



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117898023 A

(43) 申请公布日 2024.04.16

(21) 申请号 202280058705.1

(22) 申请日 2022.05.31

(30) 优先权数据

2021-140153 2021.08.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/022031 2022.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/032372 JA 2023.03.09

(71) 申请人 柯尼卡美能达株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 牧岛幸宏 森川慎一郎

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 张涛

(51) Int.Cl.

H05B 33/04 (2006.01)

C08F 220/10 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

H10K 50/844 (2023.01)

H05B 33/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书29页

(54) 发明名称

电子设备密封用组合物、电子设备密封膜形成方法及电子设备密封膜

(57) 摘要

本发明的电子设备密封用组合物是包含光固化性单体(A)及光聚合引发剂(B)的电子设备密封用组合物,其中,作为所述光固化性单体(A),至少包含链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2),所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)具有亚烷基骨架或环氧烷基骨架,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)包含选自一个苯基或亚苯基、杂环基和环烷基中的至少一种环状基团。

1. 一种电子设备密封用组合物,其包含光固化性单体(A)及光聚合引发剂(B),其中,作为所述光固化性单体(A),至少包含链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2),

所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)具有亚烷基骨架或环氧烷骨架,

所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)包含选自一个苯基或亚苯基、杂环基和环烷基中的至少一种环状基团。

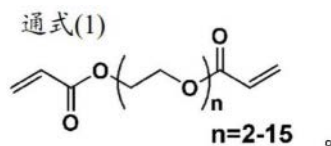
2. 根据权利要求1所述的电子设备密封用组合物,其中,

所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)具有亚烷基骨架或环氧乙烷骨架。

3. 根据权利要求1或2所述的电子设备密封用组合物,其中,

所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)选自具有下述通式(1)所示的结构的乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或所述亚烷基骨架内的碳原子数为6~10的范围的二(甲基)丙烯酸酯,

[化学式1]



4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电子设备密封用组合物,其中,

将所包含的单体的总质量设为100时,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)的单位含有质量比例的氧原子数的合计为4.5个以上。

5. 一种电子设备密封膜形成方法,其使用权利要求1~4中任一项所述的电子设备密封用组合物来形成密封膜,其中,

所述方法包含:

在电子设备上通过气相法形成第一密封层的工序;和

通过在所述第一密封层上涂布所述电子设备密封用组合物而形成第二密封层的工序。

6. 根据权利要求5所述的电子设备密封膜形成方法,其具备:

通过气相法在所述第二密封层上形成第三密封层的工序。

7. 根据权利要求5或6所述的电子设备密封膜形成方法,其中,

形成所述第二密封层的工序使用喷墨法。

8. 一种电子设备密封膜,其密封电子设备,其中,

所述电子设备密封膜具有:

包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第一密封层;和

使用了权利要求1~4中任一项所述的电子设备密封用组合物的第二密封层。

9. 根据权利要求8所述的电子设备密封膜,其在所述第二密封层上具有:包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第三密封层。

## 电子设备密封用组合物、电子设备密封膜形成方法及电子设备密封膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子设备密封用组合物、电子设备密封膜形成方法及电子设备密封膜,特别是提供能够得到经时间推移的喷墨喷出性优异、密封性能、耐弯曲性和密合性优异,结果发光效率优异的电子设备的电子设备密封用组合物等。

### 背景技术

[0002] 就电子设备,特别是有机电致发光设备(以下也称为“有机EL设备”或“有机EL元件”)而言,为了防止所使用的有机材料、电极因水分而劣化,提出了利用密封层覆盖有机EL元件的表面。

[0003] 作为密封有机EL元件的技术,例如,在专利文献1中记载的技术中公开了一种显示装置,其通过用包含不具有芳香族烃基的单体和具有芳香族烃基的单体,具有芳香族烃基的单体包含2个以上的苯基和杂原子、以及单(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯的组合物,通过蒸镀、喷墨等方法,在有机EL元件的表面上形成有机保护膜(密封层)而得到。

[0004] 然而,在所述专利文献1所记载的显示器装置中,(i)有机保护膜的扩散系数足够低,因此在85℃、85%RH、100小时以上这样的高温高湿下的严酷条件下,水分透过成为问题,密封性能差,对发光效率的降低造成影响。此外,(ii)由于所述组合物包含具有2个以上苯基的单体,因此得到的有机保护膜容易变硬,弯曲时的耐弯曲性成为问题。此外,(iii)由于包含具有2个以上苯基的单体,液体的高表面张力化导致的喷墨连续注射性(开放时间)存在问题。此外,(iv)由于具有2个以上的单体的苯基,因此容易与聚合引发剂发生经由 $\pi$ 电子的相互作用,由此导致经时间推移的喷出性的问题。

[0005] 此外,专利文献2中记载的技术中公开了通过将脂环式(甲基)丙烯酸酯单体(A)与不同于该化合物(A)的脂环式(甲基)丙烯酸酯单体组合,专利文献3中记载的技术中公开了通过将脂环式(甲基)丙烯酸酯单体(A)与芳香族(甲基)丙烯酸酯单体组合,从而分别为固化性、可见光透射率、固化收缩率和水蒸气透过度优异的固化物的密封层。

[0006] 然而,所述专利文献2中记载的固化物受多个脂环式单体的影响,此外,专利文献3中记载的固化物受组合脂环式单体和芳香族单体的影响,均存在源自高膜硬度的耐弯曲性的问题。

[0007] 如上所述,从高生产性的观点出发,所述密封层优选通过喷墨方式形成,从进一步提高生产性的观点出发,要求即使使用该喷墨方式中使用的油墨组合物的经时间推移的产品,喷墨喷出性(基于喷墨方式的密封层的形成中的油墨的喷出性)也优异,可维持高密封性能和耐弯曲性及密合性。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表2018-504735号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2014-196387号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2014-193970号公报

## 发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 本发明是鉴于所述问题・状况而完成的,其解决的技术问题在于提供能够得到经时间推移的喷墨喷出性优异,密封性能、耐弯曲性及密合性优异,其结果,发光效率优异的电子设备的电子设备密封用组合物、电子设备密封膜形成方法及电子设备密封膜。

[0015] 解决技术问题的手段

[0016] 本发明人为了解决所述技术问题,在对所述问题的原因等进行研究的过程中发现,通过组合具有特定结构的(甲基)丙烯酸酯单体,能够提供经时间推移变化下的喷墨喷出性优异,并且密封性能、耐弯曲性和密合性变得良好的电子设备密封用组合物等,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明的所述技术问题通过以下的手段来解决。

[0018] 1.一种电子设备密封用组合物,其包含光固化性单体(A)及光聚合引发剂(B),其中,

[0019] 作为所述光固化性单体(A),至少包含链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2),

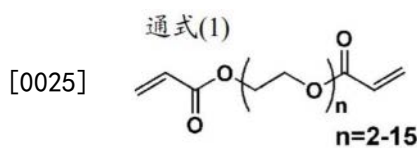
[0020] 所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)具有亚烷基骨架或环氧烷骨架,

[0021] 所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)包含选自一个苯基或亚苯基、杂环基和环烷基中的至少一种环状基团。

[0022] 2.根据第一项所述的电子设备密封用组合物,其中,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)具有亚烷基骨架或环氧乙烷骨架。

[0023] 3.根据第一项或第二项所述的电子设备密封用组合物,其中,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)选自具有下述通式(1)所示的结构 of 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或所述亚烷基骨架内的碳原子数为6~10的范围的二(甲基)丙烯酸酯,

[0024] [化学式1]



[0026] 4.根据第一项~第三项中任一项所述的电子设备密封用组合物,其中,将所包含的单体的总质量设为100时,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)的单位含有质量比例的氧原子数的合计为4.5个以上。

[0027] 5.一种电子设备密封膜形成方法,其使用第一项~第四项中任一项所述的电子设备密封用组合物形成密封膜,其中,

[0028] 所述方法包含:

[0029] 在电子设备上通过气相法形成第一密封层的工序;和

[0030] 通过在所述第一密封层上涂布所述电子设备密封用组合物而形成第二密封层的工序。

[0031] 6.根据第五项所述的电子设备密封膜形成方法,其具备:通过气相法在所述第二

密封层上形成第三密封层的工序。

[0032] 7. 根据第五项或第六项所述的电子设备密封膜形成方法, 其中, 形成所述第二密封层的工序使用喷墨法。

[0033] 8. 一种电子设备密封膜, 其密封电子设备, 其中,

[0034] 所述电子设备密封膜具有:

[0035] 包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第一密封层; 和

[0036] 使用了第一项~第四项中任一项所述的电子设备密封用组合物的第二密封层。

[0037] 9. 根据第八项所述的电子设备密封膜, 其在所述第二密封层上具有: 包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第三密封层。

[0038] 发明效果

[0039] 通过本发明的所述手段, 可以提供能够得到经时间推移变化下的喷墨喷出性优异, 密封性能、耐弯曲性及密合性优异, 并且发光效率优异的电子设备的电子设备密封用组合物、电子设备密封膜形成方法及电子设备密封膜。

[0040] 关于本发明的效果的表现机理或作用机理, 尚不明确, 但推测如下。

[0041] (经时间推移的喷墨喷出性)

[0042] 通过组合使用所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2), 表面张力被调节为喷墨喷出性的最佳范围, 因此, 可以设计为使经时间推移的电子设备密封用组合物的连续喷出性和开放时间(喷出~下次喷出为止的空闲时间)变宽。

[0043] (密封性能)

[0044] 通过组合使用所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2), 电子设备密封用组合物中包含的添加剂的分散性提高。因此, 使用该组合物形成的密封层的固化没有不均, 密封层整体的水分阻隔性提高。

[0045] 此外, 利用所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和(A2)形成三维网络结构, 因此密封层整体的间隙减少, 水分阻隔性(密封性能)提高。

[0046] (耐弯曲性)

[0047] 由于所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和(A2)具有适度的柔软性, 因此可以对包含该单体(A1)和(A2)的密封层赋予耐弯曲性。

[0048] (密合性)

[0049] 例如, 在通过等离子体CVD(PECVD: plasma-enhanced chemical vapor deposition: 等离子体增强化学气相沉积)法形成的包含氮化硅的第一密封层上形成由本发明的密封用组合物形成的密封膜时, 认为在通过所述PECVD法形成的所述第一密封层的表面存在一部分例如N-H、O-H或Si-H这样的化学状态的反应性基团, 在所述密封膜的表面存在丙烯酰基或甲基丙烯酰基或亚烷基氧基(环氧烷基)(也称为“氧化烯基”)这样的反应性基团。

[0050] 由此推测, 所述第一密封层与所述密封膜的界面形成基于所述反应性基团的相互作用的氢键, 形成例如N-H...O=C(丙烯酰基中的羰基)或N-H...O-R(亚烷基氧基(环氧烷基))那样的氢键, 因此密合, 密封膜的密合性提高。

[0051] 需要说明的是, 从所述氢键的容易性的观点出发, 将密封用组合物中包含的单体的总质量设为100时, 所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和所述链状的(甲基)丙烯酸酯

单体 (A2) 的单位含有质量比例的氧原子数的合计优选为3个以上,特别优选为4.5个以上。

### 具体实施方式

[0052] 本发明的电子设备密封用组合物是包含光固化性单体 (A) 及光聚合引发剂 (B) 的电子设备密封用组合物,其中,作为所述光固化性单体 (A),至少包含链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A1) 和链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A2),所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A1) 具有亚烷基骨架或环氧烷骨架,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A2) 包含选自一个苯基或亚苯基、杂环基和环烷基中的至少一种环状基团。

[0053] 该特征是下述各实施方式中共通或对应的技术特征。

[0054] 作为本发明的实施方式,从喷墨喷出性和耐弯曲性的方面考虑,优选所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A1) 具有亚烷基骨架或环氧乙烷骨架。

[0055] 此外,从经时间推移的喷墨喷出性以及耐弯曲性的方面考虑,优选所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A1) 选自具有所述通式 (1) 表示的结构的乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或所述亚烷基骨架内的碳原子数为6~10的范围的二(甲基)丙烯酸酯。

[0056] 此外,在将所包含的单体的总质量设为100时,从提高密封膜的密合性的方面考虑,优选所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A1) 和所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A2) 的单位含有质量比例的氧原子数的合计为4.5个以上。

[0057] 本发明的电子设备密封膜形成方法是使用所述电子设备密封用组合物形成密封膜的方法,其具备:通过气相法在电子设备上形成第一密封层的工序;和通过在所述第一密封层上涂布所述电子设备密封用组合物而形成第二密封层的工序。

[0058] 由此,可以提供能够得到经时间推移变化下的喷墨喷出性优异,密封性能、耐弯曲性及密合性优异,并且发光效率优异的电子设备的电子设备密封膜形成方法。

[0059] 此外,从密封性能优异的方面考虑,优选具备通过气相法在所述第二密封层上形成第三密封层的工序。

[0060] 此外,从能够高精度地形成层的方面考虑,优选形成所述第二密封层的工序使用喷墨法。

[0061] 本发明的电子设备密封膜是密封电子设备的电子设备密封膜,其具有:包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第一密封层、和使用了所述电子设备密封用组合物的第二密封层。

[0062] 由此,可以提供能够得到经时间推移变化下的喷墨喷出性优异,密封性能、耐弯曲性及密合性优异,并且发光效率优异的电子设备的电子设备密封膜。

[0063] 此外,从密封性能优异的方面考虑,优选在所述第二密封层上具有包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第三密封层。

[0064] 以下,对本发明及其构成要素以及用于实施本发明的方式、方案进行说明。需要说明的是,本申请中,“~”以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0065] [电子设备密封用组合物]

[0066] 本发明的电子设备密封用组合物(以下也简称为“密封用组合物”)是包含光固化性单体 (A) 和光聚合引发剂 (B) 的电子设备密封用组合物,其中,作为所述光固化性单体 (A),至少包含链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A1) 和链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A2),所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体 (A1) 具有亚烷基骨架或环氧烷骨架,所述链状的(甲基)丙烯酸酯

单体 (A2) 包含选自一个苯基或亚苯基、杂环基和环烷基中的至少一种环状基团。

[0067] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一者。

[0068] 此外,本发明中的“电子设备”是指利用电子所具有的动能、势能等进行电信号的产生、放大、转换或控制等的元件。例如,可举出发光二极管元件、有机电致发光元件、光电转换元件及晶体管等有源元件。此外,在本发明中,对于源自其他的作用,进行“抵抗”、“蓄积”等被动工作的无源元件、例如电阻器、电容器等,也包含在电子设备中。

[0069] 因此,本发明的密封用组合物用于形成用于密封所述电子设备的密封膜。

[0070] <光固化性单体 (A)>

[0071] 所述光固化性单体 (A) 是指能够利用光聚合引发剂进行固化反应的光固化性单体。

[0072] 作为所述光固化性单体,可以使用不含硅 (Si) 的非-硅类单体,例如可以是仅由选自 C、H、O、N 或 S 中的元素构成的单体,但不限于此。光固化性单体可以通过通常的合成方法合成而使用,也可以购买商业销售的产品而使用。

[0073] 所述光固化性单体 (A) 至少包含链状的 (甲基) 丙烯酸酯单体 (A1) 和链状的 (甲基) 丙烯酸酯单体 (A2)。

[0074] (链状的 (甲基) 丙烯酸酯单体 (A1))

[0075] 本发明中,“链状的 (甲基) 丙烯酸酯单体 (A1)”是指,着眼于在分子内碳原子最长地连续连接的部位时,包含 2 个以上的碳原子连接成一列的直链结构和支链结构的单体,也称为链式 (或非环式) 单体,不含环状结构。需要说明的是,链状的骨架中可以包含选自 O、N 或 S 中的原子。例如,链状的骨架中可以包含醚键、硫醚键等。

[0076] 作为这样的本发明的链状的 (甲基) 丙烯酸酯单体 (A1),具有亚烷基骨架或环氧烷骨架。从喷墨喷出性和耐弯曲性的方面考虑,特别优选链状的 (甲基) 丙烯酸酯单体 (A1) 具有亚烷基骨架或环氧乙烷骨架。

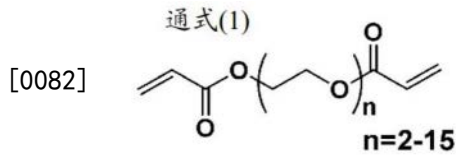
[0077] 需要说明的是,本发明中,“环氧烷骨架”是指在亚烷基的一端键合有氧原子 (-O-) 的 2 价连接基团 (也称为“亚烷基氧基”) 的结构 (骨架)。

[0078] 例如,作为“环氧烷骨架”的一个实例的所述“环氧乙烷骨架”是指 2 个碳链和 1 个氧的单元,可以具有 1 价的环氧乙烷基 (也称为“环氧环基”) 的结构,也可以具有所述环氧环基开环而具有 2 价的连接基团 (也称为“亚乙基氧基”) 的结构 (骨架)。

[0079] 所述链状的 (甲基) 丙烯酸酯单体 (A1) 具体可举出:具有取代或未取代的 C2 ~ C20 的亚烷基、环氧乙烷基等的单 (甲基) 丙烯酸酯、二 (甲基) 丙烯酸酯、三 (甲基) 丙烯酸酯、四 (甲基) 丙烯酸酯等,从经时间推移的喷墨喷出性以及耐弯曲性的方面出发,特别优选选自具有下述通式 (1) 所示的结构的乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯或所述亚烷基骨架内的碳原子数为 6 ~ 10 的范围的二 (甲基) 丙烯酸酯。

[0080] 需要说明的是,具有下述通式 (1) 所示的结构的乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯中,特别优选三乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯。

[0081] [化学式 2]



[0083] 更具体而言,作为链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1),可举出:包含(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等(甲基)丙烯酸酯的不饱和羧酸酯;(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸2-二甲基氨基乙酯等不饱和羧酸氨基烷基酯;乙酸乙烯酯等饱和或不饱和羧酸乙烯酯;(甲基)丙烯腈等氰化乙烯基化合物;(甲基)丙烯酰胺等不饱和酰胺化合物;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、五乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、六乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、十一烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸己酯、二(甲基)丙烯酸癸酯、二甲基丙烯酸十二烷基酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷、聚乙二醇#600二(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物,但不限于此。

[0084] 除了如上所述的(甲基)丙烯酸酯单体以外,还可举出环氧(甲基)丙烯酸酯。

[0085] 所述链状(甲基)丙烯酸酯单体(A1)相对于所述密封用组合物整体的含量优选在50质量%~95质量%的范围内,更优选在70质量%~95质量%的范围内。

[0086] (链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2))

[0087] 本发明中,“链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)”是指,着眼于在分子内碳原子最长地连续连接的部位时,包含2个以上的碳原子连接成一列的直链结构和支链结构的单体,直链结构或支链结构的一部分包含选自一个苯基或亚苯基、杂环基和环烷基中的至少一种环状基团。

[0088] 需要说明的是,在具有苯基或亚苯基的情况下,具有一个苯基或一个亚苯基,不包含具有两个以上苯基或两个以上亚苯基的情况。此外,在具有杂环基或环烷基的情况下,包含一个以上的杂环基或一个以上的环烷基。

[0089] 此外,链状的骨架中可以包含选自O、N或S中的原子。例如,链状的骨架中可以包含醚键、硫醚键等。

[0090] 此外,所述杂环基可以是具有芳香性的杂环基,也可以是不具有芳香性的杂环基(例如,在环烷基骨架内具有杂原子的杂环基)。

[0091] 所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)中,具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯单体可举出具有取代或未取代的C3~C20的环烷基的单(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯、三(甲

基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等,是指骨架具有环戊烷骨架、环己烷骨架、环庚烷骨架、二环癸烷结构、三环癸烷环、金刚烷环、异冰片基环的单体。从密封性能的方面考虑,优选包含二环癸烷基或三环癸烷基作为所述环烷基。

[0092] 具体而言,可举出:(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸环己酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯、1,3-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金刚烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷酯等。作为2官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可以包含三环癸烷二甲醇(甲基)丙烯酸酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物,但不限定于此。

[0093] 此外,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)中,作为具有杂环基的(甲基)丙烯酸酯单体,是指骨架具有杂环的单体。

[0094] 作为杂环骨架,作为具体可以使用的骨架,可举出二噁烷结构、三噁烷结构、异氰脲酸酯结构等。

[0095] 具体而言,具有杂环基的(甲基)丙烯酸酯单体可以包含二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸烷氧基化四氢糠酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸吗啉酯、异氰脲酸EEO改性二丙烯酸酯(M-215)、 $\epsilon$ -己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯(M-327)、异氰脲酸EO改性二及三丙烯酸酯(M-313或M-315)、羟基新戊醛改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯(R-604)、五甲基哌啶基甲基丙烯酸酯(FA-711)、四甲基哌啶基甲基丙烯酸酯(FA-712HM)、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯(SR531)或它们的混合物,但不限定于此。

[0096] 此外,作为所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)中的具有一个苯基或一个亚苯基的(甲基)丙烯酸酯单体,可以包含(甲基)丙烯酸苄酯、乙氧基改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、丙氧基改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基-聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯二甲酸2-丙烯酰氧基乙酯、新戊二醇-丙烯酸-苯甲酸酯、壬基苯酚环氧乙烷(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚环氧丙烷丙烯酸酯或它们的混合物,但不限定于此。

[0097] 所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)中,作为杂环骨架,从密封性能以及密合性的方面考虑,优选包含二噁烷二醇基、作为1个苯基的苯氧基乙基、苯氧基二乙二醇基、壬基苯酚环氧乙烷基。

[0098] 所述链状(甲基)丙烯酸酯单体(A2)相对于所述密封用组合物整体的含量优选在10质量%~50质量%的范围内,更优选在5质量%~30质量%的范围内。

[0099] 此外,从喷墨喷出性和水分透过性的方面考虑,优选所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)中的至少一者的分子量在100~1000的范围内,更优选在100~500的范围内。

[0100] 此外,本发明的密封用组合物在将所包含的单体的总质量设为100时,所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)的单位含有质量比例的氧原子数的合计优选为3个以上,从提高密封膜的密合性的方面考虑,特别优选为4.5个以

上。

[0101] 关于所述各单体的单位含有质量比例的氧原子数的合计,例如在由如下所述的组成构成的密封用组合物的情况下,为 $6 \times 60/100 + 6 \times 25/100 + 4 \times 15/100 = 5.7$ 个。

[0102] • 作为所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)的单体a1(三乙二醇二丙烯酸酯(单体中的氧原子数为6个)):60质量份

[0103] • 作为所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)的单体a3(三丙二醇二丙烯酸酯(单体中的氧原子数为6个)):25质量份

[0104] • 作为所述链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)的单体a23(三环癸烷二羟甲基丙烯酸酯):15质量份

[0105] <光聚合引发剂(B)>

[0106] 所述光聚合引发剂(B)只要是能够进行光固化性反应的通常的光聚合引发剂就没有特别限定。

[0107] 作为光聚合引发剂(B),例如可以包含三嗪类、苯乙酮类、二苯甲酮类、噻吨酮类、安息香类、磷类、脘类或它们的混合物。

[0108] 三嗪类引发剂可以为2,4,6-三氯-均三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4'-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-联苯基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、双(三氯甲基)-6-苯乙炔基-均三嗪、2-(萘并-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基萘并-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2,4-三氯甲基(胡椒基)-6-三嗪、2,4-(三氯甲基(4'-甲氧基苯乙烯基))-6-三嗪或它们的混合物。

[0109] 苯乙酮类引发剂可以为2,2'-二乙氧基苯乙酮、2,2'-二丁氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、对叔丁基三氯苯乙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、4-氯苯乙酮、2,2'-二氯-4-苯氧基苯乙酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、及它们的混合物。

[0110] 二苯甲酮类引发剂可以为二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酰化二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、3,3'-二甲基-2-甲氧基二苯甲酮或它们的混合物。

[0111] 噻吨酮类引发剂可以为噻吨酮、2-甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮或它们的混合物。

[0112] 安息香类引发剂可以是安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚、苯偶酰二甲基缩酮或它们的混合物。

[0113] 磷类引发剂可以为双苯甲酰基苯基氧化膦、苯甲酰基二苯基氧化膦或它们的混合物。

[0114] 脘类可以是2-(邻苯甲酰基脘)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮和1-(邻乙酰基脘)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮或它们的混合物。

[0115] 优选在本发明的密封用组合物中相对于所述光固化性单体(A)(链状(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和(A2))与光聚合引发剂(B)的合计100质量份在约0.1~20质量份的范围内包含所述光聚合引发剂(B)。通过设为所述范围内,在曝光时充分地引起光聚合,在光聚合

后,可防止因残留的未反应引发剂而使得透射率降低。

[0116] 具体而言,优选在0.5~10质量份,更具体而言在1~5质量份的范围内包含所述光聚合引发剂(B)。

[0117] 此外,优选在本发明的密封用组合物中以固体成分为基准在0.1~10质量%的范围内,更优选在0.1~5质量%的范围内包含所述光聚合引发剂(B)。通过设为所述范围内,可充分地引起光聚合,防止因残留的未反应引发剂而使得透射率降低。

[0118] 此外,也可以使用咪唑类、二酮类、硫类、碘鎓类、重氮类、联咪唑类等光产酸剂或光聚合引发剂代替所述光聚合引发剂。

[0119] <其他添加剂>

[0120] 本发明的密封用组合物可以在可得到本发明的效果的范围内进一步包含其它成分,所述其它成分包含抗氧化剂、热稳定剂、光敏剂、分散剂、热交联剂和表面活性剂。这些成分在本发明的密封用组合物中可以仅包含一种,也可以包含两种以上。

[0121] 所述抗氧化剂能够提高密封层的热稳定性。抗氧化剂可以包含选自酚类、醌类、胺类和亚磷酸酯类中的1种以上,但不限于这些。例如,作为抗氧化剂,可举出:四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯等。

[0122] 在所述密封用组合物中,相对于所述光固化性单体和所述光聚合引发剂的合计100质量份,优选在0.01~3质量份的范围内包含所述抗氧化剂,更优选在0.01~1质量份的范围内包含所述抗氧化剂。通过设为所述范围内,能够显示优异的热稳定性。

[0123] 所述热稳定剂包含在密封用组合物中,抑制该密封用组合物在常温下的粘度变化,可以没有限制地使用通常的热稳定剂。

[0124] 例如,作为热稳定剂,可以使用具有空间位阻(sterically hindered)的酚性热稳定剂,具体而言,可以使用聚(二环戊二烯-co-对甲酚)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基-苯酚)、6,6'-二叔丁基-2,2'-硫代二-对甲酚、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)异氰脲酸酯、三乙二醇-双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)、3,3'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-N,N'-六亚甲基-二丙酰胺、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、硬脂基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯、季戊四醇四1,3,5-三(2,6-二-甲基-3-羟基-4-叔丁基-苯基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯-三(3,5-二叔丁基羟基苯基丙酸酯)中的一种以上,但不限于此。

[0125] 在所述密封用组合物中,以固体成分为基准,相对于所述光固化性单体和所述光聚合引发剂的合计,包含2000ppm以下的所述热稳定剂,优选包含0.01~2000ppm的范围内,更优选包含100~1000ppm的范围内。通过设为所述范围内,热稳定剂能够使密封用组合物的液态状态的贮藏稳定性和工序性更加良好。

[0126] 所述光敏剂具有使吸收的光能能量转移至光聚合引发剂的作用,因此,即使所使用的光聚合引发剂没有与源自光源的光对应的吸收,也是能够具有本来的光聚合性引发剂功能的化合物。

[0127] 作为光敏剂,例如可举出:9,10-二丁氧基蒽等蒽衍生物;安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚等安息香衍生物;二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲

酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫醚、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯氧基)乙基]苯溴甲铵(4-benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyloxy)-ethyl]benzene methanaminium bromide)、(4-苯甲酰基苄基)三甲基氯化铵等二苯甲酮衍生物; 2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、2-(3-二甲基氨基-2-羟基)-3,4-二甲基-9H噻吨酮-9-酮中间氯化物等噻吨酮衍生物; 等化合物。其中, 优选使用蒽衍生物、安息香衍生物、二苯甲酮衍生物、蒽醌衍生物、噻吨酮衍生物。

[0128] <紫外线固化>

[0129] 本发明的密封用组合物优选在 $10 \sim 500 \text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围内照射紫外线1秒~100秒进行固化, 但并不限于此。

[0130] 作为紫外线, 从防止电子设备的劣化的观点出发, 优选使用395nm的LED。

[0131] <物性>

[0132] 从进一步提高从喷墨头的喷出性的观点出发, 优选本发明的密封用组合物的粘度在 $3 \sim 30 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 的范围内。从进一步提高从喷墨头的喷出性的观点出发, 表面张力优选为 $15 \text{mN}/\text{m}$ 以上且小于 $45 \text{mN}/\text{m}$ 。

[0133] 本发明的密封用组合物的粘度, 例如可以通过利用各种流变仪测定密封用组合物的动态粘弹性的温度变化来求出。

[0134] 在本发明中, 这些粘度是通过以下方法得到的值。将本发明的密封用组合物设置于应力控制型流变仪Physica MCR300(锥板的直径:75mm、锥角:1.0°)、Anton Paar公司制。接着, 将所述密封用组合物加热至 $100^\circ\text{C}$ , 在降温速度为 $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ 、应变为5%、角频率为 $10 \text{radian}/\text{s}$ 的条件下将所述密封用组合物冷却至 $20^\circ\text{C}$ , 得到动态粘弹性的温度变化曲线。

[0135] 本发明的密封用组合物可以包含颜料粒子。就颜料粒子而言, 从进一步提高从喷墨头的喷出性的观点出发, 优选本发明的密封用组合物包含颜料时的颜料粒子的平均粒径在 $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的范围内, 最大粒径在 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0136] 本发明中的颜料粒子的平均粒径是指通过动态光散射法使用Zetasizer Nano ZSP(Malvern公司)得到的值。需要说明的是, 包含着色材料的密封用组合物的浓度高, 在该测定设备中光不透过, 因此将密封用组合物以200倍稀释后进行测定。测定温度为常温( $25^\circ\text{C}$ )。

[0137] 此外, 从喷墨的喷出性、油墨飞翔时的液滴稳定化的观点出发, 本发明的密封用组合物优选由其密度 $\rho$ 、所述密封用组合物的表面张力 $\sigma$ 、所述密封用组合物的粘度 $\mu$ 、喷嘴直径 $D_0$ 表示的下述式1所示的奥内佐格数(Oh)为 $0.1 \sim 1$ 的范围内。

[0138] [数学式1]

$$[0139] \quad Oh = \frac{\mu}{\sqrt{D_0 \sigma \rho}} \quad \dots \text{(式1)}$$

[0140] 优选制备本发明的密封用组合物, 提供在聚合后的膜中具有 $80^\circ\text{C}$ 或更高的Tg(玻璃化转变温度)的固化聚合物。从确保电子设备的形成工艺、驱动温度、可靠性试验中的稳定性的观点出发, 聚合后的膜的Tg优选为 $80^\circ\text{C}$ 以上。

[0141] [电子设备密封膜形成方法]

[0142] 本发明的电子设备密封膜形成方法是使用所述本发明的电子设备密封用组合物形成密封膜的方法,其具备:通过气相法在电子设备上形成第一密封层的工序;和通过在所述第一密封层上涂布所述电子设备密封用组合物而形成第二密封层的工序。

[0143] 此外,从能够进一步提高电子设备的密封性能的方面考虑,优选具备通过气相法在所述第二密封层上形成第三密封层的工序。

[0144] <第一密封层形成工序>

[0145] 第一密封层形成工序通过气相法在电子设备上形成第一密封层。

[0146] 作为气相法,可举出:溅射法(例如,包含磁控阴极溅射、平板磁控溅射、二极AC平板磁控溅射、二极AC旋转磁控溅射等反应性溅射法)、蒸镀法(例如,电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、离子束蒸镀、等离子体辅助蒸镀等)、热CVD法、催化化学气相沉积法(Cat-CVD)、电容耦合等离子体CVD法(CCP-CVD)、光CVD法、等离子体CVD法(PECVD)、外延生长法、原子层生长法(ALD)等化学蒸镀法等。其中,优选通过ALD法、CVD法形成。

[0147] 第一密封层包含氮化硅( $\text{SiN}_x$ )、氮氧化硅( $\text{SiNO}_x$ )或氧化硅( $\text{SiO}_x$ )。

[0148] 作为形成第一密封层的具体例,可举出如下方法:预先对腔室内进行减压,加热作为原料气体的硅烷( $\text{SiH}_4$ )、氨( $\text{NH}_3$ )、氢( $\text{H}_2$ )并供给到腔室内而形成。

[0149] 第一密封层的厚度例如优选在10nm~1000nm的范围内,更优选在100nm~500nm的范围内。

[0150] <第二密封层形成工序>

[0151] 第二密封层形成工序通过在所述第一密封层上涂布所述本发明的密封用组合物而形成第二密封层。

[0152] 具体而言,可以具有在所述第一密封层上涂布所述密封用组合物(涂布工序),在氮气氛围下对得到的涂布膜照射真空紫外线而进行改性处理的工序。

[0153] (涂布工序)

[0154] 作为密封用组合物的涂布方法,可以采用任意适当的方法,例如可举出旋涂法、辊涂法、流涂法、喷墨法、喷涂法、印刷法、浸涂法、流延成膜法、棒涂法、凹版印刷法等。其中,从可按需进行密封有机EL元件等电子设备时所要求的细小的图案化的方面考虑,优选使用喷墨法。

[0155] 作为喷墨方式,可以使用公知的方法。

[0156] 喷墨方式大致分为按需滴落方式和连续方式这两种,均可以使用。作为按需滴落方式,有电-机械转换方式(例如单腔型、双腔型、弯曲线型、活塞型、剪切模式型、共享壁(シェアードウォール)型等)、电-热转换方式(例如热喷墨型、气泡喷射(Bubble Jet)(注册商标)型等)、静电吸引方式(例如电场控制型、狭缝喷射型等)以及放电方式(例如火花喷射型等)等。从喷墨头的成本、生产性的观点出发,优选使用电-机械转换方式或电-热转换方式的头。需要说明的是,根据喷墨方式,有时将滴加液滴(例如涂布液)的方法称为“喷墨法。”

[0157] 涂布所述密封用组合物时,优选在氮气氛围下进行。

[0158] (改性处理工序)

[0159] 在所述改性处理工序中,可以在涂布工序后具有在氮气氛围下对得到的涂布膜照射真空紫外线而进行改性处理的工序。

[0160] 改性处理是指聚硅氮烷向氧化硅或氮氧化硅的转化反应。改性处理也同样地在手

套箱内这样的氮气氛围下、减压下进行。

[0161] 本发明中的改性处理可以选择基于聚硅氮烷的转化反应的公知的方法。本发明中,优选使用能够在低温下进行转化反应的等离子体、臭氧、紫外线的转化反应。等离子体、臭氧可以使用以往公知的方法。在本发明中,优选设置所述涂布膜,照射波长200nm以下的真空紫外光(也称为VUV)进行改性处理,由此形成本发明的第二密封层。

[0162] 第二密封层的厚度优选在0.5~20 $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在3~10 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0163] 该第二密封层中,可以是层整体被改性的层,改性处理后的改性层的厚度优选在1~50nm的范围内,进一步优选在1~30nm的范围内。

[0164] 在所述照射真空紫外线进行改性处理的工序中,涂布膜受到的涂布膜面上的该真空紫外线的照度优选在30~200 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围内,更优选在50~160 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围内。通过使真空紫外线的照度为30 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上,能够充分提高改性效率,在200 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下时,能够极大地抑制对涂布膜的损伤发生率,此外,也能够降低对基材的损伤,因此优选。

[0165] 关于真空紫外线的照射,涂布膜面的真空紫外线的照射能量优选为1~10 $\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内,就用于维持干燥剂功能的阻隔性及耐湿热性的观点而言,更优选为3~7 $\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0166] 需要说明的是,作为真空紫外线的光源,优选使用稀有气体准分子灯。真空紫外光由于具有氧的吸收,因此真空紫外线照射工序中的效率容易降低,因此真空紫外光的照射优选在氧浓度尽可能低的状态下进行。即,真空紫外光照射时的氧浓度优选在10~10000ppm的范围内,更优选在50~5000ppm的范围内,进一步优选在80~4500ppm的范围内,最优选在100~1000ppm的范围内。

[0167] 改性处理也可以与加热处理组合进行。作为加热条件,优选在50 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,更优选在60 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,优选1秒~60分钟,更优选10秒~10分钟,通过组合使用加热处理,能够促进改性时的脱水缩合反应,更有效地形成改性体。

[0168] 作为加热处理,例如可举出使基材与加热块等发热体接触并通过热传导对涂膜进行加热的方法、通过利用电阻丝等的外部加热器对空气进行加热的方法、使用IR加热器那样的红外区域的光的方法等,没有特别限定。此外,可以适当选择能够维持包含硅化合物的涂膜的平滑性的方法。

[0169] <第三密封层形成工序>

[0170] 在第三密封层形成工序中,通过气相法在所述第二密封层上形成第三密封层。

[0171] 作为气相法,与第一密封层形成工序中使用的气相法同样地,可举出:溅射法(例如包含磁控阴极溅射、平板磁控溅射、二极AC平板磁控溅射、二极AC旋转磁控溅射等反应性溅射法)、蒸镀法(例如电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、离子束蒸镀、等离子体辅助蒸镀等)、热CVD法、催化化学气相沉积法(Cat-CVD)、电容耦合等离子体CVD法(CCP-CVD)、光CVD法、等离子体CVD法(PE-CVD)、外延生长法、原子层生长法(ALD)等化学蒸镀法等。其中,优选通过ALD法、CVD法形成。

[0172] 第三密封层包含氮化硅( $\text{SiN}_x$ )、氮氧化硅( $\text{SiNO}_x$ )或氧化硅( $\text{SiO}_x$ )。

[0173] 作为形成第三密封层的具体例,可举出如下方法:预先对腔室内进行减压,加热作为原料气体的硅烷( $\text{SiH}_4$ )、氨( $\text{NH}_3$ )、氢( $\text{H}_2$ )并供给到腔室内而形成。

[0174] 第三密封层的厚度例如优选在10nm~1000nm的范围内,更优选在100nm~500nm的

范围内。

[0175] 需要说明的是,如上所述,在形成密封膜后,可以进一步形成触摸传感器用的导电膜。

[0176] 所述导电膜例如除了ITO(氧化铟锡,Indium Tin Oxide)、IZO(氧化铟锌,Indium Zinc Oxide)等金属化合物膜以外,还可以由挠性优异的石墨烯膜、金属纳米线膜(例如,包含银纳米线或铜纳米线的膜)、金属纳米粒子膜(例如,包含银纳米粒子或铜纳米粒子的膜)构成。此外,例如能够由Al膜/Ti膜/Al膜那样的多个金属的叠层膜构成。

[0177] [电子设备密封膜]

[0178] 本发明的电子设备密封膜是用于密封电子设备的电子设备密封膜,其具有:包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第一密封层;和使用了本发明的电子设备密封用组合物的第二密封层。

[0179] 本发明的电子设备密封膜通过所述电子设备密封膜形成方法而形成。即,使用所述本发明的电子设备密封用组合物来形成第二密封层。

[0180] 此外,本发明的电子设备密封膜优选在所述第二密封层上进一步具有包含氮化硅、氧化硅或氮氧化硅的第三密封层。

[0181] <第一密封层>

[0182] 第一密封层是通过所述气相法形成在电子设备上的层。具体而言,包含氮化硅、氧化硅(一氧化硅、二氧化硅等)或氮氧化硅。

[0183] <第二密封层>

[0184] 第二密封层与所述第一密封层相邻设置,通过在所述第一密封层上涂布所述密封用组合物而形成。

[0185] 因此,第二密封层至少包含由链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A1)和链状的(甲基)丙烯酸酯单体(A2)构成的聚合物。

[0186] 作为检测所述第二密封层包含所述聚合物的方法,可以使用以往公知的各种分析法,例如色谱、红外线分光法、紫外·可见分光法、核磁共振分析、X射线衍射法、以及质量分析、X射线光电子分光法等。

[0187] 所述第二密封层中的所述聚合物的含量优选在85质量%~100质量%的范围内,更优选在90质量%~95质量%的范围内。

[0188] <第三密封层>

[0189] 第三密封层是与所述第二密封层相邻地设置且通过所述气相法形成的层。具体而言,与第一密封层同样地包含氮化硅、氧化硅(一氧化硅、二氧化硅等)或氮氧化硅。

[0190] [电子设备]

[0191] 在本发明的电子设备密封膜形成方法及电子设备密封膜中,作为被密封的电子设备,例如可举出:有机EL元件、LED元件、液晶显示元件(LCD)、膜晶体管、触摸面板、电子纸、太阳能电池(PV)等。从更有效地得到本发明的效果的观点出发,优选有机EL元件、太阳能电池或LED元件,特别优选有机EL元件。

[0192] <有机EL元件>

[0193] 作为本发明的电子设备而采用的有机EL元件可以为底部发光型、即从透明基材侧取出光。

[0194] 具体而言,底部发光型通过在透明基材上依次叠层成为阴极的透明电极、发光功能层、成为阳极的对置电极而构成。

[0195] 此外,本发明的有机EL元件也可以是顶部发光型,即,从成为与基材相反的阴极的透明电极侧取出光。

[0196] 具体而言,顶部发光型是在基材侧设置成为阳极的对置电极,在其表面依次叠层发光功能层、成为阴极的透明电极的构成。

[0197] 以下,示出有机EL元件的构成的代表例。

[0198] (i) 阳极/空穴注入传输层/发光层/电子注入传输层/阴极

[0199] (ii) 阳极/空穴注入传输层/发光层/空穴阻隔层/电子注入传输层/阴极

[0200] (iii) 阳极/空穴注入传输层/电子阻隔层/发光层/空穴阻隔层/电子注入传输层/阴极

[0201] (iv) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0202] (v) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/空穴阻隔层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0203] (vi) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/电子阻隔层/发光层/空穴阻隔层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0204] 此外,有机EL元件也可以具有非发光性的中间层。中间层可以是电荷产生层,也可以是多光子单元结构。

[0205] 关于可适用于本发明的有机EL元件的概要,例如可举出:日本特开2013-157634号公报、日本特开2013-168552号公报、日本特开2013-177361号公报、日本特开2013-187211号公报、日本特开2013-191644号公报、日本特开2013-191804号公报、日本特开2013-225678号公报、日本特开2013-235994号公报、日本特开2013-243234号公报、日本特开2013-243236号公报、日本特开2013-242366号公报、日本特开2013-243371号公报、日本特开2013-245179号公报、日本特开2014-003249号公报、日本特开2014-003299号公报、日本特开2014-013910号公报、日本特开2014-017493号公报、日本特开2014-017494号公报等中记载的构成。

[0206] <基材>

[0207] 作为可用于所述有机EL元件的基材(以下也称为支撑基板、基体、基板、支撑体等),具体而言,优选应用玻璃或树脂膜,在要求挠性的情况下,优选为树脂膜。

[0208] 此外,可以是透明的,也可以是不透明的。在从基材侧取出光的所谓底部发光型的情况下,基材优选为透明的。

[0209] 作为优选的树脂,可举出包含聚酯树脂、甲基丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸-马来酸共聚物、聚苯乙烯树脂、透明氟树脂、聚酰亚胺、氟化聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、纤维素酰化物树脂、聚氨酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚碳酸酯树脂、脂环式聚烯烃树脂、聚芳酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、环烯烃共聚物、苧环改性聚碳酸酯树脂、脂环改性聚碳酸酯树脂、苧环改性聚酯树脂、丙烯酰基化合物等热塑性树脂的基材。该树脂可以单独使用或组合2种以上使用。

[0210] 基材优选由具有耐热性的原材料构成。具体而言,使用线膨胀系数为15ppm/K以上且100ppm/K以下,并且玻璃化转变温度(Tg)为100℃以上且300℃以下的基材。

[0211] 该基材满足作为电子部件用途、显示器用叠层膜的必要条件。即,在将本发明的密封膜用于这些用途的情况下,基材有时暴露于150℃以上的工序。在该情况下,若基材的线膨胀系数超过100ppm/K,则在如上所述的温度的工序中流动时基板尺寸不稳定,随着热膨胀及收缩,容易产生阻断性性能劣化的不良情况、或无法耐受热工序的不良情况。小于15ppm/K时,有时膜像玻璃那样破裂,挠性劣化。

[0212] 基材的Tg、线膨胀系数可以通过添加剂等进行调节。

[0213] 作为能够用作基材的热塑性树脂的更优选的具体例,例如可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET:70℃)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN:120℃)、聚碳酸酯(PC:140℃)、脂环式聚烯烃(例如日本ZEON株式会社制,ZEONOR(注册商标)1600:160℃)、聚芳酯(PAr:210℃)、聚醚砜(PES:220℃)、聚砜(PSF:190℃)、环烯烃共聚物(COC:日本特开2001-150584号公报中记载的化合物:162℃)、聚酰亚胺(例如MITSUBISHI GAS CHEMICAL株式会社制,NEOP ULIM(注册商标):260℃)、苧环改性聚碳酸酯(BCF-PC:日本特开2000-227603号公报中记载的化合物:225℃)、脂环改性聚碳酸酯(IP-PC:日本特开2000-227603号公报中记载的化合物:205℃)、丙烯酰基化合物(日本特开2002-80616号公报中记载的化合物:300℃以上)等(括号内温度表示Tg)。

[0214] 本发明的电子设备为有机EL元件等电子设备,因此基材优选为透明的。即,透光率通常为80%以上,优选为85%以上,进一步优选为90%以上。透光率可以使用JIS K7105:1981中记载的方法、即积分球式透光率测定装置测定总透光率和散射光量,从总透光率减去扩散透射率而算出。

[0215] 此外,所述举出的基材可以为未拉伸膜,也可以为拉伸膜。该基材可以通过以往公知的一般方法来制造。关于这些基材的制造方法,可以适当采用国际公开第2013/002026号的段落“0051”~“0055”中记载的事项。

[0216] 基材的表面可以进行用于提高密合性的公知的各种处理、例如电晕放电处理、火焰处理、氧化处理或等离子体处理等,也可以根据需要组合所述处理来进行。此外,也可以对基材进行易粘接处理。

[0217] 该基材可以为单层,也可以为2层以上的叠层结构。该基材为2层以上的叠层结构时,各基材可以为相同种类,也可以为不同种类。

[0218] 本发明的基材的厚度(为2层以上的叠层结构时为其总厚度)优选为10μm~200μm,更优选为20μm~150μm。

[0219] 此外,在膜基材的情况下,优选为带气体阻隔层的膜基材。

[0220] 所述膜基材用的气体阻隔层,可以在膜基材的表面形成无机物、有机物的覆膜或这两者的混合覆膜,优选为利用依据JIS K7129-1992的方法测定的水蒸气透过度(25±0.5℃、相对湿度(90±2)%RH)为0.01g/m<sup>2</sup>·24h以下的阻隔性膜,进一步优选为利用依据JIS K7126-1987的方法测定的氧透过度为1×10<sup>-3</sup>mL/m<sup>2</sup>·24h·atm以下,水蒸气透过度为1×10<sup>-3</sup>g/m<sup>2</sup>·24h以下的高气体阻隔性膜。

[0221] 作为形成所述气体阻隔层的材料,只要是具有抑制水分、氧等导致元件劣化的物质浸入的功能的材料即可,例如可以使用一氧化硅、二氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、碳化硅、碳氧化硅等。

[0222] 该气体阻隔层没有特别限定,例如在一氧化硅、二氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、碳化

硅、氧碳化硅等无机气体阻隔层的情况下,优选通过溅射法(例如磁控阴极溅射、平板磁控溅射、二极AC平板磁控溅射、二极AC旋转磁控溅射等)、蒸镀法(例如电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、离子束蒸镀、等离子体辅助蒸镀等)、热CVD法、催化化学气相沉积法(Cat-CVD)、电容耦合等离子体CVD法(CCP-CVD)、光CVD法、等离子体CVD法(PE-CVD)、外延生长法、原子层生长(ALD)法、反应性溅射法等化学蒸镀法等对无机材料进行层形成。

[0223] 此外,将包含聚硅氮烷、原硅酸四乙酯(TEOS)等无机前体的涂布液涂布于支撑体上后,通过真空紫外光的照射等进行改性处理,通过形成无机气体阻隔层的方法、对树脂基材的金属镀覆、使金属箔与树脂基材粘接等膜金属化技术等,也形成无机气体阻隔层。

[0224] 此外,无机气体阻隔层可以包含含有有机聚合物的有机层。即,无机气体阻隔层可以为包含无机材料的无机层与有机层的叠层体。

[0225] 有机层例如可以如下形成:将有机单体或有机低聚物涂布于树脂基材,形成层,接着,例如使用电子束装置、UV光源、放电装置、或其他适合的装置进行聚合及根据需要进行交联,由此形成。此外,例如,也可以通过在蒸镀能够闪蒸和放射线交联的有机单体或有机低聚物后,由有机单体或有机低聚物形成聚合物来形成。涂布效率可以通过冷却树脂基材来改善。

[0226] 作为有机单体或有机低聚物的涂布方法,例如可举出辊涂(例如凹版辊涂)、喷涂(例如静电喷涂)等。此外,作为无机层与有机层的叠层体的实例,例如可举出国际公开第2012/003198号、国际公开第2011/013341号中记载的叠层体等。

[0227] 在为无机层与有机层的叠层体的情况下,各层的厚度可以相同,也可以不同。无机层的厚度优选在3nm~1000nm的范围内,更优选在10nm~300nm的范围内。有机层的厚度优选在100nm~100 $\mu$ m的范围内,更优选在1 $\mu$ m~50 $\mu$ m的范围内。

[0228] 实施例

[0229] 以下,举出实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,在下述实施例中,只要没有特别说明,操作在室温(25 $^{\circ}$ C)下进行。此外,只要没有特别说明,“%”和“份”分别是指“质量%”和“质量份。”

[0230] [密封用组合物1~16及101~111的制备]

[0231] 以成为下述表I及表II所示的种类及质量份的方式在氮气环境下称量单体(A1)、单体(A2)及其他单体。

[0232] 此外,将作为光聚合引发剂的磷类引发剂(BASF公司制,IRGACURE TPO)5质量份、作为敏化剂的2-异丙基噻吨酮(Merck公司制)0.5质量份、作为稳定剂的IRGASTAB UV10(BASF公司制)0.1质量份放入褐色瓶中,在65 $^{\circ}$ C的热板上搅拌3小时,得到各密封用组合物1~16及101~111。

[0233] <单体(A1)>

[0234] a1:三乙二醇二丙烯酸酯(SR272,ARKEMA公司制)

[0235] a2:三乙二醇二甲基丙烯酸酯(SR205,ARKEMA公司制)

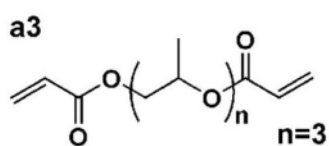
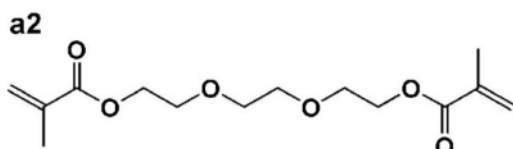
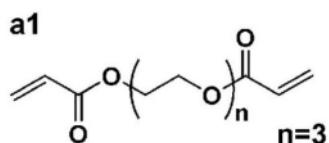
[0236] a3:三丙二醇二丙烯酸酯(APG200,新中村化学工业公司制)

[0237] a4:二丙烯酸己酯(AHDN,新中村化学工业公司制)

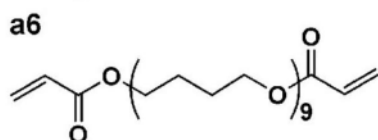
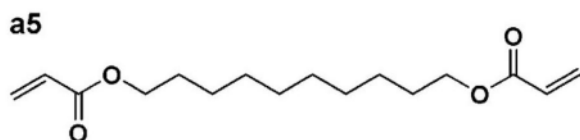
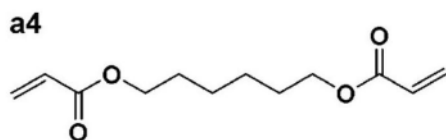
[0238] a5:二丙烯酸癸酯(ADODN,新中村化学工业公司制)

[0239] a6:聚四乙二醇二丙烯酸酯(A-PTMG-65,新中村化学工业公司制)

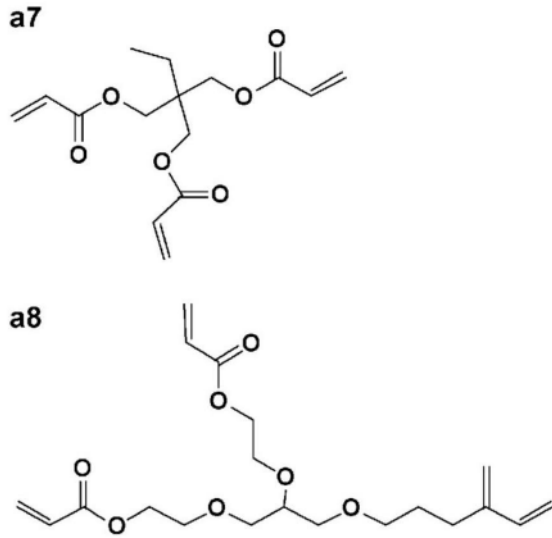
- [0240] a7:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(A-TMPT,新中村化学工业公司制)
- [0241] a8:乙氧基化甘油三丙烯酸酯(A-GLY-3E,新中村化学工业公司制)
- [0242] a9:丙烯酸硬脂酯(A-S,新中村化学工业公司制)
- [0243] a10:2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷(701,新中村化学工业公司制)
- [0244] a11:聚乙二醇#600二丙烯酸酯(A600,新中村化学工业公司制)
- [0245] a12:聚乙二醇#400二丙烯酸酯(A400,新中村化学工业公司制)
- [0246] <单体(A2)>
- [0247] a21:壬基苯酚E0改性丙烯酸酯(M-111,东亚合成公司制)
- [0248] a22:苯氧基二乙二醇二丙烯酸酯(AMP-20GY,新中村化学工业公司制)
- [0249] a23:三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(A-DCP,新中村化学工业公司制)
- [0250] a24:二噁烷二醇二丙烯酸酯(A-DOG,新中村化学工业公司制)
- [0251] a25:丙烯酸异冰片酯(IBA,共荣社化学公司制)
- [0252] a26:甲基丙烯酸金刚烷酯(ADAMANTATE M-104,出光兴产公司制)
- [0253] a27:羟基新戊醛改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯(R-604,日本化药公司制)
- [0254] a28:丙烯酸苯氧基乙酯(POA,共荣社化学公司制)
- [0255] <其他单体>
- [0256] a31:丙烯酸邻苯基苯氧基乙酯(A-LEN10,新中村化学工业公司制)
- [0257] a32:环氧乙烷2摩尔改性双酚A型二丙烯酸酯(FA-320A,日立化成工业公司制)
- [0258] [化学式3]



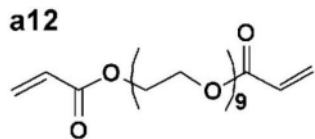
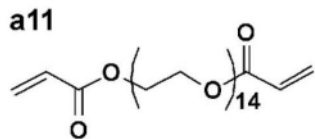
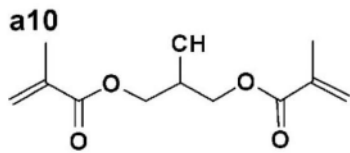
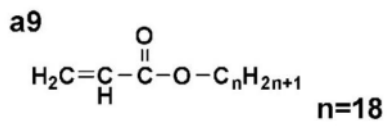
[0259]



[0260] [化学式4]

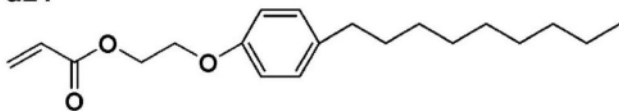


[0261]

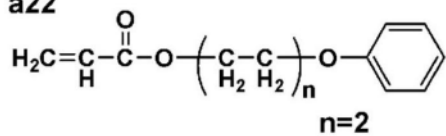


[0262] [化学式5]

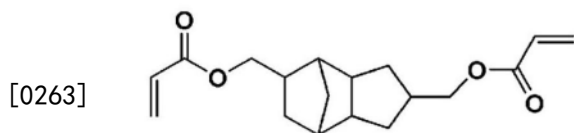
a21



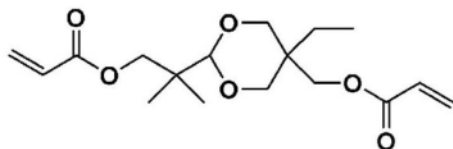
a22



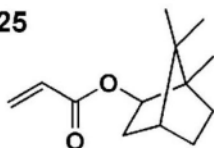
a23



a24

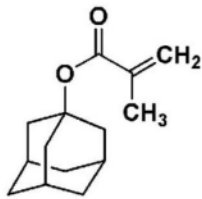


a25

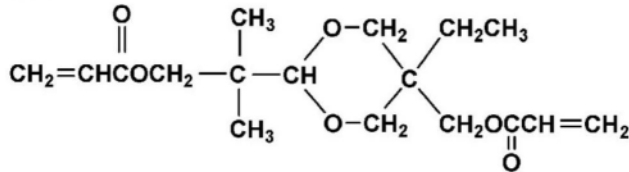


[0264] [化学式6]

a26

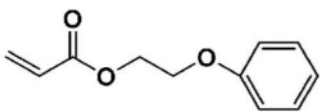


a27

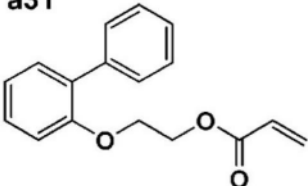


[0265]

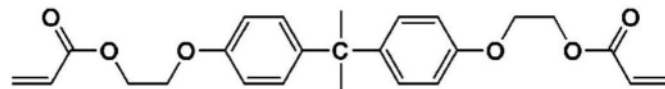
a28



a31



a32



[0266] [密封用组合物的评价]

[0267] &lt;经时间推移的喷墨喷出性&gt;

[0268] 对于所述制备的各密封用组合物,在60℃的恒温槽中静置1小时后,评价在氮气环境下使用喷墨法涂布密封用组合物时的喷出性,将结果示于下述表III。将下述的◎、○及△设为合格。

[0269] ××:喷嘴缺陷比例为总喷嘴数的50%以上

[0270] ×:喷嘴缺陷比例为总喷嘴数的10%以上且小于50%

[0271] △:喷嘴缺陷比例为总喷嘴数的1%以上且小于10%

[0272] ○:喷嘴缺陷比例为总喷嘴数的0.1%以上且小于1%

[0273] ◎:喷嘴缺陷比例为总喷嘴数的不足0.1%

[0274] &lt;密合性&gt;

[0275] 在无碱玻璃上通过等离子体CVD法形成厚度500nm的氮化硅膜(SiNx)、维氏硬度HV900),从其上通过喷墨法,将所述制备的各密封用组合物在60℃的恒温槽中静置1周后,进行涂布,形成密封膜,作为评价样品。

[0276] 需要说明的是,所述氮化硅膜通过将腔室内预先减压,加热硅烷(SiH<sub>4</sub>)、氨(NH<sub>3</sub>)、氢(H<sub>2</sub>)作为原料气体并供给至腔室内而形成。

[0277] 此外,密封膜通过调节喷墨的涂布次数和分辨率来设定厚度,形成以下2种厚度的密封膜。

[0278] • 1 $\mu\text{m}$ (1次涂布)

[0279] • 10 $\mu\text{m}$ (2次涂布)

[0280] 就评价而言,用切割器在密封膜上切入切口后,通过使用了胶带(3M公司制600)的剥离试验来实施。在下述的评价基准中,◎和○为合格。

[0281] (评价基准)

[0282] ××:密封膜与氮化硅膜间的密合力小于0.1N

[0283] ×:密封膜与氮化硅膜间的密合力为0.1N以上且小于1N

[0284] △:密封膜与氮化硅膜间的密合力为1N以上且小于2N

[0285] ○:密封膜与氮化硅膜间的密合力为2N以上且小于3N

[0286] ◎:密封膜与氮化硅膜间的密合力为3N以上

[0287] [有机EL元件1的制备]

[0288] (1)基板的准备

[0289] 作为膜基板,准备15 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜。此外,通过等离子体CVD法在该聚酰亚胺膜上形成用于膜基材的气体阻隔层(SiO<sub>2</sub>膜:250nm/SiNx膜:50nm/SiO<sub>2</sub>膜:500nm(上层/中间层/下层))。

[0290] (2)第一电极的形成

[0291] 在所述基板的一个面上,在下述条件下形成Al膜作为第一电极(金属层)。所形成的第一电极的厚度为150nm。需要说明的是,第一电极的厚度是通过接触式表面形状测定器(DECAK)测定的值。

[0292] Al膜使用真空蒸镀装置,减压至真空度 $1 \times 10^{-4}$ Pa后,使用钨制造的电阻加热用坩埚形成。

[0293] (3)有机EL层的形成

[0294] 首先,在真空蒸镀装置内的各个蒸镀用坩埚中,分别以最适合各元件制备的量填充构成有机功能层的各层的下述所示的材料。蒸镀用坩埚,使用了由钼制造或钨制造的电阻加热用材料而制备得到的坩埚。

[0295] (3-1)空穴注入层的形成

[0296] 减压至真空度 $1 \times 10^{-4}$ Pa后,对装有下述化合物A-1的蒸镀用坩埚通电并加热,以蒸镀速度0.1nm/秒蒸镀在第一电极(金属层侧)上,形成厚度10nm的空穴注入层。

[0297] (3-2)空穴传输层的形成

[0298] 接着,对装有下述化合物M-2的蒸镀用坩埚通电加热,以蒸镀速度0.1nm/秒蒸镀在空穴注入层上,形成厚度30nm的空穴传输层。

[0299] (3-3)发光层的形成

[0300] 接着,以蒸镀速度0.1nm/秒共蒸镀下述化合物BD-1和下述化合物H-1,使得化合物BD-1成为7质量%的浓度,形成厚度15nm的呈现蓝色发光的发光层(荧光发光层)。

[0301] 接着,将下述化合物GD-1、下述化合物RD-1及下述化合物H-2以蒸镀速度0.1nm/秒共蒸镀,以使化合物GD-1成为20质量%、RD-1成为0.5质量%的浓度,形成厚度15nm的呈黄色的发光层(磷光发光层)。

[0302] (3-4)电子传输层的形成

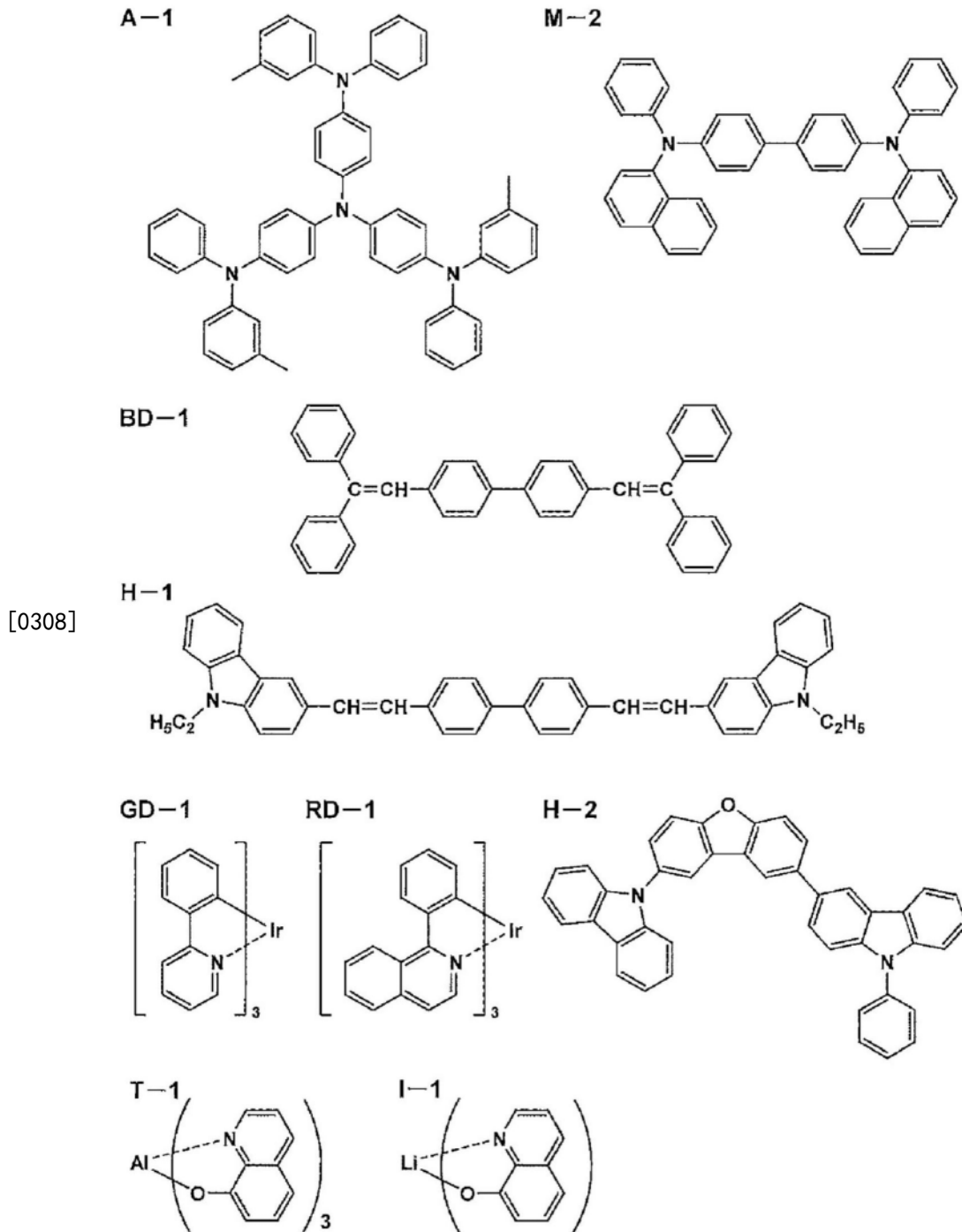
[0303] 然后,对加入有作为电子传输材料的下述化合物T-1的加热舟皿进行通电,在发光层上形成由Alq<sub>3</sub>(三(8-羟基喹啉))构成的电子传输层。此时,将蒸镀速度设为0.1~0.2nm/秒的范围内,将厚度设为30nm。

[0304] (3-5)电子注入层(金属亲和性层)的形成

[0305] 接着,对装有作为电子注入材料的下述化合物I-1的加热舟皿通电进行加热,在电子传输层上形成由Liq构成的电子注入层。此时,将蒸镀速度设为0.01~0.02nm/秒的范围内,将厚度设为2nm。需要说明的是,该电子注入层发挥金属亲和性层的功能。

[0306] 由此,形成发出白色光的有机EL层。

[0307] [化学式7]



[0309] (4) 第二电极的形成

[0310] 此外,以10nm的厚度蒸镀Mg/Ag混合物(Mg:Ag=1:9(体积比))以形成第二电极及其取出电极。

[0311] (5) 覆盖层的形成

[0312] 然后,移动到原来的真空槽内,在第二电极上将 $\alpha$ -NPD(4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯)在蒸镀速度为0.1~0.2nm/秒的范围内蒸镀至厚度为40nm,形成以改良光取出为目的的覆盖层。

[0313] (6) 第一密封层的形成

[0314] 接着,作为覆盖所述制备的有机EL元件的发光部的第一密封层,通过等离子体CVD

法形成厚度500nm的氮化硅(SiNx)、维氏硬度HV900)。

[0315] (7) 第二密封层的形成

[0316] 接着,对于所述制备的密封用组合物1,在60℃的恒温槽中静置1周后,在氮气环境下填充到喷墨装置的盒一体型喷头中。然后,在氮环境下使用喷墨法将形成至所述第一密封层的有机EL元件涂布经时间推移变化后的密封用组合物1。然后,利用395nm的空冷LED(Phoseon technology公司制)以1J/cm<sup>2</sup>的累计能量照射UV,形成第二密封层。第二密封层通过调节喷墨的涂布次数和分辨率来设定厚度,形成以下两种厚度的第二密封层。

[0317] • 1μm(1次涂布)

[0318] • 10μm(2次涂布)

[0319] (8) 第三密封层的形成

[0320] 接着,在第二密封层上通过等离子体CVD法形成厚度500nm的氮化硅(SiNx)、维氏硬度HV900)作为第三密封层,得到形成有第一~第三密封层的评价用的有机EL元件1。

[0321] [有机EL元件2~16及101~111的制备]

[0322] 在所述有机EL元件1的制备中,如下述表所示分别变更所述第二密封层的形成中的密封用组合物1,除此以外,同样地制备评价用的有机EL元件2~16及101~111。

[0323] [表1]

[0324]

表I

密封用 组合物 编号	单体(A1)[质量份]										单体(A2)[质量份]					合计 [质量份]	单位含有质 量比例的氧 原子数的合 计 [个]			
	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	a10	a11	a12	a21	a22	a23			a24	a25	
1	60	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	100	5.7
2	-	-	-	20	45	-	-	-	-	-	-	-	20	-	15	-	-	-	100	4.4
3	35	15	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	100	5
4	-	20	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-	15	-	20	-	-	-	100	4.7
5	-	20	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	15	-	-	100	5
6	-	20	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	10	-	20	-	-	-	100	4.6
7	-	35	-	-	25	-	-	-	10	-	-	-	30	-	-	-	-	-	100	5.4
8	10	-	20	-	40	-	-	-	-	10	-	-	20	-	-	-	-	-	100	6.3
9	10	25	-	-	40	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	100	5.8
10	10	25	-	-	40	-	20	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	100	5.2
11	-	-	10	30	-	20	-	-	5	10	-	-	15	-	-	10	-	-	100	7.65
12	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	100	6
13	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	100	6
14	5	25	-	-	40	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	20	-	-	100	5.1
15	-	25	-	-	-	-	-	25	-	20	-	-	-	10	-	-	-	20	100	6.2
16	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	20	20	-	-	-	-	100	6.8

[0325]

[表2]

[0326]

表II

密封用 组合物 编号	单体(A1)[质量份]						单体(A2)[质量份]						其他单体[质量份]		合计 [质量份]	单位含有质量比 例的氧原子数 合计 [个]
	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a28	a31	a32	合计	合计				
	分子量: 258.27 氧原子数: 6	分子量: 286.32 氧原子数: 6	分子量: 300.35 氧原子数: 6	分子量: 226.27 氧原子数: 4	分子量: 282.38 氧原子数: 4	分子量: 220.31 氧原子数: 2	分子量: 326.39 氧原子数: 6	分子量: 192.21 氧原子数: 3	分子量: 268.31 氧原子数: 3	分子量: 424.49 氧原子数: 6						
101	40	20	-	-	20	-	-	-	-	20	-	-	20	-	100	5
102	20	20	-	-	30	-	-	-	-	30	-	-	30	-	100	4.5
103	-	-	-	-	-	10	-	-	90	-	-	-	-	-	100	3.8
104	-	-	-	-	-	80	-	20	20	-	-	-	-	-	100	2.4
105	-	-	-	-	-	50	50	-	-	50	-	-	-	-	100	4
106	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	90	-	100	3.1
107	-	-	-	-	-	-	-	90	90	-	-	-	10	-	100	3.9
108	-	-	-	-	-	-	-	50	50	-	-	-	50	-	100	3.5
109	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	50	-	50	-	100	4.5
110	-	-	-	-	-	-	-	50	50	-	-	50	-	100	3.5	
111	-	-	-	-	-	-	-	50	50	-	-	-	50	-	100	5

[0327] [有机EL元件的评价]

[0328] <密封性能(水分阻隔性)>

[0329] 将评价用的各有机EL元件放置在高温高湿下(温度85℃、相对湿度85%)的恒温恒湿槽中进行加速劣化试验。每隔一定时间从恒温恒湿槽取出各有机EL元件,在室温下使其发光,确认在85℃85%下加速劣化时有无暗点(DS)。将发光区域内的暗点面积比例达到0.5%为止的时间定义为寿命,评价寿命。寿命越长,表示密封性能越高。将下述评价基准的◎、○和△作为合格。

[0330] (评价基准)

[0331] ××:寿命小于50小时

[0332] ×:寿命为50小时以上且小于100小时

[0333] △:寿命为100小时以上且小于300小时

[0334] ○:寿命为300小时以上且小于500小时

[0335] ◎:寿命为500小时以上

[0336] <耐弯曲性>

[0337] 将各有机EL元件卷绕在直径10mm的金属制辊的周围,放置在高温高湿下(温度60℃、相对湿度90%)的恒温恒湿槽中进行加速劣化试验。此时,作为膜基板的聚酰亚胺膜以与金属制辊接触的方式卷绕。1500小时后从恒温恒湿槽中取出各有机EL元件,在室温下进行显微镜确认和发光状态(暗点面积比例)的确认。将下述评价基准的◎、○和△作为合格。

[0338] (评价基准)

[0339] ××:密封层的剥离或非发光

[0340] ×:暗点面积比例为1%以上

[0341] △:暗点面积比例为0.5%以上且小于1%

[0342] ○:暗点面积比例为0.1%以上且小于0.5%

[0343] ◎:暗点面积比例小于0.1%

[0344] <发光特性>

[0345] 通过与用于比较的有机EL元件的发光效率进行比较,评价发光特性。

[0346] 用于比较的有机EL元件使用无碱玻璃代替所述制备的有机EL元件中的膜基板来准备。

[0347] 此外,代替形成第一密封层、第二密封层和第三密封层,在氮气氛围下用添加有氧化钡的玻璃制造的密封罐进行密封。密封罐与有机EL元件的基板的粘接,使用紫外线固化型的粘接剂,通过照射紫外线将两者粘接,制备密封元件(用于比较的有机EL元件)。

[0348] 对得到的用于比较的有机EL元件及所述制备的有机EL元件1~16及101~111,测定施加 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流时的正面发光光谱,评价发光效率( $\text{lm}/\text{W}$ )。

[0349] 需要说明的是,测定使用分光放射亮度计CS-1000(柯尼卡美能达公司制)。按照下述评价基准评价所述有机EL元件1~16及101~111的发光效率相对于用于比较的有机EL元件的发光效率的比。将下述的◎、○及△设为合格。

[0350] (评价基准)

[0351] ××:发光效率为90%以下

[0352] ×:大于90%且为100%以下

[0353] △:大于100%且为110%以下

[0354] ○:大于110%且为120%以下

[0355] ◎:大于120%

[0356] [表3]

[0357] 表

有机EL 元件 编号	密封用 组合物 编号	评价									备注
		密封性能		耐弯曲性		发光特性		密合性		IJ 喷出性	
		第二密 封层	第二密 封层	第二密 封层	第二密 封层	第二密 封层	第二密 封层	密封膜	密封膜		
		厚度: 1μm	厚度: 10μm	厚度: 1μm	厚度: 10μm	厚度: 1μm	厚度: 10μm	厚度: 1μm	厚度: 10μm		
1	1	○	◎	○	△	○	◎	○	△	◎	本发明
2	2	○	◎	○	△	○	◎	○	△	◎	本发明
3	3	○	◎	○	△	○	◎	○	△	◎	本发明
4	4	○	◎	○	△	○	◎	○	△	◎	本发明
5	5	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	本发明
6	6	○	◎	○	△	○	◎	○	△	◎	本发明
7	7	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	本发明
8	8	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	本发明
9	9	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎	本发明
10	10	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	本发明
11	11	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎	本发明
12	12	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎	本发明
13	13	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	本发明
14	14	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎	本发明
15	15	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	本发明
16	16	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	本发明
101	101	××	×	×	××	△	○	△	○	××	比较例
102	102	××	××	×	××	△	○	△	○	××	比较例
103	103	○	◎	×	××	△	○	×	××	○	比较例
104	104	○	◎	×	××	△	○	×	××	○	比较例
105	105	○	○	×	××	△	○	△	△	○	比较例
106	106	○	○	×	××	△	○	△	×	○	比较例
107	107	○	◎	×	××	△	○	×	××	○	比较例
108	108	○	◎	×	××	△	○	×	××	○	比较例
109	109	○	○	×	××	△	○	△	△	○	比较例
110	110	○	◎	×	××	△	○	×	××	○	比较例
111	111	○	◎	×	××	△	○	×	××	○	比较例

[0358]

[0359] 如所述结果所示,形成有使用了本发明的密封用组合物的密封层的有机EL元件,与比较例的有机EL元件相比,密封性能高,耐弯曲性良好,并且发光效率、密合性及油墨喷

出性优异。

[0360] 工业实用性

[0361] 本发明可以用于能够得到经时间推移的喷墨喷出性优异、密封性能、耐弯曲性及密合性优异、结果发光效率优异的电子设备的电子设备密封用组合物、电子设备密封膜形成方法及电子设备密封膜。