

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/147189 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/24 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C23C 14/12 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059597
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (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 2012-082661 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
特願 2012-198729 2012 年 9 月 10 日(10.09.2012) JP
特願 2012-198730 2012 年 9 月 10 日(10.09.2012) JP
特願 2012-215140 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 七里 徳重(SHICHIRI Tokushige); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 孫 ウン Chol (SON Eun-Cheol); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 久保田 敬士(KUBOTA Takashi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーロパ (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, 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: CURABLE RESIN COMPOSITION FOR VAPOR DEPOSITION, RESIN PROTECTIVE FILM, ORGANIC OPTICAL DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC OPTICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 蒸着用硬化性樹脂組成物、樹脂保護膜、有機光デバイス、及び、有機光デバイスの製造方法

(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a curable resin composition for vapor deposition, which can be vapor deposited on a base at low temperatures with high vapor deposition efficiency, and which is capable of forming a vapor deposition film that exhibits excellent adhesion to an inorganic material film. Another purpose of the present invention is to provide: a resin protective film which is produced using the curable resin composition for vapor deposition; an organic optical device; and a method for manufacturing an organic optical device. The present invention is a curable resin composition for vapor deposition, which is volatilized by heating and forms a vapor deposition film on a substrate at atmospheric pressure or in a reduced pressure atmosphere. This curable resin composition for vapor deposition contains a polythiol compound that has two or more thiol groups in each molecule, a polyene compound that has two or more carbon-carbon double bonds in each molecule, and a photopolymerization initiator. The polythiol compound and the polyene compound have a molecular weight of 230-500.

(57) 要約: 本発明は、基材上に低温かつ高い蒸着効率で蒸着させることができ、無機材料膜との接着性に優れる蒸着膜を形成することができる蒸着用硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該蒸着用硬化性樹脂組成物を用いて製造される樹脂保護膜、有機光デバイス、及び、有機光デバイスの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、大気圧下又は減圧雰囲気下において、加熱によって揮発させて基材上に蒸着膜を形成する蒸着用硬化性樹脂組成物であって、1 分子中に 2 個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1 分子中に 2 個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とを含有し、前記ポリチオール化合物及び前記ポリエン化合物は、分子量が 230~500 である蒸着用硬化性樹脂組成物である。

WO 2013/147189 A1

明 細 書

発明の名称：

蒸着用硬化性樹脂組成物、樹脂保護膜、有機光デバイス、及び、有機光デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材上に低温かつ高い蒸着効率で蒸着させることができ、無機材料膜との接着性に優れる蒸着膜を形成することができる蒸着用硬化性樹脂組成物に関する。また、本発明は、該蒸着用硬化性樹脂組成物を用いて製造される樹脂保護膜、有機光デバイス、及び、有機光デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機エレクトロルミネッセンス素子や有機薄膜太陽電池素子等の有機薄膜素子を用いた有機光デバイスの研究が進められている。有機薄膜素子は真空蒸着や溶液塗布等により簡便に作製できるため、生産性にも優れる。

[0003] 有機エレクトロルミネッセンス素子は、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料層が挟持された薄膜構造体を有する。この有機発光材料層に一方の電極から電子が注入されるとともに他方の電極から正孔が注入されることにより有機発光材料層内で電子と正孔とが結合して自己発光を行う。有機エレクトロルミネッセンス素子は、バックライトを必要とする液晶表示素子等と比較して視認性がよく、より薄型化が可能であり、かつ、直流低電圧駆動が可能であるという利点を有することから、次世代ディスプレイとして着目されている。

[0004] 有機薄膜太陽電池素子は、無機半導体を使用した太陽電池に比べ、コスト、大面積化、製造工程の容易さ等の点で優れており、種々の構成のものが提案されている。具体的には例えば、非特許文献1には、フタロシアニン銅とペリレン系色素の積層膜を使用した有機太陽電池素子が開示されている。

[0005] これらの有機薄膜素子は、有機層や電極が外気に曝されると、その性能が急

激に劣化してしまうという問題がある。従って、安定性及び耐久性を高めるために、有機薄膜素子を封止して大気中の水分や酸素から遮断することが不可欠となる。

有機薄膜素子を封止する方法としては、内部に吸水剤を設けたメタル缶によって封止する方法が一般的であった。しかしながら、メタル缶により封止する方法では、有機光デバイスを薄型化することが困難となる。そこで、メタル缶を使用しない有機薄膜素子の封止方法の開発が進められている。

[0006] 特許文献 1 には、有機薄膜素子の有機層と電極とを、CVD法により形成した樹脂膜と、窒化珪素 (SiN_x) 膜との積層膜により封止する方法が開示されている。ここで樹脂膜は、窒化珪素膜の内部応力による有機層や電極への圧迫を防止する役割を有する。

[0007] 特許文献 1 に開示された窒化珪素膜で封止を行う方法では、有機薄膜素子の表面の凹凸や異物の付着、内部応力によるクラックの発生等により、窒化珪素膜を形成する際に有機薄膜素子を完全に膜で被覆できないことがある。窒化珪素膜による被覆が不完全であると、水分が窒化珪素膜を通して有機層内に浸入してしまう。

有機層内への水分の浸入を防止するための方法として、特許文献 2 には、無機材料膜と樹脂膜とを交互に蒸着する方法が開示されており、特許文献 3 には、無機材料膜の上に液状のアクリル樹脂を塗布して樹脂膜を形成する方法が開示されている。

[0008] しかしながら、特許文献 2 に開示された方法では、有機薄膜素子の表面に大きな凹凸や異物の付着等がある場合でも完全に被覆するために無機材料膜の膜厚を厚くしないと十分な効果が得られず、このため窒化珪素膜による内部応力が大きくなったり、生産性が悪化したりするという問題があった。また、特許文献 3 に開示された方法では、無機材料膜と樹脂膜との接着性が不足したり、樹脂膜の硬化収縮による内部応力が発生したりする等の問題があった。

[0009] また、有機エレクトロルミネッセンス素子や有機薄膜太陽電池素子等の有機

薄膜素子は、フレキシブル化が検討されており、曲面への対応が可能な他、ロールトゥロール（Roll to Roll）方式に適用可能であることから、コストの点でも有利である。しかし、有機薄膜素子をフレキシブル化させるために用いられるプラスチックフィルム基板は、ガラス基板と比較して水蒸気バリア性に劣るという問題がある。そこで、基材としてプラスチックフィルムを使用する場合は、表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の金属酸化物層を形成してバリア性を付与することにより、水蒸気や酸素等の各種ガスを遮断することが必要となる。

[0010] プラスチックフィルムの表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の金属酸化物層を形成する場合も、表面の凹凸や異物の付着、内部応力によるクラックの発生等によって被覆が不完全になることがあり、特許文献4に開示されているように有機膜を介して金属酸化膜を積層する必要がある。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2000-223264号公報
特許文献2：特表2005-522891号公報
特許文献3：特開2001-307873号公報
特許文献4：特開2008-149710号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：Applied Physics Letters（1986、Vol. 48、P. 183）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、基材上に低温かつ高い蒸着効率で蒸着させることができ、無機材料膜との接着性に優れる蒸着膜を形成することができる蒸着用硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該蒸着用硬化性樹脂組

成物を用いて製造される樹脂保護膜、有機光デバイス、及び、有機光デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、大気圧下又は減圧雰囲気下において、加熱によって揮発させて基板上に蒸着膜を形成する蒸着用硬化性樹脂組成物であって、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とを含有し、前記ポリチオール化合物及び前記ポリエン化合物は、分子量が230～500である蒸着用硬化性樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

[0015] 従来、有機薄膜素子上に形成した無機材料膜や樹脂基板等の基材上に蒸着し硬化させる樹脂膜には、アクリル樹脂及び光ラジカル重合開始剤を含有する硬化性樹脂組成物が用いられていたが、このような硬化性樹脂組成物は、アクリル樹脂及び光ラジカル重合開始剤を気化させるために高温で加熱する必要があった。また、得られる樹脂膜は、特に無機材料膜との接着性が充分でないという問題があった。

本発明者らは、アクリル樹脂に代えてポリエーポリチオール系光硬化性樹脂を用いることにより、低温で蒸着させることができ、無機材料膜との接着性に優れる蒸着膜を形成することができる蒸着用硬化性樹脂組成物が得られることを見出した。更に、本発明者らは、ポリチオール化合物及びポリエン化合物の分子量を共に特定の範囲内とすることにより、蒸着効率を高めることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。このような蒸着用硬化性樹脂組成物は、蒸着効率が高いことに加えてポリチオール化合物とポリエン化合物との蒸着効率が同程度となるため、未反応モノマーの残存が少なく、均一な物性の蒸着膜を効率良く形成することができる。

[0016] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエン化合物とを含有する。このようなポリエーポリチオール系光

硬化性樹脂を用いることにより、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着し硬化させて得られる蒸着膜は、無機材料膜との接着性に優れるものとなり、かつ、該蒸着膜の硬化収縮による内部応力によるクラックの発生を抑制することができる。

[0017] 上記 1 分子中に 2 個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、及び、上記 1 分子中に 2 個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエン化合物は、分子量の下限が 230、上限が 500 である。分子量をこのような範囲内とすることにより、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は蒸着効率が高くなり、また、ポリチオール化合物とポリエン化合物との蒸着効率が同程度となるため、未反応モノマーの残存が少なく、均一な物性の蒸着膜を効率良く形成することができる。

なお、本明細書において 1 分子中に 2 個以上のチオール基を有し、分子量が 230～500 であるポリチオール化合物を、単にポリチオール化合物ともいい、1 分子中に 2 個以上の炭素－炭素二重結合を有し、分子量が 230～500 であるポリエン化合物を、単にポリエン化合物ともいう。

[0018] 分子量が 230 未満であると、ポリチオール化合物及び／又はポリエン化合物が揮発しやすくなって減圧ポンプに吸い込まれる等の不具合が生じ、蒸着効率が低下する。分子量が 500 を超えると、ポリチオール化合物及び／又はポリエン化合物が揮発しにくくなり、蒸着効率が低下する。また、ポリチオール化合物又はポリエン化合物のいずれか一方のみの分子量が 230 未満であるか又は 500 を超えると、ポリチオール化合物とポリエン化合物との蒸着効率の差が大きくなり、未反応モノマーが残存しやすくなる。

上記ポリチオール化合物の分子量の好ましい下限は 234、好ましい上限は 488 であり、より好ましい下限は 300、より好ましい上限は 450 である。また、上記ポリエン化合物の分子量の好ましい下限は 246、好ましい上限は 450 であり、より好ましい下限は 300、より好ましい上限は 423 である。

[0019] 上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物との分子量の比は、1 : 0.

5～1：1.8であることが好ましい。分子量の比が上記範囲を外れると、ポリチオール化合物とポリエン化合物との蒸着効率の差が大きくなり、未反応モノマーが残存しやすくなることがある。上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物との分子量の比は、1：0.6～1：1.5であることがより好ましく、1：0.7～1：1.3であることが更に好ましい。

[0020] 上記ポリチオール化合物及び上記ポリエン化合物は、大気圧窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で示差熱重量同時測定（TG-DTA測定）により求めた重量減少率が、150℃で10%以下、300℃で25%以上であることが好ましい。重量減少率をこのような範囲内とすることにより、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は蒸着効率が高くなり、また、ポリチオール化合物とポリエン化合物との蒸着効率が同程度となるため、未反応モノマーの残存が少なく、均一な物性の蒸着膜を効率良く形成することができる。

なお、上記示差熱重量同時測定は、例えば、TG/DTA装置（例えば、セイコーインスツル社製、「EXSTAR TG/DTA7000」）を用いて行うことができる。

[0021] 上記重量減少率が150℃で10%を超えると、ポリチオール化合物及び／又はポリエン化合物が揮発しやすくなって減圧ポンプに吸い込まれる等の不具合が生じ、蒸着効率が低下することがある。また、ポリチオール化合物又はポリエン化合物のいずれか一方のみの上記重量減少率が150℃で10%を超えると、ポリチオール化合物とポリエン化合物との蒸着効率の差が大きくなり、未反応モノマーが残存しやすくなる。上記ポリチオール化合物の重量減少率の150℃でのより好ましい上限は8%、更に好ましい上限は5%である。また、上記ポリエン化合物の重量減少率の150℃でのより好ましい上限は8%、更に好ましい上限は7%、特に好ましい上限は5%である。上記重量減少率の150℃での下限は特に限定されず、0%であってもよい。

[0022] 上記重量減少率が300℃で25%未満であると、ポリチオール化合物及び／又はポリエン化合物が揮発しにくくなり、蒸着効率が低下することがある。

。また、ポリチオール化合物又はポリエン化合物のいずれか一方のみの重量減少率が300℃で25%未満であると、ポリチオール化合物とポリエン化合物との蒸着効率の差が大きくなり、未反応モノマーが残存しやすくなる。上記ポリチオール化合物の重量減少率の300℃でのより好ましい下限は55%、更に好ましい下限は70%である。また、上記ポリエン化合物の重量減少率の300℃でのより好ましい下限は35%、更に好ましい下限は70%である。

上記重量減少率の300℃での上限は特に限定されず、100%であってもよい。

[0023] 上記ポリチオール化合物としては、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとの反応によって得られるエステルが好適に使用される。

上記メルカプトカルボン酸と多価アルコールとの反応によって得られるエステルとしては、例えば、ペンタエルスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（分子量488、例えば、SC有機化学社製、「PEMP」）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）（分子量356、例えば、SC有機化学社製、「TMMP」）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）（分子量440、例えば、昭和電気社製、「TPMB」）、メチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）（分子量428、例えば、昭和電気社製）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトプロピオネート）（分子量342）、1,4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン（分子量294、例えば、昭和電気社製、「カレンズMT BD1」）、ブタンジオールビスチオグリコレート（分子量239、例えば、淀化学社製、「BDTG」）、ヘキサジオールビスチオグリコレート（分子量286、例えば、淀化学社製、「HDTG」）等が挙げられる。なかでも、蒸着効率が高く硬化性が高いことから、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）が好ましい。また、その他のポリチオール化合物としては、例えば、1,10-ドデカンジチオール（分子量234、例えば、和光純薬工業社製）等が挙げられる。

。

これらのポリチオール化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0024] 上記ポリエン化合物としては、芳香環を有するポリエン化合物が好適に使用される。芳香環を有するポリエン化合物を用いることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる樹脂保護膜は、耐熱性に優れるものとなる。より詳細には、特にガラス転移点が上昇し、高温での信頼性の高い樹脂保護膜となる。

上記芳香環を有するポリエン化合物としては、例えば、フタル酸ジアリル（分子量246）、イソフタル酸ジアリル（分子量246）、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリアリル（分子量330）、ジフェン酸ジアリル（分子量322、例えば、日本蒸留工業社製、「DAD」）、2, 3-ナフタレンカルボン酸ジアリル（分子量296、例えば、日本蒸留工業社製、「DANO」）、ジフェニルジアリルシラン（分子量261、例えば、東京化成工業社製）、2, 2'-ジアリルビスフェノールA（分子量308、例えば、大和化成社製、「DABPA」）、ピロメリット酸テトラアリル（分子量414、例えば、和光純薬工業社製）等が挙げられる。なかでも、粘度が低く蒸着効率が高いことから、2, 3-ナフタレンカルボン酸ジアリルが好ましい。これらの芳香環を有するポリエン化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0025] また、上記ポリエン化合物としては、芳香環を有さないポリエン化合物を使用することもできる。上記芳香環を有さないポリエン化合物としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート（分子量249、例えば、日本化成社製、「TAIC」）、トリメタリルイソシアヌレート（分子量291、例えば、日本化成社製、「TMAIC」）、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル（分子量242、例えば、ダイソー社製、「T-30P」）等が挙げられる。なかでも、粘度が低く硬化性が高いことから、トリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの芳香環を有さないポリエン化合物は、単独で用い

られてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0026] 上記ポリエン化合物としては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物も好適に使用される。

上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、1,9-ノナンジオールジアクリレート(分子量268、例えば、共栄社化学社製、「ライトアクリレート1,9ND-A」)、1,12-ドデカンジオールジメタクリレート(分子量340、例えば、サートマー社製、「CD262」)、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(分子量304、例えば、共栄社化学社製、「ライトアクリレートDCP-A」)、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールアクリル酸付加物(分子量291、例えば、共栄社化学社製、「ライトアクリレートHPP-A」)、2以上の(メタ)アクリロイル基を有するトリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、共栄社化学社製、「ライトアクリレートTMP-A」(分子量296))、イソシアヌル酸トリアクリレート(分子量423、例えば、東亜合成社製、「アロニックスM-315」)等が挙げられる。これらの(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

なお、本明細書において、上記「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味し、上記「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0027] 更に、上記ポリエン化合物としては、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等のアリルエーテル化合物、スチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物等も好適に使用される。

[0028] 上記ポリエン化合物が上記芳香環を有さないポリエン化合物を含有する場合、上記芳香環を有さないポリエン化合物の含有割合は、硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる樹脂保護膜の耐熱性の観点から、ポリエン化合物全体に対して、好ましい上限が50重量%である。

[0029] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物における上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物との配合割合は特に限定されないが、重量比でポリチオール化合物：上記ポリエン化合物＝25：75～68：32となるように配合することが好ましい。

また、上記ポリチオール化合物のチオール基と上記ポリエン化合物の炭素－炭素二重結合とのモル比がチオール基：炭素－炭素二重結合＝1：0.4～1：2.5となるように配合することが好ましい。チオール基のモル数が炭素－炭素二重結合のモル数の2.5倍を超える場合、又は、チオール基のモル数が炭素－炭素二重結合のモル数の0.4倍未満である場合、未反応モノマーが残存しやすくなり、アウトガスが発生したり均一な物性の蒸着膜が効率良く得られなかったりすることがある。上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物とは、チオール基：炭素－炭素二重結合＝1：0.5～1：2となるように配合することがより好ましく、1：1付近となるように配合することが更に好ましい。

[0030] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲において、上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物とに加えて、その他の硬化性化合物を含有してもよい。

上記その他の硬化性化合物としては、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、エピスルフィド樹脂等が挙げられる。

[0031] 上記その他の硬化性化合物の含有量は、蒸着用硬化性樹脂組成物の粘度、得られる蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着し硬化させて得られる蒸着膜の耐熱性や無機材料膜との接着性、該蒸着膜の硬化収縮の抑制の観点から、上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物との合計100重量部に対して、好ましい上限が50重量部である。上記その他の硬化性化合物の含有量のより好ましい上限は30重量部である。

[0032] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有する。

上記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、p-アミノベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息

香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系光重合開始剤や、アセトフェノン、ベンズアルデヒド、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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]、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系光重合開始剤や、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エーテル系光重合開始剤や、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物や、ジアゾアミノベンゼン等のジアゾ系化合物や、4,4'-ジアジドスチルベン-p-フェニレンビスアジド、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、アシルホスフィンオキサイド、ジフェニルエタンジオン、カンファークイノン、アントラキノ、ミヒラーケトン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0033] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物において、上記光重合開始剤の含有量は、得られる蒸着用硬化性樹脂組成物の重合率、硬化反応速度、硬化物の均一性の観点から、上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物との合計100重量部に対して、好ましい下限が0.0001重量部、好ましい上限が10重量部である。上記光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0034] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、光増感剤を含有してもよい。上記光増感剤は、上記光重合開始剤の重合開始効率をより向上させて、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物の硬化反応をより促進させる役割を有する。

[0035] 上記光増感剤としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物や、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)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等が挙げられる。これらの光増感剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0036] 上記光増感剤の含有量は、増感効果や、蒸着用硬化性樹脂組成物の深部への光の透過性の観点から、上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物との合計100重量部に対して、好ましい下限が0.03重量部、好ましい上限が2重量部である。上記光増感剤の含有量のより好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は1重量部である。

[0037] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

上記重合禁止剤としては、例えば、N-ニトロソアリールヒドロキシルアミン塩、フェノール誘導体、ヒドロキノン誘導体等が挙げられる。

上記N-ニトロソアリールヒドロキシルアミン塩としては、例えば、N-ニトロソフェニル・ヒドロキシルアミンのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩、アルミニウム塩、銅塩、亜鉛塩、セリウム塩、鉄塩、ニッケル塩、コバルト塩等が挙げられる。なかでも、N-ニトロソフェニル・ヒドロキシルアミンのアンモニウム塩が好ましい。

上記フェノール誘導体としては、例えば、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。なかでも、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)が好ましい。

上記ヒドロキノン誘導体としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチールエーテル等が挙げられる。なかでも、蒸着用硬化性樹脂組成物に大量に添加しても、蒸着時に揮発しにくく蒸着膜に移行しにくいいため、光硬化を阻害しないという点で、N-ニトロソアリールヒドロキシルアミン塩が好ましい。

これらの重合禁止剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0038] 上記重合禁止剤の含有量は、得られる蒸着用硬化性樹脂組成物の硬化性の観点から、上記ポリチオール化合物と上記ポリエン化合物との合計 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.0001 重量部、好ましい上限が 1.0 重量部である。上記重合禁止剤の含有量のより好ましい下限は 0.0005 重量部、より好ましい上限は 0.1 重量部である。

[0039] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、接着性付与剤を含有してもよい。上記接着性付与剤としては、例えば、グリシドキシトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤や、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。これらの接着性付与剤は、単独で用いられてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。

[0040] 上記本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、更に、本発明の目的を阻害しない範囲において、酸化防止剤、充填剤、硬化促進剤、可塑剤、界面活性剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収材、有機溶剤等の添加剤を必要に応じて含有してもよい。

[0041] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、E 型粘度計を用いて、25℃、2.5 rpm の条件で測定した粘度の好ましい上限が 500 mPa・s である。上記粘度が 500 mPa・s を超えると、得られる蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着させるために高温で加熱することが必要となることがある。本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物の粘度のより好ましい上限は 450 mPa・s、更に好ましい上限は 200 mPa・s である。

また、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、低粘度であることが好ましいが、実質的な下限は 15 mPa・s である。

[0042] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を調製する方法は特に限定されず、例えば、上記ポリチオール化合物、上記ポリエン化合物、光重合開始剤、及び、必要に応じて添加する光増感剤等の各種添加剤を、遊星式攪拌装置、ホモディスパー、万能ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、2 本ロール、3 本

ロール、押出機等の公知の各種混練機を単独又は併用して、常温下又は加熱下で、常圧下、減圧下、加圧下又は不活性ガス気流下等の条件下で均一に混練する方法等が挙げられる。

[0043] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を光硬化させて得られる樹脂保護膜もまた、本発明の1つである。

[0044] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を光硬化させる方法としては、例えば、 $300\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の波長及び $300 \sim 3000\text{ mJ/cm}^2$ の積算光量の光を照射する方法等が挙げられる。

[0045] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物に光を照射するための光源は特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマレーザ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LEDランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光源は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

これらの光源は、上記光重合開始剤の吸収波長に合わせて適宜選択される。

[0046] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物への光の照射手段としては、例えば、各種光源の同時照射、時間差をおいての逐次照射、同時照射と逐次照射との組み合わせ照射等が挙げられ、いずれの照射手段を用いてもよい。

[0047] 本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着し光硬化させて得られる樹脂保護膜により有機薄膜素子を保護してなる有機光デバイスもまた、本発明の1つである。有機薄膜素子を、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着し光硬化させて得られる樹脂保護膜によって保護することにより、有機薄膜素子内への水分の浸入を十分に防止して有機薄膜素子の性能及び耐久性を高く維持することができ、かつ、有機光デバイスの薄型化が可能となる。

また、有機薄膜素子上に本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着する工程と、蒸着した蒸着用硬化性樹脂組成物を光硬化させて上記有機薄膜素子上に樹脂保護膜を形成する工程とを有する有機光デバイスの製造方法もまた、本発

明の1つである。

[0048] 上記有機薄膜素子は特に限定されず、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう）、有機薄膜太陽電池素子等が挙げられる。

上記有機EL素子は、例えば、基板の上に、ホール注入電極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び電子注入電極をそれぞれ順に真空蒸着することにより形成することができる。

[0049] 上記有機薄膜素子が有機EL素子である場合、有機光デバイスは、下面側（基板において素子が形成されない側）から光を取り出すボトムエミッション構造であってもよいし、上面側（基板において素子が形成される側）から光を取り出すトップエミッション構造であってもよい。

[0050] 上記有機薄膜素子は、基板上に配置され、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着し光硬化させて得られる樹脂保護膜により保護される前に、上記有機薄膜素子を含む領域を覆うように予め無機材料膜で被覆されていることが好ましい。

上記基板は特に限定されず、例えば、単純マトリックス型（パッシブ型）の光デバイスでは透明ガラス基板を用いることができ、アクティブ・マトリックス型の光デバイスでは、透明ガラス基板上に複数のTFT（薄膜トランジスタ）及び平坦化層を備えたTFT基板を用いることができる。

[0051] 上記無機材料膜を構成する無機材料としては、例えば、窒化珪素（ SiN_x ）や酸化珪素（ SiO_x ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）等が挙げられる。上記無機材料膜は、1層からなるものであってもよく、複数種の層を積層したものであってもよい。

[0052] 上記無機材料膜によって上記有機薄膜素子を被覆する方法は特に限定されず、上記無機材料膜が窒化珪素や酸化珪素からなる場合には、スパッタリング法や電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマCVD法等が挙げられる。上記スパッタリング法は、例えば、キャリアガスとしてアルゴンガスや窒素ガス等の単独又は混合ガスを用い、室温、電力50～1000W、圧力0.

0.01～0.1 Torrの条件で行うことが好ましい。

上記ECRプラズマCVD法は、例えば、 SiH_4 と O_2 との混合ガス（酸化珪素の場合）又は SiH_4 と N_2 との混合ガス（窒化珪素の場合）を用い、温度30℃～100℃、圧力10mTorr～1Torr、周波数2.45GHz、電力10～1000Wの条件で行うことが好ましい。

[0053] 上記有機薄膜素子上に本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着する方法としては、フラッシュ蒸着法を用いることが好ましい。

[0054] 上記有機薄膜素子上に本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着する工程は、低温で行うことができる。

具体的には、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を上記有機薄膜素子上に蒸着させる際の加熱温度の好ましい下限は150℃、好ましい上限は300℃である。上記加熱温度が150℃未満であると、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を上記有機薄膜素子上に十分に蒸着させることができないことがある。上記加熱温度が300℃を超えると、蒸着用硬化性樹脂組成物が硬化することがある。上記加熱温度のより好ましい下限は170℃、より好ましい上限は250℃である。

[0055] 上記有機薄膜素子上に本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着する工程は、大気圧下又は減圧雰囲気下において行われる。

具体的には、蒸着性や、減圧工程時間の観点から、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物を上記有機薄膜素子上に蒸着させる際の雰囲気圧力の好ましい下限は 10^{-3} Pa、好ましい上限は100Paである。上記雰囲気圧力のより好ましい下限は 10^{-1} Pa、より好ましい上限は50Paである。

[0056] 上記有機薄膜素子上に樹脂保護膜を形成する工程において、本発明の蒸着用硬化性樹脂組成物は、上述した方法により光硬化させることにより、本発明の樹脂保護膜として形成することができる。

[0057] 本発明の有機光デバイスに形成される樹脂保護膜の厚さは特に限定されないが、無機材料膜の内部応力による有機薄膜素子や電極への圧迫を防止する効果や、有機光デバイスの薄型化の観点から、好ましい下限は0.1μm、好

ましい上限は $20\text{ }\mu\text{m}$ である。上記樹脂保護膜の厚さのより好ましい下限は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $2\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0058] 本発明の有機光デバイスにおいては、有機薄膜素子を大気中の水分や酸素から保護する効果を高くするため、上記樹脂保護膜上に更に無機材料膜を積層することが好ましい。上記樹脂保護膜上に積層される無機材料膜を構成する無機材料や形成方法としては、上述した有機薄膜素子を被覆する無機材料膜と同様である。

[0059] 上記樹脂保護膜上に形成される無機材料膜の厚さは特に限定されないが、水分の浸入防止や、無機材料膜のクラック発生防止、製膜時間の観点から、好ましい下限は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $20\text{ }\mu\text{m}$ である。上記樹脂保護膜上に形成される無機材料膜の厚さのより好ましい下限は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $10\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0060] 本発明の有機光デバイスを光や酸素から更に厳密に保護するため、樹脂保護膜と無機材料膜を2層以上交互に積層してもよい。上記交互に積層される樹脂保護膜及び無機材料膜を構成する材料や形成方法としては、上述した樹脂保護膜及び無機材料膜と同様である。

発明の効果

[0061] 本発明によれば、基材上に低温かつ高い蒸着効率で蒸着させることができ、無機材料膜との接着性に優れる蒸着膜を形成することができる蒸着用硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該蒸着用硬化性樹脂組成物を用いて製造される樹脂保護膜、有機光デバイス、及び、有機光デバイスの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0062] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0063] (実施例1～21、比較例1～15)

(1) 有機EL素子が配置された基板の作製

ガラス基板(長さ 25 mm 、幅 25 mm 、厚さ 0.7 mm)にITO電極を

1000 Åの厚さで成膜したものを基板とした。上記基板をアセトン、アルカリ水溶液、イオン交換水、イソプロピルアルコールにてそれぞれ15分間超音波洗浄した後、煮沸させたイソプロピルアルコールにて10分間洗浄し、更に、UV-オゾンクリーナ（日本レーザー電子社製、「NL-UV253」）にて直前処理を行った。

次に、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダに固定し、素焼きの坩堝にN, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン (α -NPД) を200 mg、他の異なる素焼き坩堝にトリス(8-ヒドロキシキノリ)アルミニウム (Alq_3) を200 mg入れ、真空チャンバー内を、 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、 α -NPДの入った坩堝を加熱し、 α -NPДを蒸着速度15 Å/sで基板に堆積させ、膜厚600 Åの正孔輸送層を成膜した。次いで、 Alq_3 の入った坩堝を加熱し、15 Å/sの蒸着速度で膜厚600 Åの発光層を成膜した。その後、正孔輸送層及び発光層が形成された基板を別の真空蒸着装置に移し、この真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ボートにフッ化リチウム200 mgを、別のタングステン製ボートにアルミニウム線1.0 gを入れた。その後、真空蒸着装置の蒸着器内を 2×10^{-4} Paまで減圧してフッ化リチウムを0.2 Å/sの蒸着速度で5 Å成膜した後、アルミニウムを20 Å/sの速度で1000 Å成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し、10 mm × 10 mmの有機EL素子が配置された基板を取り出した。

[0064] (2) 無機材料膜Aによる被覆

得られた有機EL素子が配置された基板の、該有機EL素子の全体を覆うように、13 mm × 13 mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Aを形成した。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を10 sccm及び200 sccmとし、RFパワーを10 W（周波数2.45 GHz）、チャンバー内温度を100℃、チャンバー内圧力を0.9 Torrとする条件で行った。

形成された無機材料膜Aの厚さは、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0065] (3) 樹脂保護膜の形成

表1～5に示した組成に従って、各材料を、セパラブルフラスコを用い、 60°C に加熱して均一に攪拌混合して蒸着用硬化性樹脂組成物を調製した。

真空装置内に、無機材料膜Aで被覆された有機EL素子が配置された基板を設置し、真空装置の中に設置された加熱ボートに蒸着用硬化性樹脂組成物を 1 g 入れ、 10 Pa に減圧して、有機EL素子を含む $11\text{ mm}\times 11\text{ mm}$ の四角形の部分に、得られた蒸着用硬化性樹脂組成物を 200°C にて加熱し、厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ になるように真空蒸着を行った。その後、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長 365 nm の紫外線を照射量が $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射して、蒸着用硬化性樹脂組成物を硬化させて樹脂保護膜を形成した。

なお、示差熱重量同時測定装置（セイコーインスツル社製「EXSTARTG/DTA7000」）を用いて、使用したポリチオール化合物及びポリエン化合物について示差熱重量同時測定を行い、大気圧窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、 150°C 及び 300°C での重量減少率を求めた。結果を表1～5に示した。

[0066] (4) 無機材料膜Bによる被覆

樹脂保護膜が形成された有機EL素子が配置された基板の $11\text{ mm}\times 11\text{ mm}$ の樹脂保護膜の全体を覆うように、 $12\text{ mm}\times 12\text{ mm}$ の開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機材料膜Bを形成して有機光デバイス（有機EL素子デバイス）を得た。

プラズマCVD法は、原料ガスとして SiH_4 ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を SiH_4 ガス 10 sccm 、窒素ガス 200 sccm とし、RFパワーを 10 W （周波数 2.45 GHz ）、チャンバー内温度を 100°C 、チャンバー内圧力を 0.9 Torr とする条件で行った。

形成された無機材料膜Bの厚さは、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0067] (評価)

実施例及び比較例で得られた蒸着用硬化性樹脂組成物及び有機光デバイスについて、以下の方法により評価を行った。結果を表1～5に示した。

[0068] (1) 粘度

各実施例及び各比較例で得られた有機EL表示素子用封止剤について、E型粘度計(BROOKFIELD社製、「DV-III」)を用いて、25℃、2.5rpmの条件で粘度を測定した。

[0069] (2) 蒸着量

真空蒸着装置の中に設置された加熱ボートに、各実施例及び各比較例で得られた蒸着用硬化性樹脂組成物を約0.5g入れ、加熱ボートの上部約6cmの位置にガラス基板(1辺が10cm)を設置して、装置内を10Paに減圧した。加熱ボートを200℃に加熱して蒸着用硬化性樹脂組成物を揮発させ、ガラス基板上に蒸着した。その後、蒸着されたガラス基板を取り出し、LED-UVランプを用いて紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射して、蒸着用硬化性樹脂組成物を硬化させて樹脂保護膜を得た。得られた樹脂保護膜の膜厚を表面粗さ計(アルバック社製、「Dektak」)にて測定した。

[0070] (3) 樹脂保護膜の硬化性

樹脂保護膜表面の触診試験を行い、表面が乾燥して硬化していると評価された場合を「○」、粘着性があったり、液状であったりした場合を「×」として樹脂保護膜の硬化性を評価した。

[0071] (4) 加熱重量減少率

各実施例及び各比較例で得られた硬化性樹脂組成物の耐熱性の評価として、加熱重量減少率を測定した。

各実施例及び各比較例で得られた硬化性樹脂組成物をそれぞれアルミパンに10mg秤量し、高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射することにより硬化させて樹脂硬化物を得た。

得られた樹脂硬化物について、示差熱重量同時測定装置(セイコーインス

ツル社製「EXSTAR TG/DTA7000」)を用いて測定を行い、大気圧窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分、300℃での重量減少率を求めた。

[0072] (5) 樹脂保護膜の全光線透過率

各実施例及び各比較例で得られた蒸着用硬化性樹脂組成物をそれぞれ75 mm×25 mm×1 mmのガラス板2枚の間に10 μmの厚みに形成し、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365 nmの紫外線を照射量が3000 mJ/cm²となるように照射することにより硬化させて樹脂保護膜を得た。得られた樹脂保護膜について、分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製、「U-2900」)を用いて全光線透過率を測定した。

[0073] (6) 有機光デバイスの外観

各実施例及び各比較例で得られた有機光デバイスをそれぞれ目視にて観察し、剥離やクラックが全く認められなかった場合を「○」、一部でも剥離やクラックが認められた場合を「×」として評価した。

[0074] (7) 有機光デバイスの発光状態

各実施例及び各比較例で得られた有機光デバイスをそれぞれ25℃、50% RHの条件下に24時間暴露した後、6 Vの電圧を印加し、有機光デバイスの発光状態(発光及びダークスポット、画素周辺消光の有無)を目視で観察し、ダークスポットや周辺消光が無く均一に発光した場合を「○」、僅かでもダークスポットや周辺消光が認められた場合を「×」として評価した。

[0075]

[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
組成 (重量部)	ポリチオール 化合物	ブタンジオールビスチオグリコレート (分子量239、淀化学社製、「BDTG」)	0.1	50	45	50	40
	フタル酸ジアリル (分子量246)	重量減少率(150℃)	98	—	—	—	—
		重量減少率(300℃)	3	—	—	—	—
		重量減少率(150℃)	100	—	—	—	—
		重量減少率(300℃)	0.3	—	—	—	—
	2, 3-ナフタレンカルボン酸ジアリル (分子量296、日本蒸留工業社製、「DANO」)	重量減少率(150℃)	97	—	—	—	—
	1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリアリル (分子量330、東京化成工業社製)	重量減少率(150℃)	0.6	—	—	—	—
	ピロメリット酸テトラアリル (分子量414、和光純薬工業社製)	重量減少率(300℃)	95	—	—	—	—
		重量減少率(150℃)	0.1	—	—	—	—
		重量減少率(300℃)	40	—	—	—	—
		重量減少率(150℃)	0.1	—	—	—	—
評価	光重合開始剤	1-ヒドロキシジクロヘキシルフェニルケトン (BASF Japan社製、「IRGACURE185」)	3	3	3	3	3
	光増感剤	2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬社製、「DETX-S」)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ポリチオール化合物・ポリエン化合物(分子量)		1:1	1:1.2	1:1.4	1:1.7	1:1.8
	チオール基・炭素-炭素二重結合(モル比)		1:1	1:0.9	1:1.3	1:1.2	1:0.9
	粘度(mPa・s)		15	20	30	35	50
	蒸着量(μm)		1.2	1.5	1.7	0.8	0.7
	樹脂保護膜の硬化性		○	○	○	○	○
	加熱重量減少率(300℃)		4%	2%	4%	3%	4%
	樹脂保護膜の全光線透過率(%)		98	98	96	96	98
	有機光デバイスの外觀(剥離、クラック)		○	○	○	○	○
	有機光デバイスの発光状態(ダークスポット、周辺消光)		○	○	○	○	○

[0076] [表2]

実施例7												実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12					
ポリチオール化合物	トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート) (分子量356、SC有機化学社製、「TMMP」)	重量減少率(150℃)	0.2	50	50	50	50	50	50	—	—										
		重量減少率(300℃)	55																		
		重量減少率(150℃)	0.1																		
		重量減少率(300℃)	25																		
	ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート) (分子量488、SC有機化学社製、「PEMP」)	重量減少率(150℃)	3	50	—	—	—	—	—	40	—										
		重量減少率(300℃)	100																		
		重量減少率(150℃)	0.3																		
		重量減少率(300℃)	97																		
	ポリエン化合物	2,3-ナフタレンカルボン酸ジアリル (分子量296、日本蒸留工業社製、「DANO」)	重量減少率(150℃)	0.1	—	—	—	—	—	50	—	—									
			重量減少率(300℃)	40																	
ピロメリット酸トトラリル (分子量414、和光純薬工業社製)		重量減少率(150℃)	0.1	—									—	—	—	—	—	—	50		
		重量減少率(300℃)	0.1																		
その他の硬化性化合物 光重合開始剤 光増感剤	イソシアヌル酸トリアクリレート (分子量423、東亜合成社製、「アロニクスM-315」)	重量減少率(150℃)	0.1		—	—	—	—	—	—	—	—									
		重量減少率(300℃)	35																		
		ポリチオール化合物、ポリエン化合物(分子量)	チオール基:炭素-炭素二重結合(モル比)	1:0.7									1:0.8	1:0.8	1:1.2	1:0.5	1:0.9				
																		1:1	1:0.8	1:0.8	1:1.2
30	80				90	50	30	150													
									1.2	1.2	1.3	0.8									
		蒸着量(μm)	樹脂保護膜の硬化性	O									O	O	O	O	O				
																		加熱重量減少率(300℃)	3%	2%	2%
樹脂保護膜の全光線透過率(%)	98				98	98	98	98													
									有機光デバイスの外観(剥離、クラック)	O	O	O									
		有機光デバイスの発光状態(ダークスポット、周辺消光)	O	O									O	O	O	O					

[0077] [表3]

組成 (重量部)	ポリチオール 化合物	トリメチロールプロパントリリス(3-メルカプトプロピオネート) (分子量356、SC有機化学社製、「TMMP」)	重量減少率(150℃)	0.2	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	
		1, 10-ドデカンジチオール (分子量234、和光純薬工業社製)	重量減少率(300℃)	55	46	63	30	25	68	—	50	30	46	
			重量減少率(150℃)	8										
			重量減少率(300℃)	95										
	ポリエー ン 化合物	トリアリルイソシアレート (分子量249、日本化成社製、「TAIC」)	重量減少率(150℃)	7	54	37	70	75	32	45	—	—	—	54
		重量減少率(300℃)	100											
		1, 12-ドデカンジチオールジメタクリレート (分子量340、サートマー社製、「CD262」)	重量減少率(150℃)	0.6										
		重量減少率(300℃)	97											
	その他の 硬化性化合物	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、「JER 806」)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20
		光重合開始剤	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルエタン (BASF Japan社製、「IRGACURE184」)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
			光増感剤	2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化学社製、「DETX-S」)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	評価	ポリチオール化合物: ポリエー化合物(分子量)		1:0.7	1:0.7	1:0.7	1:0.7	1:0.7	1:0.7	1:1.1	1:1	1:1	1:0.7	1:0.7
		チオール基: 炭素-炭素二重結合(モル比)		1:1	1:0.5	1:2	1:2.5	1:0.4	1:1	1:1	1:0.7	1:1.6	1:1	1:1
		粘度(mPa・s)		250	270	220	200	300	170	30	20	450		
		蒸着量(μm)		0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.8	1.1	1.4	0.7		
樹脂保護膜の硬化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
加熱重量減少率(300℃)		6%	6%	6%	7%	8%	10%	9%	10%	12%				
樹脂保護膜の全光線透過率(%)		97	96	97	97	96	97	98	95					
有機光デバイスの外観(剥離、クラック)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
有機光デバイスの発光状態(ダークスポット、周辺消光)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

[表5]

		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	
評価	ポリチオール化合物	トリメチロールプロパンポリス(3-メルカプトプロピオネート) (分子量356、SC有機化学社製、「TMMP」)	重量減少率(150℃)	0.2						
		トリス[(メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]インシアネート (分子量525、SC有機化学社製、「TEMPIC」)	重量減少率(300℃)	55						
	ポリエーテル化合物	シクロヘキサジメタノーリジビニルエーテル (分子量196、日本カーバート社製、「CHDVE」)	重量減少率(150℃)	55						
		2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン (分子量568、ケイアイ化成社製)	重量減少率(300℃)	98						
			重量減少率(150℃)	0.1						
	その他の硬化性化合物	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、「JER 806」)								
		2-エチルヘキシルオキセタン (東亜合成社製、「アロンオキセタンOXT-212」)								
		脂環式エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製、「エピクロン2021P」)								
	光重合開始剤	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASF Japan社製、「IRGACURE184」)	3	3	3	3	3	3	3	3
		4-メチルフェニル-4-(2-メトキシプロピル)フェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェート (BASF Japan社製、「IRGACURE250」)								
光増感剤	2, 4-ジエチルサルチオキサン (日本化薬社製、「DET-X-S」)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	
ポリチオール化合物: ポリエーテル化合物(分子量)										
チオール基: 炭素-炭素二重結合(モル比)										
評価	粘度(mPa・s)	30	100	200	40	45	400	450	200	
	蒸着量(μm)	0.1	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	
	樹脂保護膜の硬化性	○	○	○	×	×	○	○	×	
	加熱重量減少率(300℃)	11%	4%	4%	—	—	3%	3%	—	
	樹脂保護膜の全光線透過率(%)	97	94	94	—	—	94	94	—	
	有機光デバイスの外観(剥離、クラック)	○	○	○	—	—	○	○	—	
有機光デバイスの発光状態(ダークスポット、周辺消光)										
		×	×	×	—	—	×	×	—	

産業上の利用可能性

[0080] 本発明によれば、基材上に低温かつ高い蒸着効率で蒸着させることができ、無機材料膜との接着性に優れる蒸着膜を形成することができる蒸着用硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該蒸着用硬化性樹脂組成物を用いて製造される樹脂保護膜、有機光デバイス、及び、有機光デバイスの製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 大気圧下又は減圧雰囲気下において、加熱によって揮発させて基板上に蒸着膜を形成する蒸着用硬化性樹脂組成物であって、
- 1 分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1 分子中に2個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とを含有し、
- 前記ポリチオール化合物及び前記ポリエン化合物は、分子量が230～500であることを特徴とする蒸着用硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] ポリチオール化合物及びポリエン化合物は、大気圧窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で示差熱重量同時測定により求めた重量減少率が、150℃で10%以下、300℃で25%以上であることを特徴とする請求項1記載の蒸着用硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] ポリチオール化合物とポリエン化合物との分子量の比が、1：0.5～1：1.8であることを特徴とする請求項1又は2記載の蒸着用硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] ポリエン化合物は、芳香環を有するポリエン化合物を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の蒸着用硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] E型粘度計を用いて、25℃、2.5rpmの条件で測定した粘度が500mPa・s以下であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の蒸着用硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] E型粘度計を用いて、25℃、2.5rpmの条件で測定した粘度が200mPa・s以下であることを特徴とする請求項5記載の蒸着用硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1、2、3、4又は5記載の蒸着用硬化性樹脂組成物を光硬化させて得られることを特徴とする樹脂保護膜。
- [請求項8] 請求項1、2、3、4又は5記載の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着し光硬化させて得られる樹脂保護膜により有機薄膜素子を保護してなる

ことを特徴とする有機光デバイス。

[請求項9] 樹脂保護膜上に更に無機材料膜を積層してなることを特徴とする請求項8記載の有機光デバイス。

[請求項10] 有機薄膜素子上に請求項1、2、3、4又は5記載の蒸着用硬化性樹脂組成物を蒸着する工程と、蒸着した蒸着用硬化性樹脂組成物を光硬化させて前記有機薄膜素子上に樹脂保護膜を形成する工程とを有することを特徴とする有機光デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/24(2006.01)i, C08G75/02(2006.01)i, C23C14/12(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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)

C23C14/24, C23C14/12, H05B33/04, C08G75/02

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 6-148656 A (Sekisui Fine Chemical Co., Ltd.), 27 May 1994 (27.05.1994), claim 1; paragraphs [0012] to [0030], [0041] (Family: none)	1-10
P, Y	JP 2012-166373 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), claim 1; paragraphs [0008], [0044]; table 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2010-228412 A (Fujifilm Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1, 9, 11; paragraph [0024] (Family: none)	1-10

☐ 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
16 April, 2013 (16.04.13)

Date of mailing of the international search report
07 May, 2013 (07.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/24(2006.01)i, C08G75/02(2006.01)i, C23C14/12(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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. C23C14/24, C23C14/12, H05B33/04, C08G75/02

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 6-148656 A (積水ファインケミカル株式会社) 1994. 05. 27, 請求項 1, 【0 0 1 2】 - 【0 0 3 0】, 【0 0 4 1】 (ファミリーなし)	1-10
PY	JP 2012-166373 A (積水化学工業株式会社) 2012. 09. 06, 請求項 1, 【0 0 0 8】, 【0 0 4 4】, 表 1 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2010-228412 A (富士フイルム株式会社) 2010. 10. 14, 請求項 1, 9, 1 1, 【0 0 2 4】 (ファミリーなし)	1-10

☐ 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 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 3

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)

櫻木 伸一郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

4 1 4 0