官能（メタ）アクリレート、シリコンヘキサ（メタ）アクリレート等のシリコン骨格を有する多官能（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0087] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、ジオール化合物（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、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、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ビスフェノールAポリプロポキシジオール等）又はこれらジオール化合物と二塩基酸若しくはその無水物（例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸若しくはこれらの無水物）との反応物であるポリエステルジオールと、有機ポリイソシアネート（例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状飽和炭化水素イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネート等の環状飽和炭化水素イソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネート、6-イソプロピル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネ

ート等の芳香族ポリイソシアネート)を反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートを付加した反応物等が挙げられる。

[0088] エポキシ(メタ)アクリレートとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物の末端グリシジルエーテル、フルオレンエポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂類と(メタ)アクリル酸との反応物等を挙げることができる。

[0089] ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、ジオール化合物と二塩基酸又はその無水物との反応物であるポリエステルジオールと、(メタ)アクリル酸の反応物等が挙げられる。

[0090] このような(A)成分、(B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーの樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、通常5~95質量部が好ましく、10~80質量部がより好ましく、20~70質量部が特に好ましい。

[0091] 本発明の樹脂組成物には、オキセタン環を有する化合物を含有させても良い。

オキセタン環を有する化合物としては、公知のものを特に限定することなく使用することができるが、例えば、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、ジ[2-(3-オキセタニル)ブチル]エーテル、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1,3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、4,4'-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2,2'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル[4,4'-ビス(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2,7-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]

シ] ナフタレン、1, 6-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] -2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン、3 (4), 8 (9)-ビス [(1-エチル-3-オキシタニル) メトキシメチル] -トリシクロ [5. 2. 1. 2. 6] デカン、1, 2-ビス {[2-(1-エチル-3-オキシタニル) メトキシ] エチルチオ} エタン、4, 4'-ビス [(1-エチル-3-オキシタニル) メチル] チオジベンゼンチオエーテル、2, 3-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシメチル] ノルボルナン、2-エチル-2- [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシメチル] -1, 3-0-ビス [(1-エチル-3-オキシタニル) メチル] -プロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-0-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メチル] -プロパン-1, 3-ジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-0-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メチル] -プロパン-1, 3-ジオール、1, 4-0-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メチル] -ブタン-1, 4-ジオール、2, 4, 6-0-トリシ [(3-エチルオキシタン-3-イル) メチル] シアヌル酸等があげられる。これらは2種以上を用いることが好ましく、少なくとも1つはアルキレンオキシ基を有するオキシタン化合物が好ましい。

オキシタン化合物の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、通常5~95質量部が好ましく、10~80質量部がより好ましく、20~70質量部が特に好ましい。

[0092] 本発明の樹脂組成物は、適宜エポキシ基を有する化合物を含有することができる。エポキシ基を有する化合物としては、単官能エポキシ化合物、多官能エポキシ化合物、脂環式エポキシが挙げられる。

[0093] 単官能エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 3-ブタジエンモノオキサイド、1,

2-エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、1, 2-エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられる。

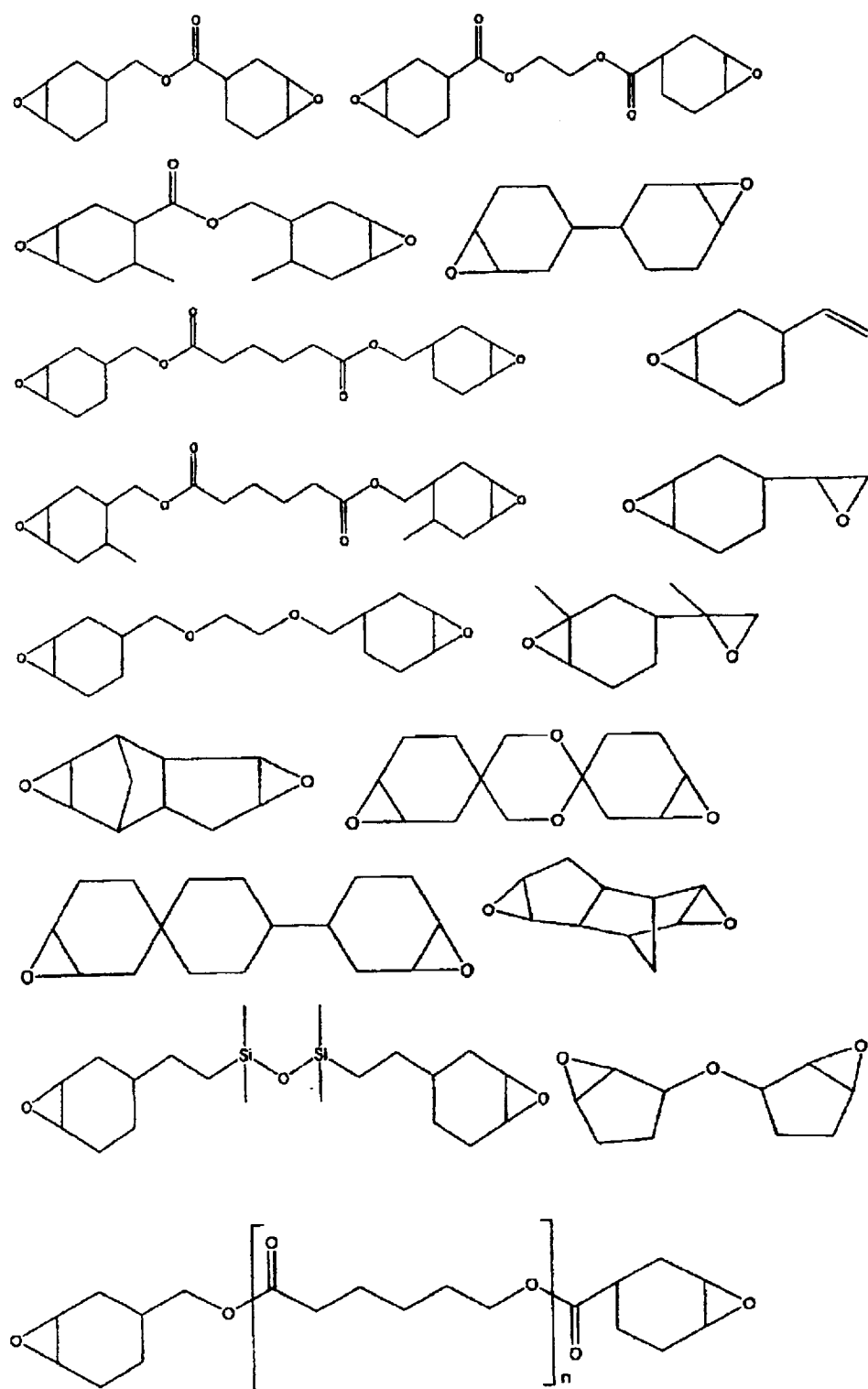
[0094] 多官能エポキシ化合物の例としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタンジジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1, 2, 7, 8-ジエポキシオクタン、1, 2, 5, 6-ジエ

ポキシシクロオクタン等が挙げられる。

[0095] 脂環式エポキシの例としては、シクロヘキセンオキサイド、あるいはシクロペンテンオキサイドを含有する化合物を挙げることができる。該脂環式エポキシとしては具体的には下記構造を持つ化合物が例示される。

[0096]

[化26]



[0097] (式中、 n は平均値で1～5の正数を表す。)

[0098] これらに限定されるものではないが、通常用いられるエポキシ化合物のなかでも、芳香族エポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物が、硬化速度により優れるという点から好ましく、特に脂環式エポキシ化合物が好ましい。脂環式エポキシ化合物の中でも好ましくは2官能の脂環式エポキシであり、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートが特に好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。本発明の成分(B)の含有量は反応性化合物である成分(A)+成分(B)の総量100質量部に対して、0～70質量部が好ましく、より好ましくは20～70質量部であり、特に好ましくは25～50質量部である。エポキシ当量としては、50～500 g/eqが好ましく、100～300 g/eqがさらに好ましい。

[0099] 前記オキセタン樹脂、エポキシ樹脂を硬化させる為には、光カチオン重合開始剤等の重合開始剤(C)を配合する必要がある。光カチオン開始剤としては、例えば、芳香族ヨードニウム錯塩や芳香族スルホニウム錯塩等を挙げることができる。

[0100] 芳香族ヨードニウム錯塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-ノニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0101] 芳香族ホニウム錯塩の具体例としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4, 4'-ビス[ジフェニルスルホニオ]ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(β -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、7-[ジ(p-トルイル)スルホニオ]-2-イソプロ

ピルチオキサントンヘキサフルオロホスフェート、7- [ジ (p-トルイル) スルホニオ] -2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、7- [ジ (p-トルイル) スルホニオ] -2-イソプロピルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロホスフェート、フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブチルフェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、チオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、チオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4- {4- (2-クロロベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、チオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートのハロゲン化物、4, 4', 4', ' -トリ (β-ヒドロキシエトキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4, 4' -ビス [ジフェニルスルホニオ] ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル [4- (フェニルチオ) フェニル] スルホニウムトリフルオロトリスペンタフルオロエチルホスファート、トリス [4- (4-アセチルフェニルスルファニル) フェニル] スルホニウムトリス [(トリフルオロメチル) スルホニル] メタニド等を挙げることができる。

[0102] 芳香族スルホニウム塩の中でも、高感度でありかつ市場から入手しやすいチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (2-クロロベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル [4

ー（フェニルチオ）フェニル] スルホニウムトリフルオロトリスペンタフルオロエチルホスファート、トリス[4-（4-アセチルフェニルスルファニル）フェニル] スルホニウムトリス[（トリフルオロメチル）スルホニル] メタニド等が好ましい。

[0103] さらに、環境及び人体への有害性、ならびに各国の規制を鑑みると、アンチモン元素を含有しないジフェニル[4-（フェニルチオ）フェニル] スルホニウムトリフルオロトリスペンタフルオロエチルホスファート、トリス[4-（4-アセチルフェニルスルファニル）フェニル] スルホニウムトリス[（トリフルオロメチル）スルホニル] メタニドを使用することが最も好ましい。光カチオン重合開始剤の含有量は、オキセタン樹脂、エポキシ樹脂成分の総量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、より好ましくは0.5～3質量部である。なお、光カチオン重合開始剤は単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0104] 本発明の樹脂組成物には、前記成分以外に取り扱い時の利便性等を改善するために、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤、酸化防止剤、重合禁止剤、可塑剤、帯電防止剤等を状況に応じて併用して含有することができる。

[0105] また、耐久性や可撓性を得るために可塑剤を使用される例も多い。使用される材料としては所望の粘度、耐久性、透明性や可撓性等により選択される。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ビス（2-エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル、トリス（2-エチルヘキシル）トリメリテート等のトリメリット酸エステル、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス（2-（2-ブトキシエトキシ）エチル）アジペート、ビ

ス（２－エチルヘキシル）アゼレート、ジブチルセバケート、ビス（２－エチルヘキシル）セバケート、ジエチルサクシネート等の脂肪族二塩基酸エステル、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート等の正リン酸エステル、メチルアセチルリシノレート等のリシノール酸エステル、ポリ（１，３－ブタンジオールアジペート）等のポリエステル、グリセリルトリアセテート等の酢酸エステル、Ｎ－ブチルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド、ポリエチレングリコールベンゾエート、ポリエチレングリコールジベンゾエート、ポリプロピレングリコールベンゾエート、ポリプロピレングリコールジベンゾエート、ポリテトラメチレングリコールベンゾエート、ポリテトラメチレングリコールベンゾエート等のポリアルキレンオキサイド（ジ）ベンゾエート、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル、ポリエトキシ変性ビスフェノールＡ、ポリプロポキシ変性ビスフェノールＡ等のポリアルコキシ変性ビスフェノールＡ、ポリエトキシ変性ビスフェノールＦ、ポリプロポキシ変性ビスフェノールＦ等のポリアルコキシ変性ビスフェノールＦ、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン等の多環芳香族、（ビ）ナフトール、（ポリ）エトキシ変性（ビ）ナフトール、（ポリ）プロポキシ変性（ビ）ナフトール、（ポリ）テトラメチレングリコール変性（ビ）ナフトール、（ポリ）カプロラクトン変性（ビ）ナフトール等のナフトール誘導体、ジフェニルスルフィド、ジフェニルポリスルフィド、ベンゾチアゾリルジスルフィド、ジフェニルチオ尿素、モルホリノジチオベンゾチアゾール、シクロヘキシルベンゾチアゾールー２－スルフェンアミン、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラ

スルフィド等の含硫黄化合物が上げられる。好ましくは、（ポリ）エチレングリコールジベンゾエート、（ポリ）プロピレングリコールジベンゾエート、ビナフトール、（ポリ）エトキシ変性ビナフトール、（ポリ）プロポキシ変性ビナフトール、ジフェニルスルフィドである。

[0106] 反応性基を有しない有機化合物成分については、相溶性の点から重量平均分子量が10,000g/mol以下であることが好ましく、5,000g/mol以下が特に好ましい。本発明においては、反応性基を有しない有機化合物の樹脂組成物中の含有量は、樹脂組成物に対して1.5質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが特に好ましい。1.5質量%以下とすることで、反応性基を有しない成分が相溶せずに、固形状またはゲル状等の不溶成分として残存することを防ぐことが容易となるため、硬化物性として透明性、耐熱性に劣ることを防ぐことが容易となり好ましい。また、水蒸気透過度を低下させるためにアルキルアルミニウム等の有機金属化合物を加えることもできる。溶剤を加えることもできるが、真空度の低下をもたらす為、溶剤を添加しないものが好ましい。

[0107] 本発明において、樹脂層が成膜される基材として、特に限定はなく、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、TAC（トリアセチルセルロース）、PC（ポリカーボネート）、PI（ポリイミド）、PMMA（ポリメチルメタクリレート）等の各種の樹脂フィルム、アルミニウムシートなどの各種の金属シート、ガラス基板など、モノマー層の成膜が可能なものであれば、ガスバリアフィルム、光学フィルム、保護フィルムなどの各種の機能性フィルムに利用される各種のベースフィルムが、利用可能である。有機ELディスプレイ用途ではガラス基板を用いることが多い。フレキシブルな有機ELディスプレイを作製する為には、基材もフレキシブルなものでなくてはならず、また、高い寸法安定性と耐熱性が要求されるため、薄膜ガラス基材、PEN、PIまたはそれらの複合材料が用いられることが多い。

- [0108] 本発明の樹脂組成物を基板上に堆積させる方法としては、インクジェット方式、ロールコート方式、スピンコート方式、ダイコート方式、蒸着方式等が挙げられるが、本発明においては蒸着方式が好ましい。
- [0109] 蒸着方式で使用される蒸着装置としては、少なくとも、液状の樹脂組成物をエバポレーターに供給するステップと、前記エバポレーターで樹脂組成物を気化させ、気化した樹脂組成物を排出するステップと、前記気化した樹脂組成物を基板に供給し堆積させるステップと、前記堆積させた樹脂組成物を硬化させるステップを行う手段を備えるものが好ましい。
- [0110] 供給するステップを行う手段は、樹脂組成物を一定量エバポレーターに供給できる方式であれば良いが、ディスペンサーやインクジェットで供給量を制御することが好ましい。特に好ましくはインクジェット方式での供給である。インクジェットのヘッドには発熱するアクチュエーターを具備するサーマル式とピエゾ素子を具備し、電圧を与えることで振動させるピエゾ式があるが、本発明ではピエゾ式が好ましい。これはヘッドの耐久性と供給する樹脂の制御性に優れている為である。
- [0111] 気化させるステップを行う手段は、エバポレーターは内部の圧力を調整できることが好ましく、内部圧力は $0.01\text{ Torr} \sim 10\text{ Torr}$ が好ましい。さらに好ましくは $0.1\text{ Torr} \sim 1\text{ Torr}$ である。さらにエバポレーターは内部の温度を調整できることが好ましく、内部温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましい。さらに好ましくは $200 \sim 250^\circ\text{C}$ である。
- [0112] 排出するステップと堆積させるステップを行う手段は、エバポレーターから気化した樹脂組成物を一定量排出し、枚葉または連続して走行する基材上に蒸着させることで均一な樹脂層を得ることができる。樹脂層は、通常 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である。好ましい厚みとすることで、無機層の強度も確保でき、耐クラック性が向上する。
- [0113] 堆積させた樹脂組成物を硬化させるステップを行う手段では、硬化させる光源はエネルギー線であり、エネルギー線としては、紫外線、可視光線、赤外線、X線、ガンマー線、レーザー光線等の電磁波、アルファ線、ベータ

線、電子線等の粒子線等が挙げられる。本発明においては、これらのうち、紫外線、レーザー光線、可視光線、または電子線が好ましい。特に好ましくは紫外線または可視光線であり、光源の種類としては高圧水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプが挙げられる。省電力や有機材料へのダメージを考慮する必要がある場合は、発熱の少ないLEDランプが好ましい。

[0114] 本発明の樹脂組成物においては、透過率に関しても優れた特性が好まれ、具体的には波長380～780nmにおける各波長の光線透過率が90%以上であることが好ましい。光線透過率は、(株)日立ハイテクノロジーズ製分光光度計U-3900H等の測定機器により測定ができる。

[0115] 本発明の樹脂組成物は、各成分を常法に従い混合溶解することにより調製することができる。例えば、攪拌装置、温度計のついた丸底フラスコに各成分を仕込み、20～80℃、好ましくは40～80℃にて0.5～6時間攪拌することにより得ることができる。

[0116] 本発明の樹脂組成物の粘度は、特に限定はされないが、真空チャンバー内に樹脂を供給する際に、ピエゾ素子使用したノズルを使用することがある為、低粘度が要求される場合がある。その場合、具体的にはE型粘度計(TV-200:東機産業社製)を用いて測定した粘度が25℃で200mPa・s以下である組成物が好ましい。より好ましくは50mPa・s以下であり、特に好ましくは20mPa・sである。

[0117] 常法に従い、本発明の樹脂組成物に前記エネルギー線を照射することにより、本発明の硬化物を得ることができる。本発明の樹脂組成物の液屈折率は通常1.45～1.55が好ましく、より好ましくは1.47～1.54である。屈折率はアッペ屈折率計(型番:DR-M2、(株)アタゴ製)等で測定することができる。

実施例

[0118] 次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、数値の単位「部」は質量部を示す。

[0119] 以下の表 1 に示すような組成にて本発明の紫外線硬化型樹脂組成物及び硬化物を得た。又、表 1 に示す樹脂組成物及び硬化膜の物性値についての評価方法及び評価基準は以下の通りである。

[0120] 表 1 中の合成例 1 及び合成例 2 は、以下の方法で合成した。また、合成例中の物性値は以下の方法で測定した。

[エポキシ当量] J I S K 7 2 3 6 : 2 0 0 1 に記載の方法で測定した。

[0121] 合成例 1 : エポキシカルボキシレート (ポリ) カルボン酸化合物の合成

エポキシ樹脂としてビフェニル型フェノールアラルキルエポキシ樹脂である日本化薬製 NC-3000H (エポキシ価 288 g / eq、 $n = 2.1$) を 144 g、エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸としてアクリル酸 (略称 AA、分子量 72) を 36 g、触媒としてトリフェニルホスフィン を 1.5 g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート 100 g を加え、100℃で 24 時間反応させ、エポキシカルボキシレート化合物を得た。

得られたエポキシカルボキシレート化合物に多塩基酸無水物としてテトラヒドロ無水フタル酸を 4 g (設定酸価 7) 加え、固形分が 70 質量%となるように溶剤としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートを添加し、100℃にて 10 時間加熱して付加反応させ、(ポリ) カルボン酸化合物を得た (実測固形分酸価 11)。

[0122] 合成例 2 : ビナフトールポリエトキシジアクリレートの合成

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、1, 1'-ビ-2-ナフトールを 286.3 g (1.0 mol)、炭酸エチレンを 264.2 g (3.0 mol)、炭酸カリウムを 41.5 g (0.3 mol)、トルエン 2000 ml を仕込み、110℃で 12 時間反応させた。

反応後、得られた反応液を水洗、1% NaOH 水溶液で洗浄し、次いで洗浄水が中性になるまで水洗を行った。水洗後の溶液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒を留去し、1, 1'-ビ-2-ナフトールのエチ

レンオキサイド2mol反応物300.0gを得た。

続いて、攪拌装置、還流管、温度計、及び水分離機をつけたフラスコ中に、1, 1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキサイド2mol反応物187.2g(0.5mol)、アクリル酸86.5g(2.4mol)、パラトルエンスルホン酸0.95g、ハイドロキノン0.87g、トルエン917.4g、シクロヘキサン393.2gを仕込み、反応温度95~105℃で生成水を溶媒と共沸留去しながら反応させた。反応後、25%NaOH水溶液で中和した後、15質量%食塩水200gで3回洗浄し、溶媒を減圧留去後、ビナフトールポリエトキシジアクリレートを得た。

[0123] [評価方法及び評価基準]

(1) 粘度：E型粘度計(TV-200：東機産業(株)製)を用いて25℃で測定した。

[0124] (2) 硬化収縮率：基材上に紫外線硬化型樹脂層を塗布し、高圧水銀灯(80W/cm、オゾンレス)で3000mJ/cm²の照射を行い硬化させ膜比重測定用の硬化物を作製した。

これを、JIS K7112 B法に準拠し、硬化物の比重(DS)を測定した。また、23±2℃で樹脂組成物の比重(DL)を測定し、次式により硬化収縮率を算出した。測定結果は4回の測定結果の平均値で示す。

$$\text{硬化収縮率(\%)} = (DS - DL) / DS \times 100$$

[0125] (3) 液屈折率(25℃)：調合したエネルギー線硬化性樹脂の屈折率(25℃)をアッペ屈折率計(DR-M2：(株)アタゴ製)で測定した。

[0126] (4) Tg(ガラス転移点)：硬化した紫外線硬化性樹脂層のTg点を粘弾性測定システムEXSTAR DMS-6100((株)日立ハイテクサイエンス製)、引張モード、周波数1Hzにて測定した。

[0127] (5) プラズマダメージ：ガラス基板上に紫外線硬化型樹脂組成物を膜厚3μmで塗布し、試料を1cm角に切り出し、UV処理前後のTDS(昇温脱離ガス分析装置)測定を実施した。

UV処理前後のM/Z=28の検出強度が、

2. 0×10^{-11} 以下 . . . A

UV処理前後の $M/Z = 28$ の何れかの検出強度が、

2. 0×10^{-11} 以上 . . . D

で評価を行った。

UV処理条件は波長170nm、照度2.3mW/cm²、照射時間5分間にて実施した。

TDS測定条件は、電子科学（株）製WA1000Sを使用し、昇温レート10℃/分、60℃～300℃、加熱はIRにて実施した。

[0128]

[表1]

表 1

成分A	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	比較例3
ファンクリルFA-BZA	50										
ニューロンチイPHE		50									
アロニックスM117			50								
ビスコート#150				50							
ビスコート#155					50						
KAYARAD OPP-1						50	50	60			
KAYARAD R-604			50	50							
KAYARAD R-684		50			50						
ニューロンチイBPE-4A	50					50					
合成例1							40				
合成例2								40			
Irgacure 819	2			2			1		2		
Speedcure TPO		2			2					2	
Irgacure 369			2			2		1			2
Irgacure 184							1	1			
HDDA									50		50
プレマ- AE-400										50	
KAYARAD DPHA									50		
KAYARAD TMPTA										50	
ライトクリレート-A											50
粘度	21	25	220	12	10	440	19950	1280	49	116	50
硬化収縮率	6.5	6.3	7.0	6.9	6.4	6.2	6.0	6.1	10.4	9.1	5
清濁所率	1.527	1.512	1.482	1.466	1.482	1.557	1.590	1.594	1.473	1.473	8.7
Tg	37	66	51	73	112	48	54	57	49	42	15
ガラス転移温度	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D

[0129] ファンクリル（商品名）FA-BZA：ベンジルアクリレート、日立化成（

株) 製

ニューフロンティア (商品名) PHE : フェノールモノエトキシアクリレート、第一工業製薬 (株) 製

アロニックス (商品名) M117 : ノニルフェノールポリプロポキシアクリレート、東亜合成 (株) 製

ビスコート (商品名) #150 : テトラヒドロフルフリルアクリレート、大阪有機化学工業 (株) 製

ビスコート (商品名) #155 : シクロヘキシルアクリレート、大阪有機化学工業 (株) 製

KAYARAD (商品名) OPP-1 : o-フェニルフェノールモノエトキシアクリレート、日本化薬 (株) 製

KAYARAD R-604 : ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、日本化薬 (株) 製

KAYARAD R-684 : トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、日本化薬 (株) 製

ニューフロンティア BPE-4A : ビスフェノールAテトラエトキシジアクリレート、第一工業製薬 (株) 製

Irgacure (商品名) 819 : ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキサイド、BASFジャパン (株) 製

Irgacure TPO : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、BASFジャパン (株) 製

Irgacure 369 : 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -ブタノン-1、BASFジャパン (株) 製

Irgacure 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、BASFジャパン (株) 製

HDDA : 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ダイセル・サイテック (株) 製

ブレンマー (商品名) AE-400 : ポリエチレングリコールアクリレート

、日油（株）製

KAYARAD DPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬（株）製

KAYARAD TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート、日本化薬（株）製

ライトアクリレートL-A：ラウリルアクリレート、共栄社化学工業（株）製

[0130] 実施例1～8及び比較例1～3の評価結果から明らかなように、特定の組成を有する本発明の樹脂組成物は加工性に優れ、硬化収縮率が低く、プラズマダメージが小さい。その為、例えば各種バリア基材用の有機膜、特に有機EL素子の膜封止用樹脂組成物に適している。

[0131] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本願は、2013年5月23日付で出願された日本国特許出願（2013-108477）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

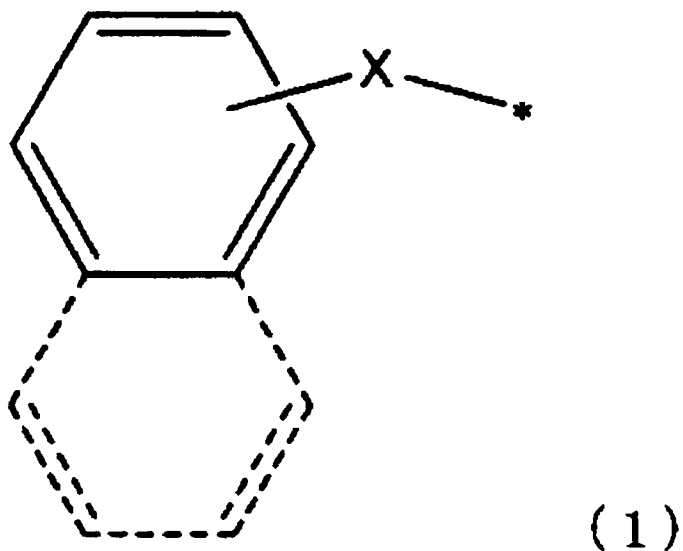
[0132] 本発明の樹脂組成物及びその硬化物は、可視光透過率、加工性に優れ、硬化収縮率が低く基材密着性が良い。またプラズマダメージが小さいことから、各種バリア用材料、特に有機EL素子の膜封止材に適するものである。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物、脂環式炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物及びヘテロ環骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも1種の単官能環状（メタ）アクリレート化合物（A）；
- 芳香族炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物、脂環式炭化水素骨格を有する2つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物及びヘテロ環骨格を有する2つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも1種の2つ以上の官能基を有する環状（メタ）アクリレート化合物（B）；並びに、
- 重合開始剤（C）を含有する有機EL素子封止用の樹脂組成物。
- [請求項2] 液状の樹脂組成物を気化させて基板上に堆積して使用するための請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 基板上に堆積した樹脂組成物を熱または光によって硬化して使用するための請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] さらに無機材料を堆積させ、有機層と無機層を積層させるプロセスに使用するための請求項2又は請求項3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 樹脂組成物の硬化がエネルギー線によって為される請求項3又は請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記エネルギー線の光源がLED（発光ダイオード）である請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記LEDの発光波長が365～425nmの範囲にある請求項6に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記単官能環状（メタ）アクリレート化合物（A）が、下記式（1）で表される骨格を有する芳香族炭化水素骨格を有する単官能（メタ）アクリレート化合物である請求項1乃至請求項7の何れか一項に記

載の樹脂組成物。

[化1]

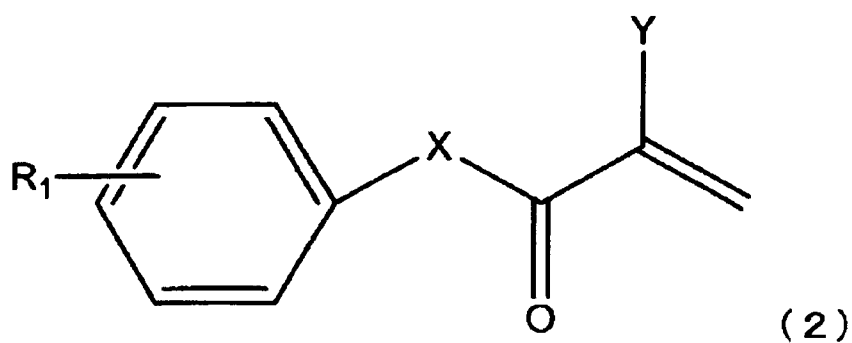


(式中、Xは酸素原子、炭素数1～3のアルキレン基又は炭素数1～3のアルキレンオキシ基を示す。点線はあってもなくても良いことを表し、*は(メタ)アクリロイル基を有する有機基に結合する。)

[請求項9]

前記単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)が、下記式(2)で表される芳香族炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物である請求項1乃至請求項8の何れか一項に記載の樹脂組成物。

[化2]



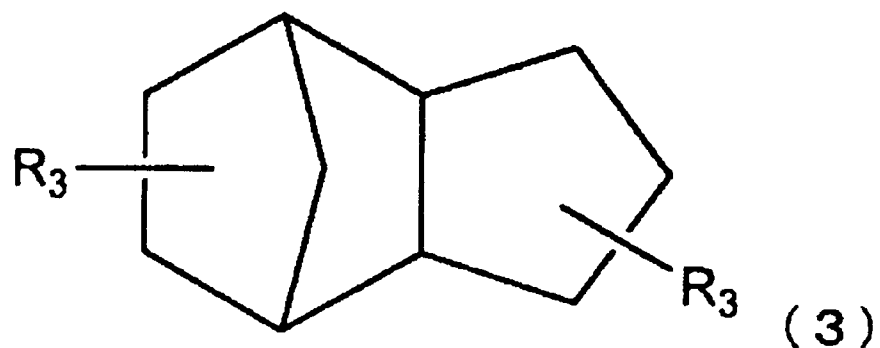
(式中、Xは酸素原子、炭素数1～3のアルキレン基又は炭素数1～3の(ポリ)アルキレンオキシ基を表し、R₁は水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子、(メタ)アクリロイル基、フェニル基又はオキシフェニル基を表し、Yは水素原子、直接結合のフェニル基又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[請求項10] 前記単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)が、1分子中に2つ以上の脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリレート化合物である請求項1乃至請求項7の何れか一項に記載の樹脂組成物。

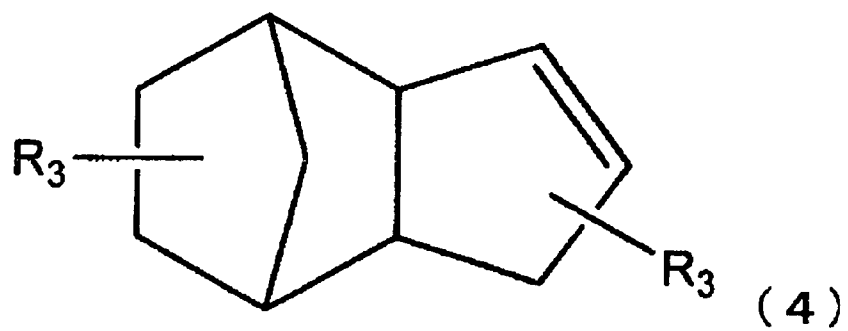
[請求項11] 脂環式炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物が、ジシクロデカン環、トリシクロデカン環、イソボルニル環およびアダマンタン環の何れかを含む請求項10に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記単官能環状(メタ)アクリレート化合物(A)が、下記式(3)～(6)の何れかで表される脂環式炭化水素骨格を有する単官能(メタ)アクリレート化合物である請求項1乃至請求項7の何れか一項に記載の樹脂組成物。

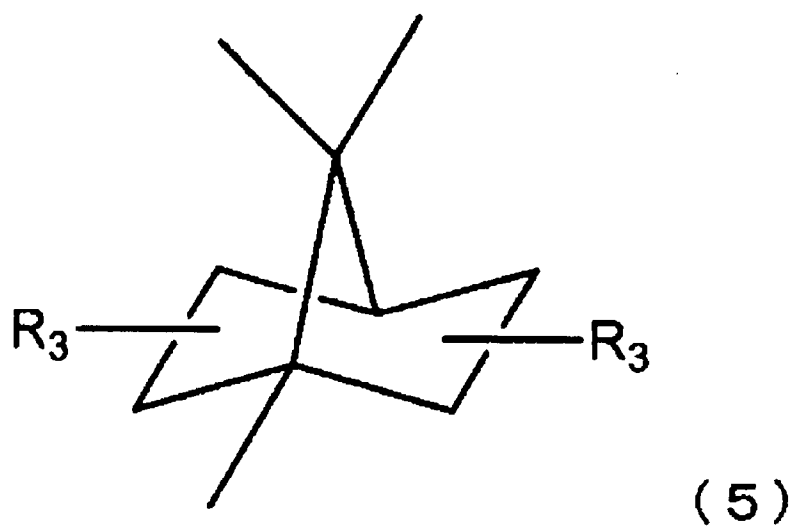
[化3]



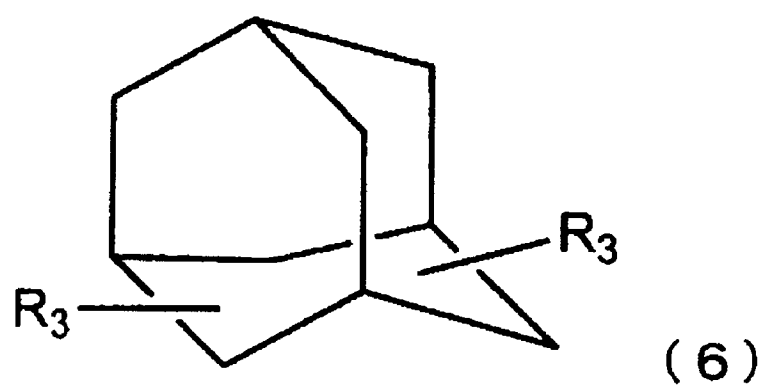
[化4]



[化5]

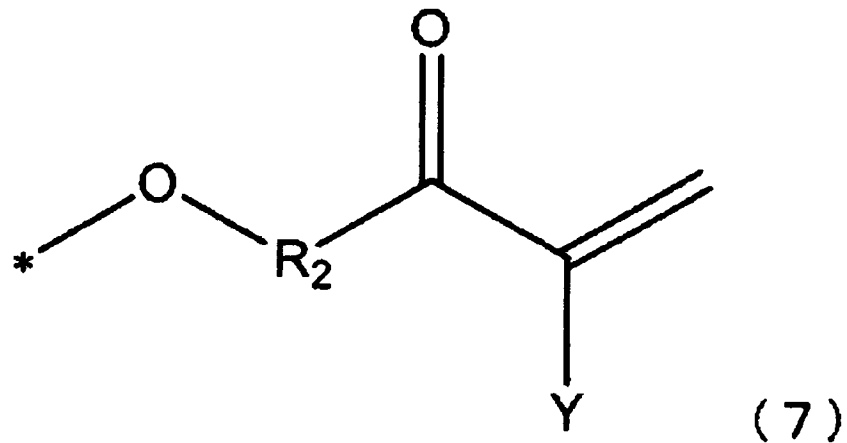


[化6]



(式中、 R_3 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基または下記式(7)を表し、 R_3 において何れか一方は下記式(7)である。)

[化7]

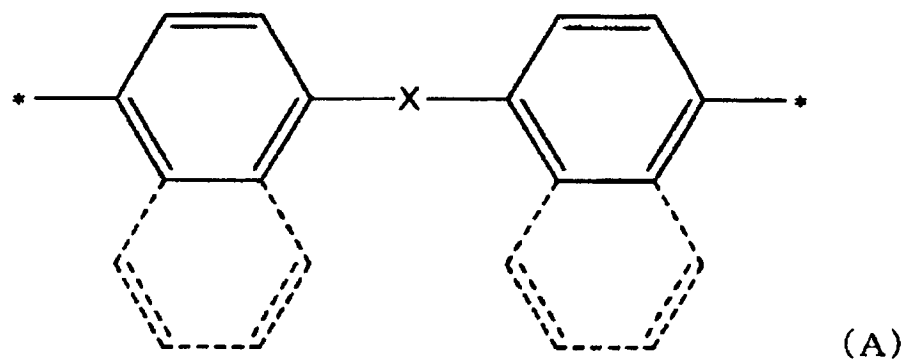


(式中、 R_2 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基又はヒドロキシ基であり、*は環状骨格へ結合する。)

[請求項13]

前記2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(B)が下記式(A)で表される骨格を有する請求項1乃至請求項12の何れか一項に記載の樹脂組成物。

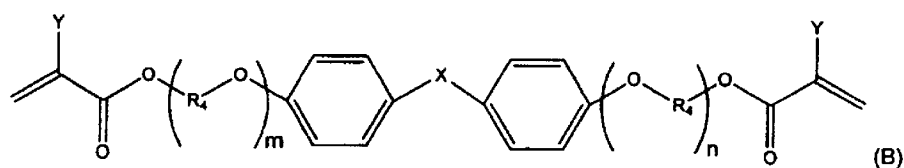
[化8]



(式中、Xは直接結合、メチレン基、ジメチルメチレン基、スルホニル基、硫黄原子または酸素原子を表す。尚、点線はあってもなくても良いことを示し、*は(メタ)アクリロイル基を有する有機基に結合する。)

[請求項14] 前記2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(B)が下記式(B)で表される骨格を有する請求項1乃至請求項13の何れか一項に記載の樹脂組成物。

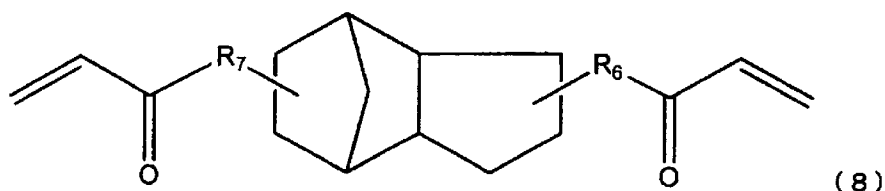
[化9]



(式中、Xは直接結合、メチレン基、ジメチルメチレン基、スルホニル基、硫黄原子または酸素原子を表し、nは繰り返し数であり1～50の整数を示す。)

[請求項15] 前記2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(B)が下記式(8)で表される骨格を有する請求項1乃至請求項12の何れか一項に記載の樹脂組成物。

[化10]

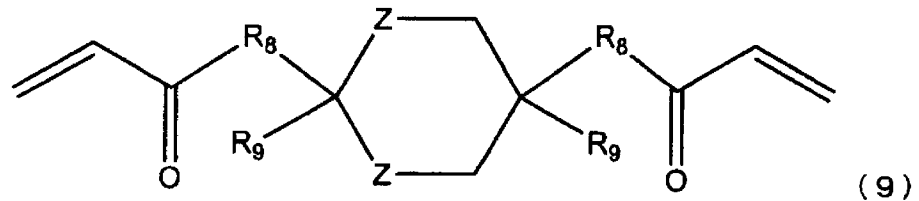


(式中、R₆およびR₇は、それぞれ独立して、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基またはアルキレンオキシ基を表す。)

[請求項16] 前記2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(B)

が下記式（９）で表されるヘテロ環骨格を有する２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート化合物である請求項１乃至請求項１２の何れか一項に記載の樹脂組成物。

[化11]



（式中、 R_8 はそれぞれ独立して、直接結合、炭素数１～６のアルキレン基またはアルキレンオキシ基を表す。 R_9 はそれぞれ独立して、水素、炭素数１～４のアルキレン基またはヒドロキシ基を表す。 Z はそれぞれ独立して炭素、酸素、窒素を表す。）

[請求項17] 単官能環状（メタ）アクリレート化合物（Ａ）：２つ以上の官能基を有する環状（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）の質量比が９：１～１：９である請求項１乃至請求項１６の何れか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項18] 請求項１乃至請求項１７の何れか一項に記載の樹脂組成物を硬化させてなる低透湿バリアフィルム。

[請求項19] 請求項１乃至請求項１７の何れか一項に記載の樹脂組成物を硬化させてなる光学材料を搭載した有機ＥＬディスプレイ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/04(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(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, C08F220/10, C08F290/06, G09F9/30, H01L27/32, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2010-234791 A (Fujifilm Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0052] to [0077]	1-9, 13-14, 17-19
Y	& US 2009/0258235 A1 & EP 2110403 A1	1-7, 10-12, 15, 17-19
A		16
Y	JP 2006-130855 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), paragraphs [0032], [0037], [0041] to [0043]; fig. 1 (Family: none)	1-7, 10-12, 15, 17-19
A		8-9, 13-14, 16
Y	JP 2012-129010 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraphs [0069] to [0071] (Family: none)	6-7

☒ 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 August, 2014 (18.08.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/014629 A1 (Hitachi, Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraph [0048] & JP 2013-232279 A & TW 201217444 A	6-7
A	JP 2012-199062 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), paragraphs [0125] to [0126], [0129] to [0130], [0134] to [0144]; paragraph [0151], example 3 (Family: none)	1, 8-9, 15, 17-19

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, C08F220/10(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i,
H01L27/32(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（I P C））

Int.Cl. H05B33/04, C08F220/10, C08F290/06, G09F9/30, H01L27/32, 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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/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 2010-234791 A（富士フイルム株式会社） 2010.10.21, 段落【0052】 - 【0077】	1-9, 13-14, 17 -19
Y	& US 2009/0258235 A1 & EP 2110403 A1	1-7, 10-12, 15 , 17-19
A		16
Y	JP 2006-130855 A（信越化学工業株式会社） 2006.05.25, 段落【0032】 , 【0037】 , 【0041】 - 【0043】 , 【図 1】	1-7, 10-12, 15 , 17-19
A	（ファミリーなし）	8-9, 13-14, 16

☒ 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 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

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 2012-129010 A (積水化学工業株式会社) 2012.07.05, 段落【0069】 - 【0071】 (ファミリーなし)	6-7
Y	WO 2012/014629 A1 (株式会社日立製作所) 2012.02.02, 段落[0048] & JP 2013-232279 A & TW 201217444 A	6-7
A	JP 2012-199062 A (日本ゼオン株式会社) 2012.10.18, 段落【0125】 - 【0126】, 【0129】 - 【0130】, 【0134】 - 【0144】, 【0151】 実施例 3 (ファミリーなし)	1, 8-9, 15, 17- 19