

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5113494号
(P5113494)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/10

H O 5 B 33/04 (2006.01)

H O 5 B 33/04

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-292660 (P2007-292660)
 (22) 出願日 平成19年11月10日 (2007.11.10)
 (65) 公開番号 特開2009-123347 (P2009-123347A)
 (43) 公開日 平成21年6月4日 (2009.6.4)
 審査請求日 平成22年11月8日 (2010.11.8)

(73) 特許権者 000220099
 三井化学東セロ株式会社
 東京都千代田区神田美土代町7
 (72) 発明者 中村 修
 茨城県古河市北利根9番地 東セロ株式会
 社内
 (72) 発明者 高野雅子
 茨城県古河市北利根9番地 東セロ株式会
 社内
 (72) 発明者 袴田智宣
 茨城県古河市北利根9番地 東セロ株式会
 社内
 審査官 本田 博幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デバイス封止材、封止されたデバイス及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材層 (A) 及び不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射して得られる防湿層 (B) を有する積層体 (C) を用いて、その防湿層 (B) を内側にしてデバイスを収納し封止するに際し、防湿層 (B) の含有する水分の割合が、それが置かれた系における水蒸気圧と平衡となる水分の割合より低い水分の割合の状態、防湿層 (B) を内側にしてデバイスを収納、封止することを特徴とする封止されたデバイスの製造方法。

【請求項 2】

防湿層 (B) が、不飽和カルボン酸金属塩と共に金属アルコキシド及び / 又は水酸基含有ポリマーを含有する塗工液にエネルギー線を照射して得られることを特徴とする請求項 1 記載のデバイスの製造方法。

【請求項 3】

防湿層 (B) が予め加熱処理されることにより、その含有する水分の一部又は全部が除去された状態の防湿層 (B) であることを特徴とする請求項 1 記載のデバイスの製造方法。

【請求項 4】

積層体 (C) が熱可塑性樹脂層及び無機薄膜層からなる基材層 (A) を有することを特徴とする請求項 1 記載のデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射して得られる層（Ｂ）を有する積層体層をからなるデバイス封止材、それを用いて封止されたデバイス及びその製造する方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

有機ＥＬや太陽電池などのデバイスの損傷を防止するため、大気と絶縁するための封止が行われている。特に有機ＥＬは水分によりダークスポットと呼ばれる損傷部分ができ易い。

ダークスポットの発生を防止するため、従来から種々の提案がされている。例えば、ガラス板を用いた封止の際に、密封内にゼオライト等の防湿性材料を収納してこれで水分を吸収することが提案されている（特開１０－２７５６７９）。

また、有機ＥＬ材料の水分による汚傷を防止する乾燥部材として、アルミニウムオキシドオクチレート等の有機金属化合物（特開２００２－３３１８７，特開２００５－２９８５９８，特開２００６－２９７３８０）防湿剤として活性アルミナ、モレキュラシーブス、酸化カルシウム及び酸化バリウム（特開２００６－６６３６６）などが知られている。

【 0 0 0 3 】

【特許文献１】特開１０－２７５６７９（特許請求の範囲）

【特許文献２】特開２００２－３３１８７（特許請求の範囲）

【特許文献３】特開２００５－２９８５９８（特許請求の範囲）

【特許文献４】特開２００６－２９７３８０（特許請求の範囲）

【特許文献５】特開２００６－６６３６６（特許請求の範囲）

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

本発明は、除湿効果があり有機ＥＬのダークスポットの発生を防止することができ、その他種々のデバイスの封止が可能なデバイス封止材、それによって封止されたデバイス及びその製造方法を提供するものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

すなわち本発明は基材層（Ａ）及び不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射して得られる防湿層（Ｂ）を有する積層体（Ｃ）からなるデバイス封止材に関する。

また、本発明は基材層（Ａ）及び不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射して得られる防湿層（Ｂ）を有する積層体（Ｃ）を用いて、その防湿層（Ｂ）を内側にしてデバイスを収納し封止することを特徴とする封止されたデバイスの製造方法に関する。

さらに、本発明はデバイスを収納、封止するに際し、防湿層（Ｂ）の含有する水分の割合がそれが置かれた系における水蒸気圧と平衡となる水分の割合より低い水分の割合の状態、防湿層（Ｂ）を内側にしてデバイスを収納、封止することを特徴とする封止されたデバイスの記載の製造方法に関する。

【 0 0 0 6 】

また、本発明は防湿層（Ｂ）が、不飽和カルボン酸金属塩と共に金属アルコキシド及び／又は水酸基含有ポリマーを含有する塗工液にエネルギー線を照射して得られることを特徴とするデバイス封止材又はデバイスの製造方法に関する。

さらに、本発明は防湿層（Ｂ）が予め加熱処理されることにより、その含有する水分の一部又は全部が除去された状態の防湿層（Ｂ）であることを特徴とするデバイス材又はデバイスの製造方法に関する。

さらに、本発明は積層体（Ｃ）が熱可塑性樹脂層及び無機薄膜層からなる基材層（Ａ）を有することを特徴とするデバイス封止材又はデバイスの製造方法に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、有機 E L のダークスポットの発生を防止する他、その他のデバイスの封止に適した封止材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

本発明に使用される積層体 (C) は、基材層 (A) 及び不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射して得られる防湿層 (B) を有する。

基材層 (A)

基材層 (A) としては合成樹脂などの有機材料、金属、半導体、ガラス等の無機材料からなる板、シート、フィルム等の種々の形状の成形品が例示される。

合成樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエーテル等があり、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、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアセテート、6 - ナイロン、芳香族ナイロン、ポリシクロオレフィン共重合体、ポリプロピレン等の透明性を有する樹脂が例示される。

これらのうち、フィルム等の成形に適した素材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ - 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体、ポリシクロオレフィン共重合体などのポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアセテート、ポリアミド系樹脂などの透明性を有する樹脂が好適である。これらからなるフィルムは、未延伸でも、一軸や二軸の延伸フィルムでもよい。

一方、無機材料としては、アルミニウム、銅、シリコン、酸化アルミニウム、ガラス、紙等がある。

基材層 (A) はデバイスの種類、用途に応じて板状、シート状、フィルム状などの種々の形状とされる。シート状の場合の厚さは 2 5 0 ミクロン (μm) から 5 ミリメートル (mm) 程度であり、フィルム状の場合の厚さは通常 1 0 μm ないし 2 5 0 μm 程度である。これらは用いる用途により、積層体 (C) の自立性、ハンドリング、耐衝撃性等を考慮して決めることができる。

また、基材層 (A) のガスバリア性が不十分な場合は、他のガスバリア性に優れた材料の層を積層することも行われる。例えば、アルミニウム箔や可撓性のあるガラスなどを積層することが挙げられる。中でも、合成樹脂のフィルムを用いる場合は、無機薄膜層 (D) を積層することが望ましい。

【 0 0 0 9 】

無機薄膜層 (D)

無機薄膜層 (C) は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、錫、マグネシウムなどの酸化物、窒化物、弗化物の単体、或いはそれらの複合物からなり、特に酸化アルミニウムは、無色透明であり、ボイル・レトルト耐性等の特性にも優れており、広範囲の用途に用いることができる。

【 0 0 1 0 】

無機薄膜層 (C) を形成する方法は特に限定されず、公知の方法を利用することができる。例えば、スパッタや C V D 法により成膜を行う方法がある。これらの無機薄膜層は、基材層 (A) 上にエポキシアクリレートやウレタンアクリレート等のアンダーコートをした後に形成することが望ましい。

【 0 0 1 1 】

また、表面平滑性に優れた無機薄膜を得るためには、基材層 (A) の表面と、無機薄膜の形成における無機原子や化合物の結合反応が速やかに行われることが好ましい。これらの結合反応を迅速に行うには、その無機原子や化合物が化学的に活性な分子種もしくは原子種であることが望ましい。

よって成膜法としては化学的気相蒸着法（CVD法）が望ましい。これにより、基材層（A）の表面と、窒化珪素や酸化窒化珪素などの珪素を含有する化学的に活性な分子種が速やかに反応することにより、無機薄膜層（C）の表面の平滑性が改良され、孔を少なくすることができるものと予想される。

【0012】

CVD法の中でも、ガス分子を発熱体により分解活性化させて基板に成膜を行う、所謂触媒CVD法（Cat-CVD）を用いると、緻密な透明無機薄膜が得られ、優れたガスバリア性が得られる。さらに、透明で、さらに応力の低い、すなわち柔軟性のある膜を形成することができるので、更に望ましい。

本発明における無機薄膜層（C）の膜厚は、ガスバリア性能、およびガスバリア性能に対する耐屈曲性の観点から、通常は5～500nm、より好ましくは10～200nmである。

【0013】

防湿層（B）

防湿層（B）は不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射して得られるものである。

防湿層（B）は、系の湿度が上昇することを防止し、吸湿、吸水等の性能を有する層である。用いられる不飽和カルボン酸金属塩の不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の α 、 β -エチレン性不飽和基を有するカルボン酸が好適であり、重合度が20未満、好ましくは10以下であることが望ましい。

これらの金属塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄等の二価以上の金属の塩が挙げられる。

本発明では不飽和カルボン酸金属塩として、これらの金属塩の1種類でもよく、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

【0014】

本発明の不飽和カルボン酸金属塩は一般に溶液の状態で使用され、中でも水溶液として使用されることが望ましい。これらにはその目的を損なわない範囲で、滑剤、スリップ剤、アンチ・ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、顔料、染料等の各種添加剤を添加しておいてもよいし、基材層（A）やアンダーコート層との間の濡れ性を改良するために、各種界面活性剤等を添加しておいてもよい。

【0015】

防湿層（B）は、不飽和カルボン酸金属塩だけでなくそれと共に金属アルコキシド及び/又は水酸基含有ポリマーを含有する塗工液にエネルギー線を照射して調製することが望ましい。

金属アルコキシドを併用すると防湿層（B）のガスバリア性が向上する。また、水酸基含有ポリマーを併用すると防湿層（B）に柔軟性を付与することができると共に低湿度下におけるガスバリア性を改良することができる。

【0016】

金属アルコキシド

金属アルコキシドには、テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕、トリイソプロポキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 〕、トリノルマルプロポキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 〕、トリイソプロポキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 〕、トリノルマルブトキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 〕、トリイソブトキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 〕、テトラメトキシチタン〔 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 〕などの一般式 $\text{M}(\text{OR})_n$ （式中、MはSi、Ti、Al、Zr等の金属であり、Rはメチル、エチル等の炭素数1ないし5程度のアルキル基である。）で表示される金属アルコキシド及びその分解生成物である。

中でも、テトラエトキシシラン、トリイソプロポキシアルミニウムが好適である。

これらの金属アルコキシドは、金属酸化物に換算した重量で不飽和カルボン酸金属塩の

10

20

30

40

50

重量に対して約 1 から 50 重量 % 程度の割合で併用される。

【 0017 】

水酸基含有ポリマー

水酸基含有ポリマーには、天然または合成のホモポリマー、コポリマーがあり、ポリビニルアルコール、エチレン酢酸ビニル共重合体の加水分解物等のビニルアルコール系重合体、グリセリンメタクリレートのホモポリマー、グリセリンアクリレートのホモポリマー、グリセリンメタクリレートとグリセリンアクリレートとのコポリマーなどが例示される。

これらの中ではビニルアルコール系重合体が好適である。

ビニルアルコール系重合体は、ビニルアルコールを主体とする重合体で、通常、ポリ酢酸ビニルを鹸化することにより得られる重合体であり、エチレンを 19 モル % 以下含んでいてもよい。このようなビニルアルコール系重合体は、通常重合度が 100 ないし 3000 程度である。また、ケン化度は 70 ないし 99.9 % 程度であり、ケン化度は高いものが好適である。

【 0018 】

ビニルアルコール系重合体は更に変性されているものが好適である。

変性ビニルアルコール系重合体としては、ビニルアルコール系重合体に、種々公知の反応性を有する基（反応性基）を付加、置換あるいはエステル化等により反応性基を結合して変性したもの、酢酸ビニル等のビニルエステルと反応性基を有する不飽和化合物とを共重合して得た共重合体を鹸化したもの等を挙げることができ、重合体として分子内に反応性基を有する限りとくに限定はされない。

【 0019 】

このような変性ビニルアルコール系重合体の反応性基としては、例えば、（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基、チオール基、シリル基、アセトアセチル基、エポキシ基などが挙げられる。変性ビニルアルコール系重合体の反応性基の量は、適宜決め得るが、ビニルアルコール系重合体の水酸基の量が少なくなるとビニルアルコール系重合体が本来有するガスバリア性の性能が減少していく傾向があるので、通常、反応性基の量は、0.001 ないし 50 モル % の範囲とされる。（反応性基と水酸基の合計を 100 モル % とする。）また、変性ビニルアルコール系重合体は、好ましくは水、低級アルコール、有機溶媒等に溶解性があるものであり、とくに水あるいは水-低級アルコール系混合溶媒に溶けるものが好ましい。

【 0020 】

不飽和カルボン酸金属塩と共にこれら変性ビニルアルコール系重合体を併用することにより、不飽和カルボン酸金属塩が化学反応する際に変性ビニルアルコール系重合体の一部も何らかの結合をして、低湿度下におけるガスバリア性が改良された防湿膜（B）が得られるものと考えられる。

変性ビニルアルコール系重合体の例として、例えば、基体となるビニルアルコール系重合体の水酸基の一部をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の α , β - エチレン性不飽和基を有するカルボン酸化合物あるいはその誘導体と反応させ（メタ）アグリレート基を導入してなる（メタ）アクリレート基変性ビニルアルコール系重合体がある。

また、他の例として、イソチウロニウム塩やチオール酸エステル有するビニルモノマーと酢酸ビニルとを共重合し、得られた重合体を酸や塩基で分解しチオール基を導入した重合体、チオール酸の存在下にビニルエステル類を重合し、得られた重合体を鹸化することにより分子の末端にのみチオール基を導入したチオール基変性ビニルアルコール系重合体がある。

【 0021 】

さらに、ビニルアルコール系重合体あるいはカルボキシル基又は水酸基を含有する酢酸ビニル系重合体にオルガノハロゲンシラン、オルガノアセトキシシラン、オルガノアルコ

10

20

30

40

50

キシシラン等のシリル化剤を用いて後変性によりシリル基を付加する方法等により、基体となるビニルアルコール系重合体の水酸基の一部にトリメトシキシラン基、トリエトキシシラン基等のトリアルキコキシシラン基、或いはトリカルボニルオキシシラン基等を有する、シリル基変性ビニルアルコール系重合体がある。

さらに、ビニルアルコール系重合体を酢酸溶媒中に分散させておき、これにジケテンを添加する方法、ビニルアルコール系重合体をジメチルホルムアミド、またはジオキサンなどの溶媒にあらかじめ溶解しておき、これにジケテンを添加する方法により得られる、基体となるビニルアルコール系重合体の水酸基の一部にアセトアセチル基を有する、アセトアセチル基変性ビニルアルコール系重合体がある。

【 0 0 2 2 】

10

その他反応性官能基を有するモノマーを酢酸ビニルと共重合した後に鹸化することにより、側鎖に反応性官能基を導入する方法、高分子反応により、ポリビニルアルコールの側鎖に反応性官能基を導入する方法などにより分子内に、(メタ)アクリルアミド基、アリル基、ビニル基、スチリル基、分子内二重結合、ビニルエーテル基等のその他のラジカル重合基を付加してなる変性ビニルアルコール系重合体、エポキシ基、グリシジルエーテル基等のカチオン重合基を付加してなる変性ビニルアルコール系重合体等を例示できる。

【 0 0 2 3 】

これら変性ビニルアルコール系重合体の中でも、(メタ)アタリレート基変性ビニルアルコール系重合体を併用して得られる重合体からなる防湿層は、高湿度下及び低湿度下でのガスバリア性(酸素バリア性)に優れ、熱水処理後のガスバリア性(耐熱水性)の低下もなく、柔軟性を有し、また、防湿層(B)が形成された積層体(積層フィルム)を包装材料等に用いる場合、ヒートシール強度が改良されるという特徴を有する。

20

【 0 0 2 4 】

(メタ)アクリレート基変性ビニルアルコール系重合体としては、好ましくは(メタ)アクリロイル基の量(水酸基との対比;エステル化率)が0.001~50%、より好ましくは0.1~40%の範囲にある。エステル化率が0.001%未満のものは得られる防湿層(B)の耐熱水性、柔軟性等が改良されない虞があり、一方、50%を超えるものは得られる防湿層の耐熱水性、酸素バリア性等が改良されないおそれがある。

【 0 0 2 5 】

これら変性ポリビニルアルコール系重合体をはじめとする水酸基含有ポリマーの割合は、通常不飽和カルボン酸金属塩の重量に対して約1から50重量%程度の割合で併用される。

30

【 0 0 2 6 】

これら不飽和カルボン酸金属塩は一般に水などの溶液の状態でエネルギー線を照射し製膜される。従って、一般に基材層(A)の表面に不飽和カルボン酸金属塩の溶液をコートした後に、

エネルギー線を照射して防湿膜(B)を形成させることが通常である。

エネルギー線には紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線その他の電離放射線があり、不飽和カルボン酸金属塩が化学反応し得るものであれば特に限定することなく利用することができるが、紫外線を用いることが望ましい。

40

エネルギー線の照射に際して、必要に応じて加熱等も行われる。

【 0 0 2 7 】

勿論、不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射した後に、かかるラジカル重合したポリマー状態物を基材層(A)にコートしてもよく、或いは不飽和カルボン酸金属塩を含む溶液(塗工液)を、まず、基材層(A)上にコートした後に、そのコート層にエネルギー線を照射してラジカル重合させてもよい。

【 0 0 2 8 】

エネルギー線として紫外線を用いる場合、不飽和カルボン酸金属塩に光重合開始剤を添加することが望ましい。光重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバ・スペシャ

50

リティ・ケミカルズ社製 商品名；ダロキュアー 1173)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 商品名；イルガキュアー 184)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 商品名；イルガキュアー 819)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 商品名；イルガキュアー 2959)、 α -ヒドロキシケトン、アシルホスフィンオキサイド、4-メチルベンゾフェノン及び2,4,6-トリメチルベンゾフェノンの混合物(ランベルティ・ケミカル・スペシャルティ社製 商品名；エサキュアー KT046)、エサキュアー KT55(ランベルティ・ケミカル・スペシャルティ)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(ラムソン・ファイア・ケミカル社製 商品名；スピードキュアTPO)の商品名で製造・販売されているラジカル重合開始剤を挙げることができる。さらに、重合度または重合速度を向上させるため重合促進剤を添加することができ、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル-(メタ)アクリレート、N-(メタ)アクリロイル-モルフォリン等が挙げられる。

10

【0029】

不飽和カルボン酸金属塩を含む塗工液を、基材層(A)にコートするには、一般に不飽和カルボン酸金属塩を含む溶液の塗工液でコートし、その後、塗工液の不飽和カルボン酸金属塩が、照射される紫外線等のエネルギー線により防湿層(B)とされる。

不飽和カルボン酸金属塩を含む塗工液を塗布する方法としては、例えば、エアーナイフコーター、スリットダイコーター、ダイレクトグラビアコーターなど従来公知の方法を採用される。

20

さらに、これら塗工液を基材層(A)コートする際に、基材層(A)の表面を予めエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等のアンダーコート材でコートしておくことが望ましい。

【0030】

防湿層(B)の熱処理

防湿層(B)は、熱処理することが望ましい。

熱処理は、防湿層(B)を通常60~350、好ましくは100~300、さらに好ましくは150~250の温度範囲で行うことが望ましく、不活性ガス雰囲気下とすることが望ましい。また、圧力は特に限定されず、加圧下、減圧下、常圧下のいずれでもよい。加熱処理時間は、通常30秒から90分程度であり、中でも1分から70分が好適であり、特に5分から60分が好適である。

30

熱処理に供される防湿層(B)は、通常基材層(A)に塗布されたまま熱処理される。

【0031】

また、エネルギー線の照射により得られた防湿層(B)を引き続き連続的に熱処理してもよく、また防湿層(B)を一旦常温にもどした後に、熱処理に供してもよい。通常はエネルギー線の照射によりフィルムを形成する工程と熱処理の工程を連続させることが製造効率上望ましい。

熱処理に供される防湿層(B)は、ラジカル重合によりフィルムの構造が確定しているものと推定される。これを更に熱処理することにより、脱水および膜構造が部分的な再配置によってより安定化された構造となり、ガスバリア性がより安定するものと推定される。

40

【0032】

デバイスの封止

上記のようにして得られる積層体(C)を含むデバイス用封止材を用いて有機EL等のデバイスが収納され封止される。

一般に、デバイスを収納するガラス製、金属製の容器の開口部に、発明の封止材が接着剤を介して貼り付けられ封止が行われる。

その際に、積層体(C)の防湿層(B)を内側にして貼り付けられる。

50

さらに、積層体（Ｃ）がフィルム状の場合は、フィルム状積層体（Ｃ）を袋状に裁断成形し、その中にデバイスを収納に開口部をヒートシール等で封印することが行われる。

これらの方法でデバイスを収納して封止する際には、積層体（Ｃ）の防湿層（Ｂ）の含有する水分の一部又は全部が予め除去されており、その防湿層（Ｂ）の中の水分の割合がそれが置かれた系における水蒸気圧と平衡となる水分の割合より低い水分の割合の状態とすることで、封止後の防湿性能を高めることができる。

【００３３】

防湿層（Ｂ）は、その含有する水分の一部又は全部が予め除去されていることが望ましい。

積層体（Ｃ）を含む封止材を製造した際に、加熱処理して防湿層（Ｂ）の水分を除去する操作が行われ、その水分の割合が増加しない条件に保持されていれば、積層フィルムを再度加熱処理する必要はない。

ただし、積層体（Ｃ）を含む封止材を製造する際の加熱処理の後、封止材を多湿条件下に置いて、防湿層（Ｂ）の減少した水分が再びもとの割合に戻っている場合は、再度の加熱処理等をして、水分の一部または全部を除去することが望ましい。

【００３４】

このように防湿層（Ｂ）の中の水分の割合がそれが置かれた系における水蒸気圧と平衡となる水分の割合より低い水分の割合の状態であることが望ましい。これにより防湿層（Ｂ）の吸湿の性能が高くなる。

【００３５】

そして、積層体を含む封止材は、基材層（Ａ）が外側となり、防湿（Ｂ）が内側となるように成形される必要がある。内容物であるデバイスが収納される内側の空間にわずかに残存する水分を防湿層（Ｂ）が吸収し、封止された空間内に水分が残存しない状況となるからである。

【００３６】

なお、フィルム状の積層体（Ｃ）を含む封止材を利用した袋状物の成形のための周縁部のヒートシールや、開口部の封止のためのヒートシールには、積層体（Ｃ）にさらに、ヒートシール性熱可塑性樹脂層（Ｅ）を積層して、その部分を突き合わせてヒートシールして行うことができる。

【００３７】

ヒートシール性熱可塑性樹脂層（Ｅ）に用いられる熱可塑性樹脂は、特に限定されないが、中でも低密度ポリエチレン、エチレンと炭素数４ないし８の α -オレフィンとのランダム共重合体であるＬＬＤＰＥ、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・１-ブテン共重合体、エチレン・１-ヘキセン共重合体、１-オクテン共重合体などのエチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマー、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・エチレン・１-ブテン共重合体などのプロピレン系エラストマー、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系エラストマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体などのエチレンと極性モノマーとの共重合体が好適例として例示される。

これらは、さらに、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸やエポキシ基含有モノマーなどの極性基含有モノマーで変性されたものでもよい。

ヒートシール性熱可塑性樹脂層（Ｅ）の厚さは、通常約 $5\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ 、通常は約 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。

【００３８】

積層体（Ｃ）は、最外層を基材層（Ａ）とし、次に必要に応じて無機薄膜層（Ｃ）、その次に不飽和カルボン酸金属塩にエネルギー線を照射して得られる防湿層（Ｂ）さらに、袋状物の周縁部や開口の部分にヒートシール性熱可塑性樹脂層（Ｅ）をこの順に積層一体化させて製造することができる。

【００３９】

本発明で用いられる積層体（Ｃ）を含む封止材は、その目的を損なわない範囲で他の層を含んでいても、他の層が形成されていても良い。

例えば、従来から封止された内部の防湿に用いることが知られているトリス（８－キノリノラト）アルミニウム系等の防湿剤、さらに金属アルコキシドとポリオールとを反応させることにゆよりえら得る有機金属化合物からなる防湿剤の膜、 SiN からなる防湿層、 SiOF からなる防湿層などを併用してもよい。

さらに、酸化カルシウム、酸化バリウム、塩化カルシウム、アルミナシリカアルミナゲル、ゼオライト等の吸湿剤を配合した不活性ゲルの膜を内層の表面層としたり、これら吸湿剤を封止された空間に収納しておいてもよい。

さらに、基材層（Ａ）と防湿層（Ｂ）の間に透明金属薄膜層や透明金属酸化物層等の無機薄膜層（Ｃ）を設けることが望ましい。更には、光拡散層、防汚層、ハードコート層、帯電防止層、紫外線吸収層等の機能性透明層が挙げられる。また、基材層（Ａ）や防湿層（Ｂ）は、コロナ処理やプラズマ処理を行っても良い。これらを好適に組み合わせることにより、反射防止性能や防眩性能を付与することも出来る。

10

【００４０】

本発明の封止材において用いられる積層体（Ｃ）の可視光線透過率は、７０％以上であることが好ましく、８５％以上であることがより好ましい。可視光線透過率の上限値は、１００％であるが、実際には表面反射や、材料による吸収があるので９５％以下である場合が多い。また、本発明のデバイス封止材の表面の平均粗さ R_a は例えば１平方ミクロン（ μm^2 ）エリアにおいて０～１ｎｍである事が好ましく、更には０～０．５ｎｍであることが好ましい。

【００４１】

20

本発明によれば、重ね合わされた２枚の上記のフィルム状積層体（Ｃ）、または折りたたまれた上記のフィルム状積層体（Ｃ）の間に、有機ＥＬ等のデバイスを収納し、相対するヒートシール性熱可塑性樹脂層（Ｅ）の部分をヒートシールして封止することができる。

その際、フィルム状積層体（Ｃ）の防湿層（Ｂ）をその水分を減少させたままの状態、収納物に接する内側となるように用いることにより、防湿層（Ｂ）が密閉された収納物を含む空間の水部を吸収し、密閉された空間に水分が残存することがない。

さらに、フィルム状積層体（Ｃ）を有する封止材とすることで、可撓性のある封止材とすることもできる。

30

実施例

【００４２】

<塗工液の溶液（Ｘ）の作製>

アクリル酸亜鉛（アクリル酸のＺｎ塩）水溶液〔浅田化学社製、濃度３０重量％（アクリル酸成分：２０重量％、Ｚｎ成分１０重量％）〕と、メチルアルコールで２５重量％に希釈した光重合開始剤〔１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 商品名；イルガキュアー ２９５９）〕及び界面活性剤（花王社製 商品名；エマルゲン１２０）をモル分率でそれぞれ９８．５％、１．２％、０．３％となるように混合し、アクリル酸Ｚｎ塩溶液（Ｘ）からなる不飽和カルボン酸化合物多価金属塩溶液を作製した。

40

【００４３】

<防湿性積層フィルムの作製>

厚さ５０ミクロン（ μm ）の２軸延伸ポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製 商品名；エンブレットＳ－５０）からなる基材のコロナ処理面に、エポキシアクリレート系ＵＶ硬化塗剤（日本化工塗料社製 商品名；ＦＡ－１８）を酢酸エチルで希釈し、メイヤーバーを用いて１．２ g/m^2 （固形分）になるようにコートし、１００、１５秒間乾燥した。その後、塗工面を上にしてステンレス板に固定し、ＵＶ照射装置（アイグラフィック社製 ＥＹＥ ＧＲＡＮＤＡＧＥ 型式ＥＣＳ ３０１Ｇ１）を用いて、ＵＶ強度：２５０ mW/cm^2 、積算光量：１１７ mJ/cm^2 の条件で紫外線を照射してコート膜

50

の重合を行いコートフィルムを得た。さらに、コートフィルムのコート面に、Cat CVD法により厚さ75 nmのSiN膜を形成させたフィルムを得た。この面にコロナ処理を施した後、溶液(X)を固形分で1.5 g/m²になるようにスリットダイコーターを用いて塗布し、塗工面を上にしてステンレス板に固定し、UV照射装置(アイグラフィック社製 EYE GRANDAGE 型式ECS 301G1)を用いて、UV強度: 250 mW/cm²、積算光量: 117 mJ/cm²の条件で紫外線を照射してコート膜の重合を行いコートフィルムを得た。その後、200 のオープン中で1時間加熱処理を行い、防湿性積層フィルムを得た。

【0044】

実施例 1

10

<有機EL封止用キャップの作製>

防湿性積層フィルムを19 mm×19 mmにカットし、バリア面を石英ガラス製の枠(外径19 mm×19 mm、内径13 mm×13 mm、厚み2 mm)に紫外線硬化型エポキシ接着剤(ナガセケムテックス社製、UV RESIN XNR5570)を用いて接着し、有機EL封止用キャップを作製した。この時の紫外線照射条件は、照度150 mW/cm²、積算光量12000 mJ/cm²とした。また、接着剤の厚みは約60ミクロン(μm)であった。

【0045】

<有機ELの封止>

作製した封止キャップを、真空ポンプで減圧できるようにしたガラス管に入れ、ガラス管を130 で1時間加熱乾燥し、続いて真空ポンプでガラス管内を減圧し、加熱した状態のままさらに1時間保持した。その後、ガラス管のバルブを閉め、減圧状態を保持したまま、グローブボックス内に持ち込み、封止キャップと有機EL素子が形成されたガラス基板とを紫外線硬化型エポキシ接着剤(ナガセケムテックス社製、UV RESIN XNR5570)を用いて接着した。この時の紫外線照射条件は、照度150 mW/cm²、積算光量12000 mJ/cm²とした。また、接着剤の厚みは約60ミクロン(μm)であった。

20

このようにして、防湿性積層フィルムで封止された有機EL素子を得た。

【0046】

<封止性能の評価>

30

防湿性積層フィルムで封止された有機EL素子を、40、90%RHに設定した低温恒温恒湿器(アドバンテック社製: THN-052PB)に入れ、1週間ごとにサンプルを取り出し、駆動条件を10 mA/cm²として、発光させダークスポットの観察を行った。

評価は、発光部を実体顕微鏡を用いて倍率25倍で観察し、ダークスポットが認められない場合を○、僅かに認められた場合を△、全面に点在する場合を×、全く発光しない場合を-とした。

【0047】

比較例 1

実施例1で使用した防湿性フィルムに替えて、100ミクロン(μm)のガラス板を使用した以外は同様にしてサンプルを作製し、封止性能を評価した。

40

比較例 2

実施例1で使用した防湿性フィルムに替えて、30ミクロン(μm)のアルミ箔を使用した以外は同様にしてサンプルを作製し、封止性能を評価した。

これらの結果を表1に示す。

【0048】

【表 1】

表 1

例		0 週間	1 週間	2 週間	3 週間	4 週間	5 週間	6 週間	7 週間
実施例 1	防湿性積層フィルム	○	○	○	○	○	△	△	△
比較例 1	ガラス板	○	○	△	×	×	—	—	—
比較例 2	アルミ箔	○	○	△	×	×	—	—	—

10

実施例 2

実施例 1 において用いた防湿性積層フィルムを作成の際の塗工液の溶液（×）の組成を表 2 とする以外は同様にして防湿性積層フィルムを作成し、その飽和水分量を測定した。

ただし、2 種類の金属塩を併用する場合は各金属を等モルずつ用いた。

また、防湿性積層フィルムの飽和水分量は以下の方法により測定した。

すなわち、各防湿性積層フィルムを 200 で 1 時間熱処理し、その後直ちに 23、
0 % RH のデシケータ中に移し、常温となった各防湿性積層フィルムの初期重量を測定した。

20

次に、各防湿性積層フィルムを 23、90 % RH の恒温恒湿に維持し、その重量が平衡に他達した時点の重量を測定して、重量の増加量の割合（％）を飽和水分量とした。

同様にして、40 90 % RH においても測定した。

結果を表 2 に示す。

【表 2】

表 2

30

コート膜用の塗工液に含まれる 不飽和カルボン酸金属塩	湿度	飽和水分量 (%)
アクリル酸亜鉛	23℃ 90%RH	32
アクリル酸ナトリウム		139
アクリル酸カリウム		107
アクリル酸カリウム+アクリル酸亜鉛		31
アクリル酸ナトリウム+アクリル酸亜鉛		25
アクリル酸亜鉛	40℃ 90%RH	30
アクリル酸ナトリウム		204
アクリル酸カリウム		120
アクリル酸カリウム+アクリル酸亜鉛		31
アクリル酸ナトリウム+アクリル酸亜鉛		28

40

表 2 から、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウムは、アクリル酸亜鉛に比べてその吸水量が大きく、優れた防湿性を有し、有機 EL の封止材としてダークスポットの防止

50

に大きな効果がある。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明によれば、有機EL等のデバイスを収納するガラス製、金属製の容器の開口部に封止用の接着剤を介して上記のフィルム状積層体（C）を含む封止材を貼り付けて封止したり、重ね合わされた2枚の上記のフィルム状積層体（C）を含む封止材、または折りたたまれた封止材の間に、有機EL等のデバイスを収納し、相対するヒートシール性熱可塑性樹脂層（E）の部分をヒートシールして封止することができる。

その際、積層体（C）の防湿層（B）をその水分を減少させたままの状態で、収納物に接する内側となるように用いることにより、防湿層（B）が密閉された収納物を含む空間の水部を吸収し、密閉された空間に水分が残存することがない。これにより、可撓性のある封止材を用いた場合においても、ダークスポットの発生を防止することができる封止されたデバイスを製造することができる。

さらに、本発明の防湿層（B）はガスバリア層としての性能も兼ね備えることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2006/057177(WO, A1)

特開2007-191511(JP, A)

特開2007-283612(JP, A)

特開2009-064744(JP, A)

特開2009-117300(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/10

H05B 33/04

H01L 51/50

专利名称(译)	装置密封材料，密封装置及其制造方法		
公开(公告)号	JP5113494B2	公开(公告)日	2013-01-09
申请号	JP2007292660	申请日	2007-11-10
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学东赛璐株式会社		
申请(专利权)人(译)	厚度70μm有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三井化学厚度70μm有限公司		
[标]发明人	中村修 高野雅子 袴田智宣		
发明人	中村 修 高野雅子 袴田智宣		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/04 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/04 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/EE42 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/EE50 3K107/FF14 3K107/GG28 3K107/GG51		
审查员(译)	本田博之		
其他公开文献	JP2009123347A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有效除湿的器件封口机，以防止有机EL的暗点的出现并且能够密封其他各种器件，并提供由此密封的器件及其制造方法。解决方案：器件密封剂由基材层（A）和具有防潮层（B）的层压体（C）组成，该防潮层是通过将能量线照射到不饱和羧酸金属盐上而获得的。制造密封装置的方法指定如何通过将装置密封剂的防潮层（B）面向内部来存储和密封装置。在制造器件密封剂或器件的方法中，防潮层（B）通过能量线照射到不饱和羧酸金属盐和含有金属醇盐和/或含羟基聚合物的涂布液。Ž