(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
2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/098692 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) *C08L 101/02* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083547

(22) 国際出願日: 2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)

(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 2013-271025 2013 年 12 月 27 日(27.12.2013) 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: 三原 尚明(**MIHARA, Naoaki**); 〒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). 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). 石黒 邦彦(**ISHIGURO, Kunihiko**); 〒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(**IIDA, 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).

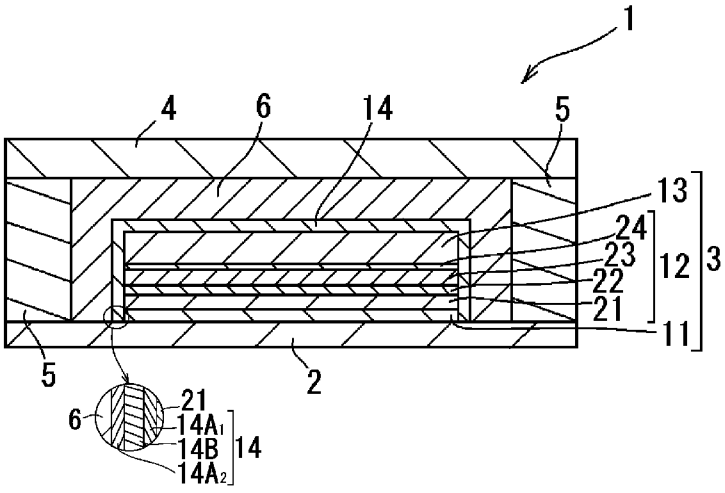
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, 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),

[続葉有]

(54) **Title**: FILLER MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, AND METHOD FOR SEALING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称 : 有機電界発光素子用充填材料及び有機電界発光素子の封止方法



(57) **Abstract**: A filler material for use in an organic electroluminescent element, comprising a resin composition which is liquid at 25°C, and containing a hydrocarbon polymer having a number average molecular weight of at least 300 and less than 32,000, and also containing an organic metal compound represented by the formula M-L_n (M represents a metal atom, L represents an organic group in which the number of carbon atoms is 9 or higher and the number of oxygen atoms is 1 or higher, n number of L are all the same organic group, and n represents the valence of the metal atom (M)), wherein the contact angle to silicon nitride is 10-40°, and the amount of outgassing, excluding water, upon heating for one hour to 85°C is 500ppm or less, calculated on a toluene basis. Also provided is an OLED sealing method using the same.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/098692 A1

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)）

数平均分子量が３００以上３２０００未満の炭化水素系ポリマー、及び、式：Ｍ－Ｌ$_{n}$（Ｍは金属原子を表す。Ｌは炭素原子数が９以上で酸素原子数が１以上の有機基であり、ｎ個のＬはいずれも同一の有機基を表す。ｎは金属原子Ｍの価数を表す。）で表される有機金属化合物を含有し、２５℃で液状の樹脂組成物からなる有機電界発光素子用充填材料であって、窒化ケイ素に対する接触角が１０～４０°であり、８５℃に１時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で５００ｐｐｍ以下である有機電界発光素子用充填材料、及び、これを用いたＯＬＥＤの封止方法。

明　細　書

発明の名称 ：

有機電界発光素子用充填材料及び有機電界発光素子の封止方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光ダイオード（Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｌｉｇｈｔ－Ｅｍｉｔｔｉｎｇ　Ｄｉｏｄｅ）等の有機電界発光素子（ＯＬＥＤ又はＯＬＥＤ素子ともいう。）を湿気から保護し、塗布時の作業性に優れ、アウトガス成分が少なく、ディスプレイの視認性に悪影響を与えることなく使用できる液状充填材料及びそれを用いたＯＬＥＤの封止方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機電界発光素子のディスプレイや照明等への展開が進みつつある。

ＯＬＥＤは、その優れた発色性及び省エネルギー性が魅力的である一方で、最大の課題として耐久性の弱さが挙げられる。特に、水分に起因するダークスポットと呼ばれる非発光部の発生が問題となっている。

[0003] そこで、水分をＯＬＥＤに侵入させない方法として、例えば特許文献１において、中空の気密容器中にＯＬＥＤを封止し、この気密容器内の空間を不活性ガス雰囲気で満たす方式が提案されている。

また、例えば特許文献２及び３において、窒化ケイ素に代表される水分透過性の小さな無機物よりなる保護層等をＯＬＥＤのＯＬＥＤ層又は発光部等に設ける方法も提案されている。

[0004] ところが、気密容器内に不活性ガスを満たす方式では、放熱性が十分でないため、ＯＬＥＤの寿命に却って悪影響を与えてしまう。そのため、十分に長寿命化できないという問題があった。

また、無機物よりなる保護層を微小欠陥なしに成膜することは現行の技術では極めて困難であり、高温高湿環境下ではやはりダークスポットが発生する問題があった。これを解決するために、例えば欠陥平坦化層を無機物より

なる保護層の上に形成した上に、さらに無機物よりなる別の保護層を重ねるといった方法を何度も繰り返して多層構造の保護層を設けることも考えうる。しかし、一般家庭向けのディスプレイや照明への適用には、手間やコストの面での大きな問題があった。

[0005] そこで、特許文献４及び５において、不活性ガスではなく、シリコン油等の防湿油や硬化性樹脂を充填剤として用いる技術が提案されている。

しかし、防湿油や硬化性樹脂を充填する方法では、防湿油や硬化性樹脂に含まれる低分子量の有機成分及び溶媒等が揮発したアウトガスによって、気密容器内に気泡が生じてディスプレイの美観（視認性ともいう）を損なうなどの問題があった。また、ＯＬＥＤ層を形成する有機分子にアウトガスが浸透してダークスポットが発生するリスクが高くなるなどの問題も生じている。

そのうえ、防湿油や硬化性樹脂を保護層と併用したとしても、水分の影響を完全に排除することはできず、特に長期にわたる高温高湿環境下ではやはりダークスポットが発生する。

[0006] そのため、例えば特許文献６や７では、硬化性樹脂等に酸化カルシウムや酸化マグネシウム等の吸湿性金属酸化物等を添加することで、充填剤に乾燥能力を付与する方法も提案されている。

しかし、充填剤に硬化性樹脂等を用いた場合は、硬化性樹脂等の硬化収縮によりＯＬＥＤ素子が破壊されやすく、硬化時の破壊リスクが問題となっている。

[0007] ところで、乾燥能力を付与した充填剤が無色透明であれば、ＯＬＥＤ素子で発生した光をＴＦＴ基板側ではなく、封止基板（対向基板）側から取り出す、所謂「トップエミッション型」のＯＬＥＤ素子への適用も可能となる。トップエミッション型のＯＬＥＤ素子は、取り出し光をＴＦＴが遮らないために、所謂「ボトムエミッション型」のものに比べて、発光効率が良く、例えば画像表示装置に用いるとより高輝度な画像が得られる点で有利である。

このような無色透明かつ乾燥能力を有する充填剤として、例えば特許文献

８～１１に、アルミニウムオキシドアルコキシド等の有機金属化合物、それらと樹脂の混合物等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００２－３３１８７号公報

特許文献2：特開２００５－１１６４８号公報

特許文献3：特開２０１１－１５９６２９号公報

特許文献4：実開昭５８－１４７１９１号公報

特許文献5：特開２０１３－０４８１１５号公報

特許文献6：国際公開第２０１１／６２１６７号パンフレット

特許文献7：特許第５１４４０４１号公報

特許文献8：特開２０１２－３８６５９号公報

特許文献9：特許第４６２８２１０号公報

特許文献10：特開２０１２－３８６６０号公報

特許文献11：特開２０１３－５０２３１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献８～１１に記載された有機金属化合物等は、いずれも、充填時には液状充填剤として用いるものである。しかし、無機物よりなる保護層の表面に十分に濡れ拡がらないため、又は充填剤中に含まれる低分子量の有機成分の一部がアウトガス化することによって、気泡状の欠陥が一部に生じる場合があった。このような欠陥は、ＯＬＥＤの美観を損なわせ、ＯＬＥＤを用いたデバイス、例えば、フラットパネル等の画像表示装置の製造歩留まりの悪化要因の一つとなっていた。

[0010] そこで、本発明は、上記問題点を解決し、ＯＬＥＤ素子を水分から保護し、硬化収縮によってＯＬＥＤ素子を破壊するリスクもなく、かつ絶縁性保護層の表面に欠陥なく塗布、充填できる充填材料及びこれを用いたＯＬＥＤの

封止方法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

[0011] 本発明者らは、水分の乾燥能力をもつ充填材料について、ベースとなる種々の樹脂と乾燥剤との組み合わせを検討するなかで、特定の炭化水素系ポリマーと特定の有機金属化合物とを用い、しかも接触角及びアウトガス量を特定の範囲に設定することによって、充填材料を塗布、充填しやすく、液状のままでも初期の乾燥能力を保持し、しかも充填後の硬化を不要として破壊リスクをも回避できることを、見出した。本発明は、この知見に基づきなされたものである。

[0012] すなわち、上記課題は以下の手段により解決された。

［１］数平均分子量が３００以上３２０００未満の炭化水素系ポリマー及び下記式（１）で表される有機金属化合物を含有し、２５℃で液状の樹脂組成物からなる有機電界発光素子用充填材料であって、窒化ケイ素に対する接触角が１０～４０°であり、８５℃に１時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で５００ｐｐｍ以下である有機電界発光素子用充填材料。

式（１）： $M-L_n$

（式（１）中、Ｍは金属原子を表す。Ｌは炭素原子数が９以上で酸素原子数が１以上の有機基であり、ｎ個のＬはいずれも同一の有機基を表す。ｎは金属原子Ｍの価数を表す。）

［２］前記有機基Ｌが、脂肪族アルコールに由来する有機基である［１］に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［３］前記有機基Ｌが、β－ジケトン、β－ケトエステル又はマロン酸ジエステルに由来する有機基である［１］に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［４］前記金属原子Ｍが、元素の長周期表における第２族～第４族及び第１１族～第１４族のいずれかの族に属する金属原子である［１］～［３］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［５］前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、ポリイソブチレンである［１］～［４］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［６］前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、数平均分子量が３００以上１０００未満の環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物である［１］～［５］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［７］２５℃で、せん断速度が０．１～１０００S^{-1}の領域において、非ニュートン流体である［１］～［６］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［８］３５０～８００ｎｍの波長領域における全光線透過率が、経路長２５μｍで９０％以上である［１］～［７］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［９］６０℃、９０％ＲＨの環境下に１００時間保管後の３５０～８００ｎｍの波長領域における全光線透過率が、経路長２５μｍで８０％以上である［８］に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［１０］前記樹脂組成物が、平均粒径１０～６０ｎｍの無機粒子を１～２０質量％含む［１］～［９］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［１１］前記無機粒子の１粒子辺りの投影像の輪郭線のフラクタル次元が、１より大きい［１０］に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［１２］前記樹脂組成物が、松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルを含む［１］～［１１］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

［１３］少なくとも、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止する気密容器内に［１］～［１２］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料を充填する工程を含む有機電界発光素子の封止方法。

［１４］前記絶縁性保護層が、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物よりなる無機薄層を少なくとも１層含む単層構造又は多層構造よりなる［１３］に記載の有機電界発光素子の封止方法。

[0013] 本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

発明の効果

[0014] 本発明により、ＯＬＥＤ素子を水分から保護し、硬化収縮によってＯＬＥＤ素子を破壊するリスクなく、かつ発光部等を覆う絶縁性保護層の無機物よりなる表面に欠陥なく塗布、充填できる充填材料、及びこれを用いたＯＬＥＤの封止方法を提供することが可能となった。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載及び添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本発明の有機電界発光素子用充填材料を用いたＯＬＥＤ素子の概略を示す断面概略図である。

[図2]図２は、実施例及び比較例において充填材料の塗布態様を示す上面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

なお、この実施の形態により本発明が限定されるものではなく、この形態に基づいて当業者等によりなされる実施可能な他の形態、実施例及び運用技術等はすべて本発明の範疇に含まれる。

また、本発明で石油樹脂とは、石油化学工業で行われるナフサ分解の副生油の一部を重合反応した樹脂を意味する。

[0017] ＜＜有機電界発光素子用充填材料＞＞

本発明の有機電界発光素子用充填材料（本発明の充填材料ともいう）は、後述する炭化水素系ポリマー及び有機金属化合物を必須成分として含有する、２５℃（以後、本願明細書では、２５℃を室温ともいう）で液状の樹脂組成物からなる。

ここで、液状とは、樹脂組成物が全体として液体状態にあることをいい、固体分散物を含む懸濁液又は分散液である場合も含む。

本発明の充填材料は、水分の乾燥能力を有し、後述するＯＬＥＤを湿気から保護する液状充填材料として用いられる。これにより、簡便な作業にてＯＬＥＤ素子のダークスポット発生を好適に抑止できる。

[0018] 本発明に用いる炭化水素系ポリマーは、数平均分子量が３００以上３２０００未満のポリマーである。このような炭化水素系ポリマーは、後述する有機金属化合物とよく相溶することで、本発明の充填材料に、疎水性を付与し、かつ後述する絶縁性保護膜が設けられた発光部に室温で塗布する際の良好な作業性を担保するための流動特性及び小さな接触角をも付与する。

[0019] 炭化水素系ポリマーは、不飽和炭化水素の重合体又はそれらの水素化物であり、例えば、非環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物、又は、環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物等が挙げられる。

なお、水素化物の水素化の程度は、特に限定されず、後述するヨウ素価によって定義される。

本発明において、重合体には単独重合体及び共重合体を含む。

[0020] 非環状不飽和炭化水素としては、非環状不飽和脂肪族炭化水素が好ましく、非環状オレフィンがさらに好ましい。

非環状オレフィンの重合体である非環状ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリブテン－１、ポリイソブチレン、イソプレン－イソブチレン共重合体、イソプレン－ブタジエン共重合体、エチレン－プロピレン共重合体等が挙げられる。非環状ポリオレフィンの水素化物としては、例えば、水素化ポリイソプレン、部分水素化ポリイソプレン、水素化ポリブタジエン、部分水素化ポリブタジエン、水素化ポリブテン－１、（末端）水素化ポリイソブチレン等が挙げられる。

特に、表面エネルギーを小さくして疎水性と小さな接触角を付与でき、かつ流動性にも優れる点で、ポリイソブチレン及び水素化ポリイソブチレンが好ましく、ポリイソブチレンがさらに好ましい。

[0021] 環状不飽和炭化水素としては、環状不飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水

素等が挙げられる。環状不飽和脂肪族炭化水素は環状ポリオレフィンが好ましい。

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物としては、環状不飽和炭化水素の単独重合体、環状不飽和炭化水素と他の共重合成分との共重合体、又は、これらの水素化物であり、例えば、スチレン－イソブチレン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－エチレン－ブチレン共重合体、シクロオレフィンホモポリマー、シクロオレフィンコポリマー及び石油樹脂、ポリピネンやポリリモネンといったテルペン樹脂、又は、これらの水素化物等が挙げられる。

他の共重合成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソプレン、イソブチレン、ブタジエン等の上記非環状不飽和炭化水素の他に、ピペリレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、シクロペンタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等のエチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられる。

[0022] 環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物は、石油樹脂の水素化物（水素化石油樹脂という）が好ましく、Ｃ５留分を主原料とするジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）成分とＣ９留分である芳香族成分との共重合石油樹脂の水素化物（水素化Ｃ５／Ｃ９石油樹脂という）、Ｃ９留分である芳香族成分からなる石油樹脂の水素化物（水素化Ｃ９石油樹脂という）及びテルペン樹脂の水素化物（水素化テルペン樹脂という）がより好ましく、水素化Ｃ５／Ｃ９石油樹脂がさらに好ましい。

[0023] 炭化水素系ポリマーとしては、本発明の充填材料が液状となる限り、上記のもののうち１種単独で、又は２種以上を併用することができる。

１種単独で用いる場合には、室温で液状の、非環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物が好ましい。

[0024] ２種以上を併用する場合、その組み合わせは特に限定されない。この場合、少なくとも１種は、非環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物、又は、環状不飽和炭化水素の重合体若しくはその水素化物が好ましい。

炭化水素系ポリマーが室温で固体である場合には、他の液状材料に溶解又は分散させることで、混合物として室温にて液状となるように、組み合わせて用いるのが好ましい。このような室温で固体の炭化水素系ポリマーは、より好ましくは、室温で液状の非環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物と併用される。

[0025] 環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物、例えば、シクロオレフィンホモポリマー、シクロオレフィンコポリマー及び水素化石油樹脂等は、単体としては、特に分子量が小さいものでも、室温で固体のものもある。したがって、室温で固体である場合には、上述のように、好ましくは室温で液状の非環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物と組み合わせて用いる。これにより、水分透過率が非常に小さくなって防湿性に優れ、表面エネルギーが小さくなって接触角も小さく、かつ非ニュートン的な流動特性を持った流体を得ることができる。

環状不飽和炭化水素の重合体と非環状不飽和炭化水素の重合体とを併用する場合、ポリイソブチレンと水素化石油樹脂の組み合わせが好ましい。

[0026] 本発明において、樹脂組成物中のポリマー成分は、炭化水素系ポリマーのみであること、すなわち、炭化水素系ポリマー以外の樹脂を含有しないことが好ましい。

炭化水素系ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリブテン－１、ポリイソブチレン、イソプレン－イソブチレン共重合体、イソプレン－ブタジエン共重合体、エチレン－プロピレン共重合体、水素化ポリイソプレン、水素化ポリブタジエン、部分水素化ポリブタジエン、水素化ポリブテン－１、水素化ポリイソブチレン、末端水素化ポリイソブチレン、シクロオレフィンホモポリマー、シクロオレフィンコポリマー、テルペン樹脂、水素化シクロオレフィンホモポリマー、水素化シクロオレフィンコポリマー、水素化テルペン樹脂、及びＣ５留分を主原料とするジシクロペンタジエン成分とＣ９留分である芳香族成分との共重合石油樹脂の水素化物からなる群より選択される少なくとも１種であること

が好ましい。

また、炭化水素系ポリマーは、水素化ポリイソブチレン、水素化テルペン樹脂、又は、Ｃ５留分を主原料とするジシクロペンタジエン成分とＣ９留分である芳香族成分との共重合石油樹脂の水素化物を含むことが好ましい。

[0027] 本発明に用いる炭化水素系ポリマーは、数平均分子量が３２０００以上であると、本発明の充填材料に流動性を付与できない場合等がある。流動性付与等の観点から、数平均分子量は２００００以下が好ましく、１００００以下がより好ましい。一方、数平均分子量が３００未満であると、アウトガスの発生リスクがあり、またＯＬＥＤを破壊する場合等がある。アウトガスの発生及びＯＬＥＤ破壊の防止等の点で、数平均分子量は、４００以上が好ましい。

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物は、数平均分子量が１０００未満のものが特に好ましい。

数平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ））によるポリスチレン換算で求めた値である。

[0028] 本発明に用いる炭化水素系ポリマーは、水分透過性を小さくできる点等で、ヨウ素価が１００ｇ／１００ｇ以下であるのが好ましい。特に後述する特定の有機金属化合物と併用すると、水分透過性を小さくでき、有機金属化合物の失活を防止できる点等で、ヨウ素価は、８０ｇ／１００ｇ以下が好ましく、６０ｇ／１００ｇ以下がさらに好ましい。

一方、ヨウ素価は、流動性付与等の点で、３０ｇ／１００ｇを越える値が好ましく、特にポリマーの数平均分子量が２００００以上の場合は、４０ｇ／１００ｇ以上がより好ましく、５０ｇ／１００ｇ以上がさらに好ましい。

[0029] 炭化水素系ポリマーのヨウ素価は、不飽和炭化水素の種類、数平均分子量、及び、水素化の程度によって、適宜に調整できる。

なお、ヨウ素価は、基質、この場合は炭化水素系ポリマー、１００ｇに付加しうるヨウ素（I_2）のグラム数である。ヨウ素価の測定方法は、例えば、

ウィイス法又はハヌス法等の呈色反応を利用した滴定法が挙げられる。

[0030] 具体的には、測定試料を正確に秤量し、シクロヘキサン等の、ヨウ素と反応しない有機溶媒を加えて希釈する。次にウィイス試薬（一塩化ヨウ素の酢酸溶液）又はハヌス試薬（臭化ヨウ素の酢酸溶液）を加え、３０分～１時間程度放置して反応を進行させる。次に過剰量のヨウ化カリウム水溶液を加えると、未反応のヨウ素が遊離して三ヨウ化物イオンを形成し水相へ移動する。微量のデンプンを加えてヨウ素デンプン反応によって藍色に呈色させ、チオ硫酸ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下し、藍色が消失した時点で当量点とする。当量点に達するまでに使用したチオ硫酸ナトリウムの量から、反応に使われなかったヨウ素量を算出する。同様にして、測定試料が無い系で対照実験を行ってウィイス試薬又はハヌス試薬に元々含まれていたヨウ素量を求める。このようにして求めた、測定試料の有無によるヨウ素量の差分から反応に使われたヨウ素量を求め、このヨウ素量を、炭化水素系ポリマー１００ｇ当りに換算して、ヨウ素価とする。

[0031] 炭化水素系ポリマーは、少なくとも末端に極性基を有していないのが好ましく、より好ましくは極性基を有していない。少なくとも末端に極性基を有しない炭化水素系ポリマーは、その末端に、水素原子、メチル基やメチレン基等のアルキル基、シクロペンチル基やシクロヘキシル基等の環状アルキル基等の非極性基を有する。このような非極性基は、上記各基のように炭素原子と水素原子のみからなる基であり、本発明の充填材料の表面エネルギーを小さくし、小さな接触角を付与する。したがって、非極性基を多く含む炭化水素系ポリマーは塗布性が良好な本発明の充填材料を得る点で好適である。

極性基としては、炭素原子と水素原子のみからなる基よりも強い極性を有する基であり、例えば、ヘテロ原子を含む基が挙げられ、より具体的には、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、環状エーテル骨格を持つ基等が挙げられる。

[0032] 炭化水素系ポリマーの、本発明の充填材料全体に占める割合（含有率）は、絶縁性保護層への濡れ性（流動性とも関係する）を良好にしつつ、水分透

過性を抑制する点で、５０～９０質量％が好ましく、６０～８０質量％がより好ましい。

環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物を含有する場合、その、本発明の充填材料中の含有率は５０質量％以下が好ましい。

[0033] また、炭化水素系ポリマーを２種以上併用する場合、各炭化水素系ポリマーの含有率は、本発明の充填材料が液状となる限り、上記範囲内において適宜に設定され、特に限定されない。

非環状不飽和炭化水素の重合体と環状不飽和炭化水素の重合体、特に水素化石油樹脂とを併用する場合、ポリイソブチレン等の非環状不飽和炭化水素の重合体の方が環状ポリオレフィン等の環状不飽和炭化水素の重合体より含有量が多いことが流動性の点でさらに好ましい。

[0034] 本発明に用いる有機金属化合物は、本発明の充填材料において乾燥成分として機能するものである。すなわち、この有機金属化合物は、外部から浸入してきた水分を捕捉することで、ダークスポット発生を、高度に又は長期にわたって、抑止できる。

有機金属化合物は、水分を捕捉可能な化合物であって、下記式（１）で表される化合物又は錯体である。この有機金属化合物は、中心金属Ｍのイオンと、炭素原子数が９以上で酸素原子数が１以上の原子からなる、同一の有機基Ｌとを有する。

[0035] 式（１）： $M-L_n$

式（１）中、Ｍは金属原子を表す。Ｌは炭素原子数が９以上で酸素原子数が１以上の有機基であり、ｎ個のＬはいずれも同一の有機基を表す。ｎは金属原子Ｍの価数を表す。

[0036] 中心金属原子Ｍは、元素の長周期表における第２族～第４族及び第１１族～第１４族のいずれかの族に属する金属元素の原子が、透明性の観点から好ましい。具体的には、カルシウム、チタン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、バリウムが好ましく、その中でも、アルミニウム又はカルシウムがより好ましく、特にアルミニウムが乾燥能力及び濡れ性を両立できる

点で、好ましい。また、アルミニウム等は、無色透明な充填材料を得ることもでき、トップエミッション型のデバイスにも適用可能である。

[0037] 有機基Ｌは、金属原子Ｍと化学結合して錯体又は化合物を形成する配位子又は陰イオン等であって、炭素原子数が９以上かつ酸素原子数が１以上の有機分子に由来する。

有機基Ｌの炭素原子数が９以上であると、水分透過性を抑制でき、特に環状飽和炭化水素構造を有しているとより良い。また、酸素原子数が１以上であると、金属原子Ｍに化学結合し、また系中に水分が侵入した場合は良くこれを捕捉する。

有機基Ｌは、表面エネルギーを小さくして濡れ性を良くする観点等から、１分子中の炭素原子数の合計が１０以上であり、酸素原子数が１以上であるのものが好ましく、炭素原子数が１０以上で、かつ酸素原子数が４以下のものがさらに好ましい。一方、炭素原子数が１８を越えると結晶化しやすくなり、流動性の不足や白濁といった問題が生じ易くなるため、炭素原子数は１０～１８の範囲が最も好ましい。また、酸素原子数は、４を超えると親水性が過剰となって水分がかえって透過し易くなってしまうため、１～４の範囲が好ましい。

[0038] このような有機基Ｌとしては、炭化水素系ポリマーとの相互溶解性及び濡れ性の観点から、脂肪族アルコール、ポリオール、β－ジケトン、β－ケトエステル又はマロン酸エステル等に由来するものが好ましい。この中でも、脂肪族アルコール、β－ジケトン、β－ケトエステルに由来するものがさらに好ましい。

[0039] 有機金属化合物一分子中のｎ個の有機基Ｌは、すべて同じである。有機基Ｌがすべて同じて、しかも炭素数が９以上であると、炭化水素系ポリマーとの相溶性が良好となり、特に、炭化水素系ポリマーが環状不飽和脂肪族炭化水素を含有する場合は、環状不飽和脂肪族炭化水素との相溶性が良好となる。その結果、透明性が優れた充填材が得られるので、ＯＬＥＤデバイスに適用した際の美観が優れる。

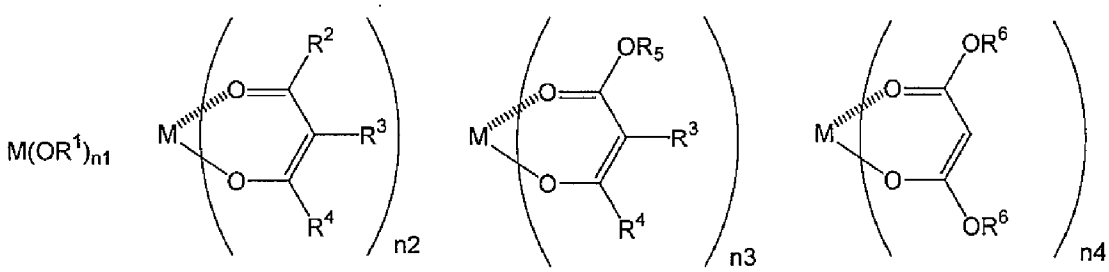
また、ｎ個の有機基Ｌは、すべてが上記好ましいものであるのが好ましい。例えば、すべての有機基Ｌが、炭素原子数９～１８で酸素原子数１～４の配位子又は陰イオンであるのが、性能のバランスがよい点で優れており、好ましい。

[0040] なお、炭素原子数３以下（炭素原子数０の場合を含む）の有機基を配位子又は陰イオンとする有機金属化合物は、表面エネルギーを高くし、接触角を大きくしてしまうことがある。したがって、濡れ性の観点から、炭素原子数３以下の有機分子を含む有機金属化合物は、充填材料に添加しないのが好ましい。

[0041] ｎは、金属原子Ｍの価数であり、アルミニウムの場合、３であり、カルシウムの場合、２である。

[0042] 本発明に用いる有機金属化合物は、好ましくは、下記式（２）～（５）で表される。

[0043] [化1]



式（２） 式（３） 式（４） 式（５）

[0044] 式（２）～（５）において、Ｍは金属原子を表し、上記式（１）のＭと同義である。このＭは、アルミニウム又はカルシウムが好ましい。

ｎ１～ｎ４は、それぞれ、金属原子Ｍの価数を表し、上記式（１）のｎと同義である。

[0045] 式（２）で表される有機金属化合物は、脂肪族アルコール、好ましくは脂肪族モノアルコールの残基を有機基Ｌとする金属化合物である。したがって、式（２）中、Ｒ[1]は、好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。

アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基は、炭素原子数９以上、好ましくは１０～１８であり、直鎖、分岐鎖又は環状であってもよく、分岐鎖が好ましい。

このようなアルキル基として、例えば、直鎖、分岐鎖又は環状の、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ステアリル基等が挙げられる。

アルケニル基及びアルキニル基としては、例えば、ミリストレイル基、パルミトレイル基等が挙げられる。

[0046] 上記脂肪族モノアルコールとしては、特に限定されないが、例えば、ノルマルノニルアルコール、イソノニルアルコール、デシルアルコール、イソデシルアルコール、ノルマルドデシルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、イソミリスチルアルコール等が挙げられる。

[0047] 式（３）で表される有機金属化合物は、β－ジケトンの残基を有機基Ｌとする金属錯体である。

式（３）中、R^2及びR^4は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表し、アルキル基が好ましい。R^3は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表し、水素原子が好ましい。

[0048] R^2及びR^4の炭素原子数は、それぞれ、少なくとも１以上であって、かつ、R^2～R^4を構成する全炭素原子数が６以上であり、好ましくは７～１５である。

アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基は、それぞれ、直鎖、分岐鎖又は環状であってもよく、直鎖が好ましい。例えば、アルキル基としては、メチル基、エチル基、直鎖、分岐鎖又は環状の、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、テトラデシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基及びアルキニル基としては、例えば、ミリストレイル基、パルミトレイル基等が挙げられる。

アラルキル基は、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

アリール基は、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基等が挙げられる。

[0049] 上記β－ジケトンとしては、特に限定されないが、例えば、４，６－ノナンジオン、４，６－デカンジオン、５，８－ドデカンジオン、１，２－シクロドデカンジオン，２，２－ジメチル-６－エチル－３，５－デカンジオン等が挙げられる。

[0050] 式（４）で表される有機金属化合物は、β－ケトエステルの残基を有機基Ｌとする金属錯体である。

式（４）中、R^4及びR^5は、各々独立に、上記式（３）のR^4及びR^2と同義であり、好ましいものも同じである。R^3は上記式（３）R^3と同義であり、好ましいものも同じである。

[0051] 上記β－ケトエステルとしては、特に限定されないが、例えば、アセト酢酸ペンチル、アセト酢酸ネオペンチル、アセト酢酸ヘキシル、アセト酢酸２－エチルヘキシル、ブチルイソブチロイルアセテート、カプロイル酢酸メチル、ラウロイル酢酸メチル等が挙げられる。

[0052] 式（５）で表される有機金属化合物は、マロン酸ジエステルの残基を有機基Ｌとする金属錯体である。

式（５）中、R^6は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表し、アルキル基が好ましい。R^6の炭素原子数は、それぞれ、少なくとも１以上であって、かつ２つのR^6を構成する全炭素原子数が６以上であり、好ましくは７～１５である。２つのR^6は同一でも異なっていてもよく、同一であるのが好ましい。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基は、炭素原子数が異なること以外は上記式（３）のR^2及びR^4のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基と同じである。

[0053] 上記マロン酸ジエステルとしては、特に限定されないが、例えば、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジターシャリーブチル等が挙げられる。

[0054] 有機金属化合物の、本発明の充填材料中の含有率は、接触角と流動性の点で、５～４０質量％が好ましく、１０～３０質量％がより好ましい。

[0055] 樹脂組成物は、無機粒子を含有するのが好ましい。これにより、本発明の充填材料に非ニュートン性、とりわけチクソ性を付与できる。

無機粒子としては、無機化合物の粒子であれば特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、スメクタイト、タルク、マイカ、チタニア、ゼオライト等が挙げられる。中でも、シリカ、スメクタイト、タルクが好ましい。

[0056] 本発明に用いる無機粒子は、その形状が球形や方形よりも、より複雑な形状であるのが好ましい。無機粒子の形状が複雑であるほど、添加量に対するチクソ性付与の効果が大きくなる。

無機粒子の形状の複雑性は、例えば、無機粒子１個当りの投影像から評価する場合、平面上に描かれた投影像の輪郭線のフラクタル次元により、評価できる。フラクタル次元は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）又は透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）等の画像を元にボックスカウント法等を適用して計算することができ、上記のような輪郭線などに例示される平面上の線や図形に関して計算された場合は、１．０～２．０の値をとる。フラクタル次元の詳細な算出方法は後述する。

本発明において、無機粒子のフラクタル次元は、チクソ性の観点から、１より大きいものが好ましく、より好ましくは１．１以上であり、さらに好ましくは１．３以上である。上限は特に限定されるものでないが、上記のように２．０未満が現実的である。

上記範囲のフルクタル次元をもつ複雑な粒子形状を有するものとしては、例えば、数ｎｍのシリカがＳｉ－Ｏ共有結合によって互いに強固に結びついた集合体を形成したフュームドシリカ類の中から見出すことができる。

[0057] 無機粒子は、透明性の観点から、平均粒径は６０ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以下がより好ましい。一方、平均粒径は、チクソ性付与の観点から１０ｎｍ以上が好ましく、３０ｎｍ以上がより好ましい。平均粒径は、１次粒子の平均粒径であり、例えば複数の平均粒径が数ｎｍ以下の粒子を高温で融

着させることで互いに共有結合により結びつけて６０ｎｍ以下の複雑な形状の１次粒子を作製しても良い。１次粒子がファンデルワールス力、水素結合などの共有結合以外の相互作用で互いに結びついたものは２次凝集体として、上記の１次粒子とは区別される。このような２次凝集体は脆く、不安定なため、２次凝集体が仮にフラクタル次元が大きかったとしても、先に述べた効果は期待し難い。

ここで、平均粒径は、ＪＩＳ　Ｚ　８８２５－１で規定するレーザー回折・散乱法によって１群の粒子集団について測定された粒子径の粒子数当たりの平均をいう。

上記のレーザー回折・散乱法を実施できる測定装置は様々なものがあるが、ＨＯＲＩＢＡ社のＬＡ－９６０シリーズや、島津製作所のＩＧ－１０００シリーズなどが好適である。

[0058] 無機粒子は、分散性向上のために、親油性表面処理が施されていてもよい。例えば、アルキル基を有するシランカップリング剤、長鎖カルボン酸やその塩、長鎖チオールやアルキルアミン等により表面処理されていてもよい。これらにより表面処理されると分散性が向上する。

なお、無機粒子として、親油性表面処理を施されたスメクタイトを用いる場合、環状ポリオレフィン又はその水素化物、特に水素化石油樹脂との併用時は着色（透明度）に留意する必要がある。例えば、スメクタイトの分散性が悪いと透明度が低下することがあるので、後述する松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステル等により分散性を向上させるのが好ましい。

[0059] 無機粒子の、本発明の充填材料中の含有率は、０～２０質量％が好ましく、チクソ性付与の点で０．５～２０質量％がより好ましく、１～２０質量％がさらに好ましく、１～１０質量％がさらに好ましい。

無機粒子は１種単独で、又は２種以上を併用できる。

[0060] 樹脂組成物は、松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルを含有するのが好ましい。これにより、炭化水素系ポリマーと有機金属化合物の相溶性を高めることができる。また、無機粒子を含有する場合は無機粒子の分

散性を向上させることもできる。

[0061] 松脂留分由来有機酸は、松科の植物の樹液である松脂を蒸留して得られる有機酸であればよく、例えば、ロジン酸及びロジン酸を構成する各種酸が挙げられる。ロジン酸を構成する酸としては、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、イソピマール酸、デヒドロアビエチン酸が挙げられる。この中でも、アビエチン酸、ネオアビエチン酸が好ましい。

松脂留分由来有機酸の水素化物をアルキルエステル化するアルコールは、特に限定されないが、脂肪族アルコールが好ましく、脂肪族多価アルコールが好ましい。脂肪族多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

[0062] 松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルとしては、具体的には、トリ（テトラヒドロアビエチン酸）グリセリル、トリ（テトラヒドロネオアビエチン酸）グリセリル等が挙げられる。

松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルの、本発明の充填材料中の含有率は、０～２０質量％が好ましく、チクソ性付与剤の分散性を良くする等の点で０．５～２０質量％がより好ましく、１～１０質量％がさらに好ましい。

これらは１種単独で、又は２種以上を併用できる。

[0063] 樹脂組成物は、炭化水素系ポリマー以外の樹脂、可塑剤、シランカップリング剤、保存安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、タック調整剤や樹脂安定剤、溶媒等を含有してもよい。

なお、上記炭化水素系ポリマー以外の樹脂は、数平均分子量が３００以上２００００未満、かつヨウ素価が４０ｇ／１００ｇ未満であって極性基を有しない本発明の炭化水素系ポリマーとは異なるものである。

[0064] ＜有機電界発光素子用充填材料の特性＞

上記樹脂組成物からなる本発明の充填材料は、以下の特性を有するか、又は有するのが好ましい。

[0065]（窒化ケイ素に対する接触角）

本発明の充填材料は、窒化ケイ素に対する接触角が１０～４０°である。この接触角が４０°以下であると、ＯＬＥＤ層又は発光部等に設けられた、窒化ケイ素やそれに類似した無機物を含む絶縁性保護層に塗布する際に本発明の充填材料が絶縁性保護層の表面に自然に濡れ拡がり、ハジキ等の欠陥なく、塗布することができる。一方、接触角が１０°未満であると、濡れ拡がりが過剰となり、ダム材を越えてＯＬＥＤ基板の外面などを汚染するリスクがある。

接触角は、炭化水素系ポリマーの種類（不飽和炭化水素の種類、数平均分子量、ヨウ素価及び極性基の有無）、並びに、有機金属錯体の構造及び配合量によって、調整できる。接触角の測定方法は、実施例で具体的に示す。

[0066]（アウトガス量）

本発明の充填材料は、８５℃に１時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で５００ｐｐｍ以下である。このアウトガス量が５００ｐｐｍを越えると、本発明の充填材料の塗布性がよくてもアウトガスに由来する気泡が発生して気泡状の欠陥が生じ、これによりＯＬＥＤの視認性が低下する。この点はＯＬＥＤが温暖な条件下に長期間おかれた場合に顕著になる。アウトガス量は、気泡状の欠陥防止及び視認性の点で、２００ｐｐｍ以下が好ましく、１００ｐｐｍ以下がより好ましい。なお、アウトガス量は、理想的には０ｐｐｍであるが、現実的には、０ｐｐｍにはならず、例えば１０ｐｐｍ程度である。

[0067] このアウトガス量は、少なくとも使用時（塗布時）に上記範囲内にあればよい。

上記条件で発生するガスは、水（水蒸気）、炭化水素系ポリマーの低分子量成分や溶媒等あるが、水分以外は有機金属化合物で捕獲されない。

[0068] アウトガス量を上記の範囲に低減するため、以下の手段をとることができる。例えば、本発明の充填材料を調製する際に必要により使用する溶媒の残留量を低減することが挙げられる。また、上記成分を混合した後に低分子量

成分等を除去する方法が挙げられる。これらの方法として、例えば、加熱処理、減圧処理又は加熱減圧処理が挙げられる。加熱条件及び減圧条件は、例えば用いる溶媒、成分等によって、適宜に設定される。

好ましくは加熱減圧処理であり、例えば、減圧下、６０～９０℃で３０分～３時間処理するのがより好ましい。

なお、アウトガス量が上記範囲内にある場合には、さらに低減するための手段を行わなくてもよい。

アウトガス量の測定方法は、実施例で具体的に示す。

[0069] （粘性）

本発明の充填材料は、２５℃で、せん断速度が０．１～１０００S^{-1}の領域において非ニュートン性を有する非ニュートン流体であるのが好ましい。ここで、温度２５℃は本発明の充填材料の塗布時の代表的な温度を想定している。同様に、せん断速度０．１～１０００S^{-1}は、本発明の充填材料の塗布工程において、高速に作用するせん断速度を想定している。例えば、せん断速度１０００S^{-1}は、本発明の充填材料の塗布工程においてディスペンサー等を用いて塗布する際の動的な状態を想定している。また、せん断速度０．１S^{-1}は、本発明の充填材料を複数のデバイスに塗布する際、デバイス毎に塗布する間の、塗布作業をしない時間、及び充填済みデバイスが次の対向基板貼り合わせ行程に搬送される際の静的な状態を想定している。

[0070] 動的な状態では濡れ拡がりの観点から低粘度であることが好ましく、静的な状態では漏れやはみ出しを抑制する観点から高粘度であることが好ましい。したがって、上記領域において、非ニュートン流体とりわけチクソ性流体であると、塗布時の作業性がより向上し、しかも気泡状の欠陥をほとんど発生させることなく塗布できる。

[0071] 非ニュートン性とは、流れのせん断応力と流れの速度勾配の関係が線形ではない粘性の性質をいい、この性質を持つ流体を非ニュートン流体という。非ニュートン流体は、ビンガム流体、チクソ性流体、擬塑性流体及びダイラタント流体に大別されるが、本発明においては、チクソ性流体又は擬塑性流

体であるのが好ましく、特にチクソ性流体がより好ましい。このチクソ性流体は、流れが強くなるほど、又は流れる時間が長くなるほど、流動しやすくなる流体であり、せん断力がかかった際に粘度が下がる流体である。

[0072] 本発明の充填材料を非ニュートン流体、好ましくはチクソ性流体とするには、炭化水素系ポリマーの種類（数平均分子量、ヨウ素価及び極性基の有無）を選定する方法が挙げられる。また、無機粒子を用いる方法、好ましくは松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルとともに無機粒子を用いる方法が挙げられる。他には、互いに相溶しにくい材料同士を混ぜ合わせた後に乳化するといった方法等が挙げられる。

[0073] 本発明の充填材料の粘性の判断は、実施例で具体的に示す。

[0074]（全光線透過率）

本発明の充填材料は、可視領域（３５０ｎｍ～８００ｎｍ）で透明であるのが好ましく、少なくとも、３５０～８００ｎｍの波長領域における全光線透過率が経路長２５μｍで９０％以上であるのが好ましい。この全光線透過率が９０％以上であると、ＯＬＥＤ素子の発光をほとんど妨げることがなくＯＬＥＤ素子外に放光でき、特にトップエミッション型のＯＬＥＤ用充填材料として好適である。この全光線透過率は、９５％以上がより好ましく、９７％以上がさらに好ましい。

全光線透過率は、有機金属化合物、無機粒子の種類及び含有率等により変動することがあるので、これらを適宜に選定することにより、また炭化水素系ポリマーの種類及び含有率等により、調整できる。

[0075]（吸湿後の全光線透過率）

本発明の充填材料は、６０℃、９０％ＲＨの環境下に１００時間保管後の、３５０～８００ｎｍの波長領域における全光線透過率（吸湿後の全光線透過率ともいう）が、経路長２５μｍで８０％以上であるのが好ましい。吸湿後の全光線透過率が８０％以上であると、たとえ高温高湿環境下におかれても、ＯＬＥＤ素子の発光を大きく妨げることがなく素子外に放光でき、特にトップエミッション型のＯＬＥＤ用充填材料として好適である。吸湿後の全

光線透過率は、９０％以上がより好ましく、９５％以上がさらに好ましい。吸湿後の全光線透過率の上限は、現実的には９４％程度である。

吸湿後の全光線透過率の測定方法は、実施例で具体的に示す。

[0076] 本発明の充填材料は、上記の各成分を必要により溶媒に溶解又は分散させ、これらを混合することにより、樹脂組成物として、調製できる。このとき、混合方法及び混合順等の混合条件、並びに、温度、湿度及び圧力等の環境条件等は、特に限定されない。

なお、溶媒を用いる場合には、混合後に溶媒を上記アウトガス量以下になるまで除去する。

[0077] ＜＜ＯＬＥＤ素子＞＞

本発明の充填材料は、ＯＬＥＤの封止構造の一部として適用される。

以下に、本発明の充填材が適用されるＯＬＥＤ素子について説明する。

ＯＬＥＤ素子は、一対の対向した電極、すなわち陽極及び陰極と、それらの電極の間に配置されたＯＬＥＤ層を有する発光部と、ＯＬＥＤ素子の内部に充填される本発明の充填材料とを備えている。

[0078] ＯＬＥＤ層は、少なくとも発光層を有していればよく、発光層のみの単層構成であってもよい。また、例えば、発光層／電子輸送層、正孔輸送層／発光層、正孔輸送層／発光層／電子輸送層、発光層／電子輸送層／電子注入層、正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層、正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層等の多層構造であってもよい。

ＯＬＥＤ層は、通常、絶縁性を有する、例えば矩形状のガラス板等からなる素子基板上に設けられる。

[0079] ２つの電極とそれらの電極の間に配置されたＯＬＥＤ層とからなる発光部は、例えばＯＬＥＤ層が１つの場合もあれば２個以上のＯＬＥＤ層が組み合わさって組み込まれたものもであってもよく、種々の層構成を有することができる。

[0080] ＯＬＥＤ素子の一例を、図１を参照して、説明する。

ＯＬＥＤ素子１は、素子基板２と、素子基板２上に設けられた発光部３と

、素子基板２に対向する対向基板４と、発光部３の外周を囲うダム材５と、これらで密閉された空間に無気泡状態に充填された本発明の充填材料（単に充填材料ともいう）６とを備えている。

発光部３は、後述するように、陽極１１及び陰極１３と、それらの電極の間に配置されたＯＬＥＤ層１２とを有している。発光部３の表面には絶縁性保護層１４が設けられている。

このように、発光部３は、素子基板２、対向基板４及びダム材５で密閉された空間に内包され、充填材料６により封止されている。

[0081] 素子基板２は、硬質の材料、例えばジルコニア安定化イットリウム（ＹＳＺ）、ガラス、金属等の無機材料、又は、例えばポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート等の樹脂材料からなる。基板は、その形状、構造、寸法等に制限はなく、目的とするＯＬＥＤ素子の構成に応じて最適なものを選択することができる。一般的な素子基板２は、プレートの形状である。また、素子基板２は、無色透明であってもよく、半透明であってもよく、不透明であってもよい。また、素子基板２には、必要に応じて、透湿防止層（ガスバリア層）等を設けてもよく、ＴＦＴ等からなる駆動回路を設けてもよい。

[0082] 素子基板２上には、発光部３が形成されている。

具体的には、素子基板２上に酸化インジウム錫（ＩＴＯ）膜等の導電材料の薄膜よりなる陽極１１が形成されている。ＩＴＯ膜は、例えば真空蒸着法、スパッタ法等のＰＶＤ（Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法により成膜できる。その後、フォトレジスト法の手段によるエッチング等で所定パターン形状にパターニングされ、形成される。陽極１１の一部は、素子基板２の端部まで引き出されて駆動回路に接続される。

導電材料としては、ＩＴＯの他に、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム等の半導電性金属酸化物、例えば金、銀、クロム、ニッケル等の金属、例えばポリアニリン、ポリチオフェン等の有機導電性材料が挙げられる。

[0083] 陽極１１の上面には、例えば、真空蒸着法、抵抗加熱法等のＰＶＤ法により、有機化合物材料の薄膜によるＯＬＥＤ層１２が積層されている。このＯ

ＬＥＤ層１２は、陽極１１の上に成膜されたホール注入層２１と、ホール注入層２１の上面に成膜されたホール輸送層２２と、ホール輸送層２２の上面に成膜される発光層２３と、発光層２３の上面に成膜される電子輸送層２４との４層構造として、形成されている。

[0084] ホール注入層２１及びホール輸送層２２は、それぞれ、ホール輸送材料から形成することができる。ホール輸送材料は、陽極１１からホール（正孔）を注入する機能、ホールを輸送する機能又は陰極１３から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有している。ホール輸送材料としては、銅フタロシアニン（ＣｕＰｃ）、ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニル］ベンジジン（α－ＮＰＤ）、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（ｍ－トリル）ベンジジン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（ｍ－トリル）－１，３－フェニレンジアミン、１，１－ビス〔４－〔Ｎ，Ｎ－ジ（ｐ－トリル）アミノ〕フェニル〕シクロヘキサン、４，４’，４”－トリス〔Ｎ，Ｎ’、Ｎ”－トリフェニル－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリ（ｍ－トリル）〕アミノ〕－フェニレン等が挙げられる。

これらの層の厚さは、特に限定されないが、通常、５～１００ｎｍであり、好ましくは数１０ｎｍである。

[0085] 発光層２３は、少なくとも１種類の発光材料を含み、必要に応じてホール輸送材料、電子輸送材料等を含んでいてもよい。発光材料は、特に限定されるものではない。

発光材料は、金属錯体、低分子蛍光色素若しくは蛍光性高分子化合物が挙げられる。

金属錯体としては、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体（Ａｌｑ３）、ビス（ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体、ビス（８－キノリノラト）亜鉛錯体、フェナントロリン系ユウロピウム錯体等が挙げられる。低分子蛍光色素としては、ペリレン、キナクリドン、クマリン、２－チオフェンカルボン酸等が挙げられ、蛍光性高分子化合物としては、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）、９－クロロメチルアントラセン、ポリフルオレン、ポリ

ビニルカルバゾール等が挙げられる。

発光層２３の厚さは、特に限定されないが、通常、５～１００ｎｍであり、好ましくは数１０ｎｍである。

[0086] 電子輸送層２４は、電子輸送材料から形成することができる。電子輸送材料は、電子を輸送する機能又は陽極１１から注入されたホールを障壁する機能のいずれかを有している。電子輸送材料としては、フッ化リチウム（ＬｉＦ）、２－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－（４－ビフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、３－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－４－フェニル－５－（４－ビフェニル）－１，２，４－トリアゾール等が挙げられる。

電子輸送層２４の厚さは、特に限定されないが、通常、５～１００ｎｍであり、好ましくは数ｎｍである。

[0087] 陰極１３は、ＯＬＥＤ層１２の電子輸送層２４の上面に導電材料の薄膜として形成されている。金属薄膜の材料としては、例えばＡｌ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｉｎの金属が挙げられる。陰極１３の一部は、素子基板２の端部まで引き出されて駆動回路に接続される。

[0088] 陽極１１、ＯＬＥＤ層１２及び陰極１３は、水分及び酸素からこれを保護するために絶縁性保護層１４で覆われている。絶縁性保護層１４は、絶縁性無機物よりなる無機薄層を有する。絶縁性無機物としては、特に限定されないが、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物、金属窒化物及び金属酸化物等が挙げられ、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物が好ましく、窒化ケイ素又はオキシ窒化ケイ素が特に防湿性と透明性のバランスに優れている点で好ましい。

無機薄層は、プラズマＣＶＴ、イオンビームアシスト蒸着、反応スパッタ法等から選択される方法により、設けることができる。

[0089] 絶縁性保護層１４は、無機薄層を少なくとも１層有しており、１層の無機薄層からなる単層構造であっても、少なくとも２層の無機薄層からなる多層構造であってもよい。

多層構造である場合は、隣接する２つの無機薄層１４Ａ$_X$と無機薄層１４Ａ$_{X+1}$の間に平坦化層１４Ｂを設けることが、無機薄層内に生じる微小欠陥を通じた水分透過の悪影響を小さくする上で好ましい。平坦化層１４Ｂは、絶縁性を有する無機物又は有機物からなり、各種蒸着法やスピンコート法、噴霧法等から選択される方法により、成膜できる。この平坦化層１４Ｂに用いる材料は、無機薄層と異なる物質であればよく、無機物であれば酸化ケイ素又は炭化ケイ素オキシドや酸化アルミニウム等を、有機物であればフッ素樹脂又はアクリル樹脂や、ポリイミド等を好適に用いることができる。

[0090] 無機薄層１４Ａ$_X$と平坦化層１４Ｂの積層構造は、多層であるほど微小欠陥の悪影響を抑えて水分や酸素に対するバリア性を高めることができるが、一般向けの製品に適応し得るのは、コスト面から見て無機薄層１４Ａ$_1$／平坦化層１４Ｂ／無機薄層１４Ａ$_2$の３層構造が現実的である。

[0091] このようにして、陽極１１、ＯＬＥＤ層１２及び陰極１３の積層構造からなる発光部３と絶縁性保護層１４とにより、積層体が形成されている。

[0092] 絶縁性保護層１４で覆われた発光部３を搭載した素子基板２と、例えば矩形の対向基板４及びダム材５により、積層体を内包する形の気密容器が素子基板２上に形成されている。

[0093] 対向基板４の材料としては、特に金属やガラス、ポリマーよりなるフィルム等から選択された材料を用いることができる。なかでも、例えば、ガラスやＰＥＴ、ＰＥＮ、脂肪族ポリイミドといった無色透明な材料であれば、ＯＬＥＤ素子１上面から対向基板４を通じて光を取り出すトップエミッション型を採ることができる。トップエミッション型の場合は、対向基板４にカラーフィルタが貼り合わされていてもよい。対向基板４には水分や酸素の透過を抑制するために、窒化ケイ素等よりなる無機層が蒸着等の方法により設けられていてもよい。

[0094] ダム材５は、特に限定しないが、例えば、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等の熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂及び無機粒子の混合物等よりなる接着剤をディスペンサー等により基板外周部を囲うように両基板２及び４に塗布して

硬化する方法で形成できる。又は、ダム材５としての窓枠型ガラスを両基板２及び４にレーザー融着する等の方法を用いることで形成できる。このように形成されたダム材５は、対向基板４が発光部３に接触するのを防ぐと共に、発光部３を内包して、気密容器の気密性を保持し、後述する液状充填材６が外に漏れ出すのを防ぐ役割を有する。

[0095] このようにして形成された気密容器内部は、本発明の充填材料６で満たされている。

[0096] 本発明の充填材料を有するＯＬＥＤ素子は、本発明の封止方法により発光部を封止して、製造される。したがって、本発明の封止方法は、ＯＬＥＤ素子の製造方法でもある。

本発明の封止方法、及び、これを含むＯＬＥＤ素子の製造方法について具体的に説明する。なお、下記説明は本発明を限定するものではなく、本発明の趣旨に照らし合わせて設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

[0097] 本発明の封止方法は、少なくとも、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止、包囲する気密容器内に本発明の有機電界発光素子用充填材料を充填する工程を有する。

本発明の封止方法において、素子基板、対向基板及びダム材からなる気密容器、並びに、発光部３を含む積層体は、上記のようにして設けることができる。

[0098] 本発明の封止方法においては、対向基板をダム材に接着する前に、積層体上又は積層体とダム材との空間に本発明の充填材料を充填する。

本発明の充填材料は、水分の混入を防ぐため、室温で、不活性ガス、例えば窒素ガス雰囲気下において、充填されることが好ましい。

塗布量は、通常、気密容器内の空間容積と等しい容量、又は、これよりも僅かに多い量である。

[0099] 本発明の液状材料の充填は、ディスペンサー、スリットダイ、スクリーン印刷等により塗布して行われるが、特にディスペンサーが機械や冶具等の仕

様を特に変更しなくても様々なサイズや形状のデバイスに塗布できる点で、優れている。ディスペンサー等で塗布する際、シリンジから押し出し易い点で、本発明の充填材料の粘度は、小さいほど好ましく、より好ましくは１０００Ｐａ・ｓｅｃ未満であり、さらに好ましくは１００Ｐａ・ｓｅｃ未満である。１０００Ｐａ・ｓｅｃより高粘度であるほど濡れ拡がりの点で不利になる。

[0100] しかしその一方で、複数のデバイスに塗布する際、デバイス毎に塗布する間の、塗布作業をしない時間に、粘度が低いと意図せずディスペンサーのシリンジから充填材が漏れ、塗布したくない部分に充填材が滴下してしまうエラーが起きる。そのため、シリンジから押し出さない静的な状態においては、充填材料の粘度が１００Ｐａ・ｓｅｃ未満であると作業が難しい。したがって、粘度は、大きいほど好ましく、より好ましくは１０００Ｐａ・ｓｅｃ以上である。

また、静的な粘度が高い方が、塗布工程から次工程に本発明の充填材料塗布済みのデバイスを搬送する際に本発明の充填材料が零れたりはみ出したりするエラーを抑制する点でも有利である。なお、次工程は例えばダム材と対向基板との貼合わせ工程である。

[0101] シリンジから本発明の充填材料を押し出す際の動的な粘度と、押し出さない際の静的な粘度への技術的要求は矛盾しており、ニュートン流体の充填材ではこの矛盾を解決できない場合がある。非ニュートン流体の充填材料を使用することで、せん断流速によって粘度が変化し、上記矛盾を解決することができる本発明では、動的な状態において低粘度、静的な状態において高粘度という矛盾した流動特性を両立できる。その結果、ディスペンサー等による塗布工程を含むＯＬＥＤ封止工程における優れた作業性を実現することが可能となった。とりわけ、粘度に時間・速度依存性があるチクソ性液体が、絶縁性保護層上に欠陥なく濡れ拡がり易い点で特に好ましい。

[0102] 本発明の充填材料を充填した後、上記温度及び雰囲気下で充填材料が濡れ拡がるまで放置する。このとき、静置してもよいし、振動等を与えてもよい

。これにより、本発明の充填材料は絶縁性保護層の表面に欠陥なく流延することができる。

こうして、本発明の充填材料を流延させ、発光部を含む積層体とダム材との空間に充填材料を充填する。

[0103] 本発明の充填材料を充填した後に、対向基板をダム材に接着して、積層体を封止する工程を行う。このようにして、ＯＬＥＤ素子を封止し、ＯＬＥＤ素子を製造する。

このように、本発明の充填材料を用いると、高い製造歩留まりでＯＬＥＤ素子を製造できる。

実施例

[0104] 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が、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0105] ［実施例１］

室温で液状のポリイソブチレン（「０１５Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価４０ｇ／１００ｇ）と、水素化Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂（「アイマーブＰ１００」（商品名）、出光興産社製、数平均分子量：９００、ヨウ素価＜１０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムトリイソノニロキシドのトルエン５０％溶液を、質量比２：３：１で、混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。

このようにして本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

[0106] 調製したＯＬＥＤ用充填材料を、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止する気密容器内に充填して、図１に示されるＯＬＥＤ素子と同様のＯＬＥＤ素子１を製造した。

素子基板２として、３．６ｃｍ×３．６ｃｍ及び５．６ｃｍ×５．６ｃｍのＩＴＯ蒸着済みガラス２種類を用いて、これら素子基板２それぞれに、フォトレジスト法によるエッチングを施し所定パターン形状にパターニングし

て、厚さ１００ｎｍの陽極１１を形成した。なお、ＩＴＯ膜の一部を素子基板２の端部まで引き出し、図示しない駆動回路と接続した。

次に、陽極１１の上面に、抵抗加熱法により７０ｎｍの膜厚で銅フタロシアニン（ＣｕＰｃ）からなるホール注入層２１を成膜し、このホール注入層２１上面に３０ｎｍの膜厚でビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニル］ベンジジン（α－ＮＰＤ）からなるホール輸送層２２を成膜し、さらにホール輸送層２２の上面に５０ｎｍの膜厚でトリス（８－キノリノラト）アルミニウムからなる発光層２３を成膜した。

次いで、発光層２３の上面に７ｎｍの膜厚でフッ化リチウムからなる電子輸送層２４を成膜し、さらに、電子輸送層２４上に１５０ｎｍの膜厚でアルミニウムを物理蒸着して陰極１３を成膜した。なお、陰極１３の一部を素子基板２の端部まで引き出して、図示しない駆動回路に接続した。このようにして、陽極１１、ＯＬＥＤ層１２及び陰極１３からなる発光部３が搭載された素子基板２を得た。

次いで、この発光部３の表面に以下のようにして、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物よりなる無機薄層を含む３層構造の絶縁性保護層１４を成膜し、積層体として絶縁性保護層１４で覆われた発光部３を形成した。

[0107] 無機薄層１４A_1／平坦化層１４Ｂ／無機薄層１４A_2の３層構造に対応する絶縁性保護層１４を成膜した。まず、発光部３の表面にプラズマＣＶＴ法により１ｎｍの厚さの窒化ケイ素よりなる無機薄層１４A_1を形成した後、スピンコートにより２μｍの厚みでアクリル酸ブチルに０．１質量％の割合で２，２－ジエトキシアセトフェノンを混合したものを塗布した後、ＵＶ照射により硬化させて平坦化層１４Ｂを形成し、その後、再びプラズマＣＶＴ法により１ｎｍの厚さの窒化ケイ素よりなる無機薄層１４A_2を形成することで、３層構造の絶縁性保護層１４を成膜した。

[0108] ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（「ＲＥ３１０Ｓ」（商品名）、日本化薬社製）と、シリカ粒子（「ＳＯ－Ｃ１」（商品名）、アドマテックス社製

）と、光カチオン触媒（「アデカオプトマーＳＰ１７０」（商品名）、アデカ社製）を、質量比１００：３０：１で、プラネタリーミキサーを用いて混合し、光硬化性のダム材を調製した。

[0109] 次いで、露点－７６℃以下の窒素ガスで置換されたグローブボックス中で、積層体を搭載した素子基板２の外周部に、積層体を枠状に包囲するように、かつ幅３ｍｍ、高さ４０μｍとなるように、調製したダム材をディスペンサーで塗布した。次に、素子基板２と未硬化のダム材よりなる気密容器の空間容積に等しい容量分のＯＬＥＤ用充填材料を積層体の表面上にディスペンサーで塗布した。ＯＬＥＤ用充填材料６は、図２に示されるように、絶縁性保護層１４の表面に、十字状及び斜め十字状に塗布した。

その後、グローブボックス中で、２分間放置してＯＬＥＤ用充填材料を濡れ拡がらせた。次に、対向基板４をダム材５と貼り合わせた後に紫外線を照射して、ダム材５を硬化させた。ダム材５を硬化させることで、ダム材５、対向基板４及び素子基板２からなり、絶縁性保護層１４で覆われた発光部３を封止する気密容器内にＯＬＥＤ用充填材料６を液状のまま充填した。

このようにして、ＯＬＥＤ用充填材料６を液状のまま気密容器内に充填した封止構造を有する、異サイズのＯＬＥＤ素子１を２種類製造した。

[0110] ［実施例２］

室温で液状のポリイソブチレン（「３Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：７２０、ヨウ素価３５ｇ／１００ｇ）と、水素化Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂（「アイマーブＰ１００」（商品名）、出光興産社製、数平均分子量：９００、ヨウ素価＜１０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムトリ（４，６－ノナンジオネート）のトルエン５０％溶液を、質量比２：３：１で、混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、３％の質量分率になるように合成スメクタイト粒子（「ルーセンタイトＳＡＮ」（商品名）、コープケミカル社製、平均粒径：４０ｎｍ）を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0111] ［実施例３］

ポリイソブチレン（「３Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：７２０、ヨウ素価３５ｇ／１００ｇ）と、水素化Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂（「アイマーブＰ１００」（商品名）、出光興産社製、数平均分子量：９００、ヨウ素価＜１０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムトリ（４，６－デカンジオネート）のトルエン５０％溶液を、質量比２：３：１で、混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、３％の質量分率になるようにナノタイプのフュームドシリカ粒子（「アエロジルＲＸ５０」（商品名）、日本アエロジル社製、平均粒径：６０ｎｍ）を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0112] ［実施例４］

アルミニウムトリ（４，６－デカンジオネート）に代えてアルミニウムトリ（マロン酸ジイソプロピル）を用いたこと以外は実施例３と同様にして、本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0113] ［実施例５］

ポリイソブチレン（「３Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：７２

０、ヨウ素価３５ｇ／１００ｇ）と、水素化Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂（「アイマーブＰ１００」（商品名）、出光興産社製、数平均分子量：９００、ヨウ素価＜１０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムトリステアロキシドのトルエン５０％溶液と、トリ（テトラヒドロアビエチン酸）グリセリルのトルエン５０％溶液を、質量比４：６：４：１で、混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。こうして得られた組成物に、３％の質量分率になるようにナノタイプのフュームドシリカ粒子（「アエロジルＲＸ５０」（商品名）、日本アエロジル社製、平均粒径：６０ｎｍ）を添加し、ホモジェナイザーを用いて分散させた。

このようにして本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0114] ［実施例６］

アルミニウムトリイソステアロキシドに代えてアルミニウムトリイソデソキシドを用いたこと以外は実施例５と同様にして、本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0115] ［実施例７］

フュームドシリカ粒子に代えてナノタイプの真球シリカ粒子（「ＳＴ」（商品名）、日産化学社製、平均粒径：１５ｎｍ）を用いたこと以外は実施例６と同様にして、本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0116] ［実施例８］

水素化Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂に代えて水素化Ｃ９系石油樹脂（「アルコン

Ｐ９０」（商品名）、荒川化学工業社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価＜１０ｇ／１００ｇ）を、フュームドシリカ粒子に代えて合成スメクタイト粒子（「ルーセンタイトＳＡＮ」（商品名）、コープケミカル社製、平均粒径：４０ｎｍ）を用いたこと以外は実施例６と同様にして、本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0117] ［実施例９］

水素化Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂に代えて水素化テルペン樹脂（「クリアロンＰ１０５」（商品名）、ヤスハラケミカル社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価＜１０ｇ／１００ｇ）を、またトリイソステアリルオキシアルミニウムに代えてカルシウムジイソノニロキシドを用いたこと以外は実施例５と同様にして、本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0118] ［実施例１０］

ポリイソブチレンに代えて部分水素化ポリイソプレン（「ＬＩＲ２９０」（商品名）、クラレ社製、数平均分子量：３１０００、ヨウ素価４０ｇ／１００ｇ）を用いたこと以外は実施例６と同様にして、本発明のＯＬＥＤ用充填材料を調製した。このＯＬＥＤ用充填材料は、２５℃で液状であった。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0119] ［実施例１１］

ポリイソブチレン（「０１５Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価４０ｇ／１００ｇ）と、水素化Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂（「アイマーブＰ１００」（商品名）、出光興産社製、数平均分子量：９００、

ヨウ素価＜１０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムトリイソノニロキシドのトルエン５０％溶液を、質量比４：１：３で、混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。

このＯＬＥＤ用充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子１を製造した。

[0120] ［比較例１］

ポリイソブチレン（「０１５Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価４０ｇ／１００ｇ）をエバポレーターにより８０℃で１時間の減圧乾燥を行って、充填材料を調製した。

この充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子を製造した。

[0121] ［比較例２］

充填材料としてアルミニウムトリイソノニロキシドを用いて、実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子を製造した。

[0122] ［比較例３］

スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合体（「ＬＩＲ３１０」（商品名）、クラレ社製、数平均分子量：３２０００）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムトリイソノニロキシドのトルエン５０％溶液を、質量比４：１で混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、２５℃で固体であり、アウトガス量以外は評価できなかった。

したがって、この充填材料を用いては、実施例１と同様の方法でＯＬＥＤ素子を製造することはできなかった。

[0123] ［比較例４］

ポリイソブチレン（「０１５Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価４０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムトリノルマルブトキシドを、質量比３：１で混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、２５℃で液状であった。

この充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子を製造した。

[0124] ［比較例５］

ポリイソブチレン（「０１５Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価４０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニムモノ（ジプロピルマロネート）ジノルマルブチレートを、質量比３：１で混和した後、エバポレーターを用いて８０℃で１時間の減圧乾燥を行った。

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、２５℃で液状であった。

この充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子を製造した。

[0125] ［比較例６］

ポリイソブチレン（「０１５Ｎ」（商品名）、日油社製、数平均分子量：６００、ヨウ素価４０ｇ／１００ｇ）のトルエン５０％溶液と、アルミニウムオキサイドオクチレート３量体のトルエン５０％溶液を、質量比３：２で混和した後、エバポレーターを用いて４０℃で１時間の減圧乾燥を行った。

このようにして充填材料を調製した。この充填材料は、２５℃で液状であった。

この充填材料を用いて実施例１と同様にして、サイズが異なる２種類のＯＬＥＤ素子を製造した。

[0126] （無機粒子のフラクタル次元）

実施例に用いた各無機粒子について、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて無機粒子の投影画像を得た後、ランダムに選らんだ無機粒子１０個を標本として抽出し、それぞれの投影像の輪郭線から、ボックスカウント法により、下記式によりフラクタル次元を求めた。

[0127] 式：ｌｏｇ（輪郭線長さ）＝（１－Ｄ）ｌｏｇ（分解能）＋ｌｏｇ（定数

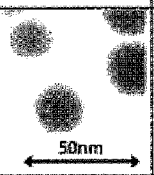
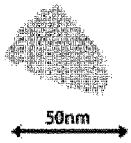
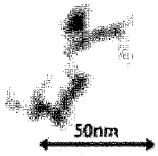
)

[0128] 式中、Ｄはフラクタル次元を表し、定数は輪郭線の形や大きさによって決まる固有値を表し、輪郭線を最も単純な形に近似した際の長さに相当する。複雑性はフラクタル次元Ｄの大小でのみ評価でき、定数の大小は複雑性とは関係がない。

無機粒子のフラクタル次元は、平均値、又は、１０個それぞれの値を含む範囲とした。

各無機粒子のＴＥＭ画像、平均粒径及び輪郭線のフラクタル次元を表１に示す。

[0129] [表1]

粒子種類	真球シリカ	合成スメクタイト	フュームドシリカ
TEM画像			
平均粒径	15nm	40um	60um
輪郭線のフラクタル次元	1.0	1.1	1.3～1.4

[0130] 実施例及び比較例で調製又は使用した充填材料それぞれについて、以下のようにして、下記項目を評価した。

[0131] （接触角）

真空蒸着により表面に窒化ケイ素膜を形成した平滑なウェハ上に、実施例及び比較例の充填材料それぞれを滴下し、滴下液と窒化ケイ素膜表面との接触角を、ＪＩＳ　Ｒ　３２５７に規定された静滴法の蒸留水を充填材料に代えた方法で、測定した。

[0132] （アウトガス量）

実施例及び比較例の充填材料それぞれについて、ＪＩＳ　Ｋ　０１１４で規定されるガスクロマトグラフ分析法で、アウトガス量の測定を行った。各充填材料を８５℃で１時間加熱した際に揮発した成分をヘッドスペースサンプリング装置によって捕集して分析した。アウトガス量は、水分を除く揮発

成分の量をトルエン換算で求めた。

[0133] （全光線透過率）

実施例及び比較例の充填材料それぞれを、厚さ２５μｍの枠型セパレータとともに２ｍｍ厚のポリメタクリル酸メチルエステル樹脂（ＰＭＭＡ）板２枚で挟み込み（経路長２５μｍ）、可視・紫外光分光計「ＵＶ－３６００」（島津製作所製）を用いて、ＰＭＭＡ板２枚のみで測定した分をバックグラウンド（リファレンス）として、３５０～８００ｎｍの波長領域における透過率を測定し、これを平均して全光線透過率（表２及び表３において初期と表記する。）とした。

[0134] （吸湿後の全光線透過率）

実施例及び比較例の充填材料それぞれをシャーレ上で、６０℃、相対湿度９０％で１００時間保管した。この吸湿後の充填材料それぞれについて、上記「全光線透過率」と同様にして全光線透過率（表２及び表３において吸湿後と表記する。）を求めた。

なお、６０℃、９０％ＲＨでの１００時間の保管は、恒温恒湿槽（エスペック株式会社製のＰＲ－１Ｊ）を使用した。

[0135] （粘性）

実施例及び比較例の充填材料それぞれを、Ｅ型粘度計を用いて、０．１S^{-1}、１０S^{-1}及び１０００S^{-1}の各せん断速度で、２５℃における粘度を測定した。

粘性の判断は、せん断速度毎に測定された粘度が異なっている場合を非ニュートン性と判断し、特にせん断速度を大きくするに従って粘度が小さくなった場合を充填材料がチクソ性である（表２及び表３において「非ニュートンチクソ性」と表記する。）と判断した。

また、３種のせん断速度において測定された３種の粘度が一定（同値）である、つまり、せん断速度とせん断応力とが線形関係を有していた場合を、ニュートン性と判断した。

[0136] （充填材料のはみ出し・漏れの評価）

充填材料の気密容器外へのはみ出し、漏れ等がみられるか否かを評価した。

具体的には、実施例及び比較例それぞれにおいて製造した２種類のＯＬＥＤ素子それぞれを外部から肉眼で観察し、はみ出し及び漏れの有無を確認した。

評価基準は、３．６ｃｍ×３．６ｃｍの素子基板を有するＯＬＥＤ素子（小型ＯＬＥＤ素子という）及び５．６ｃｍ×５．６ｃｍの素子基板を有するＯＬＥＤ素子（大型ＯＬＥＤ素子という）の両素子とも、はみ出し及び漏れを確認できなかったものを「Ａ」とし、小型ＯＬＥＤ素子ではみ出し及び漏れを確認できなかったものの、大型ＯＬＥＤ素子ではみ出し及び漏れを確認できたものを「Ｂ」とし、小型ＯＬＥＤ素子ではみ出し及び漏れを確認できたものを「Ｃ」とした。

[0137] はみ出し及び漏れの評価は、充填材料の汚染性を評価する試験であり、後述するように、大型ＯＬＥＤ素子での評価はテストピースとしては過酷試験である。

したがって、評価は、評価基準が「Ｂ」である場合が合格レベルであり、「Ａ」である場合はＯＬＥＤ用充填材料として望ましいレベルである。

[0138] （気泡状欠陥及び未充填部分の評価）

製造したＯＬＥＤ素子それぞれを、相対湿度０．００３％の乾燥雰囲気下にて、６０℃で２４時間放置した後、気密容器内に、気泡又は充填材料で濡れていない部分（未充填部分）が存在するか否かを、顕微鏡で観察した。

評価基準は、小型ＯＬＥＤ素子及び大型ＯＬＥＤ素子の両素子とも気泡状欠陥及び未充填部分を確認できなかったものを「Ａ」とし、小型ＯＬＥＤ素子で気泡状欠陥及び未充填部分を確認できなかったものの、大型ＯＬＥＤ素子で気泡状欠陥及び未充填部分を確認できたものを「Ｂ」とし、小型ＯＬＥＤ素子で気泡状欠陥及び未充填部分を確認できたものを「Ｃ」とした。

[0139] 気泡状欠陥及び未充填部分の評価は、充填材料の濡れ性及びディスプレイの美観への影響を評価する試験である。

なお、例えばデジタル時計や携帯音楽プレーヤー等のディスプレイとして用いられるＯＬＥＤ素子の場合は、５．６×５．６ｃｍサイズ以上の大型のものを採用するとは限らないが、大型のものを製造する可能性、及び、その他の用途に使用するＯＬＥＤ素子の場合等を考慮して、過酷試験として、実施した。

したがって、評価は、評価基準が「Ｂ」である場合が合格レベルであり、「Ａ」である場合はＯＬＥＤ用充填材料として望ましいレベルである。

[0140] （ダークスポットの発生）

実施例及び比較例で製造した２種類のＯＬＥＤ素子のうち、小型ＯＬＥＤ素子それぞれを、温度６０℃、相対湿度９０％の環境に５００～１０００時間放置する高温高湿放置試験を行った。放置時間が５００時間経過後、７５０時間経過後及び１０００時間経過後に、小型ＯＬＥＤ素子それぞれを発光させて、発光状態を顕微鏡で観察した。

各経過時間において、ダークスポットが見られなかったものを「Ｂ」とし、見られたものを「Ｃ」とした。

[0141] ダークスポットの発生試験において、経過時間が７５０時間及び１０００時間での評価は、例えばデジタル時計や携帯音楽プレーヤー等の各種携帯機器に用いられるＯＬＥＤ素子の場合は、使用者が１ケ月以上にわたって連続的に温度６０℃、湿度９０％の高温高湿環境下で使用・保管することは通常の条件では可能性が低いと思われるため、過酷試験（促進試験）である。

したがって、経過時間が５００時間での評価が「Ｂ」である場合が合格レベルである。経過時間が５００時間及び７５０時間での評価がともに「Ｂ」である場合はＯＬＥＤ素子として望ましいレベルであり、経過時間が５００時間、７５０時間及び１０００時間での評価がいずれも「Ｂ」である場合はＯＬＥＤ素子として特に望ましいレベルである。

[0142] 得られた結果をまとめて、下記表２及び表３に示す。

[0143]

[表2]

表 2

				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	実施例9	実施例10	実施例11
組成	炭化水素系ポリマー	成分1	物質名	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	部分水素化ポリイソプレン	ポリイソブチレン
			Mn	600	720	720	720	720	720	720	720	720	31000	600
			含有率	50.0%	48.5%	48.5%	48.5%	42.1%	42.1%	42.1%	42.1%	42.1%	42.1%	66.7%
		成分2	物質名	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C9石油樹脂	水素化テルペン樹脂	水素化C5/C9石油樹脂	水素化C5/C9石油樹脂
			Mn	900	900	900	900	900	900	900	600	600	900	900
			含有率	37.5%	36.4%	36.4%	36.4%	31.6%	31.6%	31.6%	31.6%	31.6%	31.6%	8.3%
	松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステル		物質名	–	–	–	–	トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリル	トリ(テトラヒドロアビエチン酸)グリセリル	–
			含有率	–	–	–	–	5.3%	5.3%	5.3%	5.3%	5.3%	5.3%	–
	有機金属化合物		化学式	$Al(OC_9H_{19})_3$	$Al(C_9H_{15}O_2)_3$	$Al(C_{10}H_{17}O_2)_3$	Al(diisopropylmalonate)$_3$	$Al(OC_{18}H_{37})_3$	$Al(OC_{10}H_{21})_3$	$Al(OC_{10}H_{21})_3$	$Al(OC_{10}H_{21})_3$	$Ca(OC_9H_{19})_2$	$Al(OC_{10}H_{21})_3$	$Al(OC_9H_{19})_3$
			含有率	12.5%	12.1%	12.1%	12.1%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	25.0%
	無機粒子		物質名	–	スメクタイト	フュームドシリカ	フュームドシリカ	フュームドシリカ	フュームドシリカ	真球シリカ	スメクタイト	フュームドシリカ	フュームドシリカ	–
			平均粒径	–	40nm	60nm	60nm	60nm	60nm	15nm	40nm	60nm	60nm	–
			フラクタル次元	–	1.1	1.3～1.4	1.3～1.4	1.3～1.4	1.3～1.4	1	1.1	1.3～1.4	1.3～1.4	–
			含有率	–	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	–
特性	接触角(°)		SiN	30	36	36	25	35	39	37	40	40	34	39
	アウトガス量(ppm)		ppm	100	50	50	50	50	40	50	50	50	500	200
	全光線透過率(%) λ=350-800nm		初期	94	78	93	94	98	97	98	92	90	95	94
			吸湿後	83	69	80	83	92	92	94	87	72	91	83
	粘度(Pa・s)		@0.1S^{-1}	520	740	1000	1300	900	1100	650	1100	810	2300	23
			@10S^{-1}	300	320	360	400	310	360	300	430	380	810	23
			@1000S^{-1}	70	12	5	8	3	7	45	13	5	48	23
		流体		非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	非ニュートン性チキソ性	ニュートン性
評価結果	はみ出し、漏れの有無			B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	気泡状欠陥及び未充填部分の有無			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	ダークスポットの発生		500h	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
			750h	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
			1000h	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	B

[0144] [表3]

表 3

					比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
組成	炭化水素系ポリマー	成分1	物質名		ポリイソブチレン	-	スチレン-イソブチレン-ブタジエン共重合体	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン	ポリイソブチレン
			Mn		600	-	32000	600	600	600
			含有率		100.0%	-	80.0%	85.7%	85.7%	75.0%
		成分2	物質名		-	-	-	-	-	-
			Mn		-	-	-	-	-	-
			含有率		-	-	-	-	-	-
	松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステル		物質名		-	-	-	-	-	-
			含有率		-	-	-	-	-	-
	有機金属化合物		化学式		-	$Al(OC_9H_{19})_3$	$Al(OC_9H_{19})_3$	$Al(OC_4H_9)_3$	Al(dipropylmalonate)$(OC_4H_9)_2$	$Al_2O_3(OC_8H_{17})_3$
			含有率		-	100.0%	20.0%	14.3%	14.3%	25.0%
	無機粒子		物質名		-	-	-	-	-	-
			平均粒径		-	-	-	-	-	-
			フラクタル次元		-	-	-	-	-	-
			含有率		-	-	-	-	-	-
特性	接触角(°)		SiN		23	71	評価できず	44	48	44
	アウトガス量 (ppm)		ppm		200	<100	200	1000	750	550
	全光線透過率 (%) λ=350-800nm		初期		98	96	83	95	95	94
			吸湿後		98	33	68	65	70	66
	粘度 (Pa·s)		@0.1S^{-1}		0.16	230	評価できず	4.0	10	3.0
			@10S^{-1}		0.16	120	評価できず	4.0	10	3.0
			@1000S^{-1}		0.16	30	評価できず	4.0	10	3.0
		流体			ニュートン性	非ニュートンチキソ性	固体	ニュートン性	ニュートン性	ニュートン性
評価結果	はみ出し、漏れの有無				C	B	評価できず	C	C	C
	気泡状欠陥及び未充填部分の有無				A	C	評価できず	C	C	C
	ダークスポットの発生		500h		C	B	評価できず	C	C	B
			750h		C	C	評価できず	C	C	B
			1000h		C	C	評価できず	C	C	C

[0145] 表２から明らかなように、実施例のＯＬＥＤ用充填材料は、いずれも、２５℃で液状であり、充填材料のはみ出し・漏れの評価、気泡状欠陥及び未充填部分の評価並びにダークスポットの発生が合格レベルであった。

なお、実施例のＯＬＥＤ用充填材料は、いずれも硬化性を有しておらず、ダム材の硬化時にも硬化せず、液状のまま充填されている。したがって、Ｏ

ＬＥＤ素子の製造において、硬化収縮によりＯＬＥＤ素子が破壊するリスクを回避できる。

このように、実施例のＯＬＥＤ用充填材料は、ＯＬＥＤ素子を水分から保護し、硬化収縮によってＯＬＥＤ素子を破壊するリスクなく、塗布、充填できることが分かった。また、発光部等を覆う絶縁性保護層の無機物よりなる表面に、気泡状欠陥及び未充填部分がなく、しかも漏れやはみ出しもなく塗布、充填できることが分かった。

[0146] 特に、実施例１～８は、高温高湿下に７５０時間及び１０００時間もの長期間にわたって放置してもダークスポットの発生が見られないことも分かった。

また、ダークスポットが高度に発生しにくく、視認性に優れたＯＬＥＤを製造時の破損リスクも小さく製造歩留まりよく製造できることも分かった。

[0147] 表３から明らかなように、比較例のＯＬＥＤ用充填材料は、いずれも、充填材料のはみ出し・漏れの評価、気泡状欠陥及び未充填部分の評価、並びに、ダークスポットの発生の少なくとも一つが、不合格であった。

[0148] 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る。

[0149] 本願は、２０１３年１２月２７日に日本国で特許出願された特願２０１３－２７１０２５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

[0150] １　ＯＬＥＤ素子

２　素子基板

３　発光部

４　対向基板

５　ダム材

６　充填材料

１１　陽極

１２　ＯＬＥＤ層

１３　陰極

１４　絶縁性保護層

１４Ａ$_1$、１４Ａ$_2$　無機薄層

１４Ｂ　平坦化層

２１　ホール注入層

２２　ホール輸送層

２３　発光層

２４　電子輸送層

請求の範囲

[請求項1] 数平均分子量が３００以上３２０００未満の炭化水素系ポリマー及び下記式（１）で表される有機金属化合物を含有し、２５℃で液状の樹脂組成物からなる有機電界発光素子用充填材料であって、窒化ケイ素に対する接触角が１０～４０°であり、８５℃に１時間加熱したときの水分以外のアウトガス量がトルエン換算値で５００ｐｐｍ以下である有機電界発光素子用充填材料。

式（１）： $M-L_n$

（式（１）中、Ｍは金属原子を表す。Ｌは炭素原子数が９以上で酸素原子数が１以上の有機基であり、ｎ個のＬはいずれも同一の有機基を表す。ｎは金属原子Ｍの価数を表す。）

[請求項2] 前記有機基Ｌが、脂肪族アルコールに由来する有機基である請求項１に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項3] 前記有機基Ｌが、β－ジケトン、β－ケトエステル又はマロン酸ジエステルに由来する有機基である請求項１に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項4] 前記金属原子Ｍが、元素の長周期表における第２族～第４族及び第１１族～第１４族のいずれかの族に属する金属原子である請求項１～３のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項5] 前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、ポリイソブチレンである請求項１～４のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項6] 前記炭化水素系ポリマーの少なくとも一種が、数平均分子量が３００以上１０００未満の環状不飽和炭化水素の重合体又はその水素化物である請求項１～５のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項7] ２５℃で、せん断速度が０．１～１０００S^{-1}の領域において、非ニュートン流体である請求項１～６のいずれか１項に記載の有機電

界発光素子用充填材料。

[請求項8] ３５０～８００ｎｍの波長領域における全光線透過率が、経路長２５μｍで９０％以上である請求項１～７のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項9] ６０℃、９０％ＲＨの環境下に１００時間保管後の３５０～８００ｎｍの波長領域における全光線透過率が、経路長２５μｍで８０％以上である請求項８に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項10] 前記樹脂組成物が、平均粒径１０～６０ｎｍの無機粒子を１～２０質量％含む請求項１～９のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

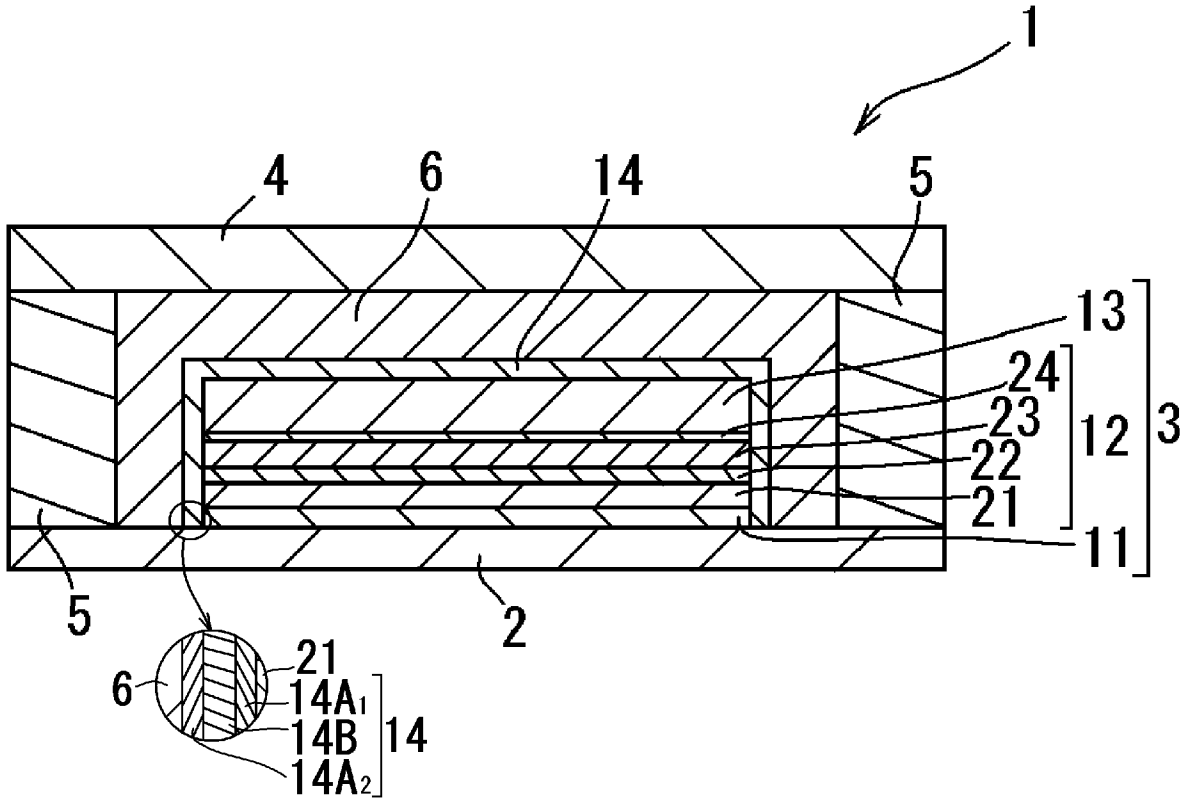
[請求項11] 前記無機粒子の１粒子辺りの投影像の輪郭線のフラクタル次元が、１より大きい請求項１０に記載の有機電界発光素子用充填材料。

[請求項12] 前記樹脂組成物が、松脂留分由来有機酸の水素化物のアルキルエステルを含む請求項１～１１のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料。

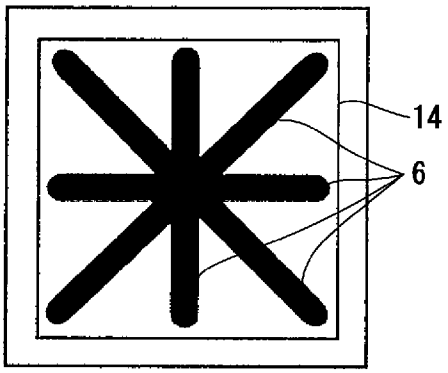
[請求項13] 少なくとも、絶縁性保護層で覆われた発光部を封止する気密容器内に請求項１～１２のいずれか１項に記載の有機電界発光素子用充填材料を充填する工程を含む有機電界発光素子の封止方法。

[請求項14] 前記絶縁性保護層が、少なくともケイ素原子と窒素原子を含む化合物よりなる無機薄層を少なくとも１層含む単層構造又は多層構造よりなる請求項１３に記載の有機電界発光素子の封止方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/04(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08K5/04*(2006.01)i, *C08L101/02*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/10*(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, C08K3/00, C08K5/04, C08L101/02, H01L51/50, H05B33/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2010-80289 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0027] to [0051], [0093] to [0094] (Family: none)	1-14
A	JP 2008-59868 A (Seiko Epson Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0082] to [0086] (Family: none)	1-14
A	JP 2008-305580 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0055] to [0059], table 1 (Family: none)	1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)	24 March 2015 (24.03.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5074423 B2 (3M Innovative Properties Co.), 14 November 2012 (14.11.2012), paragraphs [0015] to [0056], [0102] to [0114] & JP 2009-524705 A & JP 2007-197517 A & US 2009/0026934 A1 & EP 1976952 A & WO 2007/087281 A1 & KR 10-2008-0088606 A & CN 101370889 A	1-14
A	JP 2006-228519 A (Canon Inc.), 31 August 2006 (31.08.2006), paragraphs [0040] to [0041] (Family: none)	1-14
A	JP 2012-38660 A (Futaba Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), entire text; all drawings & US 2012/0037893 A1 & DE 102011052509 A & CN 102397779 A & KR 10-2012-0024414 A & TW 201223958 A	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８３５４７

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, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C08L101/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(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, C08K3/00, C08K5/04, C08L101/02, H01L51/50, H05B33/10

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
A	JP 2010-80289 A (大日本印刷株式会社) 2010.04.08, 段落【0027】-【0051】,【0093】-【0094】（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2008-59868 A (セイコーエプソン株式会社) 2008.03.13, 段落【0082】-【0086】（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2008-305580 A (積水化学工業株式会社) 2008.12.18, 段落【0055】-【0059】【表１】（ファミリーなし）	1-14

☑　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 １０．０３．２０１５	国際調査報告の発送日 ２４．０３．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　９１０８ 濱野　隆 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
A	JP 5074423 B2 （スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー） 2012.11.14, 段落【0015】-【0056】,【0102】-【0114】 & JP 2009-524705 A & JP 2007-197517 A & US 2009/0026934 A1 & EP 1976952 A & WO 2007/087281 A1 & KR 10-2008-0088606 A & CN 101370889 A	1-14
A	JP 2006-228519 A（キヤノン株式会社）2006.08.31, 段落【0040】-【0041】（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2012-38660 A（双葉電子工業株式会社）2012.02.23, 全文全図 & US 2012/0037893 A1 & DE 102011052509 A & CN 102397779 A & KR 10-2012-0024414 A & TW 201223958 A	1-14