

(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5月14日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号

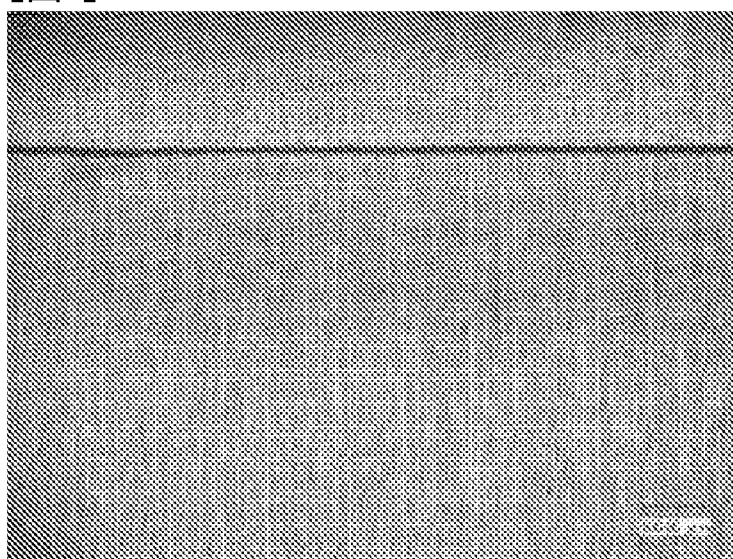
WO 2015/068787 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C08L 71/10 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079524
- (22) 国際出願日: 2014年11月7日(07.11.2014)
- (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 2013-232534 2013年11月8日(08.11.2013) JP
- (71) 出願人: 味の素株式会社(AJINOMOTO CO., INC.)
[JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高田 基之(TAKADA, Motoyuki); 〒2100801 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-2
味の素ファインテクノ株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高島 一(TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号
明治安田生命大阪御堂筋ビル 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, IR, IS, JP, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDROTALCITE-CONTAINING SEALING RESIN COMPOSITION AND SEALING SHEET

(54) 発明の名称: ハイドロタルサイトを含有する封止用樹脂組成物及び封止用シート

[図1]



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a sealing resin composition having good moisture permeation resistance, good adhesive strength, and good transparency. This objective is achieved by a resin composition containing (A) epoxy resin and (B) hydrotalcite having a BET specific surface area of 65 m²/g or more.

(57) 要約: 本発明の目的は、耐透湿性、接着強度及び透過性のいずれもが良好な封止用樹脂組成物を提供することにある。この目的は(A)エポキシ樹脂及び(B)BET比表面積が65 m²/g以上のハイドロタルサイトを含有する樹脂組成物によって達成される。

WO 2015/068787 A1

明 細 書

発明の名称：

ハイドロタルサイトを含有する封止用樹脂組成物及び封止用シート

技術分野

[0001] 本発明は封止用樹脂組成物および封止用シートに関し、特に有機EL (Electroluminescence) 素子等の発光素子や太陽電池等の受光素子等の光電変換素子等の封止に好適な封止用樹脂組成物および封止用シートに関する。

背景技術

[0002] 有機EL素子は発光材料に有機物質を使用した発光素子であり、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため近年脚光を浴びている。しかしながら、有機EL素子は水分に極めて弱く、発光材料（発光層）が水分によって変質して、輝度が低下したり、発光しなくなったり、電極と発光層との界面が水分の影響で剥離したり、金属が酸化して高抵抗化してしまったりする問題がある。このため、素子内部を外気中の水分から遮断するために、例えば、基板上に形成された発光層の全面を覆うように樹脂組成物による封止層を形成して有機EL素子を封止することが行われる。

[0003] ところで、このような有機EL素子の封止に使用する樹脂組成物には、高いバリア性（耐透湿性）だけでなく、高い接着強度が必要であり、また、封止面（封止層の表面）から光を取り出す場合に、高い透過性が求められる。

[0004] 従来、この種の樹脂組成物としては、高いバリア性と高い接着強度を実現するために、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等の吸湿性金属酸化物の粒子を樹脂組成物に含有させることが提案されている（例えば、特許文献1：特開2011-84667号公報）。しかし、かかる吸湿性金属酸化物を含有させた樹脂組成物は高い透過性が得られない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-84667号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであり、その解決しようとする課題は、耐透湿性、接着強度及び透過性のいずれもが良好な封止用樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究をした結果、エポキシ樹脂に比表面積が特定値以上のヒドロタルサイトを配合してなる組成物は、耐透湿性、接着強度及び透過性のいずれもが良好な樹脂組成物となることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の特徴を有する。

[1] (A) エポキシ樹脂及び(B) BET比表面積が $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のヒドロタルサイトを含有することを特徴とする封止用樹脂組成物。

[2] (A) エポキシ樹脂の透過率が90%以上である、上記[1]記載の樹脂組成物。

[3] さらに(C) 無機充填材を含む、上記[1]または[2]記載の樹脂組成物。

[4] (C) 無機充填材がシリカである、上記[3]記載の樹脂組成物。

[5] さらに(D) 熱可塑性樹脂を含む、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[6] (D) 熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂である、上記[5]記載の樹脂組成物。

[7] (D) 熱可塑性樹脂の透過率が90%以上である、上記[5]または[6]記載の樹脂組成物。

[8] 当該樹脂組成物の硬化物の透過率が70%以上である、上記[1]～[7]のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[9] 上記[1]～[8]のいずれか1つに記載の樹脂組成物の層が支持

体上に形成されてなる封止用シート。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、バリア性（耐透湿性）、接着強度及び透過性のいずれもが良好な封止用樹脂組成物を得ることができる。したがって、本発明の封止用樹脂組成物を例えば有機EL素子等の発光素子の封止に使用すれば、素子内部が外気中の水分から確実に長期に亘って遮断されて、発光動作が長期に亘って安定化し、しかも、封止面から光を効率よく取り出せる発光素子を実現することができる。

また、本発明の封止用樹脂組成物は、バリア性（耐透湿性）、接着強度及び透過性のいずれもが良好であるため、例えば、太陽電池パネルでの、ガラスとバックシートの上に挟まれた太陽電池セルのシリコン等の半導体をガラス板に固定したり、湿気から保護するための封止材等としても好適に使用することができる。従って、本発明の封止用樹脂組成物は発光素子だけでなく、太陽電池等の受光素子を含む光電変換素子の封止用として使用可能である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]耐透湿性試験による耐透湿性が良好と評価された浸水域の代表写真である。

[図2]耐透湿性試験による耐透湿性が可と評価された浸水域の代表写真である。図中の囲み線は浸水域を特定するために付した線である。

[図3]耐透湿性試験による耐透湿性が不可と評価された浸水域の代表写真である。図中の囲み線は浸水域を特定するために付した線である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳しく説明する。

本発明の封止用樹脂組成物は、（A）エポキシ樹脂および（B）BET比表面積が $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のハイドロタルサイトを含有することが主たる特徴である。

[0012] [（A）エポキシ樹脂]

本発明で使用するエポキシ樹脂は、平均して1分子当り2個以上のエポキシ基を有し、かつ、透過率の高いものであれば制限なく使用できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂（例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー

ー

アミノフェノール、ジグリシジルトルイジン、ジグリシジルアニリン等）、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のジグリシジルエーテル化物、及びアルコール類のジグリシジルエーテル化物、並びにこれらのエポキシ樹脂のアルキル置換体、ハロゲン化物及び水素添加物等が挙げられる。かかるエポキシ樹脂はいずれか1種を使用するか2種以上を混合して用いることができる。本発明におけるエポキシ樹脂は重量平均分子量15000未満のものを用いることができる。

[0013] エポキシ樹脂は、中でも、透過率が80%以上のものが好ましく、透過率が85%以上のものがより好ましく、透過率が90%以上のものがさらに好ましい。かかる好適なエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0014] なお、本発明でいう透過率とは、全光線透過率を指し、材料を通して明るさがどの程度伝わるかを調べる目的で測定される反射や散乱を考慮した光線透過率である。入射光には可視光線や紫外線を利用し、透過した光を積分球で集める方法で測定される。具体的にはファイバー式分光光度計（例えばM

CPD-7700、大塚電子社製)を用いて、試料(絶縁層厚 $20\mu\text{m}$)にハロゲンランプの入射光を照射し、 8° 投光の $\phi 60\text{mm}$ 積分球にて収光された全光線透過率スペクトルの 450nm の値を空気をリファレンスとして測定した値を、本発明における透過率とすることができる。

[0015] 後記にて詳述するように、本発明の樹脂組成物は、封止対象物に直接塗布し、その塗膜を硬化することで封止層を形成する態様その他、本発明の樹脂組成物を溶剤と混合してワニスにし、該ワニスを支持体上に塗布、乾燥して本発明の樹脂組成物の層を形成した封止用シートを作製し、封止用シートを封止対象物にラミネートして封止を行う態様にて、使用される。

[0016] エポキシ樹脂は、液状であっても、固形状であっても、液状と固形状の両方を用いてもよい。ここで、「液状」及び「固形状」とは、常温(25°C)でのエポキシ樹脂の状態である。塗工性、加工性、接着性の観点から、使用するエポキシ樹脂全体の少なくとも 10 質量%以上が液状であるのが好ましい。

[0017] また、エポキシ樹脂は、反応性の観点から、エポキシ当量が $100\sim 1000\text{g/eq}$ の範囲が好ましく、 $120\sim 1000\text{g/eq}$ の範囲がより好ましく、 $150\sim 1000\text{g/eq}$ の範囲が更に好ましい。なお、「エポキシ当量」とは 1 グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数(g/eq)であり、JIS K 7236に規定された方法に従って測定される。

[0018] 本発明の樹脂組成物におけるエポキシ樹脂の含有量は、樹脂組成物(不揮発分)全体当たり、 $20\sim 80$ 質量%が好ましく、 $30\sim 70$ 質量%の範囲であるのがより好ましく、 $50\sim 65$ 質量%の範囲であるのがさらにより好ましい。

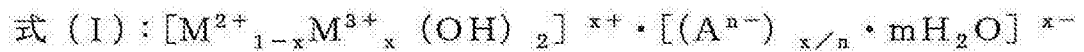
[0019] [(B) ハイドロタルサイト]

本発明で使用するハイドロタルサイトは、BET比表面積が $65\text{m}^2/\text{g}$ 以上のハイドロタルサイトである。

[0020] 本発明における「ハイドロタルサイト」は、天然ハイドロタルサイト($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)および合成ハイドロタルサイト(ハイ

ドロタルサイト様化合物)を含む概念であり、また、これらを焼成して化学構造中のOH量を減少乃至消失させた「焼成ドロタルサイト」も本発明でいう「ドロタルサイト」に包含される。好ましい「ドロタルサイト」は、例えば、下記一般式(I)で表される合成ドロタルサイトもしくはその焼成体(焼成ドロタルサイト)、下記一般式(II)で表される合成ドロタルサイトもしくはその焼成体(焼成ドロタルサイト)等である。なお、以下の記載において、特に断りがない場合、「ドロタルサイト」は未焼成のドロタルサイトおよび焼成ドロタルサイトの両方を指すものとする。

[0021] [化1]



[0022] (式中、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Zn^{2+} などの2価の金属イオンを表し、 M^{3+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} などの3価の金属イオンを表し、 A^{n-} は CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- などの n 価のアニオンを表し、 $0 < x < 1$ であり、 $0 \leq m < 1$ であり、 n は正の数である。)

[0023] [化2]



[0024] (式中、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Zn^{2+} などの2価の金属イオンを表し、 A^{n-} は CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- などの n 価のアニオンを示し、 x は2以上の正の数であり、 z は2以下の正の数であり、 m は正の数であり、 n は正の数である。)

[0025] 一般に、粉体状態のドロタルサイト(未焼成のドロタルサイトおよび焼成ドロタルサイト)はその多くが一次粒子が凝集した二次粒子となっていると考えられ、一次粒子の平均粒径の測定は比較的困難であることから、所定のBET比表面積を所定の値とすることで、本発明により好適な焼成ドロタルサイトとすることができる。本発明において、BET比表面積(以下、単に「比表面積」ともいう)が $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のドロタルサイトは、エポキシ樹脂の透過性を大きく低下させることなく、耐透湿性およ

び接着性を改善する。

[0026] 本発明における「BET比表面積が $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のハイドロタルサイト」は、未焼成のハイドロタルサイトの粒状物であっても、焼成ハイドロタルサイトの粒状物であっても、両者の混合物であってもよい。ハイドロタルサイトは例えば粉砕により微粒化することで比表面積が $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粒状物に調製することができる。焼成ハイドロタルサイトは、焼成時の水分子の気化によって多孔質化するため、大きな比表面積が得られやすい。なお、ハイドロタルサイトの比表面積は、焼成条件（温度、時間）、粉砕による微粒化、異なる比表面積のハイドロタルサイトの混合等によって調整できる。

[0027] エポキシ樹脂の透過性を大きく低下させることなく、耐透湿性を改善する観点から、本発明における「BET比表面積が $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のハイドロタルサイト」は「BET比表面積が $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の焼成ハイドロタルサイト」であることが好ましい。

[0028] ハイドロタルサイトのBET比表面積は、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。ハイドロタルサイトのBET比表面積の上限は特に限定されないが、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

[0029] なお、本発明におけるハイドロタルサイトのBET比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置（Macsorb HM Model-1210 マウンテック社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出することで得られる。

[0030] 本発明の樹脂組成物におけるハイドロタルサイトの含有量は、樹脂組成物（不揮発分）全体当たり、 $2\sim 24$ 質量%が好ましく、 $5\sim 23$ 質量%の範囲であるのがより好ましい。配合量が少なすぎると耐透湿性が低下する傾向となり、透過率が低下する傾向となる。

[0031] [(C) 無機充填材]

本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物の耐透湿性、封止シートを調製する際の樹脂組成物ワニスの塗工性（はじき防止）等の観点から、高い透過率の

樹脂組成物という目的を逸脱しない範囲で、ハイドロタルサイト以外の無機充填材をさらに含有させることができる。無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、クレイ、マイカ、雲母、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、ケイ酸塩などが挙げられる。なお、高い透過率維持への悪影響が少ないという観点から、無機充填材は一次粒子の粒径がナノオーダーのいわゆる「ナノ無機充填材」が好ましい。一次粒子の粒径が1~100nmのものがより好ましく、1~50nmのものがさらに一層好ましく、10~20nmのものがとりわけ好ましく、10~15nmのものが特に好ましい。

ナノ無機充填材の1次粒子径の測定は比較的困難であることから、比表面積測定値（JIS Z 8830に準拠）からの換算値が用いられることがある。本発明に好適な無機充填材においても、BET比表面積を所定の値とすることで、本発明により好適な無機充填材とすることができる。好適なBET比表面積は2720~27m²/gであり、2720~54m²/gであるのがより好ましく、272~136m²/gであるのがより好ましく、272~181m²/gであるのがより好ましい。

[0032] 無機充填材の粒子形態は特に限定されず、略球状、直方体状、板状、繊維のような直線形状、枝分かれした分岐形状を用いることができる。無機充填材は、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、ケイ酸塩、雲母、マイカ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が好ましく、より好ましくは、シリカであり、シリカは、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカ（水分散型、有機溶剤分散型、気相シリカ等）が好ましく、沈殿、沈降しにくく、樹脂との複合化がしやすいという観点から、有機溶剤分散型コロイダルシリカ（オルガノシリカゾル）が特に好ましい。

[0033] 無機充填材は、市販品を使用でき、例えば、日産化学工業社製「MEK-

EC-2130Y」(アモルファスシリカ粒径10~15nm、固形分30質量%、MEK溶剤)、日産化学工業社製「PGM-AC-2140Y」(シリカ粒径10~15nm、固形分40質量%、PGM(プロピレングリコールモノメチルエーテル)溶剤)、日産化学工業社製「MIBK-ST」(シリカ粒径10~15nm、固形分30質量%、MIBK(メチルイソブチルケトン)溶剤)、扶桑化学工業社製コロイド状シリカゾル「PL-2L-MEK」(シリカ粒径15~20nm、固形分20質量%、MEK(メチルエチルケトン)溶剤)などが挙げられる。

[0034] 本発明において、無機充填材は1種または2種以上を使用できる。

[0035] 本発明の樹脂組成物が無機充填材を含有する場合、無機充填材の含有量は、樹脂組成物(不揮発分)全体当たり、10質量%以下であるのが好ましく、9質量%以下がより好ましい。ただし、含有量が少なすぎると、無機充填材を配合することの効果十分に得られないため、0.5質量%以上が好ましい。

[0036] [(D) 熱可塑性樹脂]

本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物を硬化して得られる封止層への可撓性の付与、封止シートを調製する際の樹脂組成物ワニスの塗工性(はじき防止)等の観点から、熱可塑性樹脂を含有させることができる。熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂等を挙げることができる。これらの熱可塑性樹脂はいずれか1種を使用しても2種以上を混合して用いてもよい。熱可塑性樹脂は、樹脂組成物を硬化して得られる封止層への可撓性の付与、封止シートを調製する際の樹脂組成物ワニスの塗工性(はじき防止)等の点から、重量平均分子量が15,000以上であるのが好ましく、20,000以上がより好ましい。しかし、重量平均分子量が大きすぎると、エポキシ樹脂との相溶性が低下する等の傾向があることから、重量平均分子量は1,000,000以下であるのが好ましく、800,000以下がより好ましい。

[0037] なお、ここでいう「熱可塑性樹脂の重量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法（ポリスチレン換算）で測定される。GPC法による重量平均分子量は、具体的には、測定装置として（株）島津製作所製LC-9A/RID-6Aを、カラムとして昭和電工（株）製Shodex K-800P/K-804L/K-804Lを、移動相としてクロロホルム等を用いて、カラム温度40℃にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算出することができる。

[0038] 熱可塑性樹脂は上述した例示物の中でもフェノキシ樹脂が特に好ましい。フェノキシ樹脂はエポキシ樹脂との相溶性が良く、樹脂組成物の透過性、耐透湿性に有利に作用する。

[0039] また、フェノキシ樹脂は、中でも、透過率が80%以上のものが好ましく、透過率が90%以上のものがより好ましい。かかる好適なフェノキシ樹脂としては、ビスフェノールA骨格、ビスフェノールF骨格、ビスフェノールS骨格、ビスフェノールアセトフェノン骨格、ノボラック骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、ノルボルネン骨格等から選択される1種以上の骨格を有するものが挙げられる。フェノキシ樹脂は1種または2種以上を使用できる。

[0040] フェノキシ樹脂の市販品としては、例えば、三菱化学（株）製YL7213B35（ビフェニル骨格含有フェノキシ樹脂）、1256（ビスフェノールA骨格含有フェノキシ樹脂）、YX6954BH35（ビスフェノールアセトフェノン骨格含有フェノキシ樹脂）等を好適に使用することができる。

[0041] 本発明の樹脂組成物において、熱可塑性樹脂の含有量は、樹脂組成物（不揮発分）全体当たり1～40質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

[0042] [(E) ゴム粒子]

本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物を硬化して得られる封止層の機械強度の向上や応力緩和等の目的からゴム粒子を含有させてもよい。当該ゴム粒子は、樹脂組成物を調製する際の有機溶媒にも溶解せず、エポキシ樹脂等の

樹脂組成物中の成分とも相溶せず、樹脂組成物のワニス中では分散状態で存在するものが好ましい。このようなゴム粒子は、一般には、ゴム成分の分子量を有機溶剤や樹脂に溶解しないレベルまで大きくし、粒子状とすることで調製することができ、具体的には、コアシェル型ゴム粒子、架橋アクリルニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子等が挙げられる。コアシェル型ゴム粒子は、粒子がコア層とシェル層を有するゴム粒子であり、例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマー、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される2層構造、または外層のシェル層がガラス状ポリマー、中間層がゴム状ポリマー、コア層がガラス状ポリマーで構成される3層構造のものなどが挙げられる。ガラス層は例えば、メタクリル酸メチルの重合体などで構成され、ゴム状ポリマー層は例えば、ブチルアクリレート重合体（ブチルゴム）などで構成される。コアシェル型ゴム粒子の具体例としては、スタフィロイドAC3832、AC3816N（以上、ガンツ化成（株）製）、メタブレンKW-4426（三菱レイヨン（株）製）、F351（日本ゼオン（株）製）等が挙げられる。アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）粒子の具体例としては、XER-91（JSR（株）製）などが挙げられる。スチレンブタジエンゴム（SBR）粒子の具体例としては、XSK-500（JSR（株）製）などが挙げられる。アクリルゴム粒子の具体例としては、メタブレンW300A、W450A（以上、三菱レイヨン（株）製）を挙げることができる。

[0043] ゴム粒子の平均粒子径は0.005～1 μ mの範囲が好ましく、0.2～0.6 μ mの範囲がより好ましい。かかるゴム粒子の平均粒子径は、動的光散乱法を用いて測定することが出来る。例えば、適当な有機溶剤にゴム粒子を超音波などにより均一に分散させ、FPRA-1000（大塚電子（株）製）を用いて、ゴム粒子の粒度分布を質量基準で作成し、そのメディアン径を平均粒子径とすることで測定される。

[0044] 本発明の樹脂組成物において、ゴム粒子を使用する場合、ゴム粒子の含有量は、樹脂組成物（不揮発分）全体当たり、0.1～20質量%が好ましく

、0.1～10質量%がより好ましい。0.1質量%よりも少ないとゴム粒子を配合することの効果十分に得られず、20質量%より多いと、耐熱性、耐透湿性が低下する場合がある。

[0045] [(F) 表面処理剤]

本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物を硬化して得られる封止層の被着体との密着性、耐透湿性等の点から表面処理剤を含有させることができる。かかる表面処理剤としては、例えば、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、シランカップリング剤等のカップリング剤を挙げることができる。カップリング剤は、中でも、シランカップリング剤が好ましい。また、カップリング剤は1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0046] シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピル(ジメトキシ)メチルシランおよび2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン及び1,1-メルカプトウンデシルトリメトキシシランなどのメルカプト系シランカップリング剤；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランおよびN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルジメトキシメチルシランなどのアミノ系シランカップリング剤；3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのウレイド系シランカップリング剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルメチルジエトキシシランなどのビニル系シランカップリング剤；p-スチリルトリメトキシシランなどのスチリル系シランカップリング

剤；3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどのアクリレート系シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランなどのイソシアネート系シランカップリング剤；ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドなどのスルフィド系シランカップリング剤；フェニルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン等を挙げることができる。これらの中でも、エポキシ系シランカップリング剤が特に好適である。

[0047] 本発明の樹脂組成物において、表面処理剤を使用する場合、表面処理剤の含有量は、樹脂組成物（不揮発分）全体当たり、0.5～10質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましい。この範囲外で含有した場合、表面処理剤添加による密着性の改善効果を得ることができない。

[0048] なお、本発明におけるハイドロタルサイト、無機充填材等は、分散性等の向上のため、これら表面処理剤で表面処理されているものを用いてもよい。

[0049] [(G) 硬化剤]

本発明の樹脂組成物は、通常、エポキシ樹脂の硬化剤を含有する。すなわち、封止層は、樹脂組成物層を硬化させた硬化物層として得られる。硬化剤はエポキシ樹脂を硬化する機能を有するものであれば特に限定されないが、樹脂組成物の硬化処理時における有機EL素子等の発光素子の熱劣化を抑制する観点から、140℃以下（好ましくは120℃以下）の温度下でエポキシ樹脂を硬化し得るものが好ましい。

[0050] 硬化剤としては、例えば、一級アミン、二級アミン、三級アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド等が挙げられるが、中でも、速硬化性の点から、アミンアダクト系化合物（アミキュアPN-23、アミキュアMY-24、アミキュアPN-D、アミキュアMY-D、アミキュアPN-H、アミキュアMY-H、アミキュアPN-31、アミキュアPN-40、アミキュアPN-40J等（いずれも味の素

ファインテクノ株式会社製))、有機酸ジヒドラジド (アミキュアVDH-J、アミキュアUDH、アミキュアLDH等 (いずれも味の素ファインテクノ株式会社製)) 等が特に好ましい。

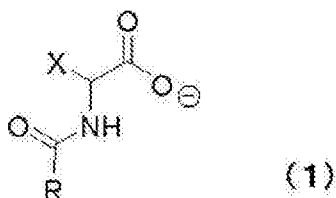
[0051] また、140℃以下 (好ましくは120℃以下) の温度下でエポキシ樹脂を硬化し得るイオン液体、すなわち、140℃以下 (好ましくは120℃以下) の温度領域で融解しうる塩であって、エポキシ樹脂の硬化作用を有する塩も特に好適に使用することができる。本発明の樹脂組成物においては、エポキシ樹脂に当該イオン液体を均一に溶解している状態で使用されるのが望ましく、また、イオン液体は樹脂硬化物の耐透湿性向上に有利に作用する。

[0052] かかるイオン液体を構成するカチオンとしては、イミダゾリウムイオン、ピペリジニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピラゾニウムイオン、グアニジニウムイオン、ピリジニウムイオン等のアンモニウム系カチオン；テトラアルキルホスホニウムカチオン (例えば、テトラブチルホスホニウムイオン、トリブチルヘキシルホスホニウムイオン等) 等のホスホニウム系カチオン；トリエチルスルホニウムイオン等のスルホニウム系カチオン等が挙げられる。

[0053] また、かかるイオン液体を構成するアニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物系アニオン；メタンスルホン酸イオン等のアルキル硫酸系アニオン；トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘキサフルオロホスホン酸イオン、トリフルオロトリス (ペンタフルオロエチル) ホスホン酸イオン、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオン、トリフルオロ酢酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン等の含フッ素化合物系アニオン；フェノールイオン、2-メトキシフェノールイオン、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールイオン等のフェノール系アニオン；アスパラギン酸イオン、グルタミン酸イオン等の酸性アミノ酸イオン；グリシンイオン、アラニンイオン、フェニルアラニンイオン等の中性アミノ酸イオン；N-ベンゾイルアラニンイオン、N-アセチルフェニルアラニンイオン、N-アセチルグリシンイオン等の下記一般式 (1

)で示されるN-アシルアミノ酸イオン；ギ酸イオン、酢酸イオン、デカン酸イオン、2-ピロリドン-5-カルボン酸イオン、 α -リポ酸イオン、乳酸イオン、酒石酸イオン、馬尿酸イオン、N-メチル馬尿酸イオン、安息香酸イオン等のカルボン酸系アニオンが挙げられる。

[0054] [化3]



[0055] (但し、R-CO-は炭素数1～5の直鎖または分岐鎖の脂肪酸より誘導されるアシル基、或いは、置換または無置換ベンゾイル基であり、Xはアミノ酸の側鎖を表す。)

[0056] 該式(1)におけるアミノ酸としては、例えば、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、アラニン、フェニルアラニンなどが挙げられ、中でも、グリシンが好ましい。

[0057] 上述の中でも、カチオンは、アンモニウム系カチオン、ホスホニウム系カチオンが好ましく、イミダゾリウムイオン、ホスホニウムイオンがより好ましい。イミダゾリウムイオンは、より詳細には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムイオン等である。

[0058] また、アニオンは、フェノール系アニオン、一般式(1)で示されるN-アシルアミノ酸イオン又はカルボン酸系アニオンが好ましく、N-アシルアミノ酸イオン又はカルボン酸系アニオンがより好ましい。

[0059] フェノール系アニオンの具体例としては、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールイオンが挙げられる。また、カルボン酸系アニオンの具体例としては、酢酸イオン、デカン酸イオン、2-ピロリドン-5-カルボン酸イオン、ギ酸イオン、 α -リポ酸イオン、乳酸イオン、酒石酸イオン、馬尿酸イオン、N-メチル馬尿酸イオン等が挙げられ、中でも、酢酸イオン、2-ピロリドン-5-カルボン酸イオン、ギ酸イオン、乳酸イオン、酒石酸イオン

、馬尿酸イオン、N-メチル馬尿酸イオンが好ましく、酢酸イオン、N-メチル馬尿酸イオン、ギ酸イオンが殊更好ましい。また、一般式(1)で示されるN-アシルアミノ酸イオンの具体例としては、N-ベンゾイルアラニンイオン、N-アセチルフェニルアラニンイオン、アスパラギン酸イオン、グリシンイオン、N-アセチルグリシンイオン等が挙げられ、中でも、N-ベンゾイルアラニンイオン、N-アセチルフェニルアラニンイオン、N-アセチルグリシンイオンが好ましく、N-アセチルグリシンイオンが殊更好ましい。

[0060] 具体的なイオン液体としては、例えば、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムラクテート、テトラブチルホスホニウム-2-ピロリドン-5-カルボキシレート、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムデカノエート、テトラブチルホスホニウムトリフルオロアセテート、テトラブチルホスホニウム α -リポエート、ギ酸テトラブチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウムラクテート、酒石酸ビス(テトラブチルホスホニウム)塩、馬尿酸テトラブチルホスホニウム塩、N-メチル馬尿酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゾイル-DL-アラニンテトラブチルホスホニウム塩、N-アセチルフェニルアラニンテトラブチルホスホニウム塩、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールテトラブチルホスホニウム塩、L-アスパラギン酸モノテトラブチルホスホニウム塩、グリシンテトラブチルホスホニウム塩、N-アセチルグリシンテトラブチルホスホニウム塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムラクテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、ギ酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩、馬尿酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩、N-メチル馬尿酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩、酒石酸ビス(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム)塩、N-アセチルグリシン1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩が好ましく、N-アセチルグリシンテトラブチルホスホニウム塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、ギ酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩、馬尿酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩

、N-メチル馬尿酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩が殊更好ましい。

[0061] 上記イオン液体の合成法としては、アルキルイミダゾリウム、アルキルピリジニウム、アルキルアンモニウム及びアルキルスルホニウムイオン等のカチオン部位と、ハロゲンを含むアニオン部位から構成される前駆体に、 NaBF_4 、 NaPF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ や $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等を反応させるアニオン交換法、アミン系物質と酸エステルとを反応させてアルキル基を導入しつつ、有機酸残基が対アニオンになるような酸エステル法、及びアミン類を有機酸で中和して塩を得る中和法等があるがこれらに限定されない。アニオンとカチオンと溶媒による中和法では、アニオンとカチオンとを等量使用し、得られた反応液中の溶媒を留去して、そのまま用いることも可能であるし、更に有機溶媒（メタノール、トルエン、酢酸エチル、アセトン等）を差し液濃縮しても構わない。

[0062] 本発明の樹脂組成物において、硬化剤の含有量は、樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の総量（不揮発分）に対し、0.1～50質量%の範囲で使用されるのが好ましい。この範囲よりも少ないと十分な硬化性が得られない恐れがあり、50質量%より多いと、樹脂組成物の保存安定性が損なわれることがある。なお、イオン液体を使用する場合、樹脂組成物の硬化物の耐透湿性等の点からは、エポキシ樹脂の総量（不揮発分）に対し0.1～10質量%が好ましい。

[0063] 本発明の樹脂組成物には、硬化剤としてイオン液体を使用する場合、イオン液体とともに分子内にチオール基を2個以上有するポリチオール化合物を含有させてもよい。分子内にチオール基を2個以上有するポリチオール化合物を含有させることで硬化速度を速めることができる。分子内にチオール基を2個以上有するポリチオール化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリト

ールテトラキス（ β -チオプロピオネート）、ジペンタエリスリトールポリ（ β -チオプロピオネート）等のポリオールとメルカプト有機酸のエステル化反応によって得られるチオール化合物が挙げられる。かかるチオール化合物は、製造上塩基性物質の使用を必要としない、分子内にチオール基を2個以上有するチオール化合物である。

[0064] また、分子内にチオール基を2個以上有するポリチオール化合物としては、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,10-デカンジチオール等のアルキルポリチオール化合物；末端チオール基含有ポリエーテル；末端チオール基含有ポリチオエーテル；エポキシ化合物と硫化水素との反応によって得られるチオール化合物；ポリチオール化合物とエポキシ化合物との反応によって得られる末端チオール基を有するチオール化合物等を挙げることができる。なお、エポキシ化合物と硫化水素との反応によって得られるチオール化合物や、ポリチオール化合物とエポキシ化合物との反応によって得られる末端チオール基を有するチオール化合物等で、その製造工程上反応触媒として塩基性物質を使用するものにあつては、脱アルカリ処理を行い、アルカリ金属イオン濃度を50ppm以下としたものを使用するのが好ましく、かかる脱アルカリ処理の方法としては、例えば処理を行うポリチオール化合物をアセトン、メタノールなどの有機溶媒に溶解し、希塩酸、希硫酸等の酸を加えることにより中和した後、抽出・洗浄等により脱塩する方法やイオン交換樹脂を用いて吸着する方法、蒸留により精製する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0065] 本発明の樹脂組成物において、かかるポリチオール化合物を使用する場合、エポキシ樹脂とポリチオール化合物の混合比は、SH当量数／エポキシ当量数で通常0.2～1.2とすることが好ましい。0.2よりも少ないと十分な速硬化性が得られない場合があり、他方、1.2よりも多いと耐熱性などの硬化物の物性が損なわれる場合がある。接着性が安定するという観点から0.5～1.0がより好ましい。

[0066] [(H) 硬化促進剤]

本発明の樹脂組成物は、硬化時間を調整する等の目的で硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、例えば、有機ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、アミンアダクト化合物（例えば、エポキシ樹脂に3級アミンを付加させて反応を途中で止めているエポキシアダクト化合物等）、3級アミン化合物などが挙げられる。有機ホスフィン化合物の具体例としては、TPP、TPP-K、TPP-S、TPTP-S（北興化学工業（株）商品名）などが挙げられる。イミダゾール化合物の具体例としては、キュアゾール2MZ、2E4MZ、C11Z、C11Z-CN、C11Z-CNS、C11Z-A、2MZOK、2MA-OK、2PHZ（四国化成工業（株）商品名）などが挙げられる。アミンアダクト化合物の具体例としては、フジキュア（富士化成工業（株）商品名）などが挙げられる。3級アミン化合物の具体例としては、DBU（1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene）、DBUの2-エチルヘキサン酸塩、オクチル酸塩などのDBU-有機酸塩、U-3512T（サンアプロ社製）等の芳香族ジメチルウレア、U-3503N（サンアプロ社製）等の脂肪族ジメチルウレアなどが挙げられる。中でも耐湿性の点からウレア化合物が好ましく、芳香族ジメチルウレアが特に好ましく用いられる。本発明の樹脂組成物において、硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の総量を100質量%（不揮発分）とした場合、通常0.05～5質量%の範囲で使用される。0.05質量%未満であると、硬化が遅くなり熱硬化時間が長く必要となる傾向にあり、5質量%を超えると樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向となる。

[0067] 本発明の樹脂組成物は、本発明の効果が発揮される範囲で、上述した成分以外の各種樹脂添加剤を任意で含有させても良い。このような樹脂添加剤としては、例えば、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等の有機充填材、オルベン、ベントン等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、トリアゾール化合物、チアゾール化合物、トリアジン化合物、ポルフィリン化合物等の密着性付与剤等を挙げることができる。

- [0068] 本発明の樹脂組成物は、配合成分を、必要により溶媒等をさらに加えて、混練ローラーや回転ミキサーなどを用いて混合することで調製される。
- [0069] 本発明の樹脂組成物は、高い透過率を有し、形成される封止層（すなわち、樹脂組成物の硬化物）は好ましくは70%以上、より好ましくは84%以上、さらに好ましくは86%以上の高い透過性を有する。
- [0070] 本発明の樹脂組成物は封止対象物に直接塗布し、その塗膜を硬化することで封止層を形成することができるが、支持体上に本発明の樹脂組成物の層を形成した封止用シートを作製し、封止用シートを封止対象物の必要箇所にラミネートして樹脂組成物層を被覆対象物に転写し、硬化することで封止層を形成するようにしてもよい。
- [0071] 封止用シートは、当業者に公知の方法、例えば、有機溶剤に樹脂組成物を溶解したワニス調製し、支持体上にワニスを塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等によって有機溶剤を乾燥させて樹脂組成物層を形成させることによって製造することができる。
- [0072] 封止用シートに使用する支持体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドなどのプラスチックフィルムが挙げられる。プラスチックフィルムとしては、とくにPETが好ましい。支持体はマット処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。離型処理としては、例えば、シリコーン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等の離型剤による離型処理が挙げられる。
- [0073] 支持体の厚さは特に限定されないが、樹脂組成物シートの取り扱い性等の観点から、通常10～150 μm であり、好ましくは20～100 μm の範囲で用いられる。
- [0074] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（以下、「MEK」とも略称する）、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル

アセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。かかる有機溶剤はいずれか1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0075] 乾燥条件は特に制限はないが、通常50～100℃程度で3～15分程度が好適である。

[0076] 乾燥後に形成される樹脂組成物層の厚みは、通常3μm～200μm、好ましくは5μm～100μm、更に好ましくは5μm～50μmの範囲である。

[0077] 樹脂組成物層は、保護フィルムで保護されていてもよく、保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。保護フィルムは、支持体と同様のプラスチックフィルムを用いるのが好ましい。また、保護フィルムもマット処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。保護フィルムの厚さは特に制限されないが、通常1～150μm、好ましくは10～100μmの範囲で用いられる。

[0078] 封止用シートは、支持体に、防湿性を有し、かつ、透過率の高い支持体を使用すれば、封止用シートを封止対象物の必要箇所にラミネートし、そのまま、樹脂組成物層を硬化して封止層を形成することで、高い耐防湿性と高い透過性を備えた封止構造を形成することができる。このような、防湿性を有し、かつ、透過率の高い支持体としては、表面に酸化ケイ素（シリカ）、窒化ケイ素、SiCN、アモルファスシリコン等の無機物を蒸着させたプラスチックフィルム等が挙げられる。プラスチックフィルムは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムが使用できる。プラスチックフィルムとしては、とくにPETが好ましい。市販されている防湿性を有するプラスチックフィルムの例としては、テックバリアHX、AX、LX、

Lシリーズ（三菱樹脂社製）や更に防湿効果を高めたX-BARRIER（三菱樹脂社製）等が挙げられる。封止基材は2層以上の複層構造を有するものを使用しても良い。

[0079] 封止用シートは樹脂組成物層が保護フィルムで保護されている場合はこれを剥離した後、封止用シートをその樹脂組成物層が封止対象物（例えば、有機EL素子等）に直接接するようにラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。ラミネート後、支持体を剥離し、後述の樹脂組成物層の熱硬化作業を行なう。封止用シートの支持体が防湿性を有する支持体であり、封止用シートをラミネートした後、支持体を剥離せず、そのまま後述の樹脂組成物層の熱硬化作業を行なう。

[0080] 樹脂組成物層の硬化は通常熱硬化によって行われる。例えば、熱風循環式オーブン、赤外線ヒーター、ヒートガン、高周波誘導加熱装置、ヒートツールの圧着による加熱などが挙げられる。硬化温度及び硬化時間のそれぞれの下限值は、硬化後の樹脂組成物層（封止層）を封止対象物に十分に満足できる接着強度で接着させる観点から、硬化温度においては、50℃以上が好ましく、55℃以上がより好ましく、硬化時間においては20分以上が好ましく、30分以上がより好ましい。

実施例

[0081] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0082] 実施例及び比較例で用いた材料（原料）は以下の通りである。

(A) エポキシ樹脂

・ j E R 8 2 8 E L （三菱化学社製）：液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量（185 g / e q）、透過率（91.8%）

・ j E R 1 0 0 1 B 8 0 （三菱化学社製）：固形状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量（475 g / e q）、透過率（91.6%）

[0083] (B) ハイドロタルサイト

・ ハイドロタルサイト1：焼成ハイドロタルサイト（KW2200（協和

化学工業社製))、BET比表面積 ($146 \text{ m}^2/\text{g}$)、平均粒径 ($0.4 \mu\text{m}$)

・ハイドロタルサイト2 : 上記ハイドロタルサイト1と下記ハイドロタルサイト5とを重量比 (ハイドロタルサイト1 : ハイドロタルサイト5 = 3 : 1) で混合して調製したもの、BET比表面積 ($113 \text{ m}^2/\text{g}$)

・ハイドロタルサイト3 : 上記ハイドロタルサイト1と下記ハイドロタルサイト5とを重量比 (ハイドロタルサイト1 : ハイドロタルサイト5 = 2 : 2) で混合して調製したもの、BET比表面積 ($80 \text{ m}^2/\text{g}$)

・ハイドロタルサイト4 : 上記ハイドロタルサイト1と下記ハイドロタルサイト5とを重量比 (ハイドロタルサイト1 : ハイドロタルサイト5 = 1 : 3) で混合して調製したもの、BET比表面積 ($48 \text{ m}^2/\text{g}$)

・ハイドロタルサイト5 : ハイドロタルサイト (DHT-4C、協和化学工業社製)、BET比表面積 ($15 \text{ m}^2/\text{g}$)、平均粒径 ($0.4 \mu\text{m}$)

[0084] (C) 無機充填材

MEK-EC-2130Y (日産化学工業社製) : 有機溶剤分散コロイダルシリカ (アモルファスシリカ粒径 : $10 \sim 15 \text{ nm}$ 、固形分30%、MEK溶剤)

[0085] (D) フェノキシ樹脂

YL7213B35 (三菱化学社製) : 透過率 (91.4%)、重量平均分子量 (約38,000)

[0086] (F) 表面処理剤

KBM403 (信越化学工業社製) : シランカップリング剤 (3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン)

[0087] (G) 硬化剤 (イオン液体)

TBP-N-Ac-Gly (合成品) : N-アセチルグリシンテトラブチルホスホニウム塩

該イオン液体は以下の手順にて合成した。

テトラブチルホスホニウムハイドロキサイド41.4質量%水溶液 (北興

化学工業社製) 20.0 g に対し、0℃にてN-アセチルグリシン(東京化成工業社製) 3.54 g を加え10分間攪拌した。エバポレーターを用いて40-50 mmHg に減圧し、60-80℃にて2時間、90℃にて5時間濃縮した。室温にて酢酸エチル(純正化学社製) 14.2 ml に再度溶解し、エバポレーターを用いて40-50 mmHg に減圧し、70-90℃にて3時間濃縮した。テトラブチルホスホニウムN-アセチルグリシネート 11.7 g (純度: 96.9%) をオイル状化合物として得た。

[NMRスペクトル]

¹HNMR (CDCl₃) d : 0.89-0.99 (m, 12H) , 1.42-1.55 (m, 16H), 1.92 (s, 3H) , 2.24 - 2.35 (m, 8H), 3.66 (d, J=3.8 Hz, 2H), 6.70 (br s, 1H)

[0088] (H) 硬化促進剤

・ U-3512T (サンアプロ社製) : 芳香族ジメチルウレア

[0089] (実施例1)

下記表1の上段に示す配合比の樹脂組成物のワニスを以下の手順で調製した。液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製「JER828EL」)に、シランカップリング剤(信越化学工業社製「KBM-403」)およびハイドロタルサイト1を3本ロールで分散させた混合物(混合物A)と、硬化促進剤(サンアプロ社製「U-3512T」)をフェノキシ樹脂(三菱化学社製「YL7213」の35質量%MEK溶液)に溶解させた混合物(混合物B)と、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製「JER1001」)の80質量%MEK溶液と、イオン液体硬化剤(N-アセチルグリシンテトラブチルホスホニウム塩)とを配合し、高速回転ミキサーで均一に分散してワニス状の樹脂組成物を得た。

次に、この樹脂組成物のワニスをアルキッド系離型剤で処理されたPETフィルム(厚さ38 μm)の離型処理面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが30 μmになるよう、ダイコーターにて均一に塗布し、60~80℃で6分間乾燥させることにより、封止用シートを得た。

[0090] (実施例2)

有機溶剤分散型コロイダルシリカ（アモルファスシリカ粒径10～15 nm（BET比表面積272～181 m²/g）、固形分30質量%、MEK溶剤、日産化学工業社製「MEK-EC-2130Y」）をさらに追加した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニス調製し、封止用シートを作製した。

[0091]（実施例3）

ハイドロタルサイト1の代わりにハイドロタルサイト2を使用し、有機溶剤分散型コロイダルシリカ（アモルファスシリカ粒径10～15 nm（BET比表面積272～181 m²/g）、固形分30質量%、MEK溶剤、日産化学工業社製「MEK-EC-2130Y」）をさらに追加した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニス調製し、封止用シートを作製した。

[0092]（実施例4）

ハイドロタルサイト1の代わりにハイドロタルサイト3を使用し、有機溶剤分散型コロイダルシリカ（アモルファスシリカ粒径10～15 nm、固形分30質量%、MEK溶剤、日産化学工業社製「MEK-EC-2130Y」）をさらに追加した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニス調製し、封止用シートを作製した。

[0093]（比較例1）

ハイドロタルサイト1の代わりにハイドロタルサイト4を使用し、有機溶剤分散型コロイダルシリカ（アモルファスシリカ粒径10～15 nm（BET比表面積272～181 m²/g）、固形分30質量%、MEK溶剤、日産化学工業社製「MEK-EC-2130Y」）をさらに追加した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニス調製し、封止用シートを作製した。

[0094]（比較例2）

ハイドロタルサイト1の代わりにハイドロタルサイト5を使用し、有機溶剤分散型コロイダルシリカ（アモルファスシリカ粒径10～15 nm（BET

T比表面積 $272\sim 181\text{ m}^2/\text{g}$ ）、固形分30質量%、MEK溶剤、日産化学工業社製「MEK-EC-2130Y」）をさらに追加した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニス調製し、封止用シートを作製した。

[0095] (比較例3)

ハイドロタルサイト1の代わりにハイドロタルサイト5を使用した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニス調製し、封止用シートを作製した。

[0096] (比較例4)

ハイドロタルサイト1を使用せず、混合物Aを液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（とシランカップリング剤）のみとした以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニス調製し、封止用シートを作製した。

[0097] 下記の方法で実施例および比較例で調製した樹脂組成物および封止用シートの物性および性能を評価した。

[0098] 1. 透過率（透過性の評価）

PETフィルムを支持体として作成した封止用シート（PETフィルム厚さ $38\mu\text{m}$ 、樹脂組成物層厚さ $20\mu\text{m}$ ）を長さ 50mm 、幅 20mm にカットしてガラス板（長さ 76mm 、幅 26mm 、厚さ 1.2mm のマイクロスライドガラス、松浪ガラス工業（株）白スライドガラスS1112 縁磨No.2）にラミネートした。その後PETフィルムを剥離し、露出した封止用シート上にさらに上記と同じガラス板をラミネートした。得られた積層体をホットプレート上で 110°C にて30分間加熱硬化した後（絶縁層厚 $20\mu\text{m}$ ）、 8° 投光の $\phi 60\text{mm}$ 積分球（型名SRS-99-010、反射率99%）を装着したファイバ式分光光度計（MCPD-7700、形式311C、大塚電子社製、外部光源ユニット：ハロゲンランプMC-2564（24V、150W仕様））を用いてサンプルの光透過率スペクトルを測定した。光透過率は積分球とサンプルの距離を 0mm とし、平行線透過率に反射成分と拡散成分も含んだ全光線透過率とした。リファレンスは空気とし、 450nm における値を透

過率として採用した。

[0099] 2.ピール強度（接着強度の評価）

PETフィルムを支持体として作成した封止用シートを長さ50mm、幅20mmにカットして長さ100mm、幅25mmのアルミニウム箔（厚さ50 μ m、東海東洋アルミ販売(株)製）にラミネートした。その後PETフィルムを剥離し、露出した封止用シート上にさらにガラス板（長さ76mm、幅26mm、厚さ1.2mmのマイクロスライドガラス）をラミネートした。得られた積層体をホットプレート上で110 $^{\circ}$ Cにて30分間加熱硬化した後、アルミニウム箔の長さ方向に沿って90度方向に剥離したときの接着強度を測定した（引っ張り速度50mm/分）。サンプル数（n）=2で測定し、平均した値を採用した。

[0100] 3.耐透湿性の評価

上記と同様にして作成したピール強度評価用積層体を121 $^{\circ}$ C、100%RHの条件下で24時間保持した後に、封止シート端面からの浸水域を顕微鏡によって比較し、耐透湿性の指標とした。

浸水域がシート端面から0~0.5mmの範囲のものを良好（○）、

浸水域が0.5mm超、1.0mm以下の範囲、あるいは0.5mm未満の径をもつ小さな水泡が発生しているものを可（△）、

浸水域が1.0mm超、あるいは0.5mm以上の径をもつ大きな水泡が発生しているものを不可（×）とした。

図1は耐透湿性が良好（○）と評価された浸水域の代表写真、図2は耐透湿性が可（△）と評価された浸水域の代表写真、図3は耐透湿性が不可（×）と評価された浸水域の代表写真を示す。

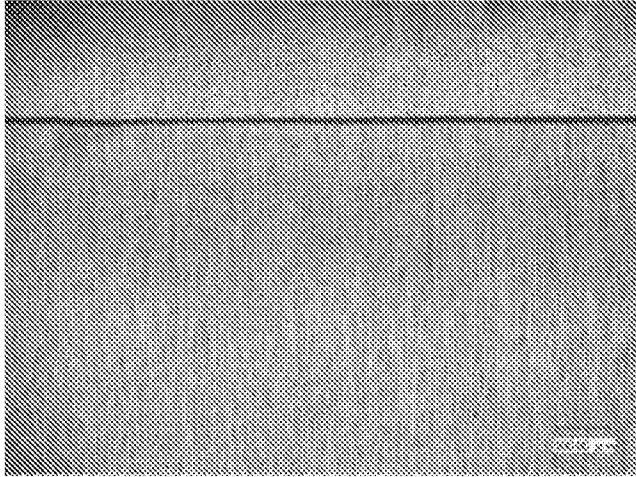
[0101] 以上の試験結果を下記表1の下段に示した。

なお、下記表1の上段の各欄の数値は各材料の使用量（質量部）であり、かっこ内の数値は固形分量（質量部）を表す。

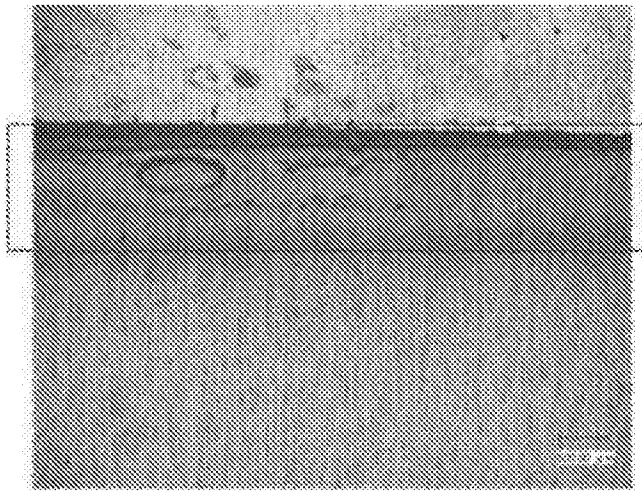
請求の範囲

- [請求項1] (A) エポキシ樹脂及び (B) B E T比表面積が $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の
ハイドロタルサイトを含有することを特徴とする封止用樹脂組成物。
- [請求項2] (A) エポキシ樹脂の透過率が90%以上である、請求項1記載の
樹脂組成物。
- [請求項3] さらに (C) 無機充填材を含む、請求項1または2記載の樹脂組成
物。
- [請求項4] (C) 無機充填材がシリカである、請求項3記載の樹脂組成物。
- [請求項5] さらに (D) 熱可塑性樹脂を含む、請求項1～4のいずれか1項記
載の樹脂組成物。
- [請求項6] (D) 熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂である、請求項5記載の樹脂
組成物。
- [請求項7] (D) 熱可塑性樹脂の透過率が90%以上である、請求項5または
6記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 当該樹脂組成物の硬化物の透過率が70%以上である、請求項1～
7のいずれか1項記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項記載の樹脂組成物の層が支持体上に形
成されてなる封止用シート。

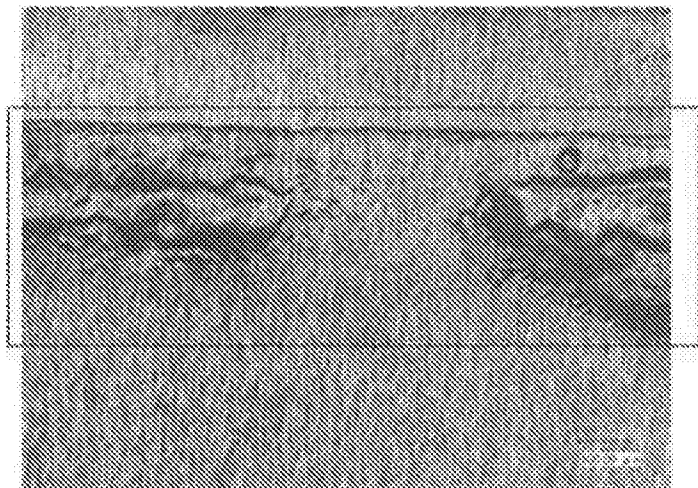
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/079524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L63/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L71/10(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, H01L23/29, H01L23/31

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.
X Y	JP 2003-261652 A (Toray Industries, Inc.), 19 September 2003 (19.09.2003), claims; paragraphs [0001], [0006], [0025] to [0027], [0029], [0049] to [0051], [0057] (Family: none)	1-5, 8 1-9
Y	WO 2013/161606 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraph [0063] & TW 201343775 A	5-9
Y	WO 2010/084939 A1 (Ajinomoto Co., Inc.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraphs [0049] to [0050] & TW 201038660 A	5-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 January 2015 (09.01.15)	Date of mailing of the international search report 27 January 2015 (27.01.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-191888 A (Nitto Denko Corp.), 11 July 2000 (11.07.2000), claims; paragraphs [0019], [0042] to [0044], [0046], [0061], [0075] (Family: none)	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L71/10(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, H01L23/29, H01L23/31</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			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				
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													
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-261652 A (東レ株式会社)</td> <td>1-5, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>2003.09.19, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0006】、【0025】～【0027】、【0029】、【0049】～【0051】、【0057】 (ファミリーなし)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2013/161606 A1 (新日鐵住金化学株式会社) 2013.10.31, 段落【0063】 & TW 201343775 A</td> <td>5-9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2003-261652 A (東レ株式会社)	1-5, 8	Y	2003.09.19, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0006】、【0025】～【0027】、【0029】、【0049】～【0051】、【0057】 (ファミリーなし)	1-9	Y	WO 2013/161606 A1 (新日鐵住金化学株式会社) 2013.10.31, 段落【0063】 & TW 201343775 A	5-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2003-261652 A (東レ株式会社)	1-5, 8												
Y	2003.09.19, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0006】、【0025】～【0027】、【0029】、【0049】～【0051】、【0057】 (ファミリーなし)	1-9												
Y	WO 2013/161606 A1 (新日鐵住金化学株式会社) 2013.10.31, 段落【0063】 & TW 201343775 A	5-9												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.01.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.01.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>武貞 亜弓</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>5 0 8 0</td> </tr> </table>	4 J	5 0 8 0										
4 J	5 0 8 0													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/084939 A1 (味の素株式会社) 2010.07.29, 段落【0049】～【0050】 & TW 201038660 A	5-9
Y	JP 2000-191888 A (日東電工株式会社) 2000.07.11, 特許請求の範囲、段落【0019】、【0042】～【0044】、【0046】、 【0061】、【0075】 (ファミリーなし)	1-9