



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0024432
(43) 공개일자 2014년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7033988
(22) 출원일자(국제) 2012년06월22일
심사청구일자 2013년12월20일
(85) 번역문제출일자 2013년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/004072
(87) 국제공개번호 WO 2012/176472
국제공개일자 2012년12월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-139578 2011년06월23일 일본(JP)
JP-P-2011-154352 2011년07월12일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시삼바시 1-5-2
(72) 발명자
야마모토 유코
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
오카베 준
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
오이케 세츠코
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

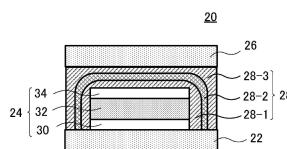
(54) 발명의 명칭 광 반도체용 먼 방지제, 그것을 이용한 유기 EL 디바이스의 제조 방법, 유기 EL 디바이스 및 유기 EL 디스플레이 패널

(57) 요약

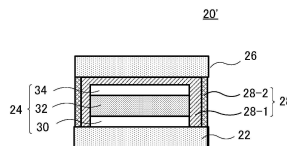
본 발명의 제 1 목적은, 광 반도체를 방지하기 위한 수지 조성물로서, 양호한 경화성을 갖고, 또한 저장 안정성이 우수한 방지 수지층의 원료; 바람직하게는 추가로 내후성이 우수한 방지 수지층의 원료를 제공하는 것이다. 본 발명의 제 1 형태의 광 반도체용 먼 방지제는, 1분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)와, Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 이온과, 상기 금속 이온과 착(錯) 형성이 가능하고 N-H 결합을 갖지 않는 3급 아민과, 분자량이 17 내지 200인 음이온성 리간드를 포함하는 금속 착체(b1)를 포함하고, E형 점도계에 의해 25℃, 1.0rpm에서 측정된 점도가 10 내지 10000mPa·s이다.

대표도 - 도1

도1A



도1B



특허청구의 범위

청구항 1

1분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)와,

Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 이온과, 상기 금속 이온과 착(錯) 형성이 가능하고 N-H 결합을 갖지 않는 3급 아민과, 분자량이 17 내지 200인 음이온성 리간드를 포함하는 금속 착체(b1)

를 포함하고,

E형 점도계에 의해 25°C, 1.0rpm에서 측정된 점도가 10 내지 10000mPa·s인 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

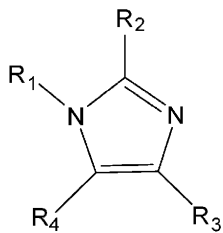
상기 음이온성 리간드의 가수(價數)가 상기 금속 이온의 가수보다 작고, 또한 상기 음이온성 리간드의 반경이 2.0Å 이상인 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 3급 아민이, 하기 화학식 1 내지 6의 어느 하나로 표시되는 화합물인 광 반도체용 면 봉지제.

[화학식 1]

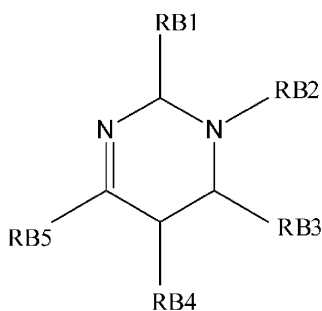


(화학식 1에서,

R₁은 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다)

[화학식 2]



(화학식 2에서,

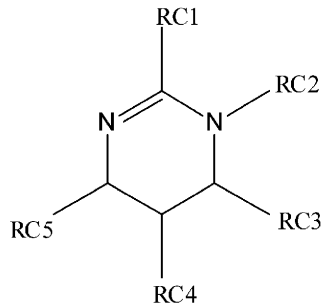
RB₁, RB₃, RB₄, RB₅는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화

수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

RB2는 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

RB1, RB2, RB3, RB4, RB5로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황 으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

[화학식 3]



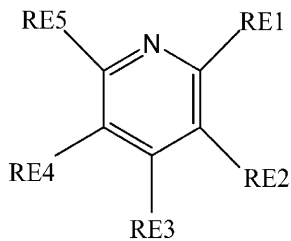
(화학식 3에서,

RC1, RC3, RC4, RC5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

RC2는 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

RC1, RC2, RC3, RC4, RC5로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황 으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

[화학식 4]

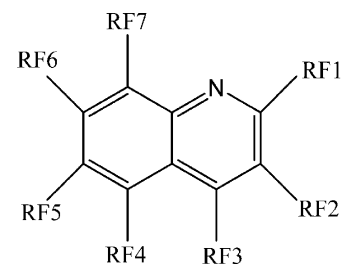


(화학식 4에서,

RE1, RE2, RE3, RE4, RE5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

RE1, RE2, RE3, RE4, RE5로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황 으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

[화학식 5]

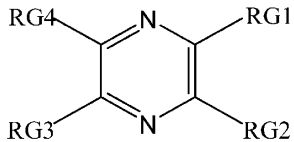


(화학식 5에서,

RF1, RF2, RF3, RF4, RF5, RF6, RF7은 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

RF1, RF2, RF3, RF4, RF5, RF6, RF7로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

[화학식 6]



(화학식 6에서,

RG1, RG2, RG3, RG4는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고;

RG1, RG2, RG3, RG4로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

청구항 4

제 2 항에 있어서,

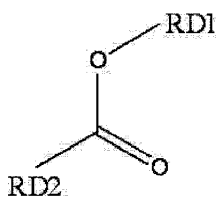
상기 음이온성 리간드가, O, S, P으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 금속 이온에 결합할 수 있는 원자를 2 이상 갖고, 또한 상기 금속 이온에 배위되어 3 내지 7원환을 형성할 수 있는 것인 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 3급 아민이, 상기 화학식 1 내지 3의 어느 하나로 표시되는 화합물이며, 또한 상기 음이온성 리간드가, 상기 화학식 7A로 표시되는 카복실레이트 화합물인 광 반도체용 면 봉지제.

[화학식 7A]



(화학식 7A에서,

RD1은 유리되거나 수소기이며,

RD2는 수소기, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 하이드록실기이다)

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 면 봉지제의 CDCl_3 중 25°C , 270MHz에서의 $^1\text{HNMR}$ 의 화학 시프트 중 3급 아민에 유래되는 화학 시프트가,

상기 3급 아민 단독의 CDCl_3 중 25°C , 270MHz에서의 $^1\text{HNMR}$ 의 화학 시프트에 대하여 0.05ppm 이상 이동하는 피크를 포함하는 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 이온에 대한 상기 3급 아민의 몰비가 0.5 내지 6.0인 광 반도체용 먼 방지제.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 카복실레이트 화합물이, 2-에틸헥산산, 폼산, 아세트산, 뷰탄산, 2-에틸뷰탄산, 2,2-다이메틸뷰탄산, 3-메틸뷰탄산, 2,2-다이메틸프로판산, 벤조산 및 나프텐산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물인 광 반도체용 먼 방지제.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

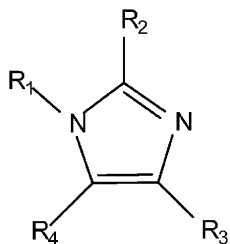
상기 3급 아민이, 1,8-다이아조바이사이클로[5,4,0]운데카-7-엔, 1-메틸이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-아이소뷰틸-2-메틸이미다졸, 1-뷰틸이미다졸 및 1,5-다이아조바이사이클로[4,3,0]논-5-엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물인 광 반도체용 먼 방지제.

청구항 10

1분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)와, 하기 화학식 11 또는 12로 표시되는 경화 촉진제 (b2)를 포함하고,

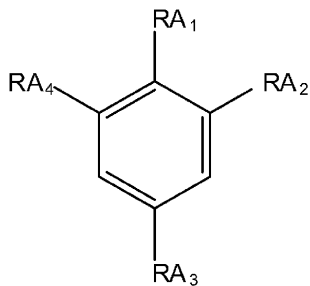
E형 점도계에 의해 25℃, 1.0rpm에서 측정된 점도가 10 내지 10000mPa·s인 광 반도체용 먼 방지제.

[화학식 11]



(화학식 11에서, R₁, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내지만; 단, R₁이 수소기인 경우는, R₂ 및 R₄의 어느 한쪽 또는 양쪽이 아릴기이다)

[화학식 12]



(화학식 12에서, RA₁, RA₂, RA₃, RA₄는 각각 독립적으로, 수소기, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기, 다이메틸아미노메틸기를 나타내지만; 단, RA₁, RA₂, RA₃ 및 RA₄의 하나 이상은 다이메틸아미노메틸기이다)

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 화학식 11에서, R₁이 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아틸 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내는 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 광 반도체용 면 봉지제는 상기 금속 착체(b1)를 3급 아민의 활성 작용기/에폭시기의 당량비가 0.008 내지 0.3이 되는 범위로 포함하는 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 광 반도체용 면 봉지제는 상기 경화 촉진제(b2)를 3급 아민의 활성 작용기/에폭시기의 당량비가 0.008 내지 0.152가 되는 범위로 포함하는 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 14

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 광 반도체용 면 봉지제는 산 무수물을 산 무수물기/에폭시기의 당량비가 0.8 내지 1.2가 되는 범위로 추가로 포함하는 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 15

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

함수율이 0.1중량% 이하인 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 16

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

유기 EL 소자의 면 봉지제인 광 반도체용 면 봉지제.

청구항 17

기관 상에 유기 EL 소자를 형성하는 제 1 공정과,

상기 유기 EL 소자를 제 1 항 또는 제 10 항에 기재된 면 봉지제로 덮는 제 2 공정과,

상기 면 봉지제를 경화시킨 경화물로 상기 유기 EL 소자를 면 봉지하는 제 3 공정과,

상기 유기 EL 소자를 면 봉지하는 상기 경화물 상에, 패시베이션(passivation)막을 성막하는 제 4 공정을 포함하는 유기 EL 디바이스의 제조 방법.

청구항 18

유기 EL 소자와,

상기 유기 EL 소자와 접촉되어 있고, 상기 유기 EL 소자를 면 봉지하고 있는 제 1 항 또는 제 10 항에 기재된 면 봉지제의 경화물로 이루어지는 경화물층과,

상기 경화물층과 접하는 패시베이션층

을 포함하는 유기 EL 디바이스.

청구항 19

유기 EL 소자와,

상기 유기 EL 소자를 면 봉지하고 있고, X선 광전자 분광법(XPS)으로 측정되는 스펙트럼에서, Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원자에 유래되는 피크와, 질소 원자에 유래되는 피크가 검출되고, 검출되는 상기 금속 원자와 상기 질소 원자의 몰비가 상기 금속 원자:상기 질소 원자=1:0.5 내지 1:6.0이고, 또한 상기 금속 원자의 함유량이 0.5 내지 15질량%인 에폭시 수지 조성물의 경화물층과,

상기 경화물층과 접하는 패시베이션층

을 포함하는 유기 EL 디바이스.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 기재된 유기 EL 디바이스를 갖는 유기 EL 디스플레이 패널.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 광 반도체용 면 봉지제, 그것을 이용한 유기 EL 디바이스의 제조 방법, 유기 EL 디바이스 및 유기 EL 디스플레이 패널에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 EL 소자는 광 반도체 디바이스이며, 액정의 백라이트나, 자발광성(自發光性) 박형 평면 표시 디바이스로서 기대되고 있다. 그러나, 유기 EL 소자는, 수분이나 산소에 접촉하면 매우 열화되기 쉽다. 즉, 금속 전극과 유기물 EL층의 계면이 수분의 영향으로 박리해 버리거나, 금속이 산화되어 고저항화되어 버리거나, 유기 EL 소자의 발광층이 포함되는 발광재 등이 수분에 의해서 변질되어 버리거나 한다. 이와 같은 것 때문에, 유기 EL 소자가 발광하지 않게 되거나, 휘도가 저하되어 버리거나 한다는 결점이 있다. 또한, 무기 LED 등의 광 반도체에 있어서도, 광 반도체에 접속되는 전기 회로 등이 수분 등과 접촉됨으로써 열화되는 경우가 있다.

[0003] 그래서, 유기 EL 소자 등의 광 반도체를, 수분이나 산소로부터 보호하는 방법이 다수 보고되어 있다. 그 수법의 하나로서, 유기 EL 소자에 (A) 글리시딜기를 갖는 화합물과 (B) 산 무수물 경화제를 주성분으로 하는 유기 EL 봉지제층을 적층하고(면 봉지하고), 추가로 유리 또는 필름을 부착하는 수법이 알려져 있다(예컨대, 특허문헌 1을 참조).

[0004] 또한, 유기 EL 소자는, 수분이나 산소 등에 의해서 열화되기 쉽기 때문에, 수지로 이루어지는 수지층과, 무기 화합물로 이루어지는 무기 화합물층을 갖는 적층막으로 봉지하는 경우가 많다. 유기 EL 소자의 적층막에 의한 봉지는, 1) 유기 EL 소자를 무기 화합물층으로 덮은 후에, 추가로 수지층으로 덮는 방법과, 2) 유기 EL 소자를 수지층으로 덮은 후에, 추가로 무기 화합물층으로 덮는 방법(특허문헌 2를 참조)이 있다.

[0005] 그런데, 포토 센서나 LED 등의 봉지제로서, Zn(C_nH_{2n+1}COO)₂로 표시되는 화합물과 이미다졸 화합물을 경화 촉진제로서 포함하는 에폭시 수지 조성물이 제안되어 있다(예컨대 특허문헌 3). 또한, 분말 코팅재로서, 아연 등의 금속 이온에, 아민 화합물과 카복실레이트가 각각 배워진 금속 착체를 포함하는 조성물 등도 제안되어 있다(예컨대 특허문헌 4).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2006-70221호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 제2009-252364호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 평10-45879호 공보

(특허문헌 0004) 국제공개 W02006/022899호

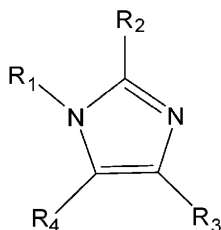
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 광 반도체의 면 봉지체의 점도가 저장 조건 하에서 크게 변동되면, 광 반도체의 봉지 조건을 면 봉지체의 점도의 변화에 따라 조정하지 않으면 안되어, 광 반도체 디바이스의 제조 효율이 저하된다고 하는 문제가 있었다. 반대로, 면 봉지체의 저장 안정성을 향상시키면, 광 반도체를 봉지할 때에, 면 봉지체가 경화되기 어려워지는 경향이 있어, 경화 시간이 길어지기 때문에, 광 반도체 디바이스의 제조 효율이 저하된다는 문제가 있었다.
- [0008] 또한, 광 반도체, 특히 유기 EL 디바이스 등의 발광하는 광 반도체는, 휴대용 전자 기기나 조명 기구 등으로서 사용되는 경우, 장시간 일광에 노출되기 때문에, 내후성을 필요로 한다. 특히, 유기 EL 소자용 면 봉지체의 경화물이 일광 등에 노출됨으로써 변색되면, 톱 에미션(top emission)형 유기 EL 디바이스의 경우에는, 광 취출(取出) 효율이 저하되고, 또한 의장성이 악화된다는 문제가 있었다. 또한, 백 에미션(back emission)형 유기 EL 디바이스에 있어서도, 의장성이 악화된다는 문제가 있었다.
- [0009] 이에 비하여 특허문헌 3의 조성물은, 경화성이 충분하지 않은 경우가 있었다. 또한, 특허문헌 4의 조성물은, 저장 안정성은 비교적 개선될 수 있지만, 점도가 높다고 생각되기 때문에, 봉지제로서는 적합하지 않다고 생각된다.
- [0010] 본 발명은, 상기 사정에 비추어 이루어진 것이며, 본 발명의 제 1 목적은, 광 반도체를 봉지하기 위한 수지 조성물로서, 양호한 경화성을 갖고, 또한 저장 안정성이 우수한 봉지 수지층의 원료; 바람직하게는 추가로 내후성이 우수한 봉지 수지층의 원료를 제공하는 것이다. 본 발명의 제 2 목적은, 광 반도체를 봉지하기 위한 수지 조성물로서, 내후성이 우수한 봉지 수지층의 원료를 제공하는 것이다.

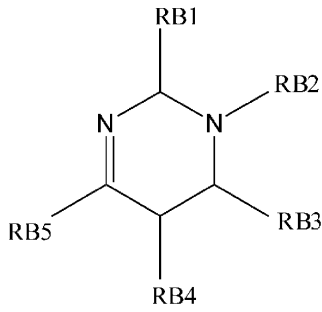
과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 제 1은 이하의 광 반도체용 면 봉지체에 관한 것이다.
- [0012] [1] 1분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)와; Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 이온과, 상기 금속 이온과 착(錯) 형성이 가능하고 N-H 결합을 갖지 않는 3급 아민과, 분자량이 17 내지 200인 음이온성 리간드를 포함하는 금속 착체(b1)를 포함하고, E형 점도계에 의해 25℃, 1.0rpm에서 측정된 점도가 10 내지 10000mPa·s인 광 반도체용 면 봉지체.
- [0013] [2] 상기 음이온성 리간드의 가수(價數)가 상기 금속 이온의 가수보다 작고, 또한 상기 음이온성 리간드의 반경이 2.0Å 이상인 [1]에 기재된 광 반도체용 면 봉지체.
- [0014] [3] 상기 3급 아민이, 하기 화학식 1 내지 6의 어느 하나로 표시되는 화합물인 [1] 또는 [2]에 기재된 광 반도체용 면 봉지체.
- [0015] [화학식 1]



- [0016]
- [0017] (화학식 1에서, R₁은 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아틸 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아틸 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다)

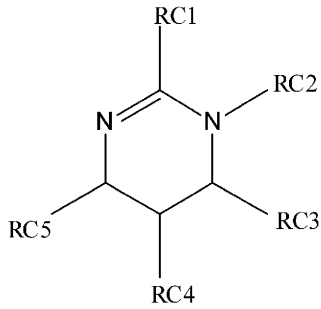
[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] (화학식 2에서, RB1, RB3, RB4, RB5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; RB2는 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; RB1, RB2, RB3, RB4, RB5로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

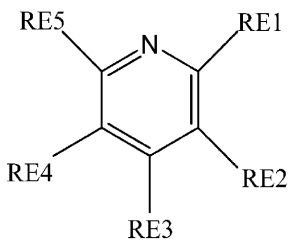
[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] (화학식 3에서, RC1, RC3, RC4, RC5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; RC2는 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; RC1, RC2, RC3, RC4, RC5로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

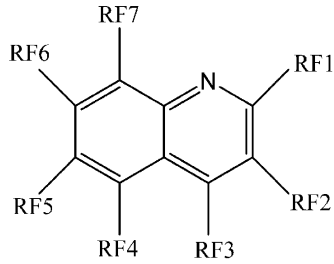
[0024] [화학식 4]



[0025]

[0026] (화학식 4에서, RE1, RE2, RE3, RE4, RE5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; RE1, RE2, RE3, RE4, RE5로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

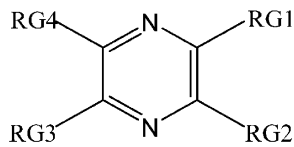
[0027] [화학식 5]



[0028]

[0029] (화학식 5에서, RF1, RF2, RF3, RF4, RF5, RF6, RF7은 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아틸 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; RF1, RF2, RF3, RF4, RF5, RF6, RF7로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

[0030] [화학식 6]



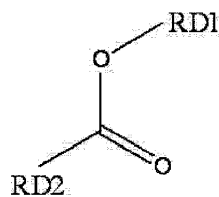
[0031]

[0032] (화학식 6에서, RG1, RG2, RG3, RG4는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아틸 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내고; RG1, RG2, RG3, RG4로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다)

[0033] [4] 상기 음이온성 리간드가, O, S, P으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 금속 이온에 결합할 수 있는 원자를 2 이상 갖고, 또한 상기 금속 이온에 배위되어 3 내지 7원환을 형성할 수 있는 것인 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0034] [5] 상기 3급 아민이, 상기 화학식 1 내지 3의 어느 하나로 표시되는 화합물이며, 또한 상기 음이온성 리간드가, 하기 화학식 7A로 표시되는 카복실레이트 화합물인 [3]에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0035] [화학식 7A]



[0036]

[0037] (화학식 7A에서, RD1은 유리되거나 수소 원자이며, RD2는 수소기, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 하이드록실기이다)

[0038] [6] 상기 면 봉지제의 CDCl_3 중 25°C , 270MHz 에서의 ^1H NMR의 화학 시프트 중 3급 아민에 유래되는 화학 시프트가, 상기 3급 아민 단독의 CDCl_3 중 25°C , 270MHz 에서의 ^1H NMR의 화학 시프트에 대하여 0.1ppm 이상 이동하는 피크를 포함하는 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0039] [7] 상기 금속 이온에 대한 상기 3급 아민의 몰비가 0.5 내지 6.0인 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0040] [8] 상기 카복실레이트 화합물이, 2-에틸헥산산, 폼산, 아세트산, 뷰탄산, 2-에틸뷰탄산, 2,2-다이메틸뷰탄산, 3-메틸뷰탄산, 2,2-다이메틸프로판산, 벤조산 및 나프텐산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의

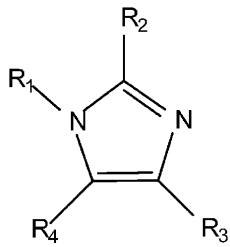
화합물인 [5]에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0041] [9] 상기 3급 아민이, 1,8-디아조바이사이클로[5,4,0]운데카-7-엔, 1-메틸이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-아이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-뷰틸이미다졸 및 1,5-디아조바이사이클로[4,3,0]논-5-엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물인 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0042] 본 발명의 제 2는 이하의 광 반도체용 면 봉지제에 관한 것이다.

[0043] [10] 1분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)와, 하기 화학식 11 또는 12로 표시되는 경화 촉진제(b2)를 포함하고, E형 점도계에 의해 25℃, 1.0rpm에서 측정된 점도가 10 내지 10000mPa·s인, 광 반도체용 면 봉지제.

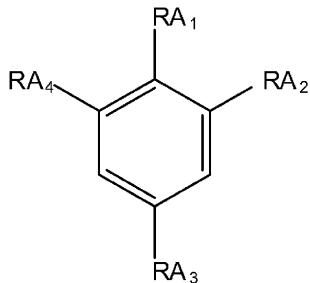
[0044] [화학식 11]



[0045] .

[0046] (화학식 11에서, R₁, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내지만; 단, R₁이 수소기인 경우는, R₂ 및 R₄의 어느 한쪽 또는 양쪽이 아릴기이다)

[0047] [화학식 12]



[0048] .

[0049] (화학식 12에서, RA₁, RA₂, RA₃, RA₄는 각각 독립적으로, 수소기, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기, 다이메틸아미노메틸기를 나타내지만; 단, RA₁, RA₂, RA₃ 및 RA₄의 하나 이상은 다이메틸아미노메틸기이다)

[0050] [11] 상기 화학식 11에서, R₁이 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타내는 [10]에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0051] [12] 상기 광 반도체용 면 봉지제는 상기 금속 착체(b1)를 3급 아민의 활성 작용기/에폭시기의 당량비가 0.008 내지 0.3이 되는 범위로 포함하는 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0052] [13] 상기 광 반도체용 면 봉지제는 상기 경화 촉진제(b2)를 3급 아민의 활성 작용기/에폭시기의 당량비가 0.008 내지 0.152가 되는 범위로 포함하는 [10] 또는 [11]에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0053] [14] 상기 광 반도체용 면 봉지제는 산 무수물을 산 무수물기/에폭시기의 당량비가 0.8 내지 1.2가 되는 범위로 추가로 포함하는 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0054] [15] 함수율이 0.1중량% 이하인 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

[0055] [16] 유기 EL 소자용의 면 봉지제인 [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 광 반도체용 면 봉지제.

- [0056] 본 발명의 제 3은 이하의 유기 EL 디바이스의 제조 방법 등에 관한 것이다.
- [0057] [17] 기관 상에 유기 EL 소자를 형성하는 제 1 공정과, 상기 유기 EL 소자를 [1] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 면 봉지제로 덮는 제 2 공정과, 상기 면 봉지제를 경화시킨 경화물로 상기 유기 EL 소자를 면 봉지하는 제 3 공정과, 상기 유기 EL 소자를 면 봉지하는 상기 경화물 상에, 패시베이션(passivation)막을 성막하는 제 4 공정을 포함하는, 유기 EL 디바이스의 제조 방법.
- [0058] [18] 유기 EL 소자와, 상기 유기 EL 소자와 접촉되어 있고, 상기 유기 EL 소자를 면 봉지하고 있는 [1] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 면 봉지제의 경화물로 이루어지는 경화물층과, 상기 경화물층과 접하는 패시베이션층을 포함하는 유기 EL 디바이스.
- [0059] [19] 유기 EL 소자와, 상기 유기 EL 소자를 면 봉지하고 있고, X선 광전자 분광법(XPS)으로 측정되는 스펙트럼에서, Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원자에 유래되는 피크와, 질소 원자에 유래되는 피크가 검출되고, 상기 검출되는 금속 원자와 질소 원자의 몰비가 상기 금속 원자:상기 질소 원자=1:0.5 내지 1:6.0이고, 또한 상기 금속 원자의 함유량이 0.5 내지 15질량%인 에폭시 수지 조성물의 경화물층과, 상기 경화물층과 접하는 패시베이션층을 포함하는 유기 EL 디바이스.
- [0060] [20] [18] 또는 [19]에 기재된 유기 EL 디바이스를 갖는 유기 EL 디스플레이 패널.

발명의 효과

- [0061] 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지제는, 양호한 경화성을 갖고, 또한 저장 안정성이 우수하다. 그 때문에, 유기 EL 소자 등의 광 반도체의 봉지 조건을 어느 정도 일정하게 할 수 있고, 광 반도체의 제조 효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 제 2 형태의 면 봉지제를 이용함으로써, 광 반도체의 봉지막의 내광성을 높일 수 있고, 예컨대 그의 투명성을 유지할 수 있다. 그 때문에, 유기 EL 소자 등의 광 반도체가 발광하는 광을 고효율로 취출할 수 있거나, 의장성을 유지하거나 할 수 있다. 또한, 광 반도체로 입사되는 광을 크게 감쇠시킴이 없이 광 반도체로 취입할 수 있다. 따라서, 특히, 유기 EL 소자의 휘도의 향상 등이 실현된다.

도면의 간단한 설명

- [0062] 도 1은 면 봉지형의 유기 EL 디바이스의 단면을 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는 면 봉지형의 유기 EL 디바이스의 제조 프로세스를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 1. 에폭시 수지 조성물에 대하여
- [0064] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지(a)와 아민 화합물(b)을 포함하고; 추가로, 산 무수물(c) 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 예컨대 면 봉지제, 투명 필러(filler) 등의 용도; 바람직하게는 면 봉지제로서 이용될 수 있다. 한편, 투명 필러란, 예컨대, 터치 패널 등의 기관과 액정 패널 등의 화상 표시 장치의 사이를 메우는 투명성이 요구되는 재료의 것을 말한다. 이하, 본 발명의 에폭시 수지 조성물이 면 봉지제로서 이용되는 예로 설명한다. 본 발명의 면 봉지제에는, 후술하는 제 1 또는 제 2 형태의 면 봉지제가 포함된다.
- [0065] 에폭시 수지(a)에 대하여
- [0066] 본 발명의 면 봉지제에 포함되는 에폭시 수지(a)는, 1분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지이면 좋고, 분자량 등은 특별히 한정되지 않지만, 분자량 분포가 없는 에폭시 수지도, 분자량 분포가 있는 에폭시 수지도 이용할 수 있다.
- [0067] 1분자 내에 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지의 예에는, 하이드로퀴논다이글리시딜에터, 레졸신다이글리시딜에터, 에틸렌글리콜다이글리시딜에터, 폴리에틸렌글리콜다이글리시딜에터, 1,4-뷰테인다이올다이글리시딜에터, 1,6-헥세인다이올다이글리시딜에터, 사이클로헥세인다이올다이글리시딜에터, 사이클로헥세인다이메탄올다이글리시딜에터, 다이사이클로펜타다이엔다이올다이글리시딜에터, 1,6-나프탈렌다이올다이글리시딜에터, 비스페놀 A 다이글리시딜에터, 비스페놀 F 다이글리시딜에터, 수첨 비스페놀 A 다이글리시딜에터, 수첨 비스페놀 F 다이글리시딜에터 등이 포함된다.
- [0068] 1분자 내에 3개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물의 예에는, 트라이메틸올프로페인트라이글리시딜에터, 펜타에리

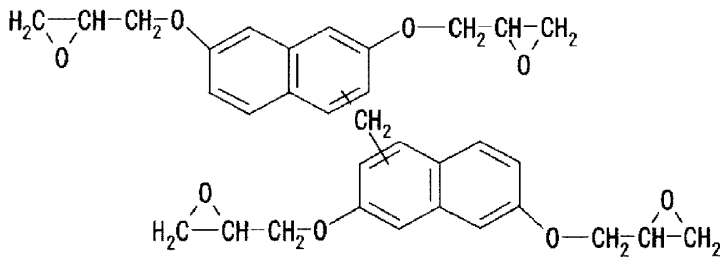
트리톨테트라글리시딜에터, 페놀노볼락형 에폭시, 크레졸노볼락형 에폭시 등이 포함된다.

[0069] 또한, 에폭시 수지는, 에폭시기를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 함유하고 있어도 좋다. 에폭시기를 갖는 폴리머 또는 올리고머는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에폭시기를 갖는 바이닐 모노머 등을 중합하여 얻어진다. 에폭시기를 갖는 바이닐 모노머의 예에는, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 메틸글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트계 모노머가 바람직하다.

[0070] 에폭시 수지는, 에폭시기를 갖는 바이닐 모노머와 다른 바이닐 모노머 등의 공중합 폴리머 또는 올리고머이어도 좋다. 다른 바이닐 모노머의 예에는, (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다. (메트)아크릴레이트류의 에스터기는, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, 노말부틸기, 아이소부틸기, tert-부틸기, 2-에틸헥실기, 사이클로헥실기, 벤질기, 아이소보닐기, 라우릴기, 미리스틸기 등의, 직쇄 구조, 분기 구조를 막론하고, 비작용성 알킬에스터가 바람직하다. 또한, 에폭시 수지는, 에폭시기를 갖는 바이닐 모노머와, 스타이렌, α-메틸스타이렌, 아세트산바이닐 등의 공중합 폴리머이어도 좋다.

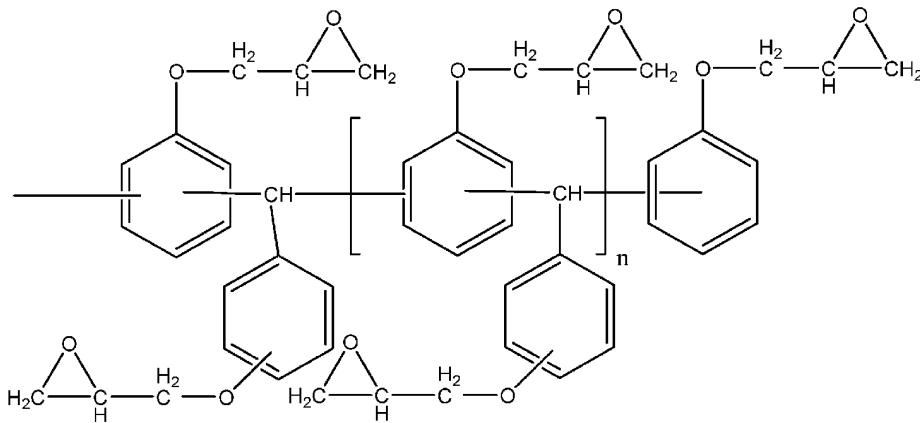
[0071] 본 발명의 면 봉지체에 포함되는 에폭시 수지(a)의 바람직한 구체예에는, 4작용 나프탈렌형 에폭시 수지(a-a), 트라이페닐메테인형 에폭시 수지(a-b), 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(a-c), 오쏘크레졸노볼락형 에폭시 수지(a-d), 페놀노볼락형 에폭시 수지(a-e), 플루오렌형 에폭시 수지(a-f), 비스페놀형 3작용 에폭시 수지(a-g) 등이 포함된다. 각 에폭시 수지의 예를 이하에 구조식으로 나타낸다.

[0072] 4작용 나프탈렌형 에폭시 수지(a-a)의 예



[0073]

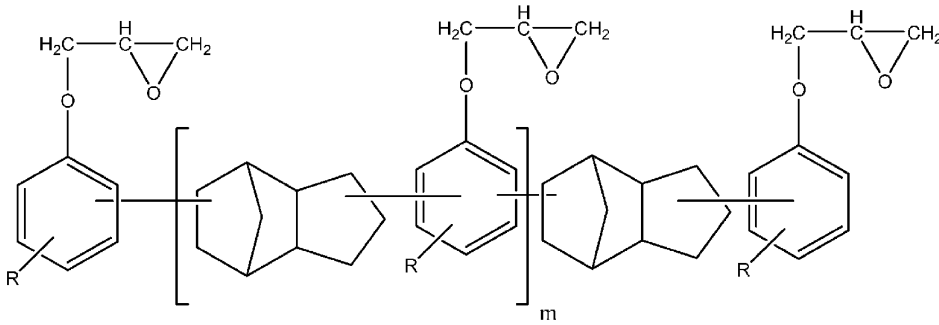
[0074] 트라이페닐메테인형 에폭시 수지(a-b)의 예



[0075]

[0076] (n은 정수를 나타낸다)

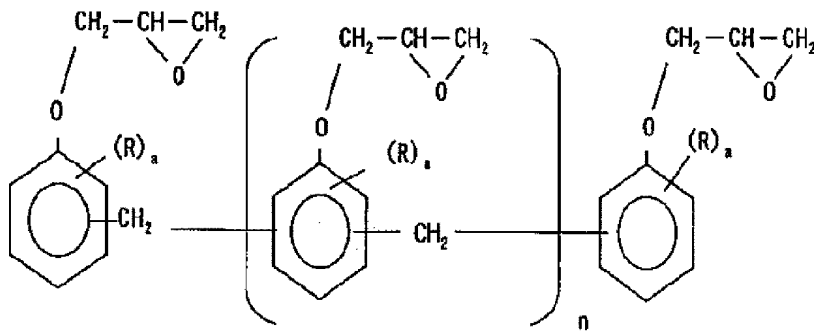
[0077] 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(a-c)의 예



[0078]

[0079] (m은 정수를 나타내고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타낸다)

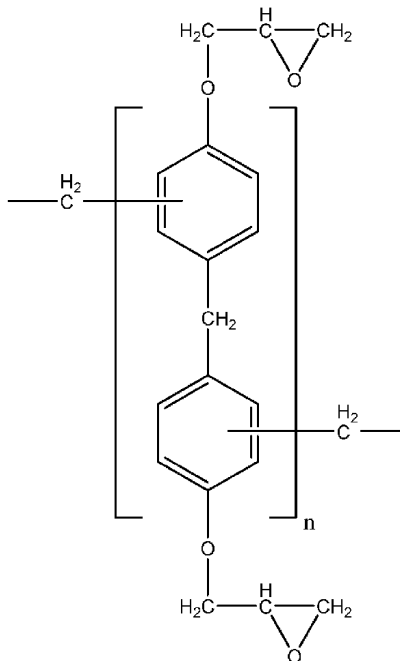
[0080] 오쏘크레졸노볼락형 에폭시 수지(a-d)의 예



[0081]

[0082] (n은 정수를 나타내고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타낸다)

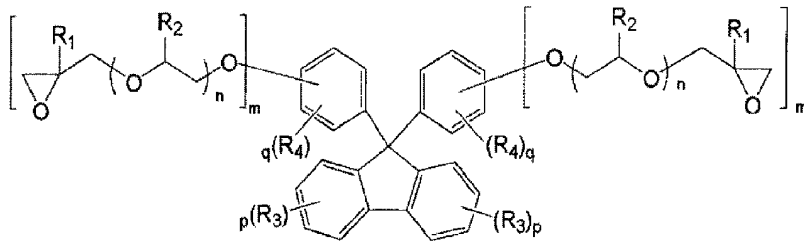
[0083] 페놀노볼락형 에폭시 수지(a-e)의 예



[0084]

[0085] (n은 정수를 나타낸다)

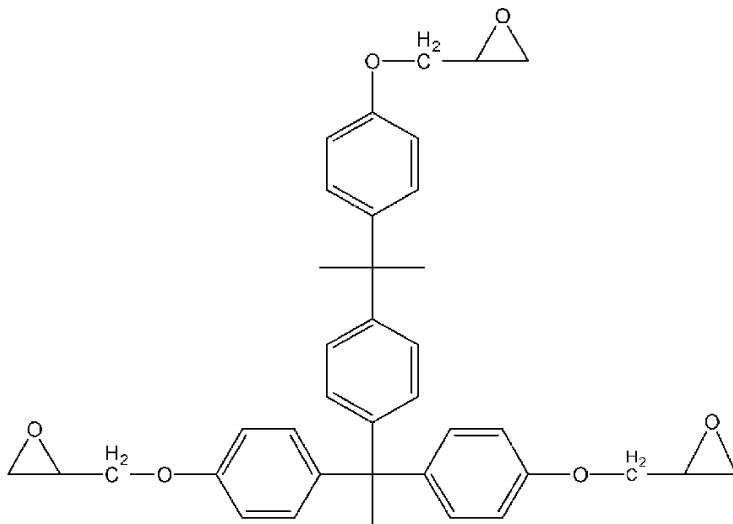
[0086] 플루오렌형 에폭시 수지(a-f)의 예



[0087]

[0088] [화학식 중, R₁은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; R₂는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; R₃은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고; R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고; n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고; m은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수를 나타내고; p는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내고; q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다]

[0089] 비스페놀형 3작용 에폭시 수지(a-g)의 예



[0090]

[0091] 에폭시 수지(a-a) 내지 (a-g)는 벌키(bulky)한 기(아릴기)를 갖고 있기 때문에, 이들 에폭시 수지를 포함하는 수지 경화물의 내열성이 향상되기 쉽다. 또한, 이들 에폭시 수지를 포함하는 수지 경화물은, 투명성이 높아지기 쉽고, 접착성도 높아지기 쉽다. 또한, 이들 에폭시 수지를 포함하는 면 봉지제의 점도는, 원하는 범위(E형 점도계에 의해 25℃, 1.0rpm에서 측정된 점도가 10 내지 10000mPa·s)로 조정되기 쉽다. 그 때문에, 본 발명의 면 봉지제는 스크린 인쇄 등으로 성막하기 쉽다.

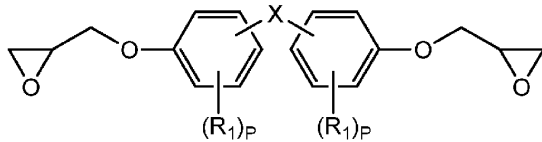
[0092] 그런데, 한편으로, 이들 벌키한 기를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 수지 경화물은, 플라즈마에 노출되는 것으로 투명성이 저하되어, 헤이즈 상승이 생기기 쉽다. 이에 대하여, 특정한 아민 화합물(b2)을 배합한 본 발명의 면 봉지제는, 그 수지 경화물의 투명성의 저하나 헤이즈 상승이 억제되어 있다.

[0093] 본 발명의 면 봉지제는, 점도를 후술하는 범위로 조정하기 쉽게 하기 위해서, 에폭시 수지(a)로서, 적어도 저분자량의 에폭시 수지(a-1)를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 면 봉지제에, 필요에 따라 고분자량의 에폭시 수지(a-2)를 추가로 첨가함으로써, 시트상 등의 면 봉지 성형물을 얻을 수도 있다.

[0094] 저분자량의 에폭시 수지(a-1)란, 중량 평균 분자량이 200 내지 800인 에폭시 수지이며; 바람직하게는 중량 평균 분자량이 300 내지 700인 에폭시 수지이면 좋다. 「중량 평균 분자량(Mw)」은, 폴리스타이렌을 표준 물질로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된다.

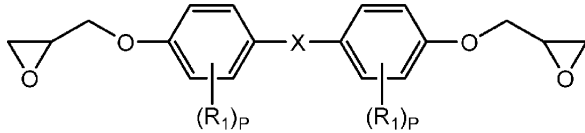
[0095] 에폭시 수지(a-1)의 예에는, 비스페놀형 에폭시 화합물, 페놀노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸노볼락형 에폭시 화합물 등이 포함된다. 비스페놀형 에폭시 화합물의 예에는, 화학식 X로 표시되는 화합물이 포함되고, 바람직한 예에는, 화학식 X'로 표시되는 화합물이 포함된다.

[0096] [화학식 X]



[0097]

[0098] [화학식 X']



[0099]

[0100] 화학식 X에서, X는 단일 결합, 메틸렌기, 아이소프로필리덴기, -S- 또는 -SO₂-를 나타내고; R₁은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, n은 2 이상의 정수를 나타내고, P는 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0101] 페놀 유도체와 에피클로로하이드린을 모노머 성분으로서 포함하는 올리고머의 페놀 유도체의 예에는, 비스페놀, 수소화 비스페놀, 페놀노블락, 크레졸노블락 등이 포함된다.

[0102] 저분자량의 에폭시 수지(a-1)의 바람직한 예에는, 비스페놀형 에폭시 화합물, 또는 비스페놀과 에피클로로하이드린을 모노머 성분으로 하는 올리고머가 포함되고, 보다 바람직하게는 상기 화학식 X에서, 반복 수 n이 2 내지 4인 올리고머이다. 이는, 후술하는 면 봉지 성형물을 얻을 때에, 본 발명의 면 봉지체에, 추가로 임의로 배합될 수 있는 고분자량의 에폭시 수지(a-2)와의 친화성이 높기 때문이다. 저분자량의 에폭시 수지(a-1)에 포함되는 반복 구조 단위는, 고분자량의 에폭시 수지(a-2)에 포함되는 반복 구조 단위와 동일하여도 상이하여도 좋다.

[0103] 저분자량의 에폭시 수지(a-1)의 에폭시 당량은 100 내지 800g/eq인 것이 바람직하다.

[0104] 본 발명의 봉지용 조성물에 포함되는 저분자량의 에폭시 수지(a-1)는, 주로, 소자에 열 압착할 때의 봉지용 시트의 유동성을 높여 소자에의 밀착성을 높이는 기능을 갖는다.

[0105] 본 발명의 면 봉지체를 이용하여, 시트상 등의 면 봉지 성형물을 얻을 수도 있다. 면 봉지 성형물에는, 고분자량의 에폭시 수지(a-2)와, 저분자량의 에폭시 수지(a-1)의 어느 한쪽 또는 양쪽이 포함되어 있어도 좋다.

[0106] 고분자량의 에폭시 수지(a-2)의 예에는, 페놀 수지와 에피클로로하이드린을 모노머 성분으로서 포함하는 수지 또는 올리고머가 포함되고, 바람직하게는 올리고머이다. 페놀 수지란, 나프톨 수지 등의 하이드록시아릴계 수지를 포함한다. 고분자량의 페놀형 에폭시 수지(a-2)의 중량 평균 분자량(Mw)은 3×10³ 내지 2×10⁴이며, 바람직하게는 3×10³ 내지 7×10³이다. 「중량 평균 분자량(Mw)」은 폴리스타이렌을 표준 물질로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된다.

[0107] 에폭시 수지(a-2)의 중량 평균 분자량(Mw)을 상기의 수치 범위로 함으로써, 접착력이 강하고 투습도가 낮은 봉지막을 제작하는 면 봉지 성형물을 얻을 수 있다. 또한, 중량 평균 분자량(Mw)이 상기의 수치 범위인 에폭시 수지(a-2)를 포함하는 면 봉지체는 코팅하기 쉽고, 또한 시트상으로 성막하기 쉽다.

[0108] 에폭시 수지(a-2)의 중량 평균 분자량(Mw)은 과잉으로 높지 않고, 적절히 제어되어 있다. 이 때문에, 본 발명의 면 봉지체를 경화시킨 경화물(봉지 부재)은 투습성이 낮고, 접착력이 높다.

[0109] 에폭시 수지(a-2)는, 페놀 수지와 에피클로로하이드린을 모노머 성분으로 하는 올리고머인 것이 바람직하다. 에폭시 수지(a-2)의 모노머 성분의 모두를 페놀 수지와 에피클로로하이드린으로 하여도 좋고, 모노머 성분의 일부를 페놀 수지와 에피클로로하이드린 이외의 화합물(코모노머 성분)로 하여도 좋다. 모노머 성분의 일부를 상기 코모노머 성분으로 함으로써, 얻어지는 에폭시 수지(a-2)의 중량 평균 분자량(Mw)을 원하는 값으로 제어하기 쉬워진다. 에폭시 수지(a-2)의 모노머 성분을 적절히 선택함으로써, 봉지용 조성물의 도막 표면의 평활성을 향상시킬 수 있다.

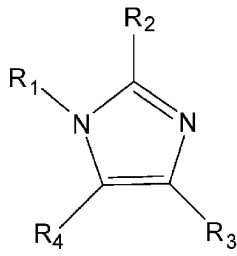
[0110] 에폭시 수지(a-2)의 에폭시 당량은 500 내지 10000g/eq인 것이 바람직하다.

[0111] 본 발명의 면 봉지 성형물에 포함되는 에폭시 수지에 있어서, 고분자량의 에폭시 수지(a-2)와 저분자량의 에폭

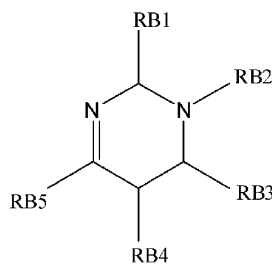
시 수지(a-1)의 비율은 특별히 한정되지 않고, 원하는 점도가 실현되도록 조성을 조정하는 것이 바람직하다. 고분자량의 에폭시 수지(a-2)의 함유량이 지나치게 많으면, 경화물(시일 부재)의 투습도가 높아지는 경향이 있다. 또한, 유기 EL 소자 등에 압착시킬 때의 유동성이 낮아지고, 봉지용 시트와 유기 EL 소자 등의 사이에 간극이 형성되기 쉬워진다. 한편, 고분자량의 에폭시 수지(a-1)의 함유량이 지나치게 적으면, 취급성이 저하될 우려가 있다.

- [0112] 아민 화합물(b)
- [0113] 본 발명의 면 봉지체에 포함되는 아민 화합물(b)은 3급 아민의 금속 착체(b1) 또는 특정한 아민 화합물(b2)일 수 있다. 이들 아민 화합물(b)은 경화 촉진제로서 기능할 수 있다.
- [0114] 즉, 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지체는, 3급 아민의 금속 착체(b1)를 포함한다. 3급 아민의 금속 착체(b1)는, 금속 이온과, 당해 금속 이온에 배위되는 3급 아민과, 당해 금속 이온에 배위 또는 이온 결합하는 음이온성 리간드를 포함한다.
- [0115] 금속 착체(b1)에서의 금속 이온은, Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 이온이면 좋다. 면 봉지체의 투명성을 향상시킨다고 하는 관점에서는 Zn이 바람직하다. 또한 금속 착체(b1)가 2 이상의 금속 이온을 포함하는 경우, 그 중 적어도 하나의 금속 이온이, Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로부터 선택되는 금속 이온이면 좋다.
- [0116] 금속 착체(b1)에서의 3급 아민은, 저장 조건 하에서의 3급 아민의 반응성을 저하시키기 위해서는, 금속 이온과 착체를 형성할 수 있고, 또한 N-H 결합을 갖지 않는 것이 바람직하다. 또한, 금속 착체(b1)에서의 3급 아민의 분자량은 65 내지 300인 것이 바람직하다. 3급 아민의 분자량이 지나치게 크면, 금속 착체(b1)의 면 봉지체에의 용해성이 저하되거나, 촉매 활성이 저하되거나 하는 경우가 있기 때문이다.
- [0117] 금속 착체(b1)에서의 3급 아민은, 하기 화학식 1 내지 6의 어느 것으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다. 이들 화합물은, 환을 구성하는 질소 원자 상에 공액계의 전자운이 모여, 금속 이온과 안정되게 착체를 형성하기 쉽다고 생각된다. 또한, 후술하는 것과 같이, 이들 화합물을 포함하는 면 봉지체의 경화물층은, 플라즈마 처리되어도 투명성의 저하나 헤이즈 상승이 적고, 양호한 플라즈마 내성이나 내후성을 갖는다고 생각된다.

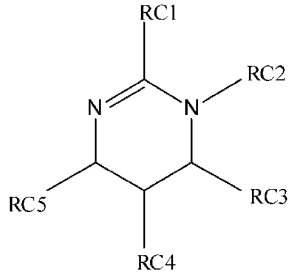
[화학식 1]



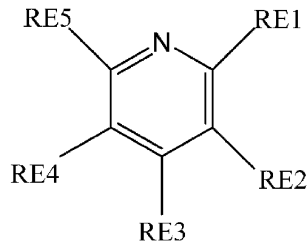
[화학식 2]



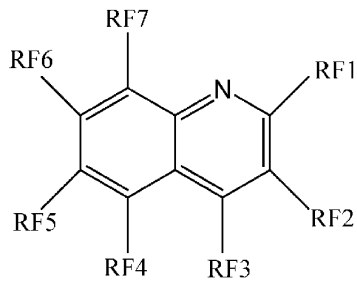
[화학식 3]



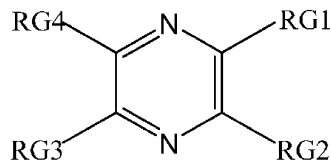
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[0118]

[0119]

화학식 1에서, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기이다. 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0120]

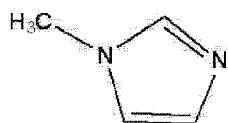
R₁은 수소 원자 이외의 치환기(지방족 탄화수소기, 아릴기, 하이드록실기 또는 사이아노에틸기)이다. R₁이 다른 치환기인 경우와 비교하여, R₁이 수소 원자이면, 면 봉지체의 경화물로 이루어지는 봉지층이 플라즈마 등에 노출됨으로써, 투명성이 저하되는 경우가 있기 때문이다.

[0121]

화학식 1로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 1-메틸이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-아이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-부틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸 등이 포함된다.

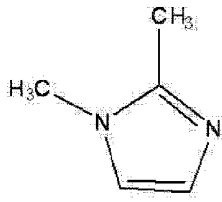
[0122]

[화학식 1-1]



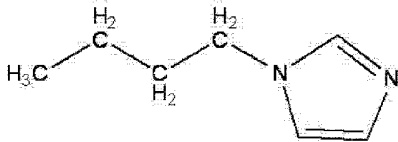
[0123]

[0124] [화학식 1-2]



[0125]

[0126] [화학식 1-3]



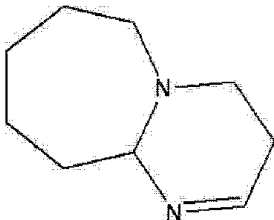
[0127]

[0128] 화학식 2에서, RB1, RB3, RB4, RB5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다. RB2는 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다. RB1, RB2, RB3, RB4, RB5로부터 적절히 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다.

[0129] 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0130] 화학식 2로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 1,8-다이아조바이사이클로[5,4,0]운데카-7-엔이 포함된다.

[0131] [화학식 2-1]



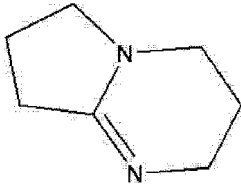
[0132]

[0133] 화학식 3에서, RC1, RC3, RC4, RC5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다. RC2는 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다. RC1, RC2, RC3, RC4, RC5로부터 적절히 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다.

[0134] 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0135] 화학식 3으로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 1,5-다이아조바이사이클로[4,3,0]논-5-엔이 포함된다.

[0136] [화학식 3-1]



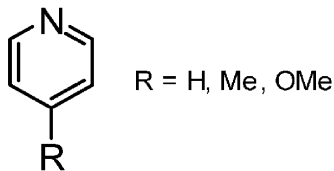
[0137]

[0138] 화학식 4에서, RE1, RE2, RE3, RE4, RE5는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다. RE1, RE2, RE3, RE4, RE5로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다.

[0139] 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0140] 화학식 4로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 하기 화학식 4-1로 표시되는 화합물이 포함된다.

[0141] [화학식 4-1]



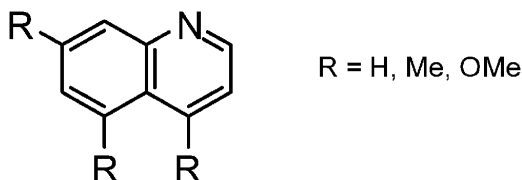
[0142]

[0143] 화학식 5에서, RF1, RF2, RF3, RF4, RF5, RF6, RF7는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다. RF1, RF2, RF3, RF4, RF5, RF6, RF7로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다.

[0144] 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0145] 화학식 5로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 하기 화학식 5-1로 표시되는 화합물이 포함된다.

[0146] [화학식 5-1]



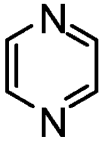
[0147]

[0148] 화학식 6에서, RG1, RG2, RG3, RG4는 각각 독립적으로 수소기, 탄소수 1 내지 17의 헤테로원자를 함유하여도 좋은 지방족 탄화수소기, 하이드록실기, 아릴 함유기 또는 사이아노에틸기를 나타낸다. RG1, RG2, RG3, RG4로부터 선택된 복수의 기가 서로 연결되어, 지환식환, 방향족환, 또는 산소, 질소, 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 복소환을 형성하여도 좋다.

[0149] 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0150] 화학식 6으로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 하기 화학식 6-1로 표시되는 화합물이 포함된다.

[0151] [화학식 6-1]



[0152]

[0153] 이들 3급 아민 중, 예컨대 화학식 4로 표시되는 화합물의 pKa는 5 부근인 데 비하여, 화학식 1로 표시되는 화합물의 pKa는 7 부근이며, 화학식 2로 표시되는 화합물의 하나인 다이아자바이사이클로운데센의 pKa는 12 부근이다. 즉, 화학식 1 이나 2로 표시되는 화합물은, 화학식 4로 표시되는 화합물보다도 높은 염기성을 나타내는 경향이 있다. 즉, 금속 착체(b1)에서의 3급 아민은, 염기성도가 높고, 에폭시 수지에 대한 경화 활성이 양호하기 때문에, 화학식 1 내지 3의 어느 것으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0154] 금속 이온과 착체를 형성하는 3급 아민은, 1종류이어도 좋고, 2종류 이상이어도 좋다. 즉, 금속 착체(b1)는 복수의 금속 이온을 중심 금속으로 하는 복핵(複核) 착체이어도 좋다.

[0155] 금속 착체(b1)에 있어서 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비는 0.5 내지 6.0인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 2.0이다. 몰비가 0.5 이상이면, 금속 착체(b1)에 배위되는 3급 아민이 많아, 면 봉지체의 경화성이 양호해지기 쉽다. 한편, 몰비가 6.0 이하이면, 금속 착체(b1)에 배위되는 3급 아민이 적기 때문에, 면 봉지체의 저장 안정성이 양호해진다. 몰비가 상기 범위 내이면, 경화성과 저장 안정성의 밸런스가 양호해진다.

[0156] 금속 착체(b1)에서의 음이온성 리간드는, O, S, P, 할로젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자를 갖는 산성기를 갖고, 금속 이온에 배위 결합 또는 이온 결합하는 화합물이다.

[0157] 음이온성 리간드의 가수는, 금속 이온의 가수보다도 작은 것이 바람직하다. 금속 이온보다도 작은 가수의 음이온성 리간드는, 하나의 금속 이온에 2 이상 결합할 수 있어, 금속 착체(b1)를 안정화시킬 수 있기 때문이다.

[0158] 음이온성 리간드의 분자량은 17 내지 200인 것이 바람직하다. 음이온성 리간드의 분자량이 17 이상이면, 후술하는 것과 같이, 금속 이온과 3급 아민의 배위 결합 거리가 작아지기 쉽기 때문에, 금속 착체(b1)의 경화성이 손상되기 어렵다고 생각된다. 한편, 음이온성 리간드의 분자량이 200 이하이면, 음이온성 리간드가 지나치게 크지 않기 때문에, 그의 입체 장애에 의해 3급 아민이 금속 이온에 배위되는 것을 현저히 방해하지도 않는다고 생각된다. 그 결과, 금속 착체(b1)의 저장 조건 하에서의 안정성이 손상되기 어렵다고 생각된다.

[0159] 음이온성 리간드의 반경은, 2.0Å 이상인 것이 바람직하고, 2.4Å 이상인 것이 보다 바람직하다. 금속 착체(b1)의 경화성을 양호하게 하기 위해서이다. 예컨대, 2개의 음이온성 리간드가 금속 이온에 배위되어 있는 경우, 당해 금속 이온에 3급 아민이 추가로 배위되면, 한쪽의 음이온성 리간드와 금속 이온의 결합과, 다른 쪽의 음이온성 리간드-금속 이온의 결합이 이루는 각도가 좁혀져 안정화된다고 생각된다. 음이온성 리간드의 반경이 2.0Å 이상이면, 이들의 결합거리 이루는 각도가 좁아지기 어렵기 때문에, 금속 이온과 3급 아민의 배위 결합 거리가 작아지기 쉽다고 생각된다. 그 결과, 금속 착체(b1)의 경화성이 손상되기 어렵다고 생각된다. 금속 착체(b1)의 경화성이 손상되기 어려우면, 특히 경화물의 표면의 경화도가 높아지기 쉽다. 경화물의 표면의 경화도가 높으면, 경화물의 표면에 패시베이션층 등을 형성했을 때에, 경화물의 표면의 평활성이 손상되기 어렵다. 그 때문에, 경화물의 외부 헤이즈가 상승하기 어려워, 투명성이 손상되기 어렵다고 생각된다.

[0160] 한편, 음이온성 리간드의 반경의 상한은 200Å 정도로 할 수 있다. 음이온성 리간드의 반경이 200Å 이하이면, 음이온성 리간드의 크기가, 그의 입체 장애에 의해 3급 아민이 금속 이온에 배위되는 것을 현저히 방해하지도 않는다고 생각된다. 그 결과, 금속 착체(b1)의 저장 조건 하에서의 안정성이 손상되기 어렵다고 생각된다.

[0161] 음이온성 리간드의 반경은, 음이온성 리간드의 코놀리 부피(Connolly volume)를 구한 후; 코놀리 부피를 진구(眞球)의 부피로 가정했을 때의 반경으로 하여 산출할 수 있다.

[0162] 음이온성 리간드의 코놀리 부피는, 음이온성 리간드의 구조를 최적화한 후, 예컨대 Material Studio 6.0 Dmol3을 이용하여 계산할 수 있다. 음이온성 리간드의 구조의 최적화는 MM2(분자 역학 계산법)이나 PBE/DNP 4.4로 행할 수 있다. 이와 같이, 음이온성 리간드의 구조를 최적화한 후, 코놀리 반경을 1.0Å로 하여, 코놀리 부피를 구한다.

[0163] 예컨대, 아세트산 이온의 반경을 계산하는 경우에 대하여 설명한다. 아세트산 이온의 코놀리 부피를, 전술한 방법으로 구하면, 54.8Å³이 된다. 이 부피를, 진구의 부피로서 가정하여 상기 진구의 반경을 구하면, 약 2.36

Å이 되며, 이것을 아세트산 이온(리간드)의 반경으로 할 수 있다.

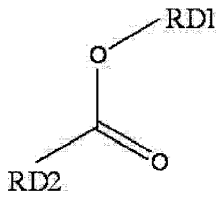
[0164] 한편, 염화물 이온이나 황산 이온 등의 반경은, 화학 편람 기초편 개정 2판 (일본화학학회편)에 기재된 이온 반경(Shannon 및 Prewitt에 의한 계산값)으로 할 수 있다.

[0165] 음이온성 리간드의 가수는 금속 이온의 가수보다도 작고, 또한 음이온성 리간드의 반경은 2.0Å 이상(바람직하게는 2.4Å 이상)인 것이 보다 바람직하다.

[0166] 음이온성 리간드는, 카복실레이트 화합물, 1,3-다이카보닐 화합물, 다이싸이오카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온, 싸이오카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온, 싸이오노카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온, 1,3-다이싸이오카보닐 화합물, 질산화물 이온, 할로젠 이온 등일 수 있다.

[0167] 카복실레이트 화합물은, 하기 화학식 7A로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

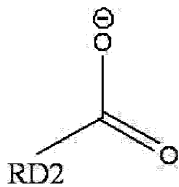
[0168] [화학식 7A]



[0169]

[0170] 화학식 7A에서, RD1은 유리되거나 수소기를 나타낸다. RD2는 수소기, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 하이드록실기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기는, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴 함유기여도 좋고, 탄소수 1 내지 7의 직쇄상 내지 분기 알킬기인 것이 바람직하다. RD1이 유리되는 것은, 하기 화학식 7B와 같이 카복실레이트 화합물이 음이온으로 되어 있는 것을 나타낸다. RD1이 수소기인 경우는, 하이드록실기가 금속 이온에 배위되고; RD1이 유리되는 경우는, O⁻이 금속 이온에 배위되어 있는 경우가 많다.

[0171] [화학식 7B]

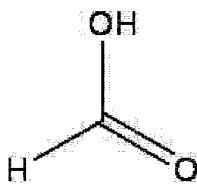


[0172]

[0173] 화학식 7A로 표시되는 카복실레이트 화합물의 예에는, 탄소수 2 내지 10의 알킬카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온, 탄소수 7 내지 10의 아릴카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온 등이 포함된다.

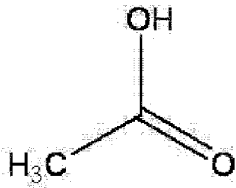
[0174] 탄소수 1 내지 10의 알킬카복실산의 예에는, 폼산, 아세트산, 뷰탄산, 2-에틸뷰탄산, 2,2-다이메틸뷰탄산, 2-에틸헥산산, 3-메틸뷰탄산, 2,2-다이메틸프로판산 등이 포함되고, 특히 폼산, 아세트산, 2-에틸헥산산이 바람직하다.

[0175] [화학식 7A-1]



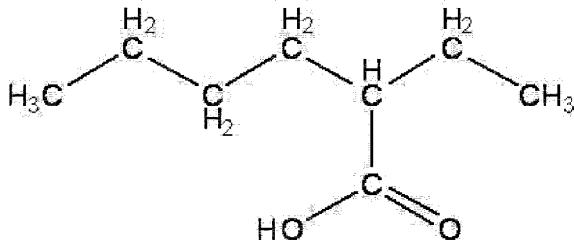
[0176]

[0177] [화학식 7A-2]



[0178]

[0179] [화학식 7A-3]



[0180]

[0181] 탄소수 7 내지 10의 아릴카복실산의 예에는, 벤조산, 나프텐산 등이 포함된다.

[0182] 1,3-다이카보닐 화합물은, 화학식 8로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0183] [화학식 8]

[0184] $R1-(C=O)-CH=C(O)-R2$

[0185] 화학식 8에서, R1 및 R2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이다. 탄소수 1 내지 10의 알킬기는, 메틸기, 에틸기 등일 수 있다. 탄소수 6 내지 10의 아릴기는, 페닐기, 나프틸기 등일 수 있다. 1,3-다이카보닐 화합물의 예에는 아세틸아세토네이트 등이 포함된다.

[0186] 다이싸이오카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온의 예에는, 탄소수 1 내지 10의 알킬다이싸이오카복실산이나 그의 다이싸이오카복실레이트 음이온, 탄소수 7 내지 15의 아릴다이싸이오카복실산이나 그의 다이싸이오카복실레이트 음이온 등이 포함된다.

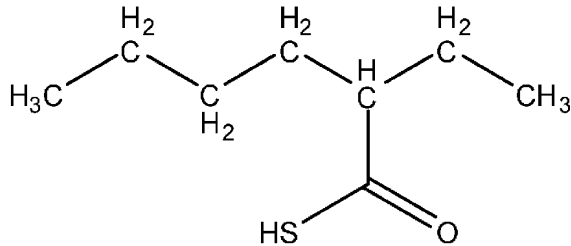
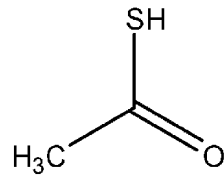
[0187] 탄소수 1 내지 10의 알킬다이싸이오카복실산의 예에는, 다이싸이오폴산, 다이싸이오아세트산, 다이싸이오프로판산, 다이싸이오-2-에틸헥산산 등이 포함된다.



[0188]

[0189] 싸이오카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온의 예에는, 탄소수 1 내지 10의 알킬싸이오카복실산이나 그의 알킬싸이오카복실레이트 음이온, 탄소수 7 내지 15의 아릴싸이오카복실산이나 그의 아릴싸이오카복실레이트 음이온 등이 포함된다.

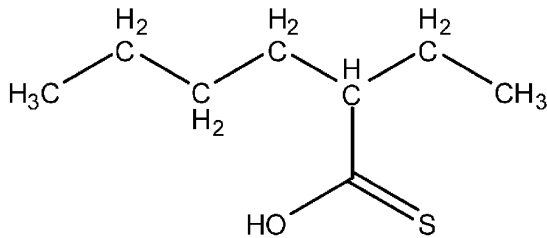
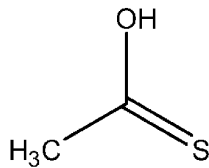
[0190] 탄소수 1 내지 10의 알킬싸이오카복실산의 예에는, 싸이오아세트산, 싸이오-2-에틸헥산산 등이 포함된다.



[0191]

[0192] 싸이오노카복실산이나 그의 카복실레이트 음이온의 예에는, 탄소수 1 내지 10의 알킬싸이오노카복실산이나 그의 알킬싸이오노카복실레이트 음이온, 탄소수 7 내지 15의 아릴싸이오노카복실산이나 그의 아릴싸이오노카복실레이트 음이온 등이 포함된다.

[0193] 탄소수 1 내지 10의 알킬싸이오노카복실산의 예에는, 싸이오노아세트산, 싸이오노-2-에틸헥산산 등이 포함된다.



[0194]

[0195] 1,3-다이싸이오카보닐 화합물은, 화학식 9로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0196] [화학식 9]

[0197] $R_3-(C=S)-CH=C(S)-R_4$

[0198] 화학식 9에서, R3 및 R4는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이다. 탄소수 1 내지 10의 알킬기는, 메틸기, 에틸기 등일 수 있다. 탄소수 6 내지 10의 아릴기는, 페닐기, 나프틸기 등일 수 있다.

[0199] 질산화물 이온의 예에는 NO_3^- 이 포함된다. 할로젠 이온의 예에는 Br^- 등이 포함된다.

[0200] 음이온성 리간드에 포함되는, O, S, P, 할로젠으로부터 선택되는 원자(금속 이온에 결합할 수 있는 원자)의 수는 1이어도 2 이상이어도 좋다. 금속 이온에 결합할 수 있는 원자를 2 이상 포함하는 음이온성 리간드는, 금속 이온과 하나의 원자를 통해서 결합하여도 좋고; 2 이상의 원자의 각각을 통해서 결합하여도 좋다. 금속 이온과 환을 형성하여 금속 착체(b1)를 전자적으로 안정화시키기 쉽고, 또한 금속 착체(b1)의 경화성을 양호하게 유지

하기 위해서는, 음이온성 리간드에 포함되는 금속 이온과 결합할 수 있는 원자의 수는 2 이상인 것이 바람직하다.

[0201] 금속 이온과 결합할 수 있는 원자를 2 이상 포함하는 음이온성 리간드는, 금속 이온과 3 내지 7원환을 형성할 수 있는 것이 바람직하다. 그와 같은 음이온성 리간드가 바람직한 예에는, 전술한 화학식 7A로 표시되는 카복실레이트 화합물이 포함된다. 화학식 7A로 표시되는 카복실레이트 화합물은, 카보닐기를 구성하는 산소 원자 또는 카보닐기와 인접하는 산소 원자의 어느 것을 통해서 금속 이온과 결합할 수 있다.

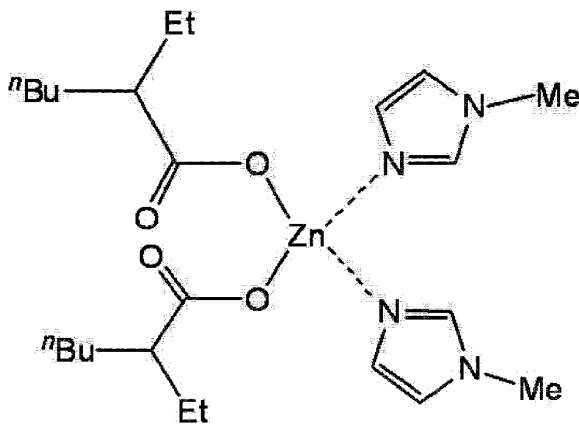
[0202] 금속 착체(b1)는, 금속 이온에, 전술한 화학식 1 내지 3의 어느 화학식으로 표시되는 3급 아민과, 전술한 화학식 7A로 표시되는 카복실레이트 화합물이 각각 배워진 화합물인 것이 바람직하다.

[0203] 금속 이온에 배워지는 3급 아민은, 상기 화학식 1 내지 3의 어느 1종류이어도 좋고, 2종류 이상이어도 좋다.

[0204] 본 발명의 면 봉지제의 저장 안정성을 유지하면서, 유기 EL 소자의 열화를 억제할 수 있는 온도에서 경화를 진행시키기 위해서는, 금속 착체(b1)는 화학식 1 내지 3으로 표시되는 2개의 아민 화합물과, 화학식 7A로 표시되는 2개의 카복실레이트 화합물이 금속 이온에 배워진 착체인 것이 바람직하다.

[0205] 구체적으로는, 하기 화학식 10으로 표시되는 금속 착체가 바람직하다.

[0206] [화학식 10]



[0207]

[0208] 금속 착체(b1)는, 에폭시 수지(a)나, 임의의 산 무수물(c) 등에 용해되기 쉽도록, 그들과의 극성이 가까운 쪽이 바람직하다. 또한, 금속 착체(b1)에서의 3급 아민도, 에폭시 수지(a)나, 임의의 산 무수물(c) 등에 용해되기 쉽도록, 그들과의 극성이 가까운 쪽이 바람직하다.

[0209] 3급 아민이 금속 이온과 착체를 형성하고 있는지 여부는, 금속 착체(b1)에서의 3급 아민의 ¹HNMR의 화학 시프트와, 3급 아민 단독의 ¹HNMR의 화학 시프트의 대비에 의해서 확인할 수 있다. 즉, 금속 착체(b1)에서의 3급 아민의 ¹HNMR(CDC1₃ 중, 25℃, 270MHz)의 화학 시프트가, 3급 아민 단독의 ¹HNMR(CDC1₃ 중, 25℃, 270MHz)의 화학 시프트에 비하여 0.05ppm 이상, 바람직하게는 0.1ppm 이상, 보다 바람직하게는 0.4ppm 이상 이동해 있는 피크를 포함하는 것에 의해, 3급 아민이 금속 이온과 착체를 형성하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 피크의 이동량의 상한은, 특별히 제한되지 않지만, 통상 1ppm 정도이며, 보다 일반적으로는 0.7ppm이 되는 경우가 많다.

[0210] 면 봉지제 중의 3급 아민이 금속 이온과 착체를 형성하고 있는지 여부(면 봉지제가 금속 착체(b1)를 포함하는지 여부)는, 면 봉지제의 ¹HNMR의 화학 시프트 중 3급 아민에 유래되는 화학 시프트와, 3급 아민 단독의 ¹HNMR의 화학 시프트의 대비에 의해서도 확인할 수 있다. 그 경우도, 전술한 것과 마찬가지로, 면 봉지제의 ¹HNMR(CDC1₃ 중, 25℃, 270MHz)의 화학 시프트 중 3급 아민에 유래되는 화학 시프트가 3급 아민 단독의 ¹HNMR(CDC1₃ 중, 25℃, 270MHz)의 화학 시프트에 대하여 0.05ppm 이상, 바람직하게는 0.1ppm 이상, 보다 바람직하게는 0.4ppm 이상 이동해 있는 피크를 포함하는 것에 의해, 면 봉지제 중의 3급 아민이 금속 이온과 착체를 형성하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 피크의 이동량의 상한도, 전술한 것과 마찬가지로, 1ppm 정도, 바람직하게는 0.7ppm 정도일

수 있다.

[0211] 또는, 면 봉지체 중의 3급 아민이 금속 이온과 착체를 형성하고 있는지 여부(면 봉지체가 금속 착체(b1)를 포함하는지 여부)는, 면 봉지체의 ¹HNMR의 화학 시프트와, 금속 착체(b1) 단독의 ¹HNMR의 화학 시프트의 대비에 의해서도 확인할 수 있다. 예컨대, 면 봉지체의 ¹HNMR의 화학 시프트 중에, 금속 착체(b1) 단독의 ¹HNMR의 화학 시프트와 동일한 화학 시프트가 있으면, 면 봉지체가 금속 착체(b1)를 포함하고 있다고 판단할 수 있다.

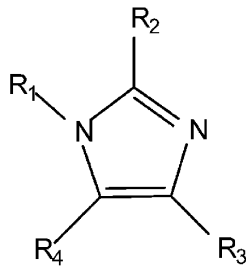
[0212] ¹HNMR에서 이동하는 피크는, 3급 아민이 금속 이온에 배위됨으로써, 전자 상태가 변화되는 수소 원자에 유래된다고 생각된다. 그와 같은 수소 원자는, 통상, 질소 원자를 포함하는 공액계의 주변에 존재하는 수소 원자라고 생각된다. 예컨대, 3급 아민이 화학식 1로 표시되는 이미다졸 화합물인 경우, ¹HNMR에서 이동하는 피크는, 4위치 또는 5위치의 수소 원자에 귀속되는 경우가 많다.

[0213] 질소 원자를 포함하는 공액계의 주위에 존재하는 수소 원자의 주위에 별키한 기를 갖고 있지 않은 3급 아민은, 공액계에 포함되는 질소 원자가 금속 이온에 가까이 가기 쉽기 때문에, 금속 이온에 배위되기 쉽다고 예상된다.

[0214] 면 봉지체에서의 금속 착체(b1)의 함유량은, 「금속 착체(b1)의 활성 작용기(3급 아미노기)/면 봉지체에 포함되는 예폭시기」의 당량비가 0.008 내지 0.3인 것이 바람직하다. 면 봉지체의 경화성을 높이기 위해서는, 0.01 내지 0.2인 것이 바람직하고, 0.03 내지 0.152인 것이 보다 바람직하다. 금속 착체(b1)는, 1종의 금속 착체만으로 구성되어도 좋고, 2종 이상의 금속 착체의 조합이어도 좋다.

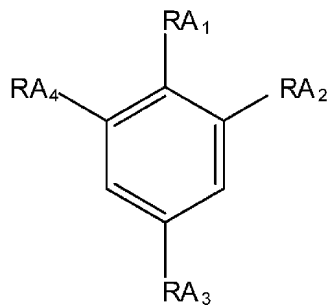
[0215] 본 발명의 제 2 형태의 면 봉지체는, 특정한 아민 화합물(b2)을 포함한다. 특정한 아민 화합물(b2)은 화학식 11 또는 12로 표시된다.

[0216] [화학식 11]



[0217]

[0218] [화학식 12]



[0219]

[0220] 화학식 11에서, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 아릴 함유기, 하이드록실기, 사이아노에틸기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

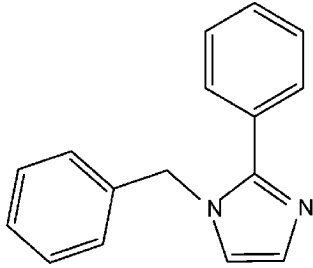
[0221] R₁은 바람직하게는, 수소 원자 이외의 치환기(지방족 탄화수소기, 아릴기, 하이드록실기 또는 사이아노에틸기)인 것이 바람직하다. R₁이 다른 치환기인 경우와 비교하여, R₁이 수소 원자이면, 면 봉지체의 경화물로 이루어지는 봉지층이 플라즈마 등에 노출됨으로써, 투명성이 저하되는 경우가 있기 때문이다.

[0222] 단, R₂ 및 R₄의 어느 한쪽 또는 양쪽이 아릴기인 경우에는, R₁이 수소 원자이어도 상관없다. 수소 원자인 R₁의 반응성을 아릴기인 R₂ 및 R₄가 저하시킬 수 있기 때문이다.

[0223] 화학식 11로 표시되는 화합물은 염으로 되어 있어도 좋다. 염의 예에는, 염산염, 아이소사이아눌산염, 트라이아진아이소사이아눌산염 등이 포함된다.

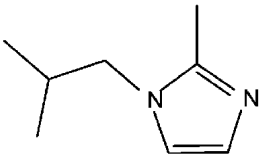
[0224] 화학식 11로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 화합물이 포함된다.

[0225] [화학식 11-1]



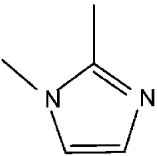
[0226]

[0227] [화학식 11-2]



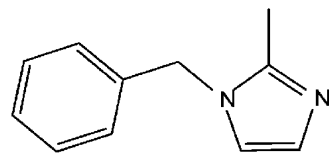
[0228]

[0229] [화학식 11-3]



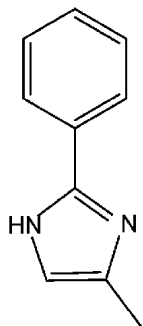
[0230]

[0231] [화학식 11-4]



[0232]

[0233] [화학식 11-5]



[0234]

[0235] 화학식 12에서, RA₁, RA₂, RA₃, RA₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기, 아

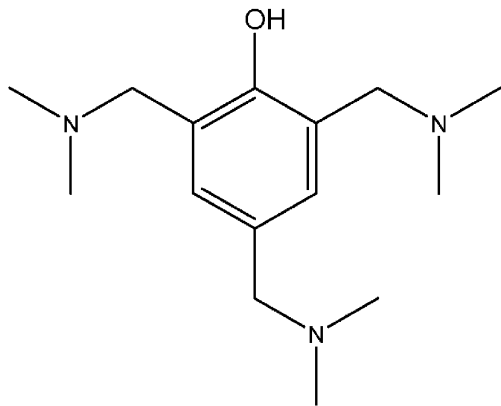
릴 함유기, 하이드록실기, 다이메틸아미노메틸기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 17의 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 아릴 함유기의 예에는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기와, 벤질기 등의 아릴알킬기가 포함된다. 아릴 함유기의 구성 탄소수는 6 내지 11의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0236] 단, 화학식 12에서, RA₁, RA₂, RA₃, RA₄의 어느 1개는 다이메틸아미노기이다. 바람직하게는, RA₂, RA₃, RA₄ 중의 2개가 다이메틸아미노기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 RA₂, RA₃, RA₄의 모두가 다이메틸아미노기이다. 화학식 2의 RA₁, RA₂, RA₃ 또는 RA₄가 나타내는 다이메틸아미노메틸기는 적절한 반응성(구핵 반응성)을 갖는다. 즉, 다이메틸아미노메틸기(Me₂NCH₂-)의 메틸기(Me)가 벌키한 알킬기가 되면 반응성이 저하되기 때문에, 본 발명의 면 봉지제의 경화 촉진제로서는 적합하지 않는 경우가 있다. 또한, 다이메틸아미노메틸기(Me₂NCH₂-)를 다이메틸아미노기(Me₂N-)로 하면, 반응성이 지나치게 높아지기 때문에, 저장 안정성이 저하되어 본 발명의 면 봉지제의 경화 촉진제로서는 적합하지 않는 경우가 있다. 한편, 여기서 말하는 저장 안정성이란, 저장 조건 하에서 경화 반응이 진행되기 어려워, 점도가 상승하기 어려운 것을 말한다.

[0237] 화학식 12로 표시되는 화합물은 염으로 되어 있어도 좋다. 염의 예에는, 염산염, 2-에틸헥산산염 등이 포함된다.

[0238] 화학식 12로 표시되는 아민 화합물의 구체예에는, 이하의 화합물이 포함된다.

[0239] [화학식 12-1]



[0240] .

[0241] 아민 화합물(b2)은, 에폭시 수지(a)나, 임의의 산 무수물(c) 등에 용해되기 쉽도록, 그들과의 극성이 가까운 쪽이 바람직하다.

[0242] 면 봉지제에서의 아민 화합물(b2)의 함유량은, 「아민 화합물(b2)의 활성 작용기(3급 아미노기)/면 봉지제에 포함되는 에폭시기」의 당량비가 0.008 내지 0.152인 것이 바람직하고, 0.02 내지 0.15인 것이 보다 바람직하다. 아민 화합물(b2)은 1종의 화합물만으로 구성되어도 좋고, 2종 이상의 화합물의 조합이어도 좋다.

[0243] 산 무수물(c)

[0244] 본 발명의 면 봉지제는 산 무수물(c)을 포함하고 있어도 좋다. 특히, 경화성 수지인 에폭시 수지와, 산 무수물을 포함하는 면 봉지제로부터는, 투명성이 높은 경화물이 얻어지는 경우가 있다. 방향족계의 산 무수물은 착색되어 있는 것이 많기 때문에, 지방족계(방향족계의 수침물)의 산 무수물이 바람직하다. 봉지제에 포함되는 산 무수물의 예에는, 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 트라이멜리트산, 무수 헥사클로로엔도메틸렌테트라하이드로 프탈산, 무수 벤조페논테트라카복실산 등이 포함된다. 투명성이 높은 것은 지방족계의 산 무수물이며, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산이 이용된다.

[0245] 본 발명의 면 봉지제는, 「산 무수물기/에폭시기」의 당량비가 0.8 내지 1.2가 되도록, 산 무수물(c)을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 당량비가 지나치게 작으면, 실온 등의 저장 조건 하에서의 점도 안정성이 저하될 우려가 있다. 한편, 상기 당량비가 지나치게 크면, 미반응된 산 무수물이 많아지고, 투습도가 커지는 등으로, 유기 EL 소자의 열화의 원인이 될 우려가 있다.

- [0246] 커플링제(d)
- [0247] 본 발명의 면 봉지제는, 실레인 커플링제, 타이타늄계 커플링제, 지르코늄계 커플링제, 알루미늄계 커플링제 등의 커플링제를 함유하여도 좋다. 커플링제를 포함하는 면 봉지제는 유리 기판과의 밀착성이 높아진다.
- [0248] 실레인 커플링제의 예에는, 1) 에폭시기를 갖는 실레인 커플링제, 2) 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 갖는 실레인 커플링제, 및 3) 그 밖의 실레인 커플링제가 포함된다. 그 중에서도, 봉지용 조성물의 에폭시 수지와 반응시켜, 경화물 중에 저분자량 성분을 남기지 않도록 하기 위해서는, 1) 에폭시기를 갖는 실레인 커플링제, 및 2) 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 갖는 실레인 커플링제를 이용하는 것이 바람직하다. 에폭시기와 반응한다는 것은, 에폭시기와 부가 반응하는 것 등을 말한다.
- [0249] 1) 에폭시기를 갖는 실레인 커플링제란, 글리시딜기 등의 에폭시기를 포함하는 실레인 커플링제이며; 그 예에는, γ -글리시독시프로필트라이메톡시실레인, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인 등이 포함된다.
- [0250] 2) 에폭시기와 반응 가능한 작용기에는, 1급 아미노기, 2급 아미노기 등의 아미노기; 카복실기 등이 포함되는 것 외에 에폭시기와 반응 가능한 작용기로 변환되는 기(예컨대, 메타크릴로일기, 아이소시아나이드기 등)도 포함된다. 이러한 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 갖는 실레인 커플링제의 예에는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸트라이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸트라이에톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-뷰틸리렌)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인 또는 3-(4-메틸피페라지노)프로필트라이메톡시실레인, 트라이메톡시실릴벤조산, γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 및 γ -아이소시아나이드프로필트라이에톡시실레인 등이 포함된다.
- [0251] 3) 그 밖의 실레인 커플링제의 예에는, 바이닐트리아세톡시실레인, 바이닐트라이메톡시실레인 등이 포함된다. 이들 실레인 커플링제는 1종 단독이어도, 2종 이상의 조합이어도 좋다.
- [0252] 본 발명의 면 봉지제에 포함되는 실레인 커플링제의 분자량은 80 내지 800인 것이 바람직하다. 실레인 커플링제의 분자량이 800을 초과하면, 밀착성이 저하되거나 하는 경우가 있다.
- [0253] 본 발명의 면 봉지제에서의 실레인 커플링제의 함유량은, 면 봉지제 100질량부에 대하여, 0.05 내지 30질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 20질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.3 내지 10질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0254] 그 밖의 임의 성분(e)
- [0255] 본 발명의 면 봉지제에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 밖의 임의 성분(e)을 함유시킬 수 있다. 그 밖의 임의 성분(e)으로서, 수지 성분, 충전제, 개질제, 산화 방지제, 안정제 등을 들 수 있다. 수지 성분의 구체예로서는, 폴리아마이드, 폴리아마이드이미드, 폴리우레탄, 폴리뷰타다이엔, 폴리클로로프렌, 폴리에터, 폴리에스터, 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 블록 공중합체, 석유 수지, 자일렌 수지, 케톤 수지, 셀룰로스 수지, 불소계 올리고머, 실리콘계 올리고머, 폴리실파이드계 올리고머 등을 들 수 있다. 이들 수지 성분은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다. 단, 본 발명의 면 봉지제의 경화물에 투명성이 요구되는 경우에는, 에폭시 수지와 상분리되고, 또한 에폭시 수지와 굴절률 차이가 큰 성분; 구체적으로는, 에폭시 수지의 경화물과의 굴절률 차이가 0.1 이상이며 또한 직경이 0.1 μ m 이상인 무기 필러나 유기 필러 등을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0256] 충전제의 구체예로서는, 유리 비드, 스타이렌계 폴리머 입자, 메타크릴레이트계 폴리머 입자, 에틸렌계 폴리머 입자, 프로필렌계 폴리머 입자 등을 들 수 있다. 이들 충전제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다.
- [0257] 개질제의 구체예로서는, 중합 개시 조제, 노화 방지제, 레벨링제, 젖음성 개량제, 계면 활성제, 가소제 등을 들 수 있다. 이들 개질제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다. 또한, 안정제의 구체예로서는, 자외선 흡수제, 방부제, 항균제 등을 들 수 있다. 이들 안정제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다.
- [0258] 산화 방지제란, 플라즈마 조사나 일광 조사에 의해 발생하는 라디칼을 실활시키는 것(Hindered Amine Light Stabilizer, HALS)이거나, 과산화물을 분해하는 것 등을 말한다. 산화 방지제는 봉지제의 경화물의 변색을 방지할 수 있다.

- [0259] 힌더드 아민의 예에는, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 2,4-다이클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 중축합 생성물, 비스[1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트가 포함된다.
- [0260] 페놀계 산화 방지제의 예에는, 2,6-다이-t-부틸-p-크레졸 등의 모노 페놀류, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 등의 비스페놀류, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페닐)뷰테인 등의 고분자형 페놀류가 포함된다.
- [0261] 인계 산화 방지제는, 포스파이트류로부터 선택되는 산화 방지제 및 옥사포스파페난트렌옥사이드류로부터 선택되는 착색 방지제가 바람직하게 이용된다.
- [0262] 특히, 자외선에의 내성을 부여한다고 하는 점에서는, Tinuvin123(비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바스산), Tinuvin765(비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바스산과 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바스산의 혼합물), Hostavin PR25(다이메틸 4-메톡시벤질 Idenemalonate), Tinuvin 312 또는 Hostavin vsu(에테인다이아마이드 N-(2-에톡시페닐)-N'-(2-에틸페닐)), CHIMASSORB 119 FL(N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌다이아민-2,4-비스[N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노]-6-클로로-1,3,5-트리아진 축합물이 바람직하다.
- [0263] 용제(f)
- [0264] 본 발명의 면 봉지제의 용제(f)를 포함하여도 좋다. 용제(f)는 각 성분을 균일하게 분산 또는 용해시키는 기능을 갖는다. 용제(f)는 각종 유기 용제이어도 좋고, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이스부틸케톤 등의 케톤계 용매; 에터, 다이부틸에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인, 에틸렌글리콜모노알킬에터 등의 에터류; N-메틸피롤리돈 등의 비프로톤성 극성 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류 등이 포함된다. 특히, 본 발명의 면 봉지제에, 임의 성분인 고분자량의 에폭시 수지(a-2)를 첨가하여, 면 봉지 성형물을 얻는 경우는, 고분자량의 에폭시 수지(a-2)를 용해시키기 쉽다는 점에서, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매(케토기를 갖는 용매)가 보다 바람직하다.
- [0265] 본 발명의 면 봉지제의, E형 점도계에 의해 25℃, 1.0rpm에서 측정된 점도는 10 내지 10000mPa·s인 것이 바람직하고, 200 내지 10000mPa·s인 것이 보다 바람직하다. 면 봉지제의 점도를 상기 범위로 함으로써 코팅(예컨대 스크린 인쇄)성이 높아지고, 또한 시트 등에서의 성형이 용이해진다. 면 봉지제의 점도는, E형 점도계(도키산업제 RC-500)에 의해서 25℃의 측정 온도에서 측정된다.
- [0266] 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지제의 25℃에서 24hr 보존 후의 점도 상승률은 100% 미만인 것이 바람직하고, 70% 이하인 것이 보다 바람직하고, 50% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0267] 상기 점도 상승률은 이하와 같이 하여 산출할 수 있다. 즉, 전술한 것과 같이, 합성 직후의 면 봉지제의 점도를 E형 점도계에 의해 25℃, 1.0rpm에서 측정한다. 이어서, 면 봉지제를 25℃, 24hr 보존 후의 점도를 마찬가지로의 조건에서 측정한다. 얻어진 측정값을 각각 하기 수학적식에 적용하여, 점도 상승률을 산출한다.
- [0268] 점도 상승률 = 점도 변화량(24hr 후의 점도 - 합성 직후의 점도)/합성 직후의 점도×100
- [0269] 본 발명의 면 봉지제의 함수율은 0.1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.06질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기 EL 소자 등의 광 반도체가 배치된 전기 회로는 수분에 의해 열화되기 쉽기 때문에, 면 봉지제의 함수율을 가능한 한 저감하는 것이 바람직하다. 면 봉지제의 함수율은, 시료 샘플을 약 0.1g 계량하고, 칼 피서 수분계를 이용하여 150℃로 가열하여, 그때에 발생하는 수분량을 측정함으로써 구할 수 있다(고체 기화법).
- [0270] 본 발명의 면 봉지제는, 광 반도체용 면 봉지제로서 바람직하게 이용될 수 있다. 광 반도체란, 예컨대 전기를 광으로 변환시켜 발광하는 소자이다. 광 반도체의 구체예에는, 무기 LED 소자, 유기 EL 소자 등이 포함되고, 바람직하게는 유기 EL 소자이다. 광 반도체는, 수분 등에 의해 열화되기 쉽기 때문에, 표면을 봉지할 필요가 있다.
- [0271] 본 발명의 면 봉지제의 경화물의 광선 투과율은, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다. 경화물의 광선 투과율이 지나치게 낮으면, 유기 EL 소자 등의 면 봉지제로서 이용한 경우에, 소자로부터의 광의 취출 효율이 저하되기 쉽고, 또한 의장성도 악화되기 때문이다. 면 봉지제의 경화물의 광선 투과율의 상한값은, 일반적으로는 99% 정도로 할 수 있다. 경화물의 광선 투과율은, 면 봉지제에 포함되는 아민 화합물(b)의 종류나 양에 의해서 조정될 수 있다.

- [0272] 경화물의 광선 투과율의 측정은, 이하의 순서로 행할 수 있다.
- [0273] 1) 면 봉지제를 기재 상에 도포 및 건조시킨 후, 경화시켜, 두께 100 μ m의 경화물을 얻는다.
- [0274] 2) 얻어진 경화물의 파장 450nm에서의 광선 투과율을, 자외/가시광 광도계(시마즈제작소제의 MULTISPEC-1500)를 이용하여 측정한다.
- [0275] 본 발명의 면 봉지제는, 액상의 봉지제로서 이용되어도 좋지만, 전술한 고분자량의 에폭시 수지(a-2) 등을 첨가함으로써, 필름상 등의 봉지 성형물의 일부로서 이용되어도 좋다. 액상의 봉지제로서 이용되는 경우에는, 예컨대 스크린 인쇄, 디스펜서 도포 등에 의해 유기 EL 소자 등의 광 반도체 상에 도포하고, 도포층을 경화하여 유기 EL 소자 등의 광 반도체를 면 봉지하면 좋다. 또한, 필름상 등의 봉지 성형물을 이용하는 경우에는, 유기 EL 소자 등의 광 반도체 상에 필름상의 봉지제를 라미네이트하여 경화함으로써, 유기 EL 소자 등의 광 반도체를 면 봉지하면 좋다.
- [0276] 본 발명의 면 봉지제는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 예컨대, 1) 에폭시 수지(a)와 경화 촉진제(b)와 다른 임의 성분을 준비하는 공정과, 2) 불활성 가스 환경 하에서, 각 성분을 30 $^{\circ}$ C 이하에서 혼합하는 공정을 포함하는 방법으로 제조된다. 혼합은, 이들 성분을 플라스크에 장입하여 교반하는 방법이나 3분 볼로 혼련하는 방법이 포함된다. 본 발명의 면 봉지제를 필름상으로 성형하는 경우에는, 예컨대, 액상의 면 봉지제를 박리 기관에 도포하고, 도막을 건조시켜, 박리하면 좋다. 면 봉지제의 도포는, 스크린 인쇄, 디스펜서 도포 등의 수법을 이용하여 행하면 좋다.
- [0277] 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지제에 포함되는 3급 아민은, 전자 공여성의 음이온성 리간드(바람직하게는 카복실레이트 화합물)가 배위된 금속 이온과 착체를 형성할 수 있기 때문에, 금속 착체로서 적절히 고정화된다. 그에 의하여, 실온 하 등의 본 발명의 면 봉지제의 통상의 저장 조건에서는, 3급 아민이 금속 착체로부터 탈리하기 어려워지고, 면 봉지제 중의 에폭시 수지 등의 반응을 억제하여, 면 봉지제의 저장 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지제가, 후술하는 것과 같이 유기 EL 소자를 봉지하기 때문에, 가열이나 광 조사되면, 3급 아민과 금속 이온의 배위 결합이 완화되어, 3급 아민이 에폭시 수지의 경화 반응을 진행시킬 수 있는 것으로 추측된다. 한편, 여기서 말하는 저장 안정성이란, 저장 조건 하에서 경화 반응이 진행되기 어려워, 점도가 상승하기 어려운 것을 말한다. 이와 같이, 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지제는, 양호한 경화성을 가지면서, 높은 저장 안정성을 갖기 때문에, 광 반도체의 면 봉지제로서 이용한 경우의 봉지 공정에서의 작업 효율을 높일 수 있다.
- [0278] 또한, 금속 착체(b1)에서의 3급 아민을, 전술한 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물로 함으로써, 경화성을 손상시키지 않는 정도로, 저장 조건 하에서의 3급 아민의 반응성을 저하시킬 수 있다고 생각된다. 그에 의하여, 후술하는 것과 같이, 플라즈마 처리했을 때의 경화물층의 헤이즈 상승을 억제, 즉 내후성을 향상시킬 수 있다고 생각된다.
- [0279] 본 발명의 제 2 형태의 면 봉지제에 포함되는 특정한 아민 화합물(b2)은, 전술한 화학식 11 또는 12에 나타내는 구조를 갖는다. 그 때문에, 경화성을 손상시키지 않는 정도로, 저장 조건 하에서의 아민 화합물(b2)의 반응성을 저하시킬 수 있다고 생각된다. 그에 의하여, 후술하는 것과 같이, 플라즈마 처리했을 때의 경화물층의 헤이즈 상승을 억제할 수 있다고 생각된다. 그 때문에, 본 발명의 제 2 형태의 면 봉지제를 광 반도체용 면 봉지제로서 이용한 경우에, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈 상승에 의한, 광 반도체의 광의 추출 효율 또는 광의 흡수 효율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0280] 한편, 본 발명의 에폭시 수지 조성물이 면 봉지제로서 이용되는 예에 대하여 설명했지만, 이것에 한정되지 않는다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 여러가지의 용도에도 이용할 수 있다.
- [0281] 2. 유기 EL 디바이스에 대하여
- [0282] 본 발명의 유기 EL 디바이스는, 기관 상에 배치된 유기 EL 소자와, 유기 EL 소자와 접촉하고 또한 유기 EL 소자를 덮는(면 봉지하는) 수지 경화물층과, 추가로 수지 경화물층을 덮는 봉지 기관을 포함한다. 유기 EL 디바이스는, 그것을 포함하는 유기 EL 디스플레이 패널로서 이용될 수 있다.
- [0283] 본 발명의 유기 EL 디바이스의 일 태양으로서, 1) 기관 상에 배치된 유기 EL 소자와, 2) 유기 EL 소자와 접촉하고, 또한 유기 EL 소자를 덮는(면 봉지하는) 수지 경화물층과, 3) 상기 수지 경화물층과 접촉하여, 상기 수지 경화물층을 덮는 패시베이션층과, 4) 패시베이션층을 덮는 봉지 기관을 포함하는 태양을 들 수 있다(도 1A 참조). 여기서 수지 경화물층이, 전술한 면 봉지제의 경화물인 것을 특징으로 한다.

- [0284] 또한, 본 발명의 유기 EL 디바이스의 다른 일 태양으로서, 1) 기관 상에 배치된 유기 EL 소자와, 2) 유기 EL 소자와 접촉하고, 또한 유기 EL 소자를 덮는(면 봉지하는) 수지 경화물층과, 3) 상기 수지 경화물층과 접촉하여, 상기 수지 경화물층의 단면(端面)에 배치된 패시베이션층과, 4) 수지 경화물층과 패시베이션층을 덮는 봉지 기관을 포함하는 태양을 들 수 있다(도 1B 참조). 여기서 수지 경화물층이, 전술한 면 봉지체의 경화물인 것을 특징으로 한다.
- [0285] 도 1A는 면 봉지형의 유기 EL 디바이스를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 1A에 나타내는 것과 같이, 유기 EL 패널(20)은, 기관(22), 유기 EL 소자(24) 및 봉지 기관(26)이 이 순서로 적층되어 있다. 기관(22)과 봉지 기관(26)의 사이에는 면 봉지층(28)이 배치되어 있고, 면 봉지층(28)은 유기 EL 소자(24)의 주위를 덮고 있다. 이와 같이, 면 봉지층(28)은 유기 EL 소자(24)를 면 봉지하고 있다.
- [0286] 도 1A에 나타내는 유기 EL 디바이스(20)에서는, 면 봉지층(28)이 본 발명의 면 봉지체의 경화물로 이루어지는 경화물층(28-1)과, 경화물층(28-1)을 덮는 패시베이션층(28-2)과, 그 위에 패시베이션층(28-2)을 덮는 제 2 수지 경화물층(28-3)을 포함한다.
- [0287] 기관(22) 및 봉지 기관(26)은, 통상, 유리 기관 또는 수지 필름 등이며, 기관(22)과 봉지 기관(26)의 적어도 한 쪽은 투명한 유리 기관 또는 투명한 수지 필름이다. 이러한 투명한 수지 필름의 예에는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 방향족 폴리에스터 수지 등이 포함된다.
- [0288] 유기 EL 소자(24)가 톱 에미션형인 경우는, 기관(22)측으로부터, 반사 화소 전극층(30)(알루미늄이나 은 등으로 이루어짐)과, 유기 EL층(32)과, 투명 대향 전극층(34)(ITO나 IZO 등으로 이루어짐)을 포함한다. 반사 화소 전극층(30), 유기 EL층(32) 및 투명 대향 전극층(34)은 진공 증착 및 스퍼터 등에 의해 성막되어도 좋다.
- [0289] 면 봉지층(28)에는, 본 발명의 면 봉지체의 경화물로 이루어지는 경화물층(28-1)과, 패시베이션층(28-2)과, 제 2 수지 경화물층(28-3)을 포함한다. 경화물층(28-1)은 유기 EL 소자에 접하여 있는 것이 바람직하다. 경화물층(28-1)의 두께는 0.1 내지 20 μ m인 것이 바람직하다.
- [0290] 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지체를 이용하는 경우, 면 봉지체의 경화물로 이루어지는 경화물층(28-1)은 X선 광전자 분광법(XPS)으로 측정되는 스펙트럼에서, Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La, Zr으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원자에 유래되는 피크와, 질소 원자에 유래되는 피크가 검출되고, 검출되는 금속 원자와 질소 원자의 몰비가 금속 원자:질소 원자=1:0.5 내지 1:6.0인 것이 바람직하다. 금속 원자 1몰에 대한 질소 원자의 몰비는 금속 착체(b1)에서의 금속 이온에 대한 3급 아민의 함유량에 의존할 수 있다. 또한, 금속 원자는 Zn인 것이 바람직하고, 그의 함유량은 경화물 중 0.5 내지 15질량%인 것이 바람직하다.
- [0291] XPS 측정은 AXIS-NOVA(KRATOS사제)를 이용하여 행할 수 있다. 광원은 단색화 Al K α 로 하고; 측정 영역의 직경은 100 μ m로 할 수 있다.
- [0292] 본 발명의 면 봉지체의 경화물로 이루어지는 경화물층(28-1)의 광선 투과율은, 전술한 대로, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다. 광선 투과율이 지나치게 낮으면, 소자로부터의 광의 취출 효율이나, 소자에의 광의 흡수 효율이 저하되기 쉽기 때문이다. 경화물층(28-1)의 광선 투과율의 상한은, 예컨대 99% 정도로 할 수 있다.
- [0293] 면 봉지층(28)을 구성하는 패시베이션층(28-2)은 플라즈마 환경 하에서 성막되는 무기 화합물층인 것이 바람직하다. 플라즈마 환경 하에서 성막한다는 것은, 예컨대 플라즈마 CVD법으로 성막하는 것을 말하지만, 특별히 한정되지 않고, 스퍼터법이나 증착법으로 성막하여도 좋다. 패시베이션층(28-2)의 재질은, 투명한 무기 화합물인 것이 바람직하고, 질화규소, 산화규소, SiONF, SiON 등이 예시되지만, 특별히 한정되지 않는다. 패시베이션층(28-2)의 두께는 0.1 내지 5 μ m인 것이 바람직하다.
- [0294] 패시베이션층(28-2)은 경화물층(28-1)에 접촉시켜 성막하여도 좋다. 본 발명의 면 봉지체의 경화물로 이루어지는 경화물층(28-1)은, 예컨대 플라즈마 환경 하에 노출되어도, 그 투명성을 유지할 수 있기 때문이다.
- [0295] 본 발명의 유기 EL 디바이스에서는, 패시베이션층(28-2)이 유기 EL 소자(24)에 직접 접촉하는 것은 아니며, 경화물층(28-1)에 직접 접촉하여 성막되어 있다. 패시베이션층(28)을 유기 EL 소자(24)에 직접 접촉시켜 성막하고자 하면, 유기 EL 소자(24)의 단부(端部)가 예각이기 때문에, 패시베이션층(28)에 의한 적용 범위가 저하되는 경우가 있다. 이에 비하여, 본 발명의 유기 EL 디바이스에서는, 유기 EL 소자(24)를 본 발명의 면 봉지체의 경화물층(28-1)으로 면 봉지하고 나서, 경화물층(28-1)의 위에 패시베이션층(28-2)을 성막한다. 경화물층(28-1)으로 면 봉지함으로써, 패시베이션층(28-2)의 피성막면을 원활하게 할 수 있어, 적용 범위가 향상된다.

- [0296] 면 봉지층(28)을 구성하는 제 2 수지 경화물층(28-3)은 경화물층(28-1)과 동일한 재질(본 발명의 면 봉지제)이어도 상이한 재질이어도 좋다. 예컨대, 제 2 수지 경화물층(28-3)의 수분 함유량은 경화물층(28-1)의 수분 함유량보다도 높아도 좋은 경우가 있다. 제 2 수지 경화물층(28-3)은 유기 EL 소자와 직접 접촉하지 않기 때문이다. 또한, 튜브 에미션형의 유기 EL 디바이스(유기 EL 소자의 발광을 봉지층(28-3)을 통해서 취출하는 유기 EL 디바이스)의 경우에는, 제 2 수지 경화물층(28-3)의 광투과율은 수지 경화물층(28-1)과 마찬가지로 높을 필요가 있다.
- [0297] 도 1B는 다른 면 봉지형의 유기 EL 디바이스를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 1B에 나타내는 것과 같이, 유기 EL 패널(20')은 기관(22), 유기 EL 소자(24) 및 봉지 기관(26)이 이 순서로 적층되어 있다. 기관(22)과 봉지 기관(26)의 사이에는 면 봉지층(28)이 배치되어 있고, 면 봉지층(28)은 유기 EL 소자(24)의 주위를 덮고 있다. 이와 같이, 면 봉지층(28)은 유기 EL 소자(24)를 면 봉지하고 있다.
- [0298] 도 1B에 나타내는 유기 EL 디바이스(20')에서는, 면 봉지층(28)이 본 발명의 면 봉지제의 경화물로 이루어지는 경화물층(28-1)과, 경화물층(28-1)의 단면(端面)을 덮는 패시베이션층(28-2)을 포함한다. 도 1B에 나타내는 유기 EL 디바이스(20')의 다른 구성 부재는 도 1A에 나타내는 유기 EL 디바이스(20)의 구성 부재와 마찬가지로 같다.
- [0299] 본 발명의 유기 EL 디바이스는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 임의의 방법으로 제조될 수 있지만, 1) 기관 상에 배치된 유기 EL 소자를 준비하는 공정과, 2) 유기 EL 소자를 면 봉지제로 덮고, 면 봉지제를 경화시켜 봉지층으로 하는 공정과, 3) 봉지 기관으로 봉지하는 공정을 포함한다. 여기서, 면 봉지층이 플라즈마에 노출되는 공정이 포함되면, 본 발명의 면 봉지제의 효과가 특히 유효하게 발휘된다.
- [0300] 면 봉지층이 플라즈마에 노출되는 공정의 예에는, 면 봉지층에 플라즈마 CVD법에 의해서 패시베이션막을 성막하는 공정이나, 면 봉지층에 플라즈마를 조사하여 표면 특성을 변화시키는 공정 등이 포함된다. 표면 특성을 변화시킴으로써(예컨대 젖음성을 높임으로써), 다른 부재와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 제 2 형태의 면 봉지제로 이루어지는 봉지층은 플라즈마 내성이 우수하여, 이들 공정을 경유하여도 봉지층의 열화가 적고, 예컨대 높은 투명성이 유지된다.
- [0301] 도 2에는, 본 발명의 유기 EL 디바이스의 제조 프로세스를 모식적으로 나타낸다. 우선, 유기 EL 소자(24)가 적층된 기관(22)을 준비한다(도 2A). 유기 EL 소자에는, 반사 화소 전극층(30)과, 유기 EL층(32)과, 투명 대향 전극층(34)이 포함되지만, 추가로 다른 기능층을 갖고 있어도 좋다. 다음으로, 기관(22)에 적층된 유기 EL 소자(24) 상에 (투명 대향 전극층(34)을 덮도록), 본 발명의 액상의 면 봉지제를 도포하거나, 또는 필름상의 면 봉지제를 라미네이트한 후, 경화시켜 경화물층(28-1)을 성막한다(도 2B).
- [0302] 다음으로, 경화물층(28-1) 상에, 패시베이션층(28-2)을 성막한다(도 2C). 패시베이션층(투명 무기 화합물층)(28-2)은, 임의의 방법, 예컨대 플라즈마 CVD법, 스퍼터법, 증착법 등으로 성막될 수 있다. 그 중에서도, 플라즈마 CVD법으로 성막하면, 본 발명의 효과가 현저히 나타난다. 즉, 패시베이션층(28-2)을 플라즈마 CVD법으로 성막할 때에, 경화물층(28-1)이 스퍼터법 등에 비하여 현저히 플라즈마에 노출됨에도 불구하고, 경화물층(28-1)의 투명성이 유지된다. 이와 같이, 본 발명의 면 봉지제는, 플라즈마 CVD법으로 패시베이션층을 성막하는 공정을 포함하는 제조 프로세스에서, 특히 바람직하게 이용될 수 있다.
- [0303] 다음으로, 패시베이션층(28-2)을 수지층으로 덮고(도 2D), 그 위에 봉지 기관(26)을 겹치고, 이 상태로 수지층을 경화시켜 제 2 수지 경화물층(28-3)으로 합과 함께, 봉지 기관(26)을 부착시킨다(도 2E). 이렇게 하여, 본 발명의 유기 EL 디바이스(20)가 얻어진다.
- [0304] 도 2에서는, 기관(22)에 하나의 유기 EL 소자(24)를 형성하고, 그것을 봉지하는 흐름을 나타내었지만; 기관(22)에 형성된 복수의 유기 EL 소자(24)를, 마찬가지로의 순서로 1회의 흐름으로 봉지할 수 있다.
- [0305] 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지제는, 유기 EL 소자 등의 광 반도체의 열화가 생기기 어려운 경향이 있다. 이 이유는, 반드시 분명하지는 않지만, 이하와 같이 추측된다. 즉, 면 봉지제에 포함되는 3급 아민이 이동하기 쉬운 상태이면, 3급 아민과 유기 EL 소자의 전하 수송층이나 발광층을 구성하는 금속이 상호 작용하여, 유기 EL 소자의 상태를 변화시켜, 소자의 열화를 생성시키기 쉽다고 생각된다. 이에 비하여 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지제에 포함되는 3급 아민은, 미리 금속 이온과 착체를 형성하고 있기 때문에, 3급 아민의 주변이 벌키해져 있다. 그 때문에, 3급 아민과 유기 EL 소자의 전하 수송층이나 발광층의 상호 작용이 생기기 어려워, 유기 EL 소자 등의 열화를 억제할 수 있다고 추정된다.
- [0306] 이러한 소자의 열화가 생겨 있는지 여부는, 이하의 방법으로 평가될 수 있다. 즉, 증착법으로 유기 EL 소자를

제작한다. 제작한 소자 상에, 면 봉지제를 도포한 후, 열경화시켜 당해 소자를 봉지하여, 샘플 1을 얻는다. 한편, 제작한 소자의 주위를, 당해 소자에 접하지 않도록 면 봉지제로 마찬가지로 하여 봉지(중공 봉지)하여, 샘플 2를 얻는다. 그리고, 샘플 1과 샘플 2의 초기 발광 특성이나 수명, 신뢰성을 측정하여, 양자를 비교한다. 양자의 평가 결과에 차이가 없으면, 면 봉지제와 소자의 상호 작용에 기인하는 소자의 열화는 없다고 판단될 수 있다. 구체적으로는, 국제공개 제2010/035502호에 기재된 열화 시험 방법과 마찬가지로 방법으로 평가할 수도 있다.

[0307] 실시예

[0308] 1. 제 1 형태의 면 봉지제의 평가

[0309] 1-1. 금속 착체(b1)의 합성

[0310] 금속 착체(b1-0)의 합성

[0311] 국제공개 제2006/022899호에 기재된 금속 아미딘 착체의 합성 방법에 따라서, Zn 이온을 중심 금속으로 하여, 하나의 Zn 이온에 카복실레이트 화합물로서 2분자의 2-에틸헥산산과, 3급 아민으로서 2분자의 1-메틸이미다졸이 배워진 금속 착체(b1-0)를 합성했다. 얻어진 금속 착체(b1-0)에서의 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비는 2.0이었다. 상기 금속 착체(b1-0)에 대하여, ¹HNMR, ¹³CNMR, FD MS, C, H, N의 원소 분석의 결과를 이하에 나타낸다. 이들의 결과로부터, 금속 착체(b1-0)는 상기 화학식 10의 구조인 것으로 추정된다.

[0312] ¹HNMR (270MHz, CDCl₃): δ 0.89 (t, J=7.6Hz, 12H), 1.22-1.30 (m, 8H), 1.42-1.67 (m, 8H), 2.32 (td, J=6.9Hz, 3.0Hz, 2H), 3.69 (s, 6H), 6.84 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 8.15 (s, 2H).;

[0313] ¹³CNMR (68MHz, CDCl₃): δ 183.7, 139.9, 129.0, 120.0, 49.1, 32.6, 30.1, 26.1, 22.9, 14.1, 12.3. FD MS m/z (상대 강도): 82.1 (60), 127.1 (30), 725.3 (100), 1427.6 (20). Anal. Calcd for ZnC₂₄H₄₂N₄O₄: C, 55.9; H, 8.2; N, 10.9.

[0314] 금속 착체(b1-1)의 합성

[0315] 5L 플라스크에, 아연비스(2-에틸헥소에이트)를 768.19g(2.18mol) 투입하고, 아이소프로필알코올을 1500g 가하여, 상온 상압 하에, 약 150rpm으로 교반했다. 이어서, 아연비스(2-에틸헥소에이트)가 완전히 용해된 것을 확인 후, 1,2-DMZ(1,2-다이메틸이미다졸)을 210g(2.18mol) 가하여, 교반을 계속했다. 이어서, 1,2-DMZ를 42g(0.44mol) 추가로 가하여, 교반을 계속했다. 그 후, 교반을 정지하고, 얻어진 용액을 3L의 플라스크로 옮겨 증발에 의해 아이소프로필알코올을 증류 제거하여, 액상의 금속 착체(b1-1)를 얻었다. 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비는 1.2였다.

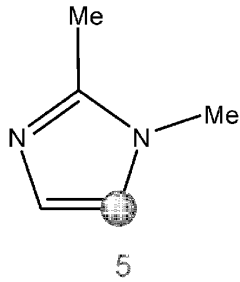
[0316] 얻어진 금속 착체(b1-1)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0317] ¹HNMR(270MHz, CDCl₃): δ 0.82 (t, J=6.8Hz, 12H), 1.18-1.23 (m, 8H), 1.30-1.57 (m, 8H), 2.22 (td, J=6.9Hz, 3.0Hz, 2H), 2.51 (s, 3.7H), 3.57 (s, 3.7H), 6.76(s, 1.2H), 7.06(s, 1.2H).

[0318] 다음으로, 1,2-DMZ(1,2-다이메틸이미다졸)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0319] ¹HNMR(270MHz, CDCl₃): δ 2.34 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 6.76 (s, 1H), 6.85 (s, 1H).

[0320] 금속 착체(b1-1)의 ¹HNMR 시프트와 1,2-DMZ(1,2-다이메틸이미다졸)의 ¹HNMR 시프트의 대비로부터, 5위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(6.85 → 7.06)가 이동해 있다고 추측된다. 하기 화학식에서, 이동이 확인된 피크에 귀속되는 수소 원자의 위치를 ○로 나타내었다.



[0321]

[0322]

금속 착체(b1-2)의 합성

[0323]

3급 아민을 1B2MZ(1-벤질-2-메틸이미다졸)로 변경하고, 또한 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비가 0.8이 되도록, 2-에틸헥사노에이트아연이나 3급 아민의 투입량을 변경한 것 이외는 합성에 1과 마찬가지로 하여 액상의 금속 착체(b1-2)를 얻었다.

[0324]

얻어진 금속 착체(b1-2)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0325]

¹HNMR(270MHz, CDCl₃, 표준 물질 TMS): δ 0.83 (t, J=8.1Hz, 12H), 1.19-1.28 (m, 8H), 1.34-1.61 (m, 8H), 2.22 (td, J=4.8Hz, 1.9Hz, 2H), 2.50(s, 1.8H), 5.04 (s, 1.2H), 6.80 (d, J=1.6Hz, 0.6H), 7.06-7.11 (m, 1.8H), 7.32-7.38 (m, 2.4H).

[0326]

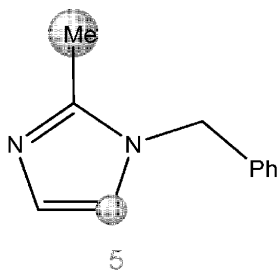
다음으로, 1B2MZ(1-벤질-2-메틸이미다졸)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0327]

¹HNMR(270MHz, CDCl₃): d 2.31 (s, 3H), 5.02 (s, 2H), 6.82 (d, J=0.68Hz, 1H), 6.94 (d, J=0.68Hz, 1H), 7.05 (dd, J=8.5Hz, 0.8Hz, 2H), 7.27-7.36 (m, 4H).

[0328]

금속 착체(b1-2)의 ¹HNMR 시프트와 1B2MZ(1-벤질-2-메틸이미다졸)의 ¹HNMR 시프트의 대비로부터, 2위치의 메틸기의 수소 원자에 귀속되는 피크(2.31 → 2.50)와, 5위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(6.94 → 7.06-7.11)가 이동해 있다고 추측된다. 하기 화학식에서, 이동이 확인된 피크에 귀속되는 수소 원자의 위치를 ○로 나타내었다.



[0329]

[0330]

금속 착체(b1-3)의 합성

[0331]

3급 아민을 1BMI12(1-아이소부틸-2-메틸이미다졸)로 변경하고, 또한 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비가 0.8이 되도록 아연비스(2-에틸헥소에이트)나 3급 아민의 투입량을 변경한 것 이외는 합성에 1과 마찬가지로 하여 액상의 금속 착체(b1-3)를 얻었다.

[0332]

얻어진 금속 착체(b1-3)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0333]

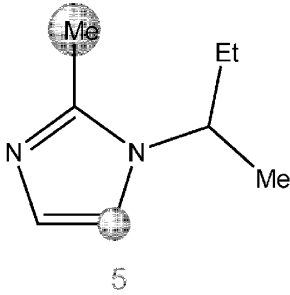
¹HNMR(270MHz, CDCl₃): δ 0.83 (t, J=7.0Hz, 12H), 0.91 (t, J=4.1Hz, 3H), 0.94 (d, J=6.5Hz, 3H), 1.18-1.26 (m, 8H), 1.26-1.58 (m, 8H), 2.03 (qt, J=13.5, 0.5Hz, 1H), 2.23 (td, J=4.8Hz, 1.9Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 3.63 (d, 7.3Hz, 2H), 6.74 (d, J=9.7Hz, 1H), 7.10 (d, J=1.4Hz, 1H).

[0334]

다음으로, 1BMI12(1-아이소부틸-2-메틸이미다졸)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0335] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3 , 표준 물질 TMS): δ 0.90 (t, $J=4.1\text{Hz}$, 3H), 0.91 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 3H), 1.97 (qt, $J=13.5$, 0.5Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 3.61 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 6.77 (d, $J=1.4\text{Hz}$, 1H), 6.87 (d, $J=1.4\text{Hz}$, 1H).

[0336] 금속 착체(b1-3)의 ^1H NMR 시프트와 1BMI12(1-아이소부틸-2-메틸이미다졸)의 ^1H NMR 시프트의 대비로부터, 2위치의 메틸기의 수소 원자에 귀속되는 피크(2.35 \rightarrow 2.50)와, 5위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(6.87 \rightarrow 7.10)가 이동해 있다고 추측된다. 하기 화학식에서, 이동이 확인된 피크에 귀속되는 수소 원자의 위치를 ○로 나타내었다.



[0337]

[0338] 금속 착체(b1-4)의 합성

[0339] 3급 아민을 1MI(1-메틸이미다졸)로 변경하고, 또한 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비가 2.0이 되도록 2-에틸헥사노에이트아연이나 3급 아민의 투입량을 변경한 것 이외는 합성에 1과 마찬가지로 하여 액상의 금속 착체(b1-4)를 얻었다.

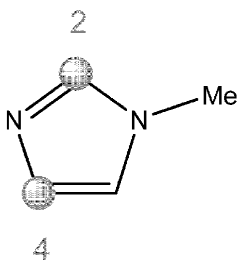
[0340] 얻어진 금속 착체(b1-4)의 ^1H NMR을 측정했다.

[0341] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3): $\delta=0.89$ (t, $J=7.6\text{Hz}$, 12H), 1.22-1.30 (m, 8H), 1.42-1.67 (m, 8H), 2.32(td, $J=6.9\text{Hz}$, 3.0Hz, 2H), 3.69 (s, 6H), 6.84(s, 2H), 7.37 (s, 2H), 8.15(s, 2H).

[0342] 다음으로, 1MI(1-메틸이미다졸)의 ^1H NMR을 측정했다.

[0343] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3 , 표준 물질 TMS): $\delta=3.66$ (s, 3H), 6.87 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.40 (s, 1H).

[0344] 금속 착체(b1-4)의 ^1H NMR 시프트와 1MI(1-메틸이미다졸)의 ^1H NMR 시프트의 대비로부터, 2위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(7.40 \rightarrow 8.15)와, 4위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(7.02 \rightarrow 7.37)가 이동해 있다고 추측된다. 하기 화학식에서, 이동이 확인된 피크에 귀속되는 수소 원자의 위치를 ○로 나타내었다.



[0345]

[0346] 금속 착체(b1-5)의 합성

[0347] 3급 아민을 1B2PZ(1-벤질-2-페닐이미다졸)로 변경하고, 또한 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비가 0.2가 되도록 2-에틸헥사노에이트아연이나 3급 아민의 투입량을 변경한 것 이외는 합성에 1과 마찬가지로 하여 액상의 금속 착체(b1-5)를 얻었다.

[0348] 얻어진 금속 착체(b1-5)의 ^1H NMR을 측정했다.

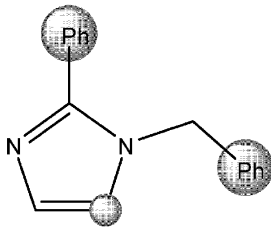
[0349] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3): δ 0.82 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 12H), 1.15-1.25 (m, 8H), 1.29-1.61 (m, 8H), 2.23 (td, $J=8.4$,

5.7Hz, 2H), 5.14 (s, 0.4H), 7.01 (d, J=1.4Hz, 0.2H), 7.07 (dd, J=6.5, 1.6Hz, 0.4H), 7.27 (d, J=3.8Hz, 0.2H), 7.33-7.45 (m, 1.2H), 7.58-7.61 (m, 2H).

[0350] 다음으로, 1B2PZ(1-벤질-2-페닐이미다졸)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0351] ¹HNMR(270MHz, CDCl₃): δ=5.18 (s, 2H), 6.93 (d, J=3.2Hz, 1H), 7.03 (dd, J=3.2, 1.4Hz, 2H), 7.18 (d, J=3.8Hz, 1H), 7.23-7.41 (m, 6H), 7.51-7.58 (m, 2H).

[0352] 금속 착체(b1-5)의 ¹HNMR 시프트와 1B2PZ(1-벤질-2-페닐이미다졸)의 ¹HNMR 시프트의 대비로부터, 5위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(7.18 → 7.27), 페닐기의 수소 원자(7.23-7.41 → 7.33-7.45), 페닐기의 수소 원자(7.51-7.58 → 7.58-7.61)가 이동해 있다고 추측된다. 하기 화학식에서, 이동이 확인된 피크에 귀속되는 수소 원자의 위치를 ○로 나타내었다.



[0353]

[0354] 금속 착체(b1-6)의 합성

[0355] 3급 아민을 DBU(1,8-다이아자바이사이클로[5,4,0]운데카-7-엔)로 변경하고, 또한 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비가 1.0이 되도록 2-에틸헥사노에이트아연이나 3급 아민의 투입량을 변경한 것 이외는 합성에 1과 마찬가지로 하여 액상의 금속 착체(b1-6)를 얻었다.

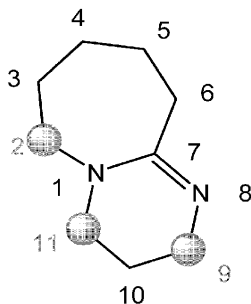
[0356] 얻어진 금속 착체(b1-6)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0357] ¹HNMR(270MHz, CDCl₃): δ 0.85 (t, J=7.3Hz, 12H), 1.19-1.27 (m, 8H), 1.29-1.67 (m, 14H), 1.82 (quin, J=5.9Hz, 2H), 2.21 (td, J=8.1, 3.2Hz, 2H), 2.63-2.65 (m, 2H), 3.21-3.41 (m, 6H).

[0358] 다음으로, DBU(1,8-다이아자바이사이클로[5,4,0]운데카-7-엔)의 ¹HNMR을 측정했다.

[0359] ¹HNMR(270MHz, CDCl₃, 표준 물질 TMS): δ 1.58-1.68 (m, 6H), 1.78 (quin, J=6.2Hz, 2H), 2.36-2.40 (m, 2H), 3.17-3.29 (m, 6H).

[0360] 금속 착체(b1-6)의 ¹HNMR 시프트와 DBU(1,8-다이아자바이사이클로[5,4,0]운데카-7-엔)의 ¹HNMR 시프트의 대비로부터, 2, 9 및 11위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(3.17-3.29 → 3.21-3.41), 6위치의 수소 원자(2.36-2.40 → 2.63-2.65)가 이동해 있다고 추측된다. 하기 화학식에서, 이동이 확인된 피크에 귀속되는 수소 원자의 위치를 ○로 나타내었다.



[0361]

[0362] 금속 착체(b1-7)의 합성

[0363] 3급 아민을 DBN(1,5-다이아조바이사이클로[4,3,0]논-5-엔)으로 변경하고, 또한 금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비가 1.0이 되도록 2-에틸헥사노에이트아연이나 3급 아민의 투입량을 변경한 것 이외는 합성에 1과 마찬가지로 하여 액상의 금속 착체(b1-7)를 얻었다.

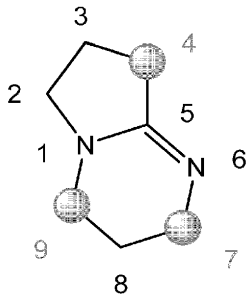
[0364] 얻어진 금속 착체(b1-7)의 $^1\text{HNMR}$ 을 측정했다.

[0365] $^1\text{HNMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 0.85 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 12H), 1.19-1.29 (m, 8H), 1.33-1.64 (m, 8H), 1.82 (quin, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 1.94 (quin, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 2.21 (td, $J=8.1, 3.2\text{Hz}$, 2H), 2.81 (t, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 3.19 (t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H), 3.33-3.41 (m, 4H).

[0366] 다음으로, DBN(1,5-다이아조바이사이클로[4,3,0]논-5-엔)의 $^1\text{HNMR}$ 을 측정했다.

[0367] $^1\text{HNMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ 1.76 (quin, $J=3.2\text{Hz}$, 2H), 1.89 (quin, $J=3.0\text{Hz}$, 2H), 2.42 (t, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 3.18 (t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H), 3.23-3.34 (m, 4H).

[0368] 금속 착체(b1-7)의 $^1\text{HNMR}$ 시프트와 DBN(1,5-다이아조바이사이클로[4,3,0]논-5-엔)의 $^1\text{HNMR}$ 시프트의 대비로부터, 7위치의 수소 원자에 귀속되는 피크(2.42 \rightarrow 2.81), 4, 9위치의 수소 원자(3.23-3.34 \rightarrow 3.33-3.41)가 이동해 있다고 추측된다. 하기 화학식에서, 이동이 확인된 피크에 귀속되는 수소 원자의 위치를 ○로 나타내었다.



[0369]

[0370] 얻어진 금속 착체(b1-1) 내지 (b1-7)의 조성 및 $^1\text{HNMR}$ 의 피크 이동량을 표 1에 정리했다. 표 중의 금속 착체의 란의 수치는 질량비를 나타낸다.

표 1

		b1-1	b1-2	b1-3	b1-4	b1-5	b1-6	b1-7	
금속 이온· 음이온성 리간드	아연비스(2-에틸헥소에이트) (음이온 반경>3.3Å)	8.3	7.9	7.9	7.7	9.7	7.7	8.1	
	1,2-DMZ	2.7							
	1B2MZ		3.1						
	1BMT2			3.1					
	1-MI				3.3				
	1B2PZ					1.3			
	DBU						3.3		
	DBN							2.9	
	중성 금속에 대한 3급 아민의 몰비	1.20	0.80	0.80	2.0	0.2	0.2	1.0	1.0
	2위치의 수소 원자에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	-	-	-	0.75	0.09	0.08	0.08	-
¹ H-NMR	2위치의 메틸기에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	-	0.19	0.15	-	-	-	-	
	2위치의 페닐기에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	-	-	-	-	0.07	-	-	
	4위치의 수소 원자에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	-	-	-	-	0.05	-	-	
	5위치의 수소 원자에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	0.20	0.14	0.23	0.35	-	-	0.085	
	6위치의 수소 원자에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	-	-	-	-	-	-	-	
	7위치의 수소 원자에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	-	-	-	-	-	0.26	-	
	그 밖의 수소 원자에 귀속되는 피크의 이동량(ppm)	-	-	-	-	-	-	0.39	
		-	-	-	-	-	0.08	0.085	

[0371]

[0372] 1-2. 먼 방지제의 평가

[0373] 이하의 원료를 이용하여 먼 방지제를 조제했다.

[0374] <에폭시 수지(a)>

[0375] 3작용 에폭시 수지: 분자량 592(VG-3101L, 프린테크사제)

[0376] 비스페놀 F형 에폭시 수지: 분자량 338(YL-983U, 재팬에폭시수지사제)

[0377] 비스페놀 E형 에폭시 수지: 에폭시 당량 155 내지 175(R1710, 프린테크사제)

[0378] <금속 착체(b1)>

[0379] 상기에서 합성한 금속 착체(b1-0) 내지 (b1-1)를 이용했다.

- [0380] <아민 화합물(b2)>
- [0381] 1,2-다이메틸이미다졸(큐어졸 1.2DMZ, 시코쿠화성제)
- [0382] 1-벤질-2-메틸이미다졸(큐어졸 1B2MZ, 시코쿠화성제)
- [0383] 1-벤질-2-페닐이미다졸(큐어졸 1B2PZ, 시코쿠화성제)
- [0384] 1-아이소부틸-2-메틸이미다졸(JER 큐어 IBMI12, 재팬에폭시수지제)
- [0385] 2,4,6-트리스[(다이메틸아미노)메틸]페놀(JER 큐어 3010, 재팬에폭시수지제)
- [0386] 트리스(다이메틸아미노메틸)페놀 · 트라이(2-에틸헥소에이트)(K-61B, 에어프로덕트재팬제)
- [0387] 2-페닐-4-메틸이미다졸(큐어졸 2P4MZ, 시코쿠화성제)
- [0388] <비교용 아민 화합물>
- [0389] 2-에틸-4-메틸이미다졸(큐어졸 2E4MZ, 시코쿠화성제)
- [0390] 다이아사사이클로운데센 프탈산염(SA-810, 산아프로제)
- [0391] <산 무수물(c)>
- [0392] 메틸헥사하이드로 무수 프탈산과 헥사하이드로 무수 프탈산의 혼합물(리카시드 MH-700, 신니폰케미컬제)
- [0393] <실레인 커플링제(d)>
- [0394] 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 분자량 236(KBM-403, 신에쓰화학제)
- [0395] (실시에 1 내지 10 및 비교예 1)
- [0396] 질소로 치환된 플라스크에서, 표 2에 나타내는 조성의 에폭시 수지 100중량부와, 84중량부의 산 무수물과, 4중량부의 실레인 커플링제와, 표 2에 나타내는 중량부의 금속 착체(b1-0) 또는 비교용 아민 화합물을 교반 혼합하여, 면 봉지제를 얻었다.
- [0397] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1에서 얻어진 면 봉지제의 점도를 측정했다. 면 봉지제의 합성 직후의 점도(0h)와, 합성 후에 면 봉지제를 25℃에서 24시간 내지 48시간 보존한 후의 점도를, 각각 E형 점도계(BROOKFIELD사제 디지털 레오미터 형식 DII-III ULTRA)를 이용하여, 25℃, 1rpm에서 측정했다. 그리고, 측정된 값을 각각 하기 수확식에 적용하여 점도의 상승률을 구했다.
- [0398]
$$\text{상승률(\%)} = (\Delta \text{점도 변화량}(24\text{hr 또는 } 48\text{hr 후의 점도} - \text{합성 직후의 점도}) / \text{합성 직후의 점도}) \times 100$$
- [0399] 그리고, 합성 직후의 점도로부터 25℃에서 24시간 저장한 후의 점도 상승률이 50% 이하인 것은 ○, 50% 초과 100% 미만인 것은 △, 100%를 초과하는 것은 ×라고 평가했다. 또한, 합성 직후의 점도로부터 25℃에서 48시간 저장한 후의 점도의 상승률이 100% 이하인 것은 ○, 100% 초과 200% 미만인 것은 △, 200%를 초과하는 것은 ×라고 평가했다. 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0400] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1에서 얻어진 면 봉지제의 경화성을 이하의 수법으로 평가했다. 각 면 봉지제를 대기 중에서 30분간 가열하여 경화시킨 경화물의 유동성과 점착성(tackiness)을, 연필 경도를 이용하여 평가했다. 경화물에 유동성이 없고, 또한 점착성이 없는 상태를 ○, 유동성이 있는 상태를 ×, 점착성이 남아 있는 상태를 △로 하여 평가했다.
- [0401] 또한, 얻어진 면 봉지제의 수분 함유량을 칼 피셔법으로 측정한 바, 실시예 1 내지 10 및 비교예 1의 면 봉지제의 함유율은 어느 것이든 0.1중량% 이하였다.
- [0402] 경화물층의 조제
- [0403] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1에서 얻어진 면 봉지제를, 미리 오존 처리에 의해서 세정된 유리 기관(7cm×7cm×0.7mm 두께)에, 스크린 인쇄기(Screen Printer Model 2200, MITANI제)를 이용하여 인쇄했다. 면 봉지제의 도포는 건조 상태에서 5cm×5cm×3 μ m 두께가 되도록 행했다. 인쇄한 유리 기관을 100℃로 가열한 핫 플레이트 상에서 30분간 가열하여, 경화물층으로 했다.
- [0404] 경화물층의 헤이즈값(%)을, 헤이즈미터(도쿄전식제, 기종명 TC-H3DPK)를 이용하여 측정했다. 그 후, 경화물층을 형성한 유리 기관을 플라즈마 처리 장치(야마토과학제, 기종명 PDC210, 평행 평판형)에 설치하고, 산소 유량

20mL/분, RF 출력 500W의 조건에서 20분간 플라즈마 처리를 실시했다. 그리고, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈값(%)을, 헤이즈미터(도쿄전식제, 기종명 TC-H3DPK)를 이용하여 측정했다. 각각의 헤이즈 측정값을 표 2에 나타낸다.

[0405] 플라즈마 조사 후의 헤이즈가 10% 이하인 것을 ○, 10% 초과 내지 30% 이하인 것을 △, 30%를 초과하는 것을 ×로 하여 평가했다.

[0406] 이와 같이, 플라즈마 처리하여, 헤이즈의 변화를 평가하는 것으로, 유면 봉지제의 경화물에 플라즈마가 조사되는 공정을 포함하는 유기 EL 디바이스의 제법에 있어서, 적합한 면 봉지제인지 여부를 평가할 수 있음과 함께, 내후성의 가속 평가도 가능해진다.

[0407] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1의 면 봉지제의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1
조 성	YL-983U	40							40	40	40
	VG-3101L	60	60	60	71	71	71	65	60	60	60
	R1710			40	29	29	29	35			
	MH700	84	84	86	86	84	84	84	84	84	84
	1B2PZ								3.0		
	1B2MZ									3.0	
	2E4MZ										3.0
	금속 착체 (b1-0)	6.0	15	6.0	10	6.0	10	15	10		
	KBM	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	3급 아민기/에폭시기의 당량비	0.0508	0.127	0.0508	0.127	0.0547	0.0912	0.137	0.0875	0.0559	0.0761
플라즈마 내성	헤이즈(플라즈마 조사 전)	2.6	0	1.7	0.8	0.2	0	0	0	0	0
	헤이즈(플라즈마 조사 후)	2.6	0.7	0.5	0.3	0.5	20.6	5.1	12.8	14.7	45.1
	평가	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	0hr의 점도 (mPa·s)	3412	3767	1889	2134	4623	5099	5490	2508	3873	5380
저장 안정성	24hr의 점도 (mPa·s)	4373	5480				7130		7200	13800	26290
	48hr의 점도 (mPa·s)			2876	3330	7210		4316			
	상승률 (%)	28	45	52	56	56	76	30	72	86	157
평가	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
경화성	△	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○

[0408]

- [0409] 실시예 및 비교예의 어느 면 봉지체에 대해서도, 플라즈마 처리 전의 경화물층의 헤이즈는 충분히 저감되어 있다. 그리고, 실시예 1 내지 10의 면 봉지체는, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈값이 30% 미만으로 억제되어 있는 데 비하여, 비교예 1의 면 봉지체는, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈값이 40%를 초과해 있다.
- [0410] 또한, 비교예 1의 면 봉지체가 경화성은 양호하지만, 저장 안정성이 낮은 데 비하여, 실시예 1 내지 8의 면 봉지체는 경화성도 높고, 또한 저장 안정성도 양호하다는 것을 알 수 있다. 특히 실시예 2, 5 내지 8의 면 봉지체는, 48시간 저장 후에도 점도 상승률이 낮고, 또한 경화성이 양호하다는 것을 알 수 있다.
- [0411] (실시예 11 내지 23 및 25, 비교예 2)
- [0412] 질소로 치환된 플라스크에서, 표 3 내지 5에 나타내는 조성의 에폭시 수지100중량부와, 84중량부의 산무수물과, 4중량부의 실레인 커플링제와, 표 3 내지 5에 나타내는 중량부의 금속 착체 또는 아민 화합물을 교반 혼합하여, 면 봉지체를 얻었다. 한편, 실시예 11 내지 13에서 이용된 금속 착체는, 상기에서 합성한 금속 착체 (b1-1) 내지 (b1-3)를 이용했다.
- [0413] (실시예 24)
- [0414] 금속 착체 대신에, 아연비스(2-에틸헥소에이트)와 1,2-DMZ를 각각 단독으로 첨가한 것 이외는, 실시예 11과 마찬가지로 하여 면 봉지체를 얻었다.
- [0415] 실시예 11 내지 25 및 비교예 2에서 얻어진 면 봉지체의 점도를, 전술한 것과 마찬가지로 하여 측정했다. 또한, 착체화에 의한 안정화도를 이하와 같이 하여 산출했다. 즉, 3급 아민과 아연비스(2-에틸헥소에이트)를 따로따로 배합한 면 봉지체의 24hr 후의 점도 상승률(착체화되어 있지 않은 경우의 상승률)을, 3급 아민과 아연비스(2-에틸헥소에이트)를 착체화시킨 금속 착체를 포함하는 면 봉지체의 24hr 후의 점도 상승률로 나눈 값을 「착체화에 의한 안정화도」로 하여 산출했다. 착체화에 의한 안정화도가 1보다도 크면, 착체화에 의해 안정성이 높아진 것을 나타내며, 1보다도 작으면 착체화에 의해 안정성이 낮아져 있는 것을 나타낸다.
- [0416] 한편, 후술하는 표 3 내지 5에서, 「착체화되어 있지 않은 경우의 상승률」은, 3급 아민이 「1,2-DMZ」인 경우는, 실시예 24의 24hr 후의 상승률을 이용하고; 「IBMI12」인 경우는, 실시예 25의 24hr 후의 상승률을 이용하고; 「1B2MZ」인 경우는, 실시예 10의 24hr 후의 상승률을 이용했다.
- [0417] 실시예 11 내지 25 및 비교예 2에서 얻어진 면 봉지체의 경화성을 전술한 것과 마찬가지로 하여 평가했다.
- [0418] 경화물층의 조제
- [0419] 실시예 11 내지 23 및 비교예 2에서 얻어진 면 봉지체를, 미리 오존 처리에 의해서 세정된 유리 기판(7cm×7cm×0.7mm 두께)에, 스크린 인쇄기(Screen Printer Model 2200, MITANI제)를 이용하여 인쇄했다. 면 봉지체의 도포는 건조 상태에서 5cm×5cm×3 μ m 두께가 되도록 행했다. 면 봉지체를 인쇄한 유리 기판을 100℃로 가열한 핫 플레이트 상에서 30분간 가열하여, 경화물층으로 했다.
- [0420] 경화물층의 헤이즈값(%)을, 헤이즈미터(도쿄전식제, 기종명 TC-H3DPK)를 이용하여 측정했다. 그 후, 경화물층을 형성한 유리 기판을 스퍼터 박막 형성 장치((주)올박제, JSP-8000)에 설치하고, 하기 조건에서 두께 50nm의 SiO₂를 성막했다. 그리고, 성막 처리 후의 경화물층의 헤이즈값(%)을, 헤이즈미터(도쿄전식제, 기종명 TC-H3DPK)를 이용하여 측정했다.
- [0421] <프리-스퍼터 조건>
- [0422] 타겟: SiO₂
- [0423] 가스종: Ar
- [0424] 가스 유량: 15sccm
- [0425] 압력: 4.8×10⁻¹Pa
- [0426] 전원: 교류 전원(주파수 13.56MHz)
- [0427] 입력 전력: 300W

- [0428] 시간: 120초간
- [0429] 온도: 실온
- [0430] <성막 조건>
- [0431] 타겟: SiO₂
- [0432] 가스종: Ar
- [0433] 가스 유량: 15sccm
- [0434] 압력: 4.8×10^{-1} Pa
- [0435] 전원: 교류 전원(주파수 13.56MHz)
- [0436] 입력 전력: 300W
- [0437] 시간: 2500초간
- [0438] 온도: 실온
- [0439] 성막 처리 후의 헤이즈가 25% 이하인 것을 ○, 25% 초과 내지 40% 이하인 것을 △, 40%를 초과하는 것을 ×로 하여 평가했다.
- [0440] 스퍼터법에 의한 성막 처리 후의 헤이즈가 낮다는 것은, 경화물층의 특히 표면의 경화도가 비교적 높기 때문에, 성막 처리 후의 경화물층의 표면이 평활하다는 것(외부 헤이즈가 낮다는 것)을 의미한다. 한편, 스퍼터법에 의한 성막 처리 후의 헤이즈가 높다는 것은, 경화물층, 특히 그의 표면의 경화도가 비교적 낮기 때문에, 성막 처리에 의해 경화물층의 표면이 조잡하게 되었다는 것(외부 헤이즈가 높다는 것)을 의미한다. 한편, 스퍼터법에 의한 성막 처리 후의 헤이즈가 높다는 것은, 반드시 면 봉지체의 경화물의 내후성이 낮다는 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0441] 실시예 11 내지 16의 측정 결과를 표 3에 나타내고; 실시예 17 내지 21의 측정 결과를 표 4에 나타내고; 실시예 22 내지 25 및 비교예 2의 측정 결과를 표 5에 나타낸다. 표 중, 금속 착체 중의 음이온 직경이란, 음이온성 리간드의 반경을 나타낸다. 음이온성 리간드의 반경은, Material Studio 6.0 Dmol3을 이용하여 코놀리 부피를 얻은 후; 코놀리 부피를 진구의 부피로 가정했을 때의 반경으로 하여 산출했다. 한편, 염화물 이온이나 황산 이온의 반경은, 화학 편람 기초편 개정 2판 (일본화학학회편)에 기재된 이온 반경(Shannon 및 Prewitt에 의한 계산값)을 이용했다.

표 3

		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
조성	에폭시 수지	YL-983U	40	40	40	40	40
	산 무수물	VG-3101L	60	60	60	60	60
		MHT700	84	84	84	84	84
	금속 촉매	음이온 직경					
		이연비스(2-에틸헥소에이트)	>3.3Å	7.9	7.9	7.5	7.2
		염화 아연	1.67Å				
		벤조산아연	>3.3Å				
		아연아세틸아세토네이트	>3.3Å				
	3급 아민	황산아연	3.4Å				
		1,2-DMZ	27				
1B2MZ			3.1				
실래인 캐플링제	IBMI12			3.1	3.5	3.8	
	금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비	1.20	0.80	0.80	1.20	1.40	
평가	3급 아민의 활성 작용기/에폭시기의 당량비	0.0539	0.0345	0.0431	0.0486	0.0528	0.0597
	성막 처리 후의 헤이즈 변화 (표면 형상 변화)	헤이즈(스퍼터 처리 전)	0	0	0	0	0
		헤이즈(스퍼터 처리 후)	0.1	21.0	1.0	1.5	0.2
		평가	○	○	○	○	○
	지장 안정성	0hr/mPa·s	3473	3193	3313	3257	2952
		24hr/mPa·s	6370	4213	4486	5130	5650
		48hr/mPa·s	10770	4990	미측정	미측정	12810
		상승률 (%) 24hr	83	32	35	58	91
		착체화되어 있지 않은 경우의 상승률 24hr (%)	128	157	4738 초과	4738 초과	4738 초과
	경화성에 의한 안정화도	1.5	4.9	135 초과	81 초과	52 초과	
경화성	89	88	87	87	89	92	

[0442]

표 4

		실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	
조성	에폭시 수지	YL-983U	40	40	40	40	
	산 무수물	VG-3101L	60	60	60	60	60
		MHT700	84	84	84	84	84
		음이온 작용					
	금속 착체	금속 이온 ·음이온성 리간드	아연비스(2-에틸헥소에이트)	>33A			
			염화 아연	1.67A			
			벤조산아연	>33A	80		
		아연아세틸아세토네이트	>33A		7.7		
		황산아연	3.4A				
	3급 아민	1,2-DMZ	4.9	4.3	3.0	3.3	6.4
		1B2MZ					4.6
		IBMI12					
실레인 커플링제	금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비		1.2	1.2	1.2	1.2	
	KBM		4	4	4	4	
	3급 아민의 활성 작용기/에폭시기의 당량비		0.0978	0.0859	0.0599	0.0659	0.0918
	성막 처리 후의 헤이즈 변화 (표면 형상 변화)		0	0	0	0	0
평가	헤이즈(스퍼터 처리 전)		27.4	0.6	0.2	0.3	77.6
	헤이즈(스퍼터 처리 후)		△	○	○	○	×
	평가						
	0hr/mPa·s		2455	4053	4651	3427	2728
	24hr/mPa·s		2999	8690	6410	4486	3179
	상승률(%) 24hr		22	114	38	31	17
	착체화되어 있지 않은 경우의 상승률 24hr(%)		128	128	128	128	128
착체화에 의한 안정화도		5.8	1.1	3.4	4.1	7.7	
경화성		89	89	90	88	86	

[0443]

표 5

		실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	비교예 2	
조성	에폭시 수지	40	40	40	40	40	
	산 무수물	YL-983U					
		VG-3101L	60	60	60	60	60
		MH700	84	84	84	84	84
	금속 이온 ·음이온성 리간드	음이온 작용					
		아연비스(2-에틸헥소에이트)	>3.3Å	7.3	8.0		11
		염화 아연	1.67Å				
		벤조산아연	>3.3Å				
	금속 착체	아연아세틸아세도네이드	>3.3Å				
		활산아연	3.4Å				
1-MI		2.0	1.7				
1,2-DMZ		0.5		2.0			
3급 아민	1B2PZ		2.0				
	IBMI12				3.5		
평가	금속 이온에 대한 3급 아민의 몰비	1.20	1.40			-	
	실레인 커플링제	KBM	4	4			4
		3급 아민의 활성 작용기/에폭시기의 당량비	0.129	0.128			
	성막 후의 헤이즈 변화 (표면 형상 변화)	헤이즈(스퍼터 처리 전)	0	0	-		nd
		헤이즈(스퍼터 처리 후)	0.4	280	-		nd
		평가	○	△	-		nd
	저장 안정성	0hr/mPa·s	2830	2555	3245	4134	nd
		24hr/mPa·s	3787	4289	7400	20000초과	nd
		상승률(%) 24hr	34	68	128	4738초과	nd
		착체화되어 있지 않은 경우의 상승률 24hr(%)	128	86	-	-	-
경화성	착체화에 의한 안정화도	3.8	1.3	-	-	-	
	평가	87	86	91	93	70	

[0444]

[0445]

표 3 내지 5에 나타내는 것과 같이, 실시예 11 내지 23의 면 봉지체는, 양호한 경화성을 나타내면서, 착체화에 의한 안정화도가 1보다도 커, 면 봉지체의 저장 안정성이 높다는 것이 나타난다. 구체적으로는, (착체화되어 있지 않은) 3급 아민만을 첨가한 실시예 25 및 3급 아민과 아연비스(2-에틸헥소에이트)를 (착체화시키지 않고서) 따로따로 첨가한 실시예 24의 면 봉지체는, 24hr 후의 점도 상승률이 약간 높아진 데 비하여; 실시예 11 내지 12 및 17 내지 23의 면 봉지체는, 24hr 후의 점도 상승률이 낮아, 3급 아민의 착체화에 의해 면 봉지체의 저장 안정성이 향상된다는 것이 나타난다. 한편, 비교예 2의 면 봉지체는, 3급 아민을 포함하지 않기 때문에, 경화성이 낮아, 경화물의 평가를 할 수 없었다.

[0446]

그 중에서도, 실시예 11 내지 16 및 18 내지 20의 면 봉지체의 경화물은, 성막 처리 후의 헤이즈가 낮아, 투명성이 양호하게 유지된다는 것을 알 수 있다. 이것은, 실시예 11 내지 16 및 18 내지 20의 면 봉지체의 경화물의 표면의 경화성이 높기 때문에, 성막면이 조화(粗化)됨으로써 외부 헤이즈의 상승을 저감할 수 있기 때문이라

고 생각된다.

- [0447] 2. 제 2 형태의 먼 방지제의 평가
- [0448] (실시예 26 내지 34, 비교예 3 내지 4)
- [0449] 질소로 치환된 플라스크에서, 표 6에 나타내는 조성의 에폭시 수지 100중량부와, 85중량부의 산 무수물과, 4중량부의 실레인 커플링제와, 표 6에 나타내는 중량부의 아민 화합물을 교반 혼합하여, 먼 방지제를 얻었다.
- [0450] 실시예 26 내지 34 및 비교예 3 내지 4에서 얻어진 먼 방지제의 점도를 측정했다. E형 점도계(BROOKFIEL사제 디지털 레오미터 형식 DII-III ULTRA)를 이용하여, 25℃에서의 먼 방지제의 점도를 측정했다. 측정 결과를 표 6에 나타낸다.
- [0451] 실시예 26 내지 34 및 비교예 3 내지 4에서 얻어진 먼 방지제의 경화성을 이하의 수법으로 평가했다. 각 먼 방지제를 2장의 NaCl 결정판(두께 5mm)의 사이에 끼워 샘플을 준비했다. 2장의 NaCl 결정판(2cm 각)의 사이에 먼 방지제를 봉입하여, NaCl 결정판끼리의 간격이 15 μ m가 되도록 했다. 이 샘플을 100℃에서 30분 열 처리한 전후의 적외선 투과 스펙트럼을, FT-IR 측정 장치에 의해서 측정했다. 얻어진 스펙트럼에 근거하여, 에폭시기의 역대칭 환 신축에 유래되는 흡수 피크(910 cm^{-1} 부근) 높이를, 벤젠환의 환내 C-C 신축에 유래되는 흡수 피크(1600 cm^{-1} 부근) 높이로 나누어 규격화했다. 그리고, 열 처리에 의한 에폭시기 유래의 피크의 감소 정도로부터 에폭시기의 반응율을 산출했다.
- [0452] 열 처리 전의 에폭시기 피크의 규격값을 x1, 열 처리 후의 에폭시기 피크의 규격값을 x2로 한 경우, $\{(x1-x2)/x1\} \times 100(\%)$ 로 산출되는 값을 에폭시 전환율로 하여 산출했다. 에폭시 전환율이 80% 이상인 경우에 평가를 ○로 했다.
- [0453] 경화물층의 조제
- [0454] 실시예 26 내지 34 및 비교예 3 내지 4에서 수득된 먼 방지제를, 미리 오존 처리에 의해서 세정된 유리 기판(7cm \times 7cm \times 0.7mm 두께)에, 스크린 인쇄기(Screen Printer Model 2200, MITANI제)를 이용하여 인쇄했다. 먼 방지제의 도포는, 건조 상태에서 5cm \times 5cm \times 3 μ m 두께가 되도록 행했다. 인쇄한 유리 기판을 100℃로 가열한 핫플레이트 상에서 30분간 가열하여 경화물층으로 했다.
- [0455] 경화물층의 헤이즈값(%)을, 헤이즈미터(도쿄전식제, 기종명 TC-H3DPK)를 이용하여 측정했다. 그 후, 경화물층을 형성한 유리 기판을, 플라즈마 처리 장치(야마토과학제, 기종명 PDC210, 평행 평판형)에 설치하여, 산소 유량 20mL/분, RF 출력 500W의 조건에서 20분간 플라즈마 처리를 실시했다. 그리고, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈값(%)을, 헤이즈미터(도쿄전식제, 기종명 TC-H3DPK)를 이용하여 측정했다. 각각의 헤이즈 측정값을 표 6에 나타낸다.
- [0456] 이와 같이 플라즈마 처리하고, 헤이즈의 변화를 평가함으로써, 먼 방지제의 경화물에 플라즈마가 조사되는 공정을 포함하는 유기 EL 디바이스의 제법에 있어서, 적합한 먼 방지제인지 여부를 평가할 수 있음과 함께, 내후성의 가속 평가도 가능해진다.

표 6

		실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33	실시예 34	비교예 3	비교예 4
에폭시 수지	YL-983U	338	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60
	VG-3101L	592	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
에폭시 단량												
신 무수물	MH-700	0.5577	0.5577	0.5917	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577
	KM-403	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
아민 화합물	1.2DMZ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	1B2MZ	3										
	1B2MZ	108	2.6	2.6								
	1B2PZ	184			3					1		
	1B2PZ	234				2.1						
	1B2MI 2	138										
	3010	265					3					
	K-61B	409										
	2P4MZ	182							3			
	2E4MZ	110								1.5	3	
SA-810	318										3	
3급 아민노기 단량		0.0556	0.0283	0.0283	0.0256	0.0304	0.0340	0.0220	0.0165	0.0136	0.0273	0.0094
아민 화합물의 3급 아민노기/에폭시기 당량비		0.09961	0.05067	0.04776	0.04597	0.05457	0.06089	0.03945	0.02955	0.02445	0.0489	0.01691
활수량(질량ppm)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
물성	경화성@100°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	점도(Pas)	3.795	3.442	0.468	4.430	3.380	6.15	3.459	3.447	4.053	4.739	2.973
	헤이즈(플라즈마 처리 전)	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0	0.1
	헤이즈(플라즈마 처리 후)	12.9	6.8	0.2	12.7	6.6	19.8	2.4	23.5	29	54.9	58.2

[0457]

[0458]

실시예 26 내지 34 및 비교예 3 내지 4의 어느 면 봉지체에 대해서도, 플라즈마 처리 전의 경화물층의 헤이즈는 충분히 저감되어 있다. 그리고, 실시예 26 내지 34의 면 봉지체에 대해서는, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈값이 30% 미만으로 억제되어 있는 데 비하여, 비교예 3 내지 4의 면 봉지체에 대해서는, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈값이 50%를 초과해 있다.

[0459]

특히, 실시예 26 내지 32의 면 봉지체에 대해서는, 플라즈마 처리 후의 경화물층의 헤이즈값이 20% 미만으로 억제되어 있다. 이것은, 경화 촉진제의 이미다졸환의 1위치에 결합되어 있는 수소 원자가, 다른 치환기로 치환되어 있으면, 플라즈마에 의한 헤이즈 상승이 보다 효과적으로 억제될 수 있다는 것을 시사하고 있다.

[0460]

본 출원은, 2011년 6월 23일 출원된 일본 특허출원 제2011-139578호 및 2011년 7월 12일 출원된 일본 특허출원 제2011-154352호에 근거하는 우선권을 주장한다. 당해 출원 명세서 및 도면에 기재된 내용은 전부 본원 명세서에 원용된다.

산업상 이용가능성

[0461] 본 발명의 제 1 형태의 면 봉지체는, 양호한 경화성을 갖고, 또한 저장 안정성이 우수하다. 그 때문에, 광 반도체 디바이스의 제조 효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 제 2 형태의 면 봉지체의 경화물층으로 면 봉지된 광 반도체를 구비하는 광 반도체 디바이스는 경화물층의 헤이즈 상승이 억제된다. 특히, 플라즈마 처리를 했을 때의 헤이즈 상승이 효과적으로 억제된다. 따라서, 경화물층 상에, 플라즈마 CVD로 무기 화합물층을 성막 하여도, 경화물층의 투명성을 유지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 광 반도체 디바이스, 특히 유기 EL 디바이스는 광 취출 효율이 높아진다.

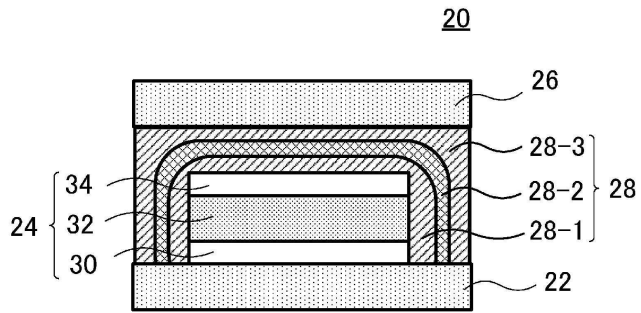
부호의 설명

- [0462] 20, 20': 유기 EL 디바이스
- 22: 기판
- 24: 유기 EL 소자
- 26: 봉지 기판
- 28: 면 봉지층
- 28-1: 경화물층
- 28-2: 패시베이션층
- 28-3: 제 2 수지 경화물층
- 30: 반사 화소 전극층
- 32: 유기 EL층
- 34: 투명 대향 전극층

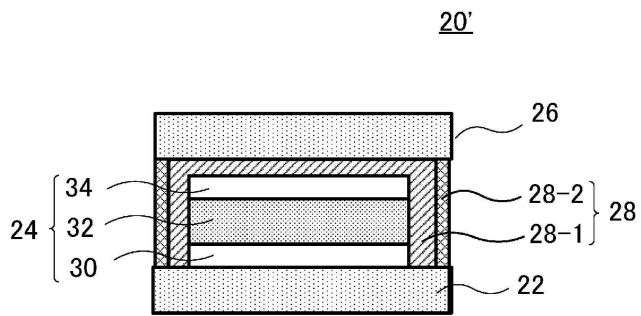
도면

도면1

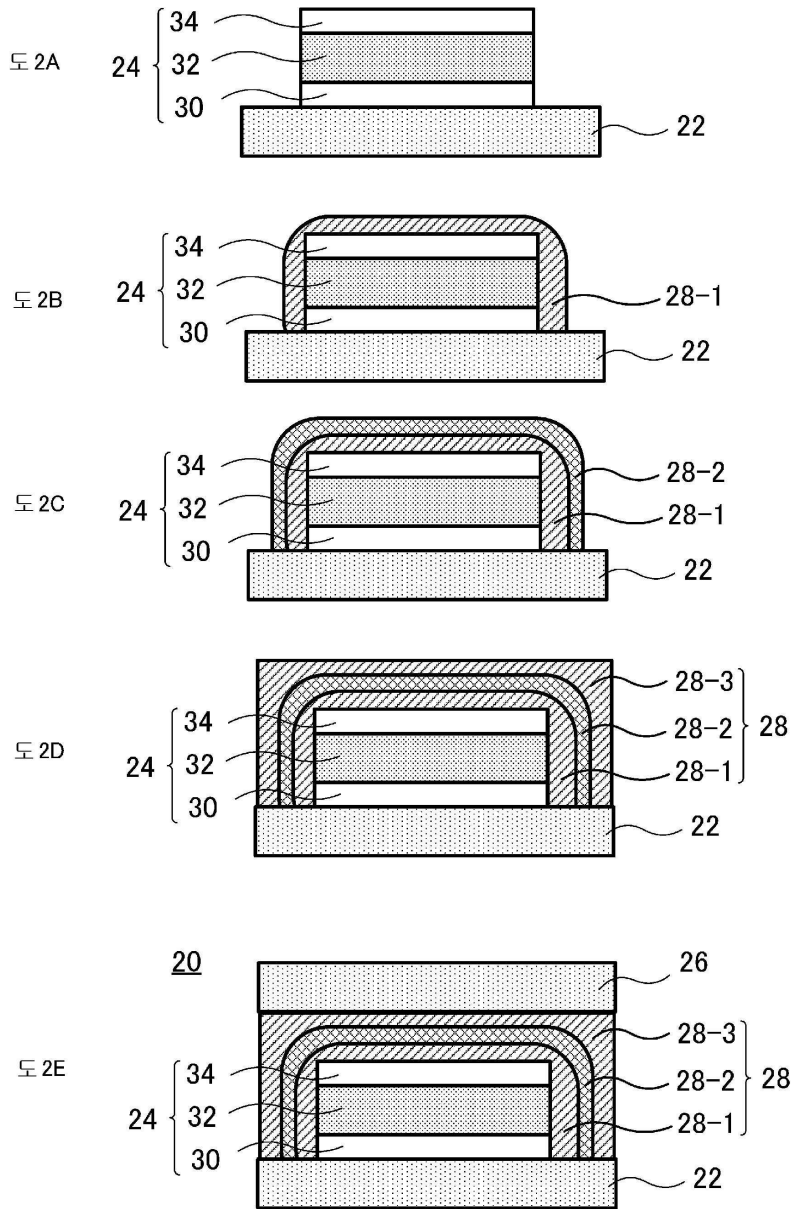
도 1A



도 1B



도면2

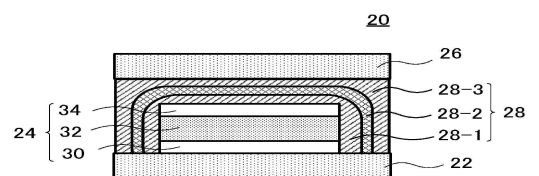


专利名称(译)	标题：用于光学半导体的棉质密封剂，使用其制造有机EL器件的方法，有机EL器件和有机EL器件		
公开(公告)号	KR1020140024432A	公开(公告)日	2014-02-28
申请号	KR1020137033988	申请日	2012-06-22
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三井化学(株)制		
当前申请(专利权)人(译)	三井化学(株)制		
[标]发明人	YAMAMOTO YUGO 야마모토유고 OKABE JUN 오카베준 OIKE SETSUKO 오이케세츠크		
发明人	야마모토유고 오카베준 오이케세츠크		
IPC分类号	H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5243 H01L51/5253 C08G59/70 C08K5/16 C08L63/00 H01L51/5012 H01L51/5246 H01L51/56		
优先权	2011139578 2011-06-23 JP 2011154352 2011-07-12 JP		
其他公开文献	KR101604896B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的第一个目的是提供一种用于封装光学半导体的树脂组合物，包括：用于密封树脂层的原料，其具有良好的固化性和优异的储存稳定性；优选地，用于封装树脂层的材料还具有优异的耐候性。根据本发明第一方面的用于光学半导体的表面包封剂是用于光学半导体的包封剂，其包含在一个分子中具有两个或更多个环氧基团的环氧树脂(a)和选自自由Zn, Bi, Ca, Al, Cd, La和Zr组成的组的环氧树脂(a)。金属络合物(b1)，其包含至少一种金属离子，能够与金属离子形成络合物且不具有NH键的叔胺，和分子量为17至200的阴离子配体，通过E型粘度计在25占酳和1.0rpm下测量的粘度为10至10,000mPa占酳。

도 1A



도 1B

