(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
2018年11月29日(29.11.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/216670 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/019565

(22) 国際出願日： 2018年5月22日(22.05.2018)

(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 2017-101815 2017年5月23日(23.05.2017) 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１５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 馬場 英治 (**BABA, Eiji**); 〒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, 外 (**TAKASHIMA, Hajime** et al.); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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)）

WO 2018/216670 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING SEALED BODY

(54) 発明の名称： 封止体の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention is a method for producing a sealed body wherein an organic EL element on a substrate is sealed by a sealing layer. This method for producing a sealed body is characterized by comprising a lamination step for laminating a sealing material, wherein a thermosetting resin composition layer having a thickness of less than 20 μm is formed on a supporting body, and an organic EL element substrate, wherein an organic EL element is formed on a substrate, upon each other in such a manner that the thermosetting resin composition layer is in contact with the organic EL element by applying a pressure to the sealing material and the organic EL element substrate between two plates. This method for producing a sealed body is also characterized in that the temperature of a first plate which is arranged on the supporting body side of the sealing material is lower than the temperature of a second plate which is arranged on the substrate side of the organic EL element substrate.

(57) 要約：本発明は、基板上の有機ＥＬ素子が封止層で封止された封止体を製造する方法であって、支持体上に厚さが２０μｍ未満である熱硬化性樹脂組成物層が形成された封止材と、基板上に有機ＥＬ素子が形成された有機ＥＬ素子基板とを、熱硬化性樹脂組成物層が有機ＥＬ素子と接するように、二つのプレート間で加圧することによって積層する積層工程を含み、封止材の支持体側に配置される第１プレートの温度が、有機ＥＬ素子基板の基板側に配置される第２プレートの温度よりも低いことを特徴とする方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 封止体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基板上の有機ＥＬ素子が封止層（硬化物層）で封止された封止体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ（Electroluminescence）素子は発光材料に有機物質を使用した発光素子であり、近年脚光を浴びている。しかし、有機ＥＬ素子は水分に極めて弱く、水分によってその輝度が低下するなどの問題がある。有機ＥＬ素子を水分から保護するため、樹脂組成物層を有する封止材を用いて有機ＥＬ素子を封止することが行われている。

[0003] また熱硬化性樹脂組成物を有機ＥＬ素子基板の封止材として使用する場合、熱硬化性樹脂組成物は硬化物の防湿性に優れるが、熱硬化時の加熱温度による有機ＥＬ素子の劣化を防ぐ必要があるため、比較的低温で硬化が可能な熱硬化性樹脂組成物が使用される傾向にある（特許文献１等）。封止方法としては、封止層のボイドの発生を抑制するために、例えば、真空ラミネーター等により減圧下で積層し、その後、比較的低温（好ましくは１２０℃以下の温度）で熱硬化により封止層を形成する方法が知られている（特許文献１等）。一方、近年の電子機器等の小型化の傾向により、有機ＥＬデバイスの封止層も薄型化が望まれている。例えば、封止材の樹脂組成物層においては厚さが２０μｍ未満となるような薄型の封止材が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開２０１０／０８４９３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者が鋭意検討を重ねた結果、厚さが２０μｍ未満である熱硬化性樹

脂組成物層を有する薄型の封止材を用いると、封止層（硬化物層）と有機ＥＬ素子基板との間にボイドが発生しやすくなることを見出した。本発明はこのような事情に着目してなされたものであって、その目的は、厚さが２０μｍ未満である熱硬化性樹脂組成物層を有する薄型の封止材を用いても、ボイドの発生を抑制し、基板上の有機ＥＬ素子の封止を可能とする方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するために本発明者が鋭意検討を重ねた結果、支持体上に熱硬化性樹脂組成物層が形成された封止材と、基板上に有機ＥＬ素子が形成された有機ＥＬ素子基板とを、二つのプレート間で加圧することにより積層し、封止材の支持体側に配置される第１プレート（以下「第１プレート」と略称することがある）の温度を有機ＥＬ素子基板の基板側に配置される第２プレート（以下「第２プレート」と略称することがある）の温度よりも低くすることにより、ボイド発生を抑制し得ることを見出した。この知見に基づく本発明は、以下の通りである。

[0007] ［１］ 基板上の有機ＥＬ素子が封止層で封止された封止体を製造する方法であって、

支持体上に厚さが２０μｍ未満である熱硬化性樹脂組成物層が形成された封止材と、基板上に有機ＥＬ素子が形成された有機ＥＬ素子基板とを、熱硬化性樹脂組成物層が有機ＥＬ素子と接するように、二つのプレート間で加圧することによって積層する積層工程を含み、

封止材の支持体側に配置される第１プレートの温度が、有機ＥＬ素子基板の基板側に配置される第２プレートの温度よりも低いことを特徴とする方法。

［２］ 熱硬化性樹脂組成物層が、積層工程で、有機ＥＬ素子基板の熱により溶融して積層される、前記［１］に記載の方法。

［３］ 第１プレートの温度が第２プレートの温度よりも５℃以上低い、前記［１］または［２］に記載の方法。

［４］　第２プレートの温度が６０℃以上１００℃以下である、前記［１］～［３］のいずれか一つに記載の方法。

［５］　第２プレートの温度が６５℃以上９５℃以下である、前記［１］～［３］のいずれか一つに記載の方法。

［６］　第２プレートの温度が７０℃以上９０℃以下である、前記［１］～［３］のいずれか一つに記載の方法。

［７］　第１プレートの温度が６０℃未満である、前記［１］～［６］のいずれか一つに記載の方法。

［８］　第１プレートの温度が５０℃以下である、前記［１］～［６］のいずれか一つに記載の方法。

［９］　積層が減圧下に行われる、前記［１］～［８］のいずれか一つに記載の方法。

［１０］　熱硬化性樹脂組成物層の厚さが１８μｍ以下である、前記［１］～［９］のいずれか一つに記載の方法。

［１１］　熱硬化性樹脂組成物層の厚さが１５μｍ以下である、前記［１］～［９］のいずれか一つに記載の方法。

［１２］　第１プレートおよび第２プレートが、それぞれ独立に金属プレートまたはセラミックプレートである、前記［１］～［１１］のいずれか一つに記載の方法。

［１３］　支持体がガラス基板または防湿性フィルムである、前記［１］～［１２］のいずれか一つに記載の方法。

［１４］　封止体が有機ＥＬデバイスである、前記［１］～［１３］のいずれか一つに記載の方法。

［１５］　積層工程の後、さらに熱硬化性樹脂層を熱硬化して封止層を形成する熱硬化工程を含む、前記［１］～［１４］のいずれか一つに記載の方法。

［１６］　熱硬化工程が１２０℃以下の温度で行われる、前記［１５］に記載の方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、厚さが２０μｍ未満である熱硬化性樹脂組成物層を有する薄型の封止材を用いても、基板上の有機ＥＬ素子が封止層（硬化物層）で封止された封止体の製造時に、封止層と有機ＥＬ素子基板との間のボイド発生を抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の方法は、基板上の有機ＥＬ素子が封止層（硬化物層）で封止された封止体を製造する。封止体は、好ましくは有機ＥＬデバイスである。

[0010] 本発明者は、厚さが２０μｍ未満である薄型の熱硬化性樹脂組成物層を有する封止材による有機ＥＬ素子基板の封止を検討した結果、熱硬化性樹脂組成物層の厚さが薄くなるほど、積層時の加熱によって熱硬化性樹脂組成物層の硬化が進行し、粘度の上昇によって基板表面への追従性が悪化し、ボイドが発生し易い傾向になることを見出した。一方、積層時の温度が低いと、熱硬化性樹脂組成物層の溶融性が低下し、やはり基板表面への追従性が悪化し、ボイドが発生し易くなる。特に有機ＥＬ素子の封止は、有機ＥＬ素子基板と封止材との位置合わせ精度が重要であり、精密な位置合わせのために積層工程の時間が比較的長くなる傾向にあり、積層時の温度の影響をより受けやすい。本発明はこのような知見に基づくものである。

[0011] ＜積層工程＞

本発明においては、封止材と有機ＥＬ素子基板とが、第１プレートおよび第２プレートの間で加圧されることにより積層される。

[0012] プレートは本発明の効果が発揮される範囲で各種プレートを用いることができる。積層に用いられるプレートとしては、ラバープレート、金属プレート、セラミックプレート等が挙げられる。このうちラバープレートは熱硬化性樹脂組成物層の有機ＥＬ素子基板への追従性には優れるものの、積層時における封止材と有機ＥＬ素子基板のずれが生じやすく、位置合わせ精度に劣る。一方、金属プレートおよびセラミックプレートは位置合わせ精度に優れるが、追従性に劣る。本発明の方法においては、金属プレートやセラミック

プレートにおいても熱硬化性樹脂組成物層の有機ＥＬ素子基板への追従性を優れたものとすることができるため、位置合わせ精度に優れる金属プレートおよび／またはセラミックプレートを使用するのが好ましい。この場合、第１プレートおよび第２プレートは、それぞれ独立に、金属プレートまたはセラミックプレートであることが好ましい。金属プレートとしては、ステンレス鋼プレート、アルミニウムプレート等が好ましい。また積層された熱硬化性樹脂組成物層の表面平坦性のため、表面が平滑なものが好ましく、例えばステンレス鋼プレートであれば、表面が鏡面仕上げされたステンレス鋼プレートが好ましい。プレートは静電チャック等の積層する対象物を保持する手段を備えていてもよい。

[0013] 積層工程においては、封止材と有機ＥＬ素子基板が、二つのプレート間に配置される。封止材の支持体と第１プレートとの間、および／または有機ＥＬ素子基板の基板と第２プレートと間には、本発明の効果が発揮される範囲で、搬送用シート、ゴムシート、汚染防止用シートなどがさらに配置されていてもよい。通常、第１および第２プレートは封止材および有機ＥＬ素子基板の上下側に配置され、いずれか一つのプレートまたは双方のプレートが対向するプレート方向に移動し、封止材および有機ＥＬ素子基板を加圧することにより、積層が行われる。加圧は、好ましくは上下いずれかのプレートが移動することで行われ、より好ましくは下側のプレートが移動することで行われる。好ましくは、有機ＥＬ素子基板が下側に配置され、封止材が上側に配置される。

[0014] 積層時の加圧の圧力は、熱硬化性樹脂組成物層の有機ＥＬ素子基板への密着性の観点から、好ましくは１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、１．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上がより好ましく、２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上がさらに好ましく、２．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上がさらに一層好ましい。また、熱硬化性樹脂組成物のしみだしの防止や、封止層の厚さの均一性の観点から、この圧力は、１６ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下が好ましく、１３ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下がより好ましく、１１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下がさらに好ましく、９ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下がさらに一層好ま

しく、７ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下が殊更好ましい。

[0015] プレートにより加圧する時間は、熱硬化性樹脂組成物層の有機ＥＬ素子基板への追従性の観点から、１０秒以上が好ましく、５０秒以上がより好ましく、１５０秒以上がさらに好ましく、２５０秒以上がさらに一層好ましい。また、生産性向上の観点から、この時間は、１０００秒以下が好ましく、７５０秒以下がより好ましく、５００秒以下がさらに好ましく、４００秒以下がさらに一層好ましく、３５０秒以下が殊更好ましく、３００秒以下が特に好ましい。

[0016] 積層は、ボイド発生を抑制する観点から、減圧下に行うのが好ましい。積層時の真空度は、効率的に積層工程を実施し得る観点から、０．００１ｋＰａ以上が好ましく、０．００３ｋＰａ以上がより好ましく、０．００５ｋＰａ以上がさらに好ましく、０．００７ｋＰａ以上がさらに一層好ましく、０．０１ｋＰａ以上が特に好ましい。また、ボイドの発生を抑制する観点から、この真空度は、０．４０ｋＰａ以下が好ましく、０．２７ｋＰａ以下がより好ましく、０．１３ｋＰａ以下がさらに好ましく、０．１１ｋＰａ以下がさらに一層好ましく、０．０８０ｋＰａ以下が殊更好ましく、０．０５３ｋＰａ以下が特に好ましい。

[0017] 上記所定の真空度への到達時間（以下、「真空到達時間」という。）は、ボイド発生を抑制する観点から、好ましくは３００秒以下であり、より好ましくは２００秒以下、より一層好ましくは１００秒以下、さらに好ましくは５０秒以下、さらに一層好ましくは１０秒以下、特に好ましくは５秒以下である。

[0018] 本発明の方法において、積層は真空ラミネーターを用いて行うことができる。市販のラミネーターとしては、例えば、常陽工学社製、真空貼り合せ装置（平面貼り合わせ方式（真空））型式ＪＥ３０４０Ｂ－ＭＶＨＮ、ニッコーマテリアルズ社製、真空ラミネートＣＶＰ－３００、株式会社名機製作所製、真空加圧式ラミネーターＭＶＬＰ－５００／６００－ＩＩ Ｗ等が挙げられる。なお上記の真空到達時間は、真空ラミネーターにおいて、真空チャ

ンバーを閉じて真空度が低下し始める時点から所定の真空度に到達する時点までの経過時間をいう。

[0019] 積層の位置合わせ精度を高めるため、真空ラミネーターはＣＣＤカメラ等による画像処理機能による位置合わせ等、位置合わせ機能を搭載したものを用いてもよい。この場合、積層工程において、位置合わせのための時間が必要となることから、封止材が受ける温度の影響がより大きくなり、ボイド発生の問題がより顕著となる傾向となる。

[0020] 本発明の方法は、第１プレートの温度が第２プレートの温度よりも低いことを特徴とする。好ましくは第１プレートの温度が第２プレートの温度よりも５℃以上低く設定される。このようにすることで、封止工程における封止材の熱による影響を低下させ、封止材の熱硬化性樹脂組成物の硬化の進行や粘度上昇を抑制し、積層時のボイド発生を低減させることができる。

[0021] 熱硬化性樹脂組成物の被着体への積層においては、熱硬化性樹脂組成物層が熱により溶融することにより、被着体への密着性が発揮される。一方、熱硬化性樹脂組成物層の厚さが２０μｍ未満である場合、厚さがより薄くなるほど、熱硬化性樹脂組成物層の粘度上昇が顕著となるため、積層前には熱硬化性樹脂組成物層の温度の上昇を抑制するのが望ましい。このため、本発明の方法における、積層時には、有機ＥＬ素子基板がプレートから熱が伝わることにより加熱された状態で、熱硬化性樹脂組成物層が有機ＥＬ素子基板の表面に接し、有機ＥＬ素子基板の熱により溶融することで積層されるのが望ましい。

[0022] 上記観点から、有機ＥＬ素子基板側の第２プレートは熱硬化性樹脂組成物層が溶融する温度に設定されるのが好ましい。また封止材側の第１プレートは熱硬化性樹脂組成物層が溶融しない温度に設定されるのが好ましい。熱硬化性樹脂組成物層が溶融する温度および溶融しない温度は、当業者であれば適宜簡単な試験方法で確認することができる。例えば、ユー・ビー・エム社製Ｒｈｅｏｓｏｌ－Ｇ３０００等の動的粘弾性測定装置により、一定温度で１０００秒間、熱硬化性樹脂組成物の溶融粘度を測定し、初期の溶融粘度お

よび１０００秒後の溶融粘度を用いて下記式で算出される粘度減少率が１％以上となる場合、その温度を「熱硬化性樹脂組成物層が溶融する温度」と特定し、粘度減少率が１％未満である場合、その温度を「熱硬化性樹脂組成物層が溶融しない温度」と特定することができる（具体的な測定条件は後掲の実施例参照）。

粘度減少率（％）＝１００×（初期の溶融粘度（ｐｏｉｓｅ）－１０００秒後の溶融粘度（ｐｏｉｓｅ））／初期の溶融粘度（ｐｏｉｓｅ）

[0023] 有機ＥＬ素子基板の基板側に配置される第２プレートの温度を、上記粘度減少率が１％以上、好ましくは２％以上、より好ましくは３％以上、さらに好ましくは５％以上、特に好ましくは１０％以上となる温度とすることができる。

[0024] 典型的な態様において、熱硬化性樹脂組成物層の溶融性の観点から、第２プレートの温度は６０℃以上であるのが好ましく、６５℃以上であるのがより好ましく、７０℃以上であるのがさらに好ましい。また温度が高すぎると、熱に弱い有機ＥＬ素子の劣化が進行する問題に加え、熱硬化性樹脂組成物層の硬化の進行により粘度が上昇し、ボイドが発生し易い傾向となる。よって第２プレートの温度は、好ましくは１００℃以下であり、より好ましくは９５℃以下であり、さらに好ましくは９０℃以下である。

[0025] 一方、第１プレートの温度は、典型的な態様において６０℃未満とするのが好ましい。第１プレートの温度は、より好ましくは５０℃以下、さらに好ましくは４０℃以下、特に好ましくは３０℃以下である。典型的な態様において、第１プレートの温度は、例えば０℃以上、好ましくは５℃以上、より好ましくは１０℃以上とすることができる。なお、第１プレートは温度調整ないし加熱する必要はないため、第１プレートの温度は室温（周囲温度）のままで、本発明を実施するのが好ましい。

[0026] ＜熱硬化工程＞

積層工程の後、積層された熱硬化性樹脂組成物層を熱硬化し、封止層を形成する熱硬化工程を行うことが好ましい。熱硬化の方法は特に限定されず、

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、ヒートツールによる加熱などが挙げられる。熱硬化の温度は有機ＥＬ素子の劣化を防ぐ観点から、１２０℃以下とするのが好ましく、１１０℃以下とするのがより好ましい。また熱硬化の温度は十分な硬化を達成する観点から、８０℃以上とするのが好ましい。熱硬化の時間は十分な硬化が達成される時間を適宜設定すればよいが、通常１０分～１２０分、好ましくは２０分～４０分である。

[0027] ＜封止材＞

次に、本発明で使用する封止材について説明する。本発明において使用する封止材は、支持体上に厚さが２０μｍ未満の熱硬化性樹脂組成物層が形成されたものであれば特に制限は無い。本発明の熱硬化性樹脂組成物層の厚さは、有機ＥＬ素子デバイスの薄型化の観点から、好ましくは１８μｍ以下、より好ましくは１５μｍ以下、より一層好ましくは１３μｍ以下、さらに好ましくは１０μｍ以下、特に好ましくは８μｍ以下である。この下限は特に限定されないが、有機ＥＬ素子を封止する観点から、この厚さは、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは２μｍ以上、さらに好ましくは３μｍ以上である。

[0028] 熱硬化性樹脂組成物および支持体としては、例えば、特許文献１等に記載されているものを使用することができる。以下、好ましい熱硬化性樹脂組成物および支持体について、順に説明する。

[0029] ＜熱硬化性樹脂組成物＞

本発明における封止材を構成する熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

[0030] エポキシ樹脂は、平均して１分子あたり２個以上のエポキシ基を有するものであれば制限なく使用できる。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール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－ｐ－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、フェノール類のグリシジルエーテル化物、およ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、ハロゲン化物およ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。

[0031] エポキシ樹脂は、液状であっても、固形状であってもよく、液状エポキシ樹脂および固形状エポキシ樹脂の両方を用いてもよい。ここで、「液状」および「固形状」とは、常温（２５℃）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。

[0032] また、反応性の観点から、エポキシ樹脂のエポキシ当量は５０～５，０００ｇ／ｅｑが好ましく、８０～２，０００ｇ／ｅｑがより好ましく、１００～１，５００ｇ／ｅｑがさらに好ましい。ここでエポキシ当量とは、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 Ｋ７２３６に規定された方法に従って測定される。また、エポキシ樹脂の重量平均分子量は１０，０００未満であることが好ましい。

[0033] 熱硬化性樹脂組成物におけるエポキシ樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物（不揮発分）全体あたり、１０～８０質量％であるのが好ましく、２０～７０質量％であるのがより好ましく、３０～６５質量％であるのがさらにより好ましい。

[0034] [硬化剤]

本発明における熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤を含有するのが好ましい。硬化剤は熱硬化性樹脂組成物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、熱硬化性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。

[0035] 硬化剤としては、例えば熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、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社製））等が特に好ましい。

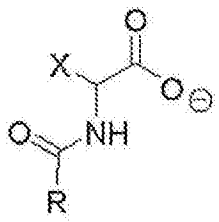
[0036] また、１４０℃以下、好ましくは１２０℃以下の温度下でエポキシ樹脂を硬化し得るイオン液体、即ち、１４０℃以下、好ましくは１２０℃以下の温度領域で融解しうる塩であって、エポキシ樹脂の硬化作用を有する塩も、硬化剤として特に好適に使用することができる。本発明における熱硬化性樹脂組成物においては、該イオン液体は、エポキシ樹脂に均一に溶解している状態で使用されるのが望ましく、また、イオン液体は樹脂硬化物の防湿性向上に有利に作用する。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] [化1]



（1）

[0040] （式中、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。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る。）

[0041] 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。

[0042] また、アニオンは、フェノール系アニオン、式（１）で示されるＮ－アシルアミノ酸イオンまた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またはカルボン酸系アニオンがより好ましい。

[0043] 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、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。

[0044] 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。

[0045] 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およ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$_6$、ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$ＮａやＬｉＮ（ＳＯ$_2$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、およ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、さらに有機溶媒（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。

[0046] 本発明における熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、樹脂組成物中に含まれる熱硬化性樹脂の総量（不揮発分）に対し、０．１～５０質量％（即ち、樹脂組成物中に含まれる熱硬化性樹脂の総量（不揮発分）１００質量

部に対し、０．１～５０質量部）であるのが好ましい。該含有量が０．１質量％よりも少ないと、充分な硬化性が得られないおそれがあり、５０質量％より多いと、熱硬化性樹脂組成物の保存安定性が損なわれることがある。なお、エポキシ樹脂の硬化剤としてイオン液体を使用する場合、その量は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の防湿性等の観点から、エポキシ樹脂の総量（不揮発分）に対し、０．１～１０質量％（即ち、エポキシ樹脂の総量（不揮発分）１００質量部に対し、０．１～１０質量部）が好ましい。

[0047] 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熱硬化性樹脂組成物に含有させてもよい。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。

[0048] 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っては、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い。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。

[0049] かかるポリチオール化合物を使用する場合、ポリチオール化合物の配合量／ＳＨ当量とエポキシ樹脂の配合量／エポキシ当量の比（即ち、「（ポリチオール化合物の配合量／ＳＨ当量）／（エポキシ樹脂の配合量／エポキシ当量）」）が０．２～１．２となるように、エポキシ樹脂とポリチオール化合物を混合することが好ましい。この比が０．２よりも小さいと、充分な速硬化性が得られない場合があり、他方、１．２より多いと、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、この比は０．５～１．０であるのがより好ましい。ここで「ＳＨ当量」とは「ポリチオール化合物の分子量／ＳＨ基の数」を意味し、「エポキシ当量」とは「エポキシ樹脂の分子量／エポキシ基の数」を意味する。

[0050] ［硬化促進剤］

本発明における熱硬化性樹脂組成物は、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（北興化学工業社製）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（四国化成工業社製

）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（富士化成工業社製）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－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン）、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。本発明の熱硬化性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熱硬化性樹脂の総量（不揮発分）に対し、通常０．０５～５質量％（即ち、樹脂組成物中に含まれる熱硬化性樹脂の総量（不揮発分）１００質量部に対し、通常０．０５～５質量部）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％を超えると熱硬化性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向となる。

[0051] ［カップリング剤］

熱硬化性樹脂組成物には、熱硬化性樹脂組成物の接着強度向上の観点から、カップリング剤を含有させることができる。かかるカップリング剤としては、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を挙げることができる。中でも、シランカップリング剤が好ましい。カップリング剤は１種または２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0052] 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および１１－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。

[0053] カップリング剤を使用する場合、熱硬化性樹脂組成物中のカップリング剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物（不揮発分）全体あたり、０．５～１０質量％が好ましく、０．５～５質量％がより好ましい。カップリング剤の含有量がこの範囲外である場合、カップリング剤添加による密着性の改善効果を得ることができない。

[0054] ［熱可塑性樹脂］

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、熱硬化性樹脂組成物層を硬化して得られる封止層への可撓性の付与、封止材を調製する際の熱硬化性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、ポリエステル樹脂、（メタ）アクリル系ポリマー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熱硬化性樹脂組成物ワニスの塗工性（はじき防止）等の観点から、重量平均分子量が１０，０００以上であるのが好ましく、１５，０００以上であるのがより好ましく、２０，０００以上がさらに好ましい。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。

[0055] 本発明における重量平均分子量は、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、測定装置として島津製作所製ＬＣ－９Ａ／ＲＩＤ－６Ａを、カラムとして昭和電工社製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。

[0056] 本発明の熱硬化性樹脂組成物が熱可塑性樹脂を含む場合、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、熱硬化性樹脂組成物の防湿性に有利に作用する。

[0057] 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。

[0058] 熱硬化性樹脂組成物の硬化物の機械強度を向上させる観点から、フェノキシ樹脂のエポキシ当量は、１，０００～３５，０００ｇ／ｅｑが好ましく、２，０００～２５，０００ｇ／ｅｑがより好ましく、３，０００～１５，０００ｇ／ｅｑがさらに好ましく、４，０００～１３，０００ｇ／ｅｑが特に好ましい。ここでエポキシ当量とは、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。

[0059] フェノキシ樹脂の市販品としては、例えば、三菱化学社製ＹＸ７２００Ｂ３５（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。

[0060] 本発明の熱硬化性樹脂組成物において、熱可塑性樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物（不揮発分）全体あたり１～４０質量％が好ましく、５～３０質量％がより好ましい。

[0061] ［無機充填材］

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、樹脂組成物の水分遮断性、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、無機充填材を含有させることができる。そのような無機充填材としては、例えば、ハイドロタルサイト、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、クレー、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、無機充填材の一次粒子の粒経は５μｍ以下が好ましく、さらには３μｍ以下が好ましい。例えば、一次粒子の粒経が０．００１～３μｍのもの、より好ましくは０．００５～２μｍのものを用いることができる。

[0062] 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、ハイドロタルサイト、タルク、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、ハイドロタルサイト、タルクがより好ましく、ハイドロタルサイトとして半焼成ハイドロタルサイト、焼成ハイドロタルサイトが特に好ましい。無機充填材は１種または２種以上を使用できる。熱硬化性樹脂組成物が無機充填材を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物（不揮発分）全体あたり、３０質量％以下であるのが好ましく、２０質量％以下であるのがより好ましい。無機充填材の含有量が多すぎると、組成物の粘度が上昇し、被着体への濡れ性が低下するため密着性が低下する傾向や、硬化物の強度が低下して脆くなる傾向となる。無機充填材の含有量の下限に特に限定はない。熱硬化性樹脂組成物が無機充填材を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物（不揮発分）全体あたり、５質量％以上であるのが好ましく、１０質量％以上であるのがより好ましい。

[0063] ハイドロタルサイトは、未焼成ハイドロタルサイト、半焼成ハイドロタルサイト、焼成ハイドロタルサイトに分類することができる。

[0064] 未焼成のハイドロタルサイトは例えば、天然ハイドロタルサイト（$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot{}_4H_2O$）に代表されるような層状の結晶構造を有する金属水酸化物であり、例えば、基本骨格となる層$[Mg_{1-X}Al_X(OH)_2]^{X+}$と中間層$[(CO_3)_{X/2}\cdot mH_2O]^{X-}$からなる。本発明におけるハイドロタルサイトは合成ハイドロタルサイト等のハイドロタルサイト様化合物を含む概念である。ハイドロタルサイト様化合物としては、例えば、式（Ｉ）や式（II）で表されるものが挙げられる。

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}\cdot[(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O]^{x-} \quad (I)$$

（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、$0\leqq m<1$であり、ｎは正の数である。）で表されるものが挙げられる。式（Ｉ）中、M^{2+}は、好ま

しくはMg^{2+}であり、M^{3+}は、好ましくはAl^{3+}であり、A^{n-}は、好ましくはCO_3^{2-}である。

$$M^{2+}_xAl_2(OH)_{2x+6-nz}(A^{n-})_z \cdot mH_2O \quad (II)$$

（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価のアニオンを表し、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。）

式（ＩＩ）中、M^{2+}は、好ましくはMg^{2+}であり、A^{n-}は、好ましくはCO_3^{2-}である。

[0065] 半焼成ハイドロタルサイトはハイドロタルサイトを焼成して得られる、層間水の量が減少または消失した層状の結晶構造を有する金属水酸化物をいう。「層間水」とは、組成式を用いて説明すれば、上述の天然ハイドロタルサイトおよびハイドロタルサイト様化合物の組成式に記載の「H_2O」を指す。

[0066] 一方、焼成ハイドロタルサイトは、ハイドロタルサイトまたは半焼成ハイドロタルサイトを焼成して得られ、層間水だけでなく、水酸基も縮合脱水によって消失した、アモルファス構造を有する金属酸化物をいう。

[0067] 本発明に好適に用いられるハイドロタルサイトのＢＥＴ比表面積は、１～２５０m^2/gが好ましく、５～２００m^2/gがより好ましい。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。

[0068] 本発明に好適に用いられるハイドロタルサイトの平均粒子径は、１～１０００ｎｍが好ましく、１０～８００ｎｍがより好ましい。半焼成ハイドロタルサイトの平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定（ＪＩＳ Ｚ８８２５）により粒度分布を体積基準で作製したときの該粒度分布のメディアン径で得られる。

[0069] 本発明における半焼成ハイドロタルサイトの具体例としては、例えば「ＤＨＴ－４Ｃ」（協和化学工業社製）（平均粒子径：４００ｎｍ、ＢＥＴ比表面積：１５m^2/g）、「ＤＨＴ－４Ａ－２」（協和化学工業社製）：焼成ハ

イドロタルサイト（平均粒子径：４００ｎｍ、ＢＥＴ比表面積：１０m^2/ｇ）、「ＫＷ－２２００」（協和化学工業社製）（平均粒子径：４００ｎｍ、ＢＥＴ比表面積：１４６m^2/ｇ）などが挙げられる。

[0070] 本発明においては、熱硬化性樹脂組成物の耐湿性向上、密着性向上等のため、タルクを配合してもよい。タルクを配合する場合、樹脂組成物（不揮発分）全体当たり０～３０質量％が好ましく、０．５～２５質量％がより好ましく、１～２０質量％がさらに好ましい。タルクの例として、日本タルク社製「ＦＧ－１５」（平均粒径１．４μｍ）、「Ｄ－１０００」（平均粒径１．０μｍ）、「Ｄ－６００」（平均粒径０．６μｍ）などが挙げられる。

[0071] ［その他の成分］

本発明における熱硬化性樹脂組成物は、さらにその他の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば、ゴム粒子、シリコーンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素樹脂パウダー等の有機充填剤；オルベン、ベントン等の増粘剤；シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤またはレベリング剤；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。

[0072] ［封止材の製法］

本発明の熱硬化性樹脂組成物が支持体上に層形成された封止材は、当業者に公知の方法、例えば、熱硬化性樹脂組成物が有機溶剤に溶解した熱硬化性樹脂組成物ワニスを調製し、該ワニスを支持体上に塗布し、さらに加熱、あるいは熱風吹きつけ等によって塗布された該ワニスを乾燥させて熱硬化性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。

[0073] ワニスは、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。

[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] ＜支持体＞

支持体は、防湿層等として有機ＥＬデバイスに組み込まれる場合は剥離されずにそのまま使用され、組み込まれない場合は、積層後のいずれかの工程（硬化工程の前または後）で剥離される。

[0077] 封止材に使用する支持体において、一般に有機ＥＬデバイスに組み込まれないものとしては、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、特にＰＥＴが好ましい。また支持体はアルミ箔、ステンレス箔、銅箔等の金属箔であってもよい。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。

[0078] 封止材に使用する支持体は、好ましくはガラス基板または防湿性フィルムである。有機ＥＬデバイスに、防湿性層と、円偏光板、カラーフィルターまたはタッチパネルとを設ける場合、樹脂組成物層とは反対側の面に、円偏光板、カラーフィルターまたはタッチパネルが設けられていてもよい。円偏光板は、一般に偏光板と１／４波長板により構成され、円偏光板の１／４波長板が樹脂組成物層に配置される。積層時におけるボイドの発生は、特に支持体がガラス基板等の剛直なものである場合、熱硬化性樹脂組成物層の溶融時の追従性が低下する傾向となり、より顕著な問題となる。防湿性フィルムは

、好ましくは基材およびバリア層を有するフィルムである。ここで基材とは、防湿性フィルムにおけるバリア層以外の部分を意味する。

[0079] 基材は、単層フィルムでもよく、積層フィルムでもよい。基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）等のポリエステル、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリイミド（ＰＩ）、シクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）、ポリ塩化ビニル等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は、１種のみでもよく、２種以上でもよい。基材は、好ましくはポリエチレンテレフタレートフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムまたはポリカーボネートフィルムであり、より好ましくはポリエチレンテレフタレートフィルムまたはシクロオレフィンポリマーフィルムである。基材の厚さ（基材が積層フィルムである場合は、その全体の厚さ）は、好ましくは１０～１００μｍ、より好ましくは１２．５～７５μｍ、さらに好ましくは１２．５～５０μｍである。

[0080] バリア層としては、例えば、金属箔（例、アルミニウム箔）、シリカ蒸着膜、窒化ケイ素膜、酸化ケイ素膜等の無機膜が挙げられる。バリア層は、複数の無機膜の複数層（例えば、金属箔およびシリカ蒸着膜）で構成されていてもよい。また、バリア層は、有機物と無機物から構成されていてもよく、有機層と無機膜の複合多層であってもよい。バリア層の厚さは、好ましくは０．０１～１００μｍ、より好ましくは０．０５～５０μｍ、さらに好ましくは０．０５～３０μｍである。防湿性フィルムとしては、例えば、基材表面に酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化酸化ケイ素、ＳｉＣＮ、アモルファスシリコン等の無機膜を、化学気相成長法（例えば、熱、プラズマ、紫外線、真空熱、真空プラズマまたは真空紫外線による化学気相成長法）、または物理気相成長法（例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザー堆積法、分子線エピタキシー法）等により単層または複層で積層することによって、

製造されるものを挙げることができる（例えば、特開２０１６－１８５７０５号公報、特許第５７１９１０６号公報、特許第５７１２５０９号公報、特許第５２９２３５８号公報等参照）。無機膜のクラックを防止するため、無機膜と透明平坦化層を交互に積層することが好ましい。このような方法で製造された防湿性フィルムは、透明性を有するフィルムとなる。また防湿性フィルムは、金属箔とプラスチックフィルムを複合ラミネートしたフィルムであってもよい。例えば、アルミ箔付きポリエチレンテレフタレートフィルムの市販品としては、東海東洋アルミ販売社製「ＰＥＴツキＡＬ１Ｎ３０」、福田金属社製「ＰＥＴツキＡＬ３０２５」等が挙げられる。

[0081] 支持体の厚さは、特に限定されないが、取扱い性等の観点から、好ましくは２０～２００μｍ、より好ましくは２０～１２５μｍである。

[0082] ＜保護フィルム＞

本発明で使用する封止材は、熱硬化性樹脂組成物層の支持体側とは反対の面が、保護フィルムで保護されていてもよい。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。保護フィルムは積層前に封止材から剥離される。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である。

[0083] ＜有機ＥＬ素子基板＞

有機ＥＬ素子基板は、基板上に有機ＥＬ素子が形成されたものである。有機ＥＬ素子基板に使用される基板は特に限定されず、公知のものを使用することができる。基板は、好ましくはガラス、ポリイミド（ＰＩ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリカーボネート（ＰＣ）およびシクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）からなる群から選ばれる少なくとも一つである。

[0084] 有機ＥＬ素子基板における基板の厚さは、好ましくは０．１～１．０ｍｍ

、より好ましくは０．１～０．７ｍｍである。有機ＥＬ素子の厚さは、通常０．０１～１μｍ、好ましくは０．０５～０．５μｍである。

[0085] 有機ＥＬ素子からの光を取り出すために、有機ＥＬ素子基板の基板および封止材の支持体のいずれか一方が透明であることが必要である。例えば、封止材に不透明な支持体（例えば、不透明なバリア層を有するプラスチックフィルム）を使用する場合、基板側から光を取り出すために、透明な基板を使用する必要がある。

実施例

[0086] 以下、本発明を以下の製造例、参考例および試験例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0087] ＜製造例１：封止材Ａの製造＞

液状ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱化学社製「ｊＥＲ８２８ＥＬ」、エポキシ当量：約１８５ｇ／ｅｑ）５６質量部と、シランカップリング剤（信越化学工業社製「ＫＢＭ４０３」）１．２質量部と、タルク粉末（日本タルク社製「ＦＧ１５」）２質量部、および焼成ハイドロタルサイト（協和化学工業社製「ＫＷ２２００」）１５質量部とを混練後、３本ロールミルにて分散を行い、混合物を得た。

[0088] 硬化促進剤（サンアプロ社製「Ｕ－３５１２Ｔ」）１．５質量部を、フェノキシ樹脂（エポキシ当量：約９，０００ｇ／ｅｑ）のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）溶液（三菱化学社製「ＹＸ７２００Ｂ３５」、濃度３５質量％）８１質量部（フェノキシ樹脂２８．４質量部）に溶解させた混合物に、３本ロールミルにより分散して調製した上記混合物と、固形ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱化学社製「ｊＥＲ１００１」、エポキシ当量：約４７５ｇ／ｅｑ）ＭＥＫ溶液（濃度８０質量％）３０質量部と、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）３質量部を配合し、高速回転ミキサーで均一に分散して樹脂組成物ワニスを得た。なお、前記イオン液体硬化剤は以下のような方法で得た。テトラブチルホスホニウムハイドロキサイド水溶液（北興化学工業社製、濃度４１．４質量％）２０．０ｇ

に対し、０℃にてＮ－アセチルグリシン（東京化成工業社製）３．５４ｇを加え１０分間攪拌した。エバポレーターを用いて４０～５０ｍｍＨｇ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）１４．２ｍＬに再度溶解し、エバポレーターを用いて４０～５０ｍｍＨｇに減圧し、減圧下７０～９０℃にて３時間濃縮して、Ｎ－アセチルグリシンテトラブチルホスホニウム塩１１．７ｇ（純度９６．９％）をオイル状化合物として得た。

[0089] 次に、得られた熱硬化性樹脂組成物ワニスをアルキッド系離型剤で処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（以下「ＰＥＴフィルム」と略称する）（厚さ３８μｍ）上に、乾燥後の熱硬化性樹脂組成物層の厚さが１５μｍとなるようにダイコーターにて均一に塗布し、８０℃で５分間乾燥した（熱硬化性樹脂組成物層中の残留溶媒量：約２質量％）。次いで、アルキッド系離型剤で処理された厚さ３８μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムを熱硬化性樹脂組成物層の表面に貼り合わせながらロール状に巻き取った。ロール状の封止材を幅４００ｍｍにスリットし、４００×３００ｍｍサイズの封止材Ａを得た。封止材Ａの層構成は、ＰＥＴフィルム／熱硬化性樹脂組成物層／ＰＥＴフィルムである。後述する封止材ＢおよびＣの層構成も同じである。

[0090] ＜製造例２：封止材Ｂの製造＞

乾燥後の熱硬化性樹脂組成物層の厚さが１０μｍとなるようにしたこと以外は製造例１と同様にして、封止材Ｂを製造した。

[0091] ＜製造例３：封止材Ｃの製造＞

乾燥後の熱硬化性樹脂組成物層の厚さが５μｍとなるようにしたこと以外は製造例１と同様にして、封止材Ｃを製造した。

[0092] ＜参考例１＞

平滑なガラス基板を有機ＥＬ素子基板のモデルとして使用して、以下のようにしてボイド発生を評価した。

[0093] （１）ガラス基板を支持体とする封止材１～３の製造

平滑なガラス基板（株式会社パルテック製、品名「テストピース」、材質ソーダガラス、厚さ０．７ｍｍ、縦幅１００ｍｍ、横幅１００ｍｍ）を支持体とする封止材１～３を以下のようにして製造した。

[0094] ガラス基板の破損防止のため、厚さ０．８ｍｍのステンレス鋼（ＳＵＳ）板の上にガラス基板を仮止めした。封止材Ａから保護フィルムを剥離し、熱硬化性樹脂組成物層をガラス基板側に配置し、加圧式真空ラミネーター（ニチゴー・モートン社製、ＭＯＤＥＬ：Ｖ１６０）を用い、積層温度８０℃、真空到達時間３０秒（到達真空度５Ｐａ）、加圧圧力０．３ＭＰａ、加圧時間３０秒、大気雰囲気中の大気圧下の条件で用いて、これらをラミネートし、ステンレス鋼板を剥離して、ガラス基板を支持体とする封止材１（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ１５μｍ）を製造した。

[0095] 封止材１の製造と同様にして、封止材Ｂ（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ１０μｍ）から封止材２を製造し、さらに封止材Ｃ（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ５μｍ）から封止材３を製造した。これら封止材の層構成は、ガラス基板／熱硬化性樹脂組成物層／ＰＥＴフィルムである。封止材１～３においては、ＰＥＴフィルムが本発明における保護フィルムとしての役割を、ガラス基板が本発明における支持体としての役割を果たす。

[0096] （２）溶融温度の測定

二つの封止材Ｃのそれぞれから、一つのＰＥＴフィルムを剥離して、熱硬化性樹脂組成物層／ＰＥＴフィルムの積層体を得た。ＰＥＴフィルムがホットプレートと接触するように、これら二つの積層体（熱硬化性樹脂組成物層／ＰＥＴフィルム）をホットプレート上に置いた。６０℃のホットプレート上で、二つの積層体を温め、これらの熱硬化性樹脂組成物層を貼り合わせ、冷却後、外側のＰＥＴフィルムの一つのみを剥離して、熱硬化性樹脂組成物層の厚さが増加した硬化性樹脂組成物層／ＰＥＴフィルムの積層体を得た。同様の操作を繰り返して熱硬化性樹脂組成物層の厚さを増加させることによって、成型機（直径１９ｍｍの円柱）に入る大きさで、かつ重量が１ｇになる様に熱硬化性樹脂組成物を加工し、加工した熱硬化性樹脂組成物を成型機

に入れて油圧ポンプで１０～２０ＭＰａの圧力を１分かけ、ペレット状の溶融温度測定用サンプル（１ｇ）を製造した。

[0097] ユー・ビー・エム社製の動的粘弾性測定装置（型式Ｒｈｅｏｓｏｌ－Ｇ３０００）を使用して、上記で調製した溶融温度測定用サンプルを直径１．８ｍｍのパラレルプレートを使用し、ギャップ高さ２．３ｍｍ、温度６０℃一定、測定時間間隔１秒、振動１Ｈｚ、ひずみ１ｄｅｇの測定条件にて、１０００秒間、溶融粘度（ｐｏｉｓｅ）を測定した。初期の溶融粘度は１６４３０９ｐｏｉｓｅであり、１０００秒後の溶融粘度は１５９６８５ｐｏｉｓｅ（粘度減少率２．８％）であったため、６０℃を「熱硬化性樹脂組成物層が溶融する温度」と特定した。

[0098] 測定温度を５０℃とする以外は、同じ溶融温度測定用サンプル（１ｇ）を用いて、上記と全く同様にして、溶融粘度を測定した。初期粘度は６３８０００ｐｏｉｓｅであり、１０００秒後の粘度は６６６０００ｐｏｉｓｅ（粘度減少率－４．４％）であったため、５０℃を「熱硬化性樹脂組成物層が溶融しない温度」と特定した。

[0099] （３）ボイド評価用積層サンプルの製造

封止工程におけるボイドの発生と、熱硬化性樹脂組成物層の厚さ、第１プレートの温度、および第２プレートの温度の関係を評価するため、平滑なガラス基板（株式会社パルテック製、品名「テストピース」、材質ソーダガラス、厚さ０．７ｍｍ、縦幅１００ｍｍ、横幅１００ｍｍ）を有機ＥＬ素子基板のモデルとして用い、以下のようにしてボイド評価用積層サンプルを製造した。平滑なガラス基板への積層は真空ラミネーターによる減圧下の積層においても、気泡が抜け難い傾向にあり、積層工程において、熱硬化性樹脂組成物の硬化の進行によりボイドが発生するリスクを簡便に評価することができると考えられる。

[0100] ボイド評価用積層サンプルの製造には、グローブボックス付き封止装置（常陽工学社製、平面貼り合わせ方式（真空）型式ＪＥ３０４０Ｂ－ＭＶＨＮ）を用いた。この装置では、封止材（ガラス基板／熱硬化性樹脂組成物層）

の支持体（ガラス基板）側に配置される第１プレートが金属プレート（材質：アルミニウム）であり、有機ＥＬ素子基板のモデル（ガラス基板）側に配置される第２プレートがセラミックプレートである。

[0101] 保護フィルム（ＰＥＴフィルム）を剥離した封止材（ガラス基板／熱硬化性樹脂組成物層の積層体）を、表１～３に記載の温度に設定した前記装置の第１プレート（金属プレート）に治具によって固定し、有機ＥＬ素子基板のモデル（ガラス基板）を、表１～３に記載の温度に設定した第２プレート（セラミックプレート）に静電気によって固定した。

[0102] 封止材（ガラス基板／熱硬化性樹脂組成物層）と、有機ＥＬ素子基板のモデル（ガラス基板）との間を３ｍｍまで近づけて、有機ＥＬ素子基板のモデル（ガラス基板）についているマークをＣＣＤカメラで確認しながら、第２プレート（セラミックプレート）に付いているＸ、Ｙおよびθの調整治具でマークの位置合わせを行った。

[0103] 窒素雰囲気下で真空度が４５Ｐａ以下になった段階（真空到達時間：約２００秒）で、セラミックプレートを上昇させることにより、封止材（ガラス基板／熱硬化性樹脂組成物層）の熱硬化性樹脂組成物層と、有機ＥＬ素子基板のモデル（ガラス基板）とを接触させ、加圧した。加圧圧力が２．５５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}に達した後、３００秒保持する条件にて積層を行った。

[0104] 積層後、ホットプレートで１１０℃および３０分の条件で熱硬化性樹脂層を熱硬化させて封止層（硬化物層）を形成し、ボイド評価用積層サンプルを製造した。

[0105] （４）ボイドの評価

目視および光学顕微鏡（倍率１５０倍）にて、ボイド評価用積層サンプルにおける封止層（硬化物層）と有機ＥＬ素子基板のモデル（ガラス板）との間にボイドが存在するか否かを観察し、下記基準で評価した。

○：良好（光学顕微鏡でボイドが確認できない）

△：可（目視ではボイドが確認できないが、光学顕微鏡でボイドが確認できる）

×：不可（目視で発生ボイドが確認できる）

[0106] 封止材１（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ１５μｍ）を用いた際の第１および第２プレートの温度、並びにボイドの評価結果を表１に示す。

封止材２（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ１０μｍ）を用いた際の第１および第２プレートの温度、並びにボイドの評価結果を表２に示す。

封止材３（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ５μｍ）を用いた際の第１および第２プレートの温度、並びにボイドの評価結果を表３に示す。

[0107] [表1]

封止材１（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ：１５μｍ）

		第２プレートの温度					
		60℃	70℃	80℃	85℃	90℃	100℃
第１プレートの温度	25℃	△	○	○	○	○	○
	50℃	△	○	○	○	○	○
	60℃	○	○	○	○	△	×
	80℃	○	○	○	×	×	×
	90℃	×	×	×	×	×	×

[0108] [表2]

封止材２（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ：１０μｍ）

		第２プレートの温度					
		60℃	70℃	80℃	85℃	90℃	100℃
第１プレートの温度	25℃	×	○	○	○	○	×
	50℃	○	○	△	×	×	×
	60℃	○	○	△	×	×	×
	80℃	×	×	×	×	×	×
	90℃	×	×	×	×	×	×

[0109]

[表3]

封止材３（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ：５μｍ）

		第２プレートの温度					
		60℃	70℃	80℃	85℃	90℃	100℃
第１プレートの温度	25℃	×	○	○	○	△	×
	50℃	○	○	△	×	×	×
	60℃	○	△	△	×	×	×
	80℃	×	×	×	×	×	×
	90℃	×	×	×	×	×	×

[0110] 表１～３の結果から、ボイド発生のリスクは、封止材の熱硬化性樹脂組成物層の厚さが小さいほど大きくなることが分かる。これは厚さが小さくなるほど、プレートの温度の影響が大きくなり、熱硬化の進行により溶融性が低下して気泡が入り込み易くなったものと推測される。

さらに、ボイド発生のリスクは、第１プレートの温度が高くなるほど大きくなっていることが分かる。これは第１プレートの温度が高くなることで熱硬化性樹脂組成物層の熱硬化の進行により溶融性が低下して気泡が入り込み易くなったものと推測される。

さらに、ボイド発生のリスクは、第２プレートの温度が高くなるほど大きくなっていることが分かる。これは有機ＥＬ素子基板の熱で熱硬化性樹脂組成物層が溶融して積層されるが、その際に温度が高すぎると熱硬化の進行が進み溶融性が低下して気泡が張り込みやすくなったものと推定される。一方、温度が低すぎると、熱硬化樹脂組成物層の溶融性が低くなるかまたは溶融しないため、ボイド発生のリスクも上昇する。

[0111] ＜試験例１＞

有機ＥＬ素子基板を使用して、以下のようにしてボイド発生を評価した。本評価は、熱硬化樹脂組成物層の積層時の硬化の進行に加え、有機ＥＬ素子基板表面への追従性の影響が反映された評価となると考えられる。

[0112] （１）有機ＥＬ素子基板の製造

有機ＥＬパネル試作装置（平田機工社製）を使用し、酸化インジウムスズ

（ＩＴＯ）（厚さ１，５００Å）（陽極）付パターン基板（テクノプリント社製）に、正孔注入層および正孔輸送層としてＮ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン（α－ＮＰＤ）（厚さ６００Å）を蒸着し、発光層および電子輸送層としてトリス（８－キノリノラト）アルミニウム（（Ａｌｑ３）（厚さ６５０Å）を蒸着し、電子注入層としてフッ化リチウム（ＬｉＦ）（厚さ５Å）を蒸着し、陰極としてアルミニウム（Ａｌ）（厚さ１，０００Å）を蒸着して、有機ＥＬ素子基板を製造した。得られた有機ＥＬ素子基板の有機ＥＬ素子の厚さは、０．３７５５μｍであった。

[0113] （２）ボイド評価用積層サンプルの製造およびボイドの評価

上記のようにして得られた有機ＥＬ素子基板および参考例１で得られた封止材３を使用し、第１プレートおよび第２プレートの温度を表４に記載の温度に設定したこと以外は参考例１と同様にして、ボイド評価用積層サンプルの製造およびボイドの評価を行った。第１および第２プレートの温度、並びにボイドの評価結果を表４に示す。なお、表４において、「－」は、サンプルの製造およびボイドの評価を行っていないことを示す。

[0114] [表4]

封止材３（熱硬化性樹脂組成物層の厚さ：５μｍ）

		第２プレートの温度		
		60℃	70℃	80℃
第１プレートの温度	25℃	－	○	○
	40℃	－	○	－
	60℃	×	－	×
	80℃	×	×	×

[0115] 表４の結果から分かるように、ボイドの発生は表３に示された傾向と一致する傾向となる。すなわち第２プレートの温度が高く、第１プレートの温度が低い場合に、ボイド発生が抑制される傾向となる。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の方法は、有機ＥＬデバイスの製造に有用である。

[0117] 本願は、日本で出願された特願２０１７－１０１８１５号を基礎としてお

り、その内容は本願明細書に全て包含される。

請求の範囲

[請求項1] 基板上の有機ＥＬ素子が封止層で封止された封止体を製造する方法であって、

支持体上に厚さが２０μｍ未満である熱硬化性樹脂組成物層が形成された封止材と、基板上に有機ＥＬ素子が形成された有機ＥＬ素子基板とを、熱硬化性樹脂組成物層が有機ＥＬ素子と接するように、二つのプレート間で加圧することによって積層する積層工程を含み、

封止材の支持体側に配置される第１プレートの温度が、有機ＥＬ素子基板の基板側に配置される第２プレートの温度よりも低いことを特徴とする方法。

[請求項2] 熱硬化性樹脂組成物層が、積層工程で、有機ＥＬ素子基板の熱により溶融して積層される、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 第１プレートの温度が第２プレートの温度よりも５℃以上低い、請求項１または２に記載の方法。

[請求項4] 第２プレートの温度が６０℃以上１００℃以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

[請求項5] 第２プレートの温度が６５℃以上９５℃以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

[請求項6] 第２プレートの温度が７０℃以上９０℃以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

[請求項7] 第１プレートの温度が６０℃未満である、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

[請求項8] 第１プレートの温度が５０℃以下である、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

[請求項9] 積層が減圧下に行われる、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。

[請求項10] 熱硬化性樹脂組成物層の厚さが１８μｍ以下である、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。

[請求項11] 熱硬化性樹脂組成物層の厚さが１５μｍ以下である、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。

[請求項12] 第１プレートおよび第２プレートが、それぞれ独立に金属プレートまたはセラミックプレートである、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。

[請求項13] 支持体がガラス基板または防湿性フィルムである、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。

[請求項14] 封止体が有機ＥＬデバイスである、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。

[請求項15] 積層工程の後、さらに熱硬化性樹脂層を熱硬化して封止層を形成する熱硬化工程を含む、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。

[請求項16] 熱硬化工程が１２０℃以下の温度で行われる、請求項１５に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/019565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	WO 2016/039237 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 17 March 2016, paragraphs [0049], [0124]-[0125], [0206], [0234], [0238], [0261]-[0268], fig. 4 (Family: none)	1, 3-16 1-16
Y	JP 2016-520138 A (LG CHEM, LTD.) 11 July 2016, paragraphs [0008], [0019], [0033], [0070], [0079], [0097], [0100], [0107]-[0112], [0115], [0118], table 1, examples & US 2015/0357570 A1, paragraphs [0009], [0020], [0035], [0073], [0079], [0099], [0102], [0109]-[0115], [0118], [0120], table 1, examples & WO 2015/009129 A1 & EP 3023461 A1 & KR 10-2015-0010667 A & TW 201516084 A & CN 105073900 A	1-16
Y	JP 2014-154507 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 25 August 2014, paragraph [0059] (Family: none)	1-16

☒ 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 August 2018 (10.08.2018)	28 August 2018 (28.08.2018)

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/JP2018/019565

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 2017-016957 A (LAN TECHNICAL SERVICE CO., LTD.) 19 January 2017, paragraph [0057] (Family: none)	1-16
A	WO 2010/084938 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 29 July 2010, entire text & TW 201038659 A	1-16
A	JP 2010-211983 A (SEIKO EPSON CORP.) 24 September 2010, entire text (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１９５６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/10, H01L51/50, H05B33/04

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
X Y	WO 2016/039237 A1（コニカミノルタ株式会社）2016.03.17,　［００４９］、［０１２４］－［０１２５］、［０２０６］、［０２３４］、［０２３８］、［０２６１］－［０２６８］、図４（ファミリーなし）	1,3-16 1-16
Y	JP 2016-520138 A（エルジー・ケム・リミテッド）2016.07.11,　［０００８］、［００１９］、［００３３］、［００７０］、［００７９］、［００９７］、［０１００］、［０１０７］－［０１１２］、［０１１５］、［０１１８］、表１、実施例 & US 2015/0357570 A1 [0009], [0020], [0035], [0073], [0079], [0099], [0102], [0109]-[0115], [0118],	1-16

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０８．２０１８	２８．０８．２０１８

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　４４６３
倉本　勝利
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
	[0120], Table 1, Examples & WO 2015/009129 A1 & EP 3023461 A1 & KR 10-2015-0010667 A & TW 201516084 A & CN 105073900 A	
Y	JP 2014-154507 A (三菱化学株式会社) 2014.08.25, ［００５９］(ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2017-016957 A (ランテクニカルサービス株式会社) 2017.01.19, ［００５７］(ファミリーなし)	1-16
A	WO 2010/084938 A1 (味の素株式会社) 2010.07.29, 全文 & TW 201038659 A	1-16
A	JP 2010-211983 A (セイコーエプソン株式会社) 2010.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1-16