



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106165534 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201580016705.5

(22)申请日 2015.03.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106165534 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据

2014-074203 2014.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/059634 2015.03.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/152053 JA 2015.10.08

(73)专利权人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 三枝哲也 石黑邦彦

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成

(51)Int.Cl.

H05B 33/04(2006.01)

C08L 21/00(2006.01)

C08L 23/22(2006.01)

C08L 45/00(2006.01)

G09F 9/30(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 101370889 A, 2009.02.18,

JP 特开2010-80293 A, 2010.04.08,

CN 101495589 A, 2009.07.29,

JP 特开2012-193335 A, 2012.10.11,

审查员 丁钰丰

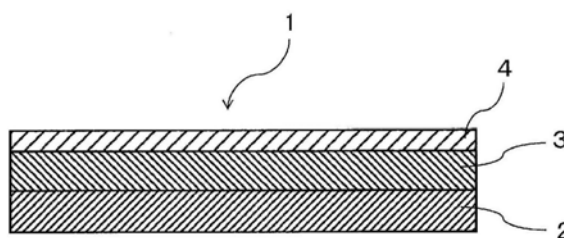
权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

有机电子器件元件封装用树脂组合物、有机电子器件元件封装用树脂片、有机电致发光元件以及图像显示装置

(57)摘要

本发明涉及一种有机电子器件元件封装用树脂组合物、使用了该树脂组合物的树脂片、有机电致发光元件以及图像显示装置,该有机电子器件元件封装用树脂组合物的特征在于,其含有:聚异丁烯树脂(A);氢化环烯烃树脂(B);和通过自由基聚合、阴离子聚合、或配位聚合中的任一种得到的显示出橡胶弹性的聚合物(C)。



1. 一种有机电子器件元件封装用树脂组合物, 其特征在于, 其含有: 聚异丁烯树脂 (A); 氢化环烯烃树脂 (B); 和通过自由基聚合或配位聚合中的任一种得到的显示出橡胶弹性的聚合物 (C), 所述通过自由基聚合得到的显示出橡胶弹性的聚合物 (C) 为作为丙烯腈与丁二烯的共聚物的丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、氯丁橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶, 所述通过配位聚合得到的显示出橡胶弹性的聚合物 (C) 为丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、由乙烯与丙烯的共聚物构成的橡胶、由乙烯与丙烯及二烯的共聚物构成的橡胶。

2. 一种有机电子器件元件封装用树脂组合物, 其特征在于, 其含有: 聚异丁烯树脂 (A); 氢化环烯烃树脂 (B); 和通过自由基聚合或配位聚合中的任一种得到的显示出橡胶弹性的聚合物 (C), 所述聚异丁烯树脂 (A) 的重均分子量 M_w 为 200,000~1,000,000, 所述聚合物 (C) 的重均分子量 M_w 为 5,000~1,000,000, 且所述聚合物 (C) 并不是通过阳离子聚合而合成的聚合物, 所述通过自由基聚合得到的显示出橡胶弹性的聚合物 (C) 为作为丙烯腈与丁二烯的共聚物的丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、氯丁橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶, 所述通过配位聚合得到的显示出橡胶弹性的聚合物 (C) 为丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、由乙烯与丙烯的共聚物构成的橡胶、由乙烯与丙烯及二烯的共聚物构成的橡胶。

3. 如权利要求1或2所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物, 其特征在于, 在所述聚异丁烯树脂 (A)、所述氢化环烯烃树脂 (B) 和所述聚合物 (C) 的总质量中, 包含10质量%~80质量%的所述聚合物 (C)。

4. 如权利要求1或2所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物, 其特征在于, 所述聚异丁烯树脂 (A) 的重均分子量 M_w 为 200,000~1,000,000。

5. 如权利要求1或2所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物, 其特征在于, 其进一步包含有机金属系或金属氧化物系的干燥剂。

6. 一种有机电子器件元件封装用树脂片, 其特征在于, 其至少具有由权利要求1~5中任一项所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物形成的封装层。

7. 如权利要求6所述的有机电子器件元件封装用树脂片, 其特征在于, 所述封装层的厚度为 $10\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 。

8. 一种有机电致发光元件, 其特征在于, 其由权利要求1~5中任一项所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物进行了封装。

9. 一种有机电致发光元件, 其特征在于, 其由权利要求6或7所述的有机电子器件元件封装用树脂片进行了封装。

10. 一种图像显示装置, 其特征在于, 其具有权利要求8或9所述的有机电致发光元件。

有机电子器件元件封装用树脂组合物、有机电子器件元件封装用树脂片、有机电致发光元件以及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在对有机电子器件中使用的元件(下文中称为有机电子器件元件)进行封装时使用的有机电子器件元件封装用树脂组合物、有机电子器件元件封装用树脂片、有机电致发光元件以及图像显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,关于作为图像显示装置的有机电致发光(下文中也称为“有机EL”)显示器、或有机EL照明、进而有机半导体或有机太阳能电池等各种有机电子器件的研究正在活跃地进行。有机EL显示器有机EL显示器作为替代液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)的下一代显示器、另外有机EL照明作为替代发光二极管(Light Emitting Diode, LED)照明的下一代照明而备受期待。此外,有机EL元件等有机电子器件元件由于所有构成要素均可由固态材料形成,因而正在研究用于柔性显示器或照明。

[0003] 此处,关于通常的有机EL元件,在基板上形成有ITO(Indium Tin Oxide,氧化铟锡)透明电极(阳极)、有机膜(有机空穴传输层、有机发光层等)、金属电极(阴极)的构成为基本构成,通过在阳极层与阴极层之间进行通电而自行发光。

[0004] 但是,在有机EL元件等有机电子器件元件中,有机膜或金属电极容易因水分、或由构成部件所产生的有机气体(下文中也称为“释气”)而劣化。

[0005] 因此,为了提高有机EL元件等有机电子器件元件的耐久性,进行了下述防止有机EL元件等有机电子器件元件的劣化的尝试:放置于已排除水分的气氛中;极力减少来自构成部件的释气;等等。

[0006] 另外,也尝试了通过将有机电子器件元件封装而防止劣化。作为封装有机电子器件元件的材料,例如提出了由柔软性聚合物组合物形成的有机EL元件用透明封装材料、或含有聚异丁烯树脂与氢化石油树脂的粘着组合物(参照专利文献1和2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2005-129520

[0010] 专利文献2:日本特开2012-193335

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 上述专利文献1、2中记载的有机EL元件用透明封装材料或粘着组合物虽然水蒸气阻隔性高,但有时无法防止有机电子器件用元件劣化。另外,被粘体上的粘接力不充分,水渗透至粘接界面,因而导致有机电子器件的耐久性不足。进而,上述专利文献1、2中记载的有机EL元件用透明封装材料或粘着组合物也存在如下问题:被粘体上的追随性差,封装时气泡进入与被粘体之间,从而损害有机电子器件的外观。

[0013] 因此,本发明的课题在于提供一种水蒸气阻隔性和粘接力优异的有机电子器件元件封装用树脂组合物。进而,本发明的课题在于提供一种被粘体上的追随性好的有机电子器件元件封装用树脂组合物。

[0014] 另外,本发明的课题在于提供一种能够提高有机电子器件元件的耐久性、在封装时外观也良好的有机电子器件元件封装用树脂组合物。

[0015] 本发明的课题在于提供一种利用上述物性优异的有机电子器件元件封装用树脂组合物的有机电子器件元件封装用树脂片、有机电致发光元件以及图像显示装置。

[0016] 用于解决课题的方案

[0017] 根据本发明,提供以下的技术方案。

[0018] (1) 一种有机电子器件元件封装用树脂组合物,其特征在于,其含有:聚异丁烯树脂(A);氢化环烯烃树脂(B);和通过自由基聚合、阴离子聚合、或配位聚合中的任一种得到的显示出橡胶弹性的聚合物(C)。

[0019] (2) 一种有机电子器件元件封装用树脂组合物,其特征在于,其含有:聚异丁烯树脂(A);氢化环烯烃树脂(B);和通过自由基聚合、阴离子聚合、或配位聚合中的任一种得到的显示出橡胶弹性的聚合物(C),上述聚异丁烯树脂(A)的重均分子量(M_w)为200,000~1,000,000,上述聚合物(C)的重均分子量(M_w)为5,000~1,000,000,且上述聚合物(C)并不是通过阳离子聚合而合成的聚合物。

[0020] (3) 如(1)或(2)所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物,其特征在于,在上述聚异丁烯树脂(A)、上述氢化环烯烃树脂(B)和上述聚合物(C)的总质量中,包含10质量%~80质量%的上述聚合物(C)。

[0021] (4) 如(1)或(3)所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物,其特征在于,上述聚异丁烯树脂(A)的重均分子量(M_w)为200,000~1,000,000。

[0022] (5) 如(1)~(4)中任一项所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物,其特征在于,上述聚合物(C)为苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物、或它们的氢化物。

[0023] (6) 如(5)所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物,其特征在于,在上述聚异丁烯树脂(A)、上述氢化环烯烃树脂(B)和上述聚合物(C)的总质量中,以5质量%~40质量%的比例包含上述聚合物(C)的苯乙烯成分。

[0024] (7) 如(1)~(6)中任一项所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物,其特征在于,其进一步包含有机金属系或金属氧化物系的干燥剂。

[0025] (8) 一种有机电子器件元件封装用树脂片,其特征在于,其至少具有由(1)~(7)中任一项所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物形成的封装层。

[0026] (9) 如(8)所述的有机电子器件元件封装用树脂片,其特征在于,上述封装层的厚度为10 μ m~30 μ m。

[0027] (10) 一种有机电致发光元件,其特征在于,其由(1)~(7)中任一项所述的有机电子器件元件封装用树脂组合物进行了封装。

[0028] (11) 一种有机电致发光元件,其特征在于,其由(8)或(9)所述的有机电子器件元件封装用树脂片进行了封装。

[0029] (12) 一种图像显示装置,其特征在于,其具有(10)或(11)所述的有机电致发光元

件。

[0030] 发明的效果

[0031] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物和有机电子器件元件封装用树脂片的水蒸气阻隔性高,粘接力(剥离强度)也强。另外,可赋予如下特性:被粘体上的追随性也优异,在封装时能够防止在与被粘体之间混入气泡。

[0032] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物和有机电子器件元件封装用树脂片可以提高有机电子器件元件的耐久性。另外,也可以使进行封装时的外观良好。

[0033] 本发明的上述和其它特征和优点可以由下述记载和附图进一步明确。

附图说明

[0034] 图1是示意性地示出本发明的优选实施方式的有机电子器件元件封装用树脂片的结构的截面图。

[0035] 图2是示意性地示出使用本发明的优选实施方式的有机电子器件元件封装用树脂片的图像显示装置的结构的截面图。

[0036] 图3的(A)~(D)是用于示意性地说明本发明的实施方式的有机电子器件元件封装用树脂片的优选使用例的说明图。

具体实施方式

[0037] 下面,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0038] 本发明中,使用“~”表示的数值范围是指将在“~”的前后所记载的数值作为下限值和上限值包含在内的范围。

[0039] <有机电子器件元件封装用树脂组合物>

[0040] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物(下文中有时也称为“封装材料”)含有聚异丁烯树脂(A);氢化环烯烃树脂(B);和通过自由基聚合、阴离子聚合、或配位聚合中的任一种得到的显示出橡胶弹性的聚合物(C)。

[0041] 本发明中,通过将聚异丁烯树脂(A)、氢化环烯烃树脂(B)和显示出橡胶弹性的聚合物(C)这3种树脂合用,能够使水蒸气阻隔性和粘接力优异。另外,能够使相对于被封装物的追随性优异。

[0042] [聚异丁烯树脂(A)]

[0043] 本发明中所使用的上述聚异丁烯树脂(A)只要为通常具有聚异丁烯骨架作为主链或侧链的树脂,就可以无特别限制地使用。若将聚异丁烯树脂与树脂(B)和共聚物(C)合用,则可以对本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物赋予水蒸气阻隔性和粘着性。聚异丁烯树脂(A)可以为均聚物也可以为共聚物。在为共聚物的情况下,优选异丁烯单体、与作为共聚单体的一种或两种以上的烯烃、优选为与共轭烯烃的共聚物。作为共轭烯烃,优选可以举出1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯等。

[0044] 聚异丁烯树脂可以通过常规方法进行合成,也可以使用市售品。

[0045] 合成法没有特别限制,作为其一例,可以举出浆料法,该浆料法使用氯代甲烷等溶剂,并使用傅里德-克拉夫茨(Friedel-Crafts)催化剂作为聚合引发剂的一部分。

[0046] 作为本发明中优选使用的聚异丁烯树脂(A)的市售品,可以举出:Glissopal或

Oppanol (B10、B12、B15、B15SFN、B30SFN、B50、B80、B100、B120、B150、B220等,均为商品名。BASF公司制造)、TETRAX (3T、4T、5T、6T等,均为商品名,JX日矿日石能源公司制造)、或Himol (4H、5H、6H等,均为商品名,JX日矿日石能源公司制造)、丁基橡胶 (butyl 065、butyl 268、butyl 365,均为商品名,Japan Butyl公司制造)等。

[0047] 这些可以单独使用,也可以组合使用两种以上。组合可以从各种观点、例如被粘体上的追随性、成本、粘度的观点来进行选择。

[0048] 聚异丁烯树脂(A)优选重均分子量(Mw)为200,000~1,000,000,优选为300,000~500,000。

[0049] 若重均分子量过大,虽然水蒸气阻隔性提高,但有时被粘体上的粘接力降低。若重均分子量过小,虽然粘接力升高,但有时水蒸气阻隔性降低。在水蒸气阻隔性高但粘接力过弱的情况下,如果不利用玻璃熔块(glass frit)等进一步进行密闭处理,则水蒸气或杂质会从与被粘体的间隙侵入,导致有机电子器件用元件变得容易劣化。另一方面,在粘接力强但水蒸气阻隔性过低的情况下,即便防止了水蒸气等从间隙侵入,由于水蒸气透过封装层,导致有机电子器件用元件仍然容易劣化。

[0050] 另外,若重均分子量过大,则有时被粘体上的追随性降低,在封装时气泡进入与被粘体之间,有时会使外观受损。

[0051] 优选的是,若重均分子量(Mw)为200,000~1,000,000,则水蒸气阻隔性与粘接力变得充足,能够防止有机电子器件用元件的劣化。另外,被粘体上的追随性提高,不存在封装时夹带气泡的情况,外观也变得良好。

[0052] 重均分子量(Mw)例如为使用Waters公司制造的GPC系统(柱:昭和电工公司制造“Shodex K-804”(聚苯乙烯凝胶),流动相:氯仿)并利用凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0053] 在聚异丁烯树脂(A)、氢化环烯烃树脂(B)和聚合物(C)的总质量中,聚异丁烯树脂(A)优选为5质量%~60质量%,更优选为10质量%~55质量%。若聚异丁烯树脂(A)的含有率在上述范围内,则聚异丁烯(A)与聚合物(C)的相容性良好,能够提高本组合物的水蒸气阻隔性。

[0054] [氢化环烯烃树脂(B)]

[0055] 作为本发明中使用的氢化环烯烃树脂,只要为由一种或两种以上的环烯烃的聚合物的氢化物所构成的树脂即可,例如为氢化石油树脂,具体而言,可以举出:C5系石油树脂的氢化物、C9系石油树脂的氢化物、C5系石油树脂与C9系石油树脂的共聚树脂、氢化双环戊二烯系石油树脂、氢化萘烯树脂、氢化苯并呋喃·茛树脂等。其中,从水蒸气阻隔性能和透明性良好的方面出发,优选使用C5系石油树脂的氢化物、C9系石油树脂的氢化物、使C5系石油树脂与C9系石油树脂共聚而得到的石油树脂的氢化物。

[0056] 氢化环烯烃树脂可以适当地合成,也可以使用市售品。作为市售品,例如优选为:Yasuhara Chemical公司制造的Clearon P、M及K系列、Ashland公司制造的Forall AX及105、荒川化学工业公司制造的Arkon P及M系列、PENSEL A、Ester gum H、Super Ester系列及Pine Crystal系列、出光兴产公司制造的I-Marv (P-100、P-125、P-140)、Exxon Chemical公司制造的Escorez (ESR、5300、5400、5600系列)、Eastman Chemical公司制造的Eastotac系列、Forall系列等。

[0057] 作为氢化环烯烃树脂(B),优选基于蒸气压式绝对分子量测定法(VPO法)的数均分子量(Mn)为660以上1000以下。若数均分子量在上述范围,则成为耐热性优异、可保持贴附时的柔软性并发挥出作为粘着赋予剂的功能的树脂组合物。

[0058] 另外,JIS K 2207中的软化点优选为100℃以上150℃以下。

[0059] 聚异丁烯树脂(A)与氢化环烯烃树脂(B)的混合比例(A):(B)以质量比计优选为90:10~20:80,特别优选为70:30~30:70。若氢化环烯烃树脂(B)的混合比例少于10,则粘接力降低、或脆性升高,因此将封装层3贴合于玻璃基板或有机EL元件的元件基板等时的贴合加工性有时会降低。贴合加工性好是指封装材料的操作容易,即便封装材料的贴合温度低,也能够封装为良好的外观。

[0060] 另一方面,若聚异丁烯树脂(A)的比例少于20,则透水性有时升高,另外,有时无法维持作为膜的形状而破裂。

[0061] 在聚异丁烯树脂(A)、氢化环烯烃树脂(B)和聚合物(C)的总质量中,聚异丁烯树脂(A)与氢化环烯烃树脂(B)的总质量优选为20质量%~90质量%、更优选为50质量%~80质量%。

[0062] [显示出橡胶弹性的聚合物(C)]

[0063] 本发明中使用的显示出橡胶弹性的聚合物(C)是具有体现橡胶弹性的部分、例如软段(soft segment)的聚合物。此处,橡胶弹性是指因各个高分子链的微布朗运动而产生的物性,其是遵循热力学第二定律(熵增定律)发生的弹性。为了显示出橡胶弹性,理想的是分子足够长,可以自由地运动,各分子通过共价键或物理键而形成交联点,具有网状结构而相互适度地连结。这种橡胶弹性体显示出如下性质:只要是某固定值以内的应变,则将外力除去时,即恢复至原来的形状。

[0064] 另外,聚合物(C)是通过自由基聚合、阴离子聚合或配位聚合而聚合的。本发明中,通过将这种聚合物(C)与聚异丁烯树脂(A)和氢化环烯烃树脂(B)合用,从而在树脂组合物中也能够有效地表现出聚合物(C)的橡胶弹性。因此,优选的重均分子量(Mw)为5,000~1,000,000、更优选为10,000~500,000。若不在此范围内,则由于存在相容性的问题而难以制作均匀的树脂组合物。

[0065] 即,在本发明中使用的聚合物(C)中,不包含通过阳离子聚合而合成的聚合物。通过阳离子聚合而合成的聚合物不适于本发明的聚合物(C)的原因尚不明确,但认为原因在于:通过阳离子聚合而合成的聚合物的聚合度低,或为了提高聚合度而导入的给电子性取代基会提高树脂的亲水性,从而提高透水性。

[0066] 作为通过阳离子聚合而合成的聚合物,具体而言,可以举出:苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)或苯氧基树脂等。

[0067] 作为通过自由基聚合所制造的聚合物(C),没有特别限制,具体而言,可以举出:作为丙烯腈与丁二烯的共聚物的丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、氯丁橡胶(CR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等。苯乙烯-丁二烯橡胶优选为乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0068] 作为本发明中优选使用的通过自由基聚合所制造的聚合物(C)的市售品,例如作为NBR,可以举出:JSR公司制造的N215SL、N224SH、N230SL、N250SL(均为商品名)、日本ZEON公司制造的Nipol(DN003、1041、1042、1052J、1043、DN401、1312、DN601、1072J,均为商品名)等;作为HNBR,可以举出:日本ZEON公司制造的Zetpol(0020、1020、2020,均为商品名)等;作

为CR,可以举出:电气化学工业公司制造的Denka Chloroprene (M-30、A-30、90,均为商品名)等;作为SBR,可以举出:日本ZEON公司制造的Nipol (1052、1739,均为商品名)、JSR公司制造 (1507、1723,均为商品名)等。

[0069] 作为通过阴离子聚合所制造的聚合物(C),没有特别限制,具体而言,可以举出:苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙炔-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)等。苯乙烯-丁二烯橡胶优选为溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0070] 作为本发明中优选使用的通过阴离子聚合所制造的聚合物(C)的市售品,例如,作为SBR,可以举出:日本ZEON公司制造的Nipol (NS116R、NS460、NS522,均为商品名)、JSR公司制造的SL (552、563,均为商品名,溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶)及TR (2250、商品名,苯乙烯-丁二烯热塑性弹性体)等;作为SBS,可以举出:旭化成化学公司制造的Tufprene A、Asaprene (T-437、438,均为商品名)等;作为SIS,可以举出:日本ZEON公司制造的Quintac (3421、3520、3450、3433N,均为商品名)等;作为SEBS,可以举出:旭化成化学公司制造的Taftec (H1517、H1043、M1943,均为商品名)等;作为SEPS,可以举出:Kuraray公司制造的Septon 2002、2004、2063 (均为商品名)等。

[0071] 作为通过配位聚合所制造的聚合物(C),没有特别限制,具体而言,可以举出:丁二烯橡胶(1,2-BR)、异戊二烯橡胶(反式-1,4-IR)、由乙烯与丙烯的共聚物构成的橡胶(EPM)、由乙烯与丙烯及二烯的共聚物构成的橡胶(EPDM)等。

[0072] 作为本发明中优选使用的通过配位聚合所制造的聚合物(C)的市售品,例如,作为丁二烯橡胶,可以举出:JSR公司制造的BR (01、51,均为商品名)、日本ZEON公司制造的Nipol BR (1220、1250H,均为商品名)等;作为异戊二烯橡胶,可以举出:日本ZEON公司制造的Nipol (IR2200、2200L,均为商品名)等;作为EPM,可以举出:JSR公司制造的EP (11,商品名);作为EPDM,可以举出:JSR公司制造的EP (21、43、96,均为商品名)等。

[0073] 聚合物(C)优选通过阴离子聚合所制造,进一步优选具有由苯乙烯成分构成的苯乙烯片段作为硬段(hard segment)。

[0074] 作为特别优选的聚合物(C),可以举出:苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物(SBS)或作为其氢化物的SEBS、或者苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物(SIS)或作为其氢化物的SEPS。

[0075] 聚合物(C)中含苯乙烯链段的聚合物(C)有助于对高温时塑性变形表现出阻力。其原因并不明确,但认为其是因为苯乙烯成分作为对于聚异丁烯之类的柔软性成分的分子约束成分而发挥作用。其结果,高温时的剪切力提高,从而使高温时的贴合面的难偏移性提高。若贴合面变得难以偏移,则高温时的封装形状稳定性提高,因而封装面的光学性应变减小,高温使用时的图像显示性优异。

[0076] 进而聚合物(C)优选不含极性官能团。羟基或羧基、氨基等极性官能团会使封装用树脂组合物的水蒸气阻隔性变差,进而提高聚合物(C)的极性,因而使与作为非极性树脂的聚异丁烯的相容性变差。

[0077] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物优选在聚异丁烯树脂(A)、氢化环烯烃树脂(B)和聚合物(C)的总质量中包含10质量%~80质量%的聚合物(C),更优选包含20质量%~50质量%。若聚合物(C)的含有率在上述范围内,则因树脂的弹性而引起应力松弛,因而获得贴合追随性提高的效果。另外,可获得剪切粘接力提高的效果。由此,在经封装

的元件中角部的封装材料剥离得以降低,其结果,能够抑制封装后的有机电子器件元件的劣化。

[0078] 通过混配上述量的聚合物(C),可赋予适度的弹性,能够制成不引起剥离且表现出合适的贴合追随性(凹凸追随性)的材料。关于本发明的树脂组合物的橡胶弹性,以杨氏模量表示优选为1MPa~20MPa。

[0079] 另外,在有机电子器件元件封装用树脂组合物含有包含苯乙烯链段的聚合物(C)的情况下,优选在聚异丁烯树脂(A)、氢化环烯烃树脂(B)和聚合物(C)的总质量中以5质量%~40质量%、进而10质量%~20质量%的比例包含聚合物(C)的苯乙烯成分。据认为:若聚合物(C)的苯乙烯成分的含有率在上述范围内,则不具有羟基等提高透水性的极性基而是作为弹性体的硬段发挥作用,因此在较高地保持水蒸气阻隔性的同时,也特别地发挥出高温时的剪切粘接力。其结果,在经封装的元件中角部的封装材料剥离降低,能够抑制有机电子器件元件的劣化。

[0080] [干燥剂]

[0081] 另外,本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物可以包含干燥剂。干燥剂是为了捕获透过树脂组合物的水分而使用的。通过捕获水分,能够进一步抑制有机电子器件用元件因水分导致的劣化。

[0082] 干燥剂可以为金属氧化物系干燥剂或有机系干燥剂中的任一种,没有特别限制。另外,可以混配一种或两种以上来使用。

[0083] (金属氧化物系干燥剂)

[0084] 金属氧化物系干燥剂是无机氧化物干燥剂的一种,通常以粉末的形式含有于树脂组合物中。其平均粒径通常优选为小于20 μm 的范围,更优选为10 μm 以下、进一步优选为1 μm 以下。例如可以使用氧化钡(BaO)、氧化钙(CaO)、氧化锶(SrO)、氧化镁(MgO)、沸石(包括分子筛)等粉末状金属氧化物。如后所述,在对有机电子器件元件封装用树脂组合物进行膜化的情况下,金属氧化物系干燥剂优选与其膜厚相比足够小。通过如此调整粒径,对有机EL元件造成损害的可能性降低,另外,即便在供于所谓顶部发光结构的器件时,干燥剂颗粒也不会妨碍图象识别。需要说明的是,若平均粒径小于0.01 μm ,则用于防止干燥剂颗粒的飞散的制造成本有时会提高。

[0085] (有机系干燥剂)

[0086] 作为有机系干燥剂的有机化合物,只要为通过化学反应获取水,并且在其反应前后不发生不透明化的材料即可。特别是有机金属化合物就其干燥能力而言是优选的(在本说明书中,也称为“有机金属系的干燥剂”)。本发明中的有机金属化合物定义为具有金属-碳键或金属-氧键、金属-氮键等的化合物。此处,“金属”也包含硅等半金属。若水与有机金属化合物进行反应,则通过水解反应,上述键被切断而成为金属氢氧化物。

[0087] 作为本发明中优选的有机金属化合物,可以举出:金属醇盐或金属羧酸酯、金属螯合物。作为金属,只要使用作为有机金属化合物的与水的反应性好的物质、即通过水而与上述金属的各种键容易断裂的金属原子即可。具体而言,可以举出:铝、硅、钛、锆、铋、铟、钙、铜、钠、锂、镁、钡、钒、铌、铬、钽、钨、钼、铁。从在树脂组合物中的分散性或与水反应性的方面考虑,特别优选为具有铝作为中心金属的有机金属化合物。

[0088] 关于与金属一起形成有机金属化合物的有机基团,只要利用其碳原子、或者氧原

子或氮原子与金属键合就没有特别限制。作为这样的有机基团,例如可以举出:甲基、乙基、丙基、丁基、2-乙基己基、辛基、癸基、己基、十八烷基、硬脂基等不饱和烃、饱和烃、支链不饱和烃、支链饱和烃或环状烃、它们与氧原子构成的烷氧基、它们与氮原子构成的氨基、或者羧基、或 β -二酮基(β -diketonato)(乙酰丙酮基、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮基(dipivaloylmethanato)等)。作为有机金属化合物,优选异丙醇铝。

[0089] 相对于聚异丁烯树脂(A)、氢化环烯烃树脂(B)和聚合物(C)的合计100质量份,干燥剂的添加量优选为1质量份~50质量份。若添加量小于1质量份,则效果难以显现,若添加量为50质量份以上,则有机电子器件元件封装用树脂组合物的流动性有时会降低而难以封装。

[0090] [增塑剂]

[0091] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物可以包含增塑剂。通过导入增塑剂,可以改变流动性。作为增塑剂,可以举出:蜡、石蜡、邻苯二甲酸酯、己二酸酯等酯类、低分子量的聚丁烯或聚异丁烯等。

[0092] 作为增塑剂的“聚异丁烯”与聚异丁烯树脂(A)在下述方面是不同的。即,通过进入树脂(A)、(B)和聚合物(C)的分子间,使它们的分子运动变得容易,从而进行树脂组合物的增塑,因而作为增塑剂的“聚异丁烯”需要分子足够低。具体而言,在室温下为液态对增塑剂而言很重要,在该方面与聚异丁烯树脂(A)不同。作为增塑剂的“聚异丁烯”的数均分子量优选为300~3,000。

[0093] [其它添加剂]

[0094] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物也可以含有硅烷偶联剂。通过使用硅烷偶联剂,从而与被粘体的化学键合量增加,粘着特性提高。

[0095] 作为硅烷偶联剂,具体而言,可以举出:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基甲基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、N-(2-(乙烯基苄基氨基)乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。这些硅烷偶联剂也可以将两种以上进行混合。相对于聚异丁烯树脂(A)、氢化环烯烃树脂(B)和聚合物(C)的合计树脂组合物100质量份,硅烷偶联剂的含量优选为0.05质量份~10质量份、更优选为0.1质量份~1质量份。

[0096] 本发明中,只要可达到本发明的目的,则也可以进一步使用其它成分、例如保存稳定剂、抗氧化剂、无机填料、粘性调节剂或树脂稳定剂等。在使用其它成分的情况下,有可能因这些成分中的水分或杂质而使图像显示装置的可见性变差,因而必须加以注意。

[0097] (有机电子器件元件封装用树脂组合物的特性)

[0098] 以下对本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物的特性进行说明。

[0099] (水蒸气透过率)

[0100] 对于本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物来说,根据后述试验法形成厚100 μ m的膜时的25 $^{\circ}$ C/50%RH的透湿度优选为2g/m²·天以下、更优选为1g/m²·天以下。另外,40 $^{\circ}$ C/90%RH的透湿度优选为10g/m²·天以下、更优选为8g/m²·天以下、更优选为4g/m²·24小时以下。

[0101] 若水蒸气透过率在上述范围内,则能够充分抑制因通过封装材料内部所引起的有机电子器件元件中的水分渗入,适合用于有机电子器件元件封装。

[0102] 水蒸气透过率可以通过调整聚异丁烯树脂(A)的重均分子量或添加量,进而添加无机填料来进行调整。

[0103] (贴合追随性)

[0104] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物优选在根据后述试验法的贴合试验中不含最大宽度为0.1mm以上的气泡。

[0105] 若在贴合试验中不含上述气泡,可以提供不仅外观良好、而且被均匀封装的有机电子器件元件,进而因透湿导致的器件劣化也均匀地缓慢进行,因而适合用于有机电子器件元件封装。

[0106] (剪切粘接力)

[0107] 对于本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物来说,在根据后述试验法的剪切粘接力试验中,25℃的剪切粘接力优选为10kgf(98N)以上、更优选为15kgf(147N)以上。

[0108] 另外,85℃的剪切粘接力优选为0.1kgf(0.98N)以上、更优选为0.2kgf(1.96N)以上、进一步优选为0.5kgf(4.9N)以上。

[0109] 若两剪切粘接力分别在上述范围内,则在制品的通常使用时不易破坏封装机构,在高温加速试验时封装也不被破坏,因而适合用于有机电子器件元件封装。

[0110] 另外,剪切粘接力可以通过添加具有大量极性基团的树脂或添加硅烷偶联剂来进行调整。但是,极性基团本身的效果或由硅烷偶联剂所释放出的醇成分有时会使封装材料的水蒸气阻隔性变差,因而必须加以注意。

[0111] (器件封装性)

[0112] 对于本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物来说,在根据后述试验法(钙试验残存率的测定)的器件封装性试验中,钙层的残存率(面积)优选为60%以上、更优选为80%以上。

[0113] 若器件封装性在上述范围内,则实际使用该树脂对器件进行封装时水分向器件内部的渗入足够少,适合用于有机电子器件元件封装。

[0114] 器件封装性可以通过调整聚异丁烯树脂(A)的重均分子量或添加量,进而添加无机填料来进行调整。

[0115] (有机EL的耐久性)

[0116] 在本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物用于有机EL元件的情况下,可以提高有机EL元件的耐久性。例如,若通过后述试验法进行确认,则优选为200小时以上、更优选为400小时以上。

[0117] (含水量)

[0118] 对于本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物来说,由根据JIS K 0068中规定的水分气化-电量滴定法的卡尔费休法得到的含水量优选为500ppm以下。若由卡尔费休法得到的含水量为500ppm以下,则能够进一步推迟所封装的有机电子器件用元件的劣化。

[0119] 为了使含水量为500ppm以下,利用锥形干燥机或蒸发器等干燥机(在加工成膜状的情况下利用干燥炉)将树脂组合物中的水分去除即可。

[0120] 需要说明的是,在保存中,为了不使有机电子器件元件封装用树脂组合物吸收空

气中的水分而使含水量增多,可以将其填充至根据JIS Z 0222的水蒸气透过度为 $0.1\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下的铝层积袋,并在更进一步的袋中与硅胶或氧化钙或氯化钙等干燥剂一起密闭,进行保存。另外,也可以将去除水分等后的有机电子器件元件封装用树脂组合物填充于玻璃瓶或塑料瓶、金属罐等并密闭,将其在根据JIS Z 0222的水蒸气透过度为 $0.1\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下的铝层积袋中与硅胶、氧化钙或氯化钙等干燥剂一起密闭,进行保存。

[0121] (释气量)

[0122] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物能够减少由构成部件产生的有机气体(下文中也称为“释气”。水分除外)的产生量。具体而言,根据JIS K 0114中规定的气相色谱分析法所测定的在 85°C 加热1小时时的释气产生量优选为500ppm以下。若使释气产生量为500ppm以下,则能够进一步抑制封装后的有机电子器件元件的劣化。

[0123] 为了使释气产生量为500ppm以下,利用锥形干燥机或蒸发器等干燥机(在加工成膜状的情况下利用干燥炉)将树脂组合物中的溶剂、挥发性有机分子去除即可。

[0124] (透光率)

[0125] 有机电子器件元件封装用树脂组合物在 $400\text{nm} \sim 800\text{nm}$ 的可见区域优选为透明的,优选对具有 0.1mm 厚度下的 550nm 波长的光的透光率为85%以上。其原因在于:若 550nm 的透光率低于85%,则可见性降低。除无色透明以外,透明还包含在不影响上述透光率的范围内的有色透明。

[0126] 透光率可以通过适当选择树脂(A)、树脂(B)或聚合物(C)来调整。

[0127] (有机电子器件元件封装用树脂组合物的制备)

[0128] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物可以通过将树脂(A)、树脂(B)和聚合物(C)、根据需要的添加剂进行混合来制备。

[0129] 作为优选的制备方法,可以通过将树脂(A)、树脂(B)和聚合物(C)溶解于甲苯等有机溶剂中并混合,从而制成封装用树脂溶液,其后,通过利用锥形干燥机或蒸发器等干燥机将无需的有机溶剂蒸馏去除,从而获得封装用树脂组合物。另外,在将封装用树脂组合物加工成膜状的情况下,可以通过将封装用树脂溶液涂布至经剥离处理的PET膜上,并利用例如 100°C 的烘箱进行干燥,从而得到膜状的封装用树脂组合物。

[0130] <有机电子器件元件封装用树脂片>

[0131] 上述有机电子器件元件封装用树脂组合物可以成型为膜或片,可以使用该膜或片来组装有机电子器件元件。另外,也可以不成型为片状,而直接涂布于有机电子器件元件来使用。

[0132] 以下,对本发明的有机电子器件元件封装用树脂片进行详细说明。

[0133] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂片的特征在于:具有至少1层由上述记载的有机电子器件元件封装用树脂组合物所形成的封装层。更优选具有基材片,在基材片的至少单侧形成有至少1层上述封装层。

[0134] 图1是示出本发明的有机电子器件元件封装用树脂片的优选实施方式的示意性截面图。如图1所示,有机电子器件元件封装用树脂片1具有基材片2,在基材片2上形成有封装层3。另外,有机电子器件元件封装用树脂片1在封装层3上进一步具备用于保护封装层3的脱模膜4。

[0135] 以下,对本实施方式的树脂片1的各构成要素进行详细说明。

[0136] (基材片2、脱模膜4)

[0137] 基材片2在将构成封装层3的树脂组合物制成膜状时,为了使操作性良好而暂时粘贴树脂组合物。另外,脱模膜4用于对封装层3进行保护。

[0138] 基材片2和脱模膜4没有特别限制,例如可以举出:聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚氨酯膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜、离子键树脂膜、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物膜、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、聚酰亚胺膜、氟树脂膜等。并且也可以使用它们的交联膜。进而也可以为它们的层积膜。并且,也可以为在这些膜上涂布由硅酮或氟化合物构成的剥离剂而赋予了脱模层的膜。特别是从成本、操作性等方面出发,优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、及其脱模层赋予膜。

[0139] 在纸上涂布有剥离剂的剥离纸作为基材片2和脱模膜4是不优选的。其原因在于:水蒸气通过纸中而到达封装层3,因而封装层3吸湿。其结果,在封装时等水分容易从封装层3移动至有机电子器件,从而加速有机电子器件的劣化。另外,从释气产生量增多的方面出发,剥离纸也是不优选的。

[0140] 作为从基材片2和脱模膜4将封装层3剥离时的剥离力的例子,优选为0.3N/20mm以下、更优选为0.2N/20mm以下。剥离力的下限没有特别限制,但实际上为0.005N/20mm以上。另外,在两面暂时粘贴剥离膜的情况下,为了使操作性变好,优选使用剥离力不同的剥离膜。

[0141] 基材片2和脱模膜4的膜厚通常为 $5\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ 、优选为 $10\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 、特别优选为 $20\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 左右。

[0142] (封装层3)

[0143] 封装层3使用本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物而形成。

[0144] 在涂布有机电子器件元件封装用树脂组合物时,可以将树脂组合物用溶剂进行稀释。作为这样的溶剂,没有特别限制,例如可以举出甲苯、甲基乙基酮(MEK)、乙酸乙酯、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、它们的混合溶液等有机溶剂,特别优选甲基乙基酮、甲苯。通过向这种溶剂中添加用于树脂组合物的各成分,并进行混合分散,利用辊涂法、凹版涂布法、逆向涂布法、喷涂法、气刀涂布法、幕涂法、模涂法、逗号涂布法等通常公知的方法,将所得到的树脂溶液直接或通过转印而涂布至基材片2的剥离面上并进行干燥,从而可以得到封装层3。

[0145] 另外,也可以不使用溶剂而得到膜状的封装层3。例如,可以通过如下方法形成封装层3,即,使有机电子器件元件封装用树脂组合物在高温下熔融,并利用热熔式涂布机等通常公知的方法挤出,其后进行冷却。

[0146] 对于封装层3来说,即便在如上所述根据需要使用溶剂而形成的情况下,将溶剂去除后,也优选具有与本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物相同的特性。特别是,为了使含水量和释气产生量在上述范围内,充分地进行所涂布的树脂溶液的干燥等。作为干燥条件,没有特别限制,例如在利用干燥炉进行的情况下,可以在 100°C ~ 130°C 的温度进行5分钟~30分钟(100°C /30分钟、 120°C /10分钟、 130°C /5分钟等)。

[0147] 封装层3的厚度没有特别限制,可以根据用途适当选择。通常为 $10\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 、优选

为 $15\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。若厚度小于 $10\mu\text{m}$ ，则有时无法获得充分的粘接强度。另外，若厚度超过 $30\mu\text{m}$ ，则封装后暴露于空气中的封装材料的侧面的面积变大，因而从侧面的吸水量增加，与性能相比成本变高。

[0148] 另外，进一步优选封装层3与该封装层3接触的贴合对象的表面粗糙度 R_a 均为 $2\mu\text{m}$ 以下。在该表面粗糙度超过 $2\mu\text{m}$ 的情况下，即便有机电子器件元件封装用树脂组合物本身的追随性高，封装层3无法完全追随贴合对象的表面的可能性也提高。相对于此，若表面粗糙度为适当的范围，则封装层3与贴合对象密合，因而可见性提高。贴合对象的表面粗糙度可以通过研磨、或表面处理而发生改变。另外，封装层3的表面粗糙度可以通过在形成为膜状时改变冷却辊的表面粗糙度或改变脱模膜4的表面粗糙度而变更。表面粗糙度 R_a 根据JIS B 0601:2001中规定的方法和条件进行测定。

[0149] 有机电子器件元件封装用树脂片1可以具有2层以上的封装层3，也可以具有封装层3以外的层。作为封装层3以外的层，例如可以举出：设置于封装层3的与基材片2相反侧的面的气体阻隔膜、玻璃板、金属板或金属箔等。在设置这些的情况下，也可以不设置脱模膜4。

[0150] (封装方法)

[0151] 接着，对使用有机电子器件元件封装用树脂片1的封装方法进行说明。

[0152] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂片1用于对有机EL元件6等有机电子器件用元件进行封装。更详细而言，优选用于配设于在元件基板5上(参照图2、3)所设置的有机EL元件6等有机电子器件用元件与封装基板8(参照图2、3)之间，将有机电子器件用元件6用元件基板5与封装基板8进行气密封装，从而得到固体密合封装结构的各种有机电子器件6。作为有机电子器件，可以举出有机EL显示器、有机EL照明、有机半导体、有机太阳能电池等。

[0153] 在使用有机电子器件元件封装用树脂片1进行封装时，可以通过使贴合时的玻璃基板或封装树脂的温度发生波动而调整树脂的柔软性，从而与基板表面的粗糙度或由电极配线等形成的凹凸的状态吻合。

[0154] 本发明的有机电子器件元件封装用树脂片1对有机电子器件元件进行封装，从而能够制成耐久性高、优选外观也优异的有机电子器件，虽然其原因尚未明确，但考虑如下。即，本发明的有机电子器件元件封装用树脂片1由含有树脂(A)、树脂(B)和聚合物(C)的本发明的有机电子器件元件用树脂组合物形成。该树脂片1通过强粘接力、优选通过高追随性而能够贴合于有机电子器件元件，此外，树脂片1本身的水蒸气阻隔性也高。

[0155] 需要说明的是，对使用有机电子器件元件封装用树脂片1的封装方法进行说明，但在本发明中，也可以不将有机电子器件元件封装用树脂组合物成型为片状，而直接使用，从而将有机EL元件6与封装基板8封装。即便直接使用有机电子器件元件封装用树脂组合物，也可以发挥出与有机电子器件元件封装用树脂片1相同的效果。

[0156] <有机电致发光元件和图像显示装置>

[0157] 本发明的有机电致发光元件的特征在于，其由本发明的树脂组合物进行了封装。

[0158] 本发明的图像显示装置的特征在于，其具有上述有机电致发光元件。

[0159] 本发明的图像显示装置具有将有机电致发光元件用本发明的树脂组合物进行封装的结构，此外，可以适当采用公知的结构。

[0160] 以下，作为有机电子器件的例子，对作为本发明优选的图像显示装置的有机EL显

示器进行说明,但本发明并不限制于此。

[0161] 如图2所示,有机EL显示器10利用有机电子器件元件封装用树脂层(下文中也称为封装树脂层)7和封装基板8对设置于元件基板5上的有机EL元件6进行了封装。

[0162] 例如,如图2所示,有机EL元件6在由玻璃基板等构成的元件基板5上具有:将导电材料图案化而形成的阳极61;由层积于阳极61的上表面的有机化合物材料的薄膜形成的有机层62;和将层积于有机层62的上表面并具有透明性的导电材料图案化而形成的阴极63。需要说明的是,阳极61和阴极63的一部分被抽出至元件基板5的端部并与未图示的驱动电路连接。有机层62从阳极61侧依次层积空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层而成,发光层将蓝色发光层、绿色发光层、红色发光层层积而成。需要说明的是,发光层也可以在蓝色、绿色、红色的各发光层间具有非发光性的中间层。

[0163] 虽然该有机EL显示器10的封装树脂层7的封装侧面露出,但也可以不利用玻璃粉等进行密闭处理。其原因在于:本发明的有机电子器件元件封装用树脂组合物即便不利用玻璃粉等进行密闭处理,也可兼具高的水蒸气阻隔性与粘接性。因此,能够简化结构,降低成本。

[0164] 封装基板8只要为具有不大幅阻碍有机EL显示器10的显示内容的可见性的性质的材料即可,例如可以使用玻璃、树脂等。本发明的树脂组合物的粘接力较高,而且根据需要具有优异的追随性,在有机电致发光元件的基板或封装基板具有柔软性的情况下,也可以优选使用。

[0165] 封装树脂层7可以使用丝网印刷或缝模、点胶机(dispenser)等在封装基板8上形成。

[0166] 封装树脂层7优选使用上述有机电子器件元件封装用树脂片1而形成。该情况下,封装树脂层7可以通过以下的工序形成。首先,如图3(A)的所示,将预先裁剪成所需尺寸的有机电子器件元件封装用树脂片1的脱模膜4剥离,如图3的(B)所示,将封装层3辊贴合于封装基板8。接着,如图3的(C)所示,将贴合于封装基板8的有机电子器件元件封装用树脂片1的基材片2剥离。其后,如图3的(D)所示,将贴合于封装基板8的有机电子器件元件封装用树脂片1的封装层3层积于有机EL元件6的阴极63侧。有机电子器件元件封装用树脂片1的封装层3成为有机EL显示器10中的封装树脂层7。

[0167] 上述贴合和层积优选在100℃以下的温度下进行。若超过100℃,则有机EL元件6的构成材料有可能发生劣化,发光特性降低。

[0168] 需要说明的是,在封装树脂层7的形成工序中,最初将有机电子器件元件封装用树脂片1辊贴合于封装基板8,但也可以按照贴合于有机EL元件6的方式来制作带有封装层3的有机EL元件。该情况下,将有机电子器件元件封装用树脂片1的基材片2剥离后,将封装层3层积于封装基板8。

[0169] 另外,也可以在封装层3与封装基板8之间夹杂气体阻隔膜,也可以使用预先在封装层3的与基材片2相反侧的面贴合有气体阻隔膜的有机电子器件元件封装用树脂片1。在使用预先在封装层3的与基材片2相反侧的面贴合有气体阻隔膜的有机电子器件元件封装用树脂片1时,将基材片2剥离后,将封装层3贴合于有机EL元件6,从而制作带有气体阻隔膜和封装层3的有机EL元件。

[0170] 具有用封装层3进行了封装的有机EL元件6的有机EL显示器10的外观优异,不易劣

化,可发挥出优异的耐久性。

[0171] 实施例

[0172] 下面,基于实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于此。

[0173] <聚异丁烯树脂(PIB)(A)等>

[0174] A1:重均分子量75,000(BASF公司,Oppanol B15SFN(注册商标))

[0175] A2:重均分子量200,000(BASF公司,Oppanol B30SFN(注册商标))

[0176] A3:重均分子量750,000(BASF公司制造,Oppanol B80(注册商标))

[0177] A4:重均分子量1,100,000(BASF公司,Oppanol B100(注册商标))

[0178] <氢化环烯烃树脂(B)等>

[0179] B1:氢化石油树脂、软化点100℃(出光兴产公司制造,I-Marv(注册商标)P-100)

[0180] <聚合物(C)等>

[0181] C1:NBR树脂、苯乙烯量0%(日本ZEON公司制造,Nipol(注册商标)1072J)

[0182] C2:SEBS树脂、苯乙烯量43%(旭化成化学公司制造,Tuftec(注册商标)H1517)

[0183] C3:SEBS树脂、苯乙烯量67%(旭化成化学公司制造,Tuftec(注册商标)H1043)

[0184] C4:SBS树脂、苯乙烯量52%(JSR公司制造,TR(商品名)2250)

[0185] C5:SIS树脂、苯乙烯量16%(日本ZEON公司制造,Quintac(注册商标)3433N)

[0186] C6:SEPS树脂、苯乙烯量30%(KURARAY公司制造,Septon(注册商标)2004)

[0187] C7:SIBS树脂、苯乙烯量30%(株式会社Kaneka制造,SIBSTAR(注册商标)103T)

[0188] <树脂>

[0189] C8:苯氧基树脂、苯乙烯量45%(新日铁住金化学公司制造,YP-50)

[0190] (实施例1)

[0191] 将混合下述成分而成的有机电子器件元件封装用树脂组合物溶解于溶剂中而制备涂布液,使用该涂布液制作图1所示的有机电子器件元件封装用树脂片1。

[0192] 将作为聚异丁烯树脂(A)的重均分子量75,000的聚异丁烯树脂(BASF公司制造,Oppanol B15SFN)57质量份、作为氢化环烯烃树脂(B)的氢化石油树脂(出光兴产公司制造,I-Marv(注册商标)P-100,软化点100℃)38质量份、及作为聚合物(C)的NBR(日本ZEON公司制造,Nipol(注册商标)1072J)5质量份溶解于甲苯200质量份中,得到透明的涂布液。

[0193] 接着,在作为基材片2的厚度38μm的涂布有硅酮系剥离剂的聚酯膜(Mitsui Chemicals Tohcello公司制造,SP-PET-03)的剥离处理面上,以干燥后的膜厚为30μm的方式利用敷料器整面涂布上述涂布液,之后利用干燥烘箱在120℃干燥2分钟,形成封装层3。对于如此得到的封装层3,进一步在剥离处理面层积作为脱模膜4的厚度38μm的涂布有硅酮系剥离剂的聚酯膜(Mitsui Chemicals Tohcello公司制造,SP-PET-01),制作实施例1的有机电子器件元件封装用树脂片1。

[0194] (实施例2~6、实施例11~29)

[0195] 除了按照表1所示的混配组成(质量份)制备涂布液以外,与实施例1同样地制作了实施例2~6、实施例11~29的有机电子器件元件封装用树脂片。

[0196] (比较例1~4)

[0197] 除了按照表2所示的混配组成(质量份)制备涂布液以外,与实施例1同样地制作了比较例1~4的有机电子器件元件封装用树脂片。

[0198] 比较例4相当于上述专利文献2(日本特开2012-193335号)的实施例24。

[0199] (评价方法)

[0200] 根据以下的评价方法进行评价。将其结果示于表1~3。

[0201] [水蒸气透过率(WVTR)的测定]

[0202] 利用水蒸气透过率对各实施例、比较例的有机电子器件元件封装用树脂片的水蒸气阻隔性进行了评价。

[0203] 具体而言,使利用与实施例1相同的步骤制成20 μ m厚的有机电子器件元件封装用树脂片的封装层部分重叠并贴合,制成100 μ m厚的测定用样品。使用该膜,基于JIS Z 0208的氯化钙杯式法,在25℃/50%RH或40℃/90%RH下放置24小时后,测定透过膜的水蒸气的质量。需要说明的是,在投入40℃/90%RH的恒温槽中时,由于杯内空气的体积变化而使膜膨胀,表面积或样品膜的厚度发生变化,测定值有可能不正确,因而利用30 μ m厚的赛璐玢对样品进行增强。(该赛璐玢的20 μ m厚的透湿度(文献值)是在40℃/90%RH的条件下为700g/m²·24小时(色材协会志、Vol.58(1985)、No.12、p.718-724),与各实施例、比较例的样品相比足够大,不妨碍测定。)

[0204] 对于水蒸气透过率来说,其值越小则水蒸气阻隔性越优异,本发明中,将25℃/50%RH下的水蒸气透过率为1g/m²·24小时以下的情况作为合格。另外,若40℃/90%RH下的水蒸气透过率为4g/m²·24小时以下,则也可以优选使于高温多湿环境下的情况。

[0205] <贴合追随性的测定>

[0206] 关于有机电子器件元件封装用树脂片的追随性,通过在与玻璃基板贴合时气泡是否混入贴合面(贴合追随性)来进行评价。

[0207] 具体而言,将各实施例、比较例的有机电子器件元件封装用树脂片的脱模膜剥离,将封装层侧在60℃、0.1MPa的条件下辊贴合于厚度0.5mm的LCD用无碱玻璃(日本电气硝子公司制造,0A-10G)。其后,将基材片剥离,使其剥离面与A4尺寸的玻璃基板(日本电气硝子公司制造,0A-10G)在60℃、0.2MPa、2秒的条件下进行真空贴合,制作玻璃贴合试样。对于所得到的玻璃贴合试样,通过目视进行外观的评价。

[0208] 关于贴合追随性的评价,将不含最大宽度为0.1mm以上的气泡的情况评价为合格品,以“○”表示,将含有最大宽度为0.1mm以上的气泡的情况评价为不合格品,以“×”表示。将虽然刚真空贴合后含有最大宽度为0.1mm以上的气泡、但在24小时后的观察时气泡消失的情况以“△”表示。认为在真空贴合中产生的“气泡”的内部为真空,因而通过封装树脂的柔软性,随着时间经过,“气泡”的尺寸逐渐变小并消失。

[0209] <剪切粘接力的测定>

[0210] 将各实施例、比较例的有机电子器件元件封装用树脂片的脱模膜剥离,将封装层侧在80℃、0.1MPa的条件下辊贴合于厚度为0.5mm的LCD用无碱玻璃(日本电气硝子公司制造0A-10G)。其后,将基材片剥离,放置厚度为0.5mm、5mm见方的玻璃芯片,一边加热至100℃一边以0.1N/m²的压力加压10秒而得到粘接力测定试样。使用粘结强度试验机(DAGE Japan制造,万能型粘结强度试验机4000Plus),将该测定试样在测定温度25℃或85℃、剪切速度50 μ m/s、剪切高度75 μ m的条件下对剪切粘接力进行评价。

[0211] 本发明中,从“通常使用时的封装稳定性”的方面考虑,将25℃下的剪切粘接力为10kgf(98N)以上的情况评价为合格。

[0212] 另外,从“高温恒湿试验时的封装稳定性”的方面考虑,将85℃下的剪切粘接力为0.1kgf (0.98N) 以上的情况评价为合格。

[0213] <钙试验残存率的测定>

[0214] 将市售的玻璃基板在45℃进行10分钟超声波清洗和UV臭氧清洗。接着,在该玻璃基板上利用真空蒸镀机形成10mm×11mm见方的金属钙层,制作钙试验片。接下来,将实施例和比较例中制造的有机电子器件元件封装用树脂片的脱模膜剥离,在封装层面以80℃、0.1MPa的条件与厚度17μm的铝箔(Mitsubishi Aluminum公司制造,Mitsubishi Foil tough)进行辊贴合。其后,将基材片剥离,以覆盖金属钙层的上表面的方式配置封装层面,在80℃、0.1MPa的条件下进行辊贴合。此时,封装用树脂片的大小为20mm×21mm见方,从封装端面的一边至金属钙层的一边的距离四周均等地设为5mm。将所得到的试验片在60℃、90%RH的高温高湿下进行保存,测定经过100小时后的金属钙部分的面积,得到残存率。

[0215] 将残存率为60%以上的情况作为合格。

[0216] <有机EL元件的耐久性评价>

[0217] 使用各实施例和比较例中制作的有机电子器件元件封装用树脂片,制造图2所示的有机EL显示器10,对其耐久性进行评价。

[0218] 使用市售的带ITO的玻璃基板5,留出电极61部分而进行蚀刻,其后在45℃进行10分钟超声波清洗和UV臭氧清洗。接着,利用真空蒸镀机形成有机层62和阴极63,制作19mm见方的有机EL元件6。有机EL元件构成为玻璃基板/ITO (300nm) /NPB (30nm) /Alq3 (40nm) /Al-Li (40nm) /Al (100nm)。

[0219] 接下来,将实施例和比较例中制造的有机电子器件元件封装用树脂片1的脱模膜4剥离,在封装层3面与厚度17μm的铝箔(Mitsubishi Aluminum公司制造,Mitsubishi Foil tough)贴合。其后,将基材片2剥离,将封装层3面配置于有机EL元件6的阴极63的上表面,在80℃以0.1MPa的压力加压1分钟,制作有机EL显示器10的模型。关于所制作的模型,投入至60℃/90%RH的恒温恒湿槽,使用有机EL发光效率测定装置(EL1003,PRECISE GAUGES公司制造),求出电流量2mA下的初期亮度变为一半的半衰期(单位:小时(h))直至500小时为止。

[0220] 将半衰期为150小时以上的情况作为合格。

[0221] <外观评价>

[0222] 对于与上述<有机EL元件的耐久性评价>同样制造的有机EL显示器10的模型,评价外观。具体而言,与贴合追随性的评价同样地,将不含最大宽度为0.1mm以上的气泡的情况作为合格品并以“○”表示,将含有最大宽度为0.1mm以上的气泡的情况作为不合格品并以“×”表示。将虽然刚真空贴合后含有0.1mm以上的气泡、但在24小时后的观察时气泡消失的情况以“Δ”表示。

[0223]

【表 1】

表 1

		比较例				实施例					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
A1	PIB	-	-	-	-	57	9	54	12	-	-
A2	PIB	-	60	-	-	-	-	-	-	54	-
A3	PIB	-	-	-	72	-	-	-	-	-	-
A4	PIB	-	-	30	-	-	-	-	-	-	54
B1	氢化石油树脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	NBR; 苯乙烯量 0%	40	40	20	20	38	6	36	8	36	36
C2	SEBS; 苯乙烯量 43%	-	-	-	-	5	85	10	80	10	10
C3	SEBS; 苯乙烯量 67%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4	SBS; 苯乙烯量 52%	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C5	SIS; 苯乙烯量 16%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	SEPS; 苯乙烯量 30%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7	SIBS; 苯乙烯量 30%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	苯氧基树脂; 苯乙烯量 45%	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
干燥剂: CaO(质量份)											
干燥剂: 异丙醇铝(质量份)											
A: B											
苯乙烯比例											
WVTR: 25℃/50%RH@100 μm		40	60; 40	60; 40	18; 5	57; 38	60; 40	60; 40	60; 40	60; 40	60; 40
WVTR: 40℃/90%RH@100 μm		0.8	0.6	2.2	0.7	0.6	0.8	0.4	0.7	0.4	0.4
贴合追随性: 60℃贴合		3.8	3.2	11.0	4.0	3.2	3.9	2.2	2.9	1.8	1.8
剪切粘接力: 25℃; kgf/5 mm□		×	×	因粘接力不足而无法贴合。	×	Δ	Δ	○	○	○	○
剪切粘接力: 85℃; kgf/5 mm□		25	9		10	15	13	15	16	23	20
Ca 试验残存率: 60℃/90%RH/100 小时		0.1	0.1		0.1	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.5
有机 EL 元件 耐久性: 60℃/90%RH		N/A	N/A		N/A	63	60	72	68	84	85
外观		N/A	N/A		N/A	150	150	200	200	350	350
		×	×		×	Δ	Δ	○	○	○	○

注 1)A1~C8 的数值为含量(质量%)
注 2)干燥剂量相对于基础树脂(树脂(A)、树脂(B)、聚合物(C)的合计)100 质量份
注 3)“N/A”: 未测定。

[0224]

【表 2】

表 2

		实施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
A1	PIB										
A2	PIB	7.5 万									
A3	PIB	20 万									
A4	PIB	75 万									
A4	PIB	110 万									
B1	氯化石油树脂										
C1	NBR; 苯乙烯量 0%	38	6	36	28	16	8	36	28	28	
C2	SEBS; 苯乙烯量 43%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C3	SEBS; 苯乙烯量 67%	5	85	10	30	60	80	10	30	-	
C4	SBS; 苯乙烯量 52%	-	-	-	-	-	-	-	-	30	
C5	SIS; 苯乙烯量 16%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C6	SEPS; 苯乙烯量 30%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C7	SIBS; 苯乙烯量 30%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C8	苯氧基树脂; 苯乙烯量 45%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
干燥剂: CaO(质量份)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
干燥剂: 异丙醇铝(质量份)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
A: B		57: 38	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	
苯乙烯比例		2	37	4	13	26	34	4	13	20	
WVTR: 25℃/50%RH@100 μm		0.6	0.8	0.3	0.6	0.6	0.7	0.3	0.4	0.4	
WVTR: 40℃/90%RH@100 μm		3.2	2.5	2.0	2.0	2.5	2.5	1.5	1.9	1.8	
贴合追随性: 60℃贴合		Δ	Δ	○	○	Δ	Δ	Δ	○	○	
剪切粘接力: 25℃: kgf/5 mm□		15	13	15	18	19	16	22	25	25	
剪切粘接力: 85℃: kgf/5 mm□		0.5	0.6	0.4	0.7	0.8	0.6	0.7	1.2	1.2	
Ca 试验残存率: 60℃/90%RH/100 小时		63	75	84	70	77	68	85	87	86	
有机 EL 元件耐久性: 60℃/90%RH		250	300	250	300	300	300	250	350	350	
外观		Δ	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	

注 1)A1~C8 的数值为含量(质量%)
注 2)干燥剂量相对于基础树脂(树脂(A)、树脂(B)、聚合物(C)的合计)100 质量份
注 3): “N/A”: 未测定。

[0225]

【表 3】

表 3

		实施例									
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
A1	PIB	7.5 万	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A2	PIB	20 万	42	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	PIB	75 万	-	42	42	42	42	24	42	42	42
A4	PIB	110 万	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	氢化石油树脂		10	28	28	28	28	16	28	28	28
C1	NBR; 苯乙烯量 0%	自由基聚合	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2	SEBS; 苯乙烯量 43%	阴离子聚合	10	30	30	-	-	-	30	30	30
C3	SEBS; 苯乙烯量 67%	阴离子聚合	-	-	-	-	-	60	-	-	-
C4	SBS; 苯乙烯量 52%	阴离子聚合	-	-	-	30	-	-	-	-	-
C5	SIS; 苯乙烯量 16%	阴离子聚合	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	SEPS; 苯乙烯量 30%	阴离子聚合	-	-	-	-	30	-	-	-	-
C7	SIBS; 苯乙烯量 30%	阳离子聚合	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	苯氧基树脂; 苯乙烯量 45%	阳离子聚合	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
干燥剂: CaO(质量份)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
干燥剂: 异丙醇铝(质量份)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A: B		60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40
苯乙烯比例		4	13	13	16	5	9	40	13	13	13
WVTR: 25℃/50%RH@100 μm		0.4	0.5	0.4	0.6	0.5	0.4	0.6	0.4	0.3	0.4
WVTR: 40℃/90%RH@100 μm		1.5	2.0	1.8	2.5	2.2	1.8	1.9	1.6	1.3	1.9
贴合追随性: 60℃贴合		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
剪切粘接性: 25℃; kgf/5 mm□		20	23	20	22	25	23	23	35	50	20
剪切粘接性: 85℃; kgf/5 mm□		1.5	1	1.1	1.3	1.1	1.1	1	1.5	2	1.1
Ca 试验残存率: 60℃/90%RH/100 小时		88	84	85	85	80	85	94	90	98	88
有机 EL 元件耐久性: 60℃/90%RH		400	450	450	450	450	450	450	500	500	500
外观		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

注 1)A1~C8 的数值为含量(质量%)
注 2)干燥剂量相对于基础树脂(树脂(A)、树脂(B)、聚合物(C)的合计)100 质量份
注 3)“N/A”: 未测定。

[0226] 由表1~3可知,实施例中,有机EL元件的外观和耐久性均优异。如此,有机电子器件元件封装用树脂片含有树脂(A)、树脂(B)和聚合物(C),水蒸气透过率(水蒸气阻隔性)和粘接性优异。进而追随性也优异。

[0227] 可知使用实施例的有机电子器件元件封装用树脂片所制造的成像装置均耐久性

高、外观也优异。

[0228] 与此相对,不含有树脂(A)、树脂(B)和聚合物(C)中的任一者的比较例1~4中,成像装置的耐久性均差。特别是,比较例1、2和4在贴合时产生气泡,也发生了外观不良。

[0229] 结合其实施方式对本发明进行了说明,但本申请人认为,只要没有特别指定,则本发明在说明的任何细节均不被限定,应当在不违反所附权利要求书所示的发明精神和范围的情况下进行宽泛的解释。

[0230] 本申请要求2014年3月31日在日本进行了专利提交的日本特愿2014-074203的优先权,将其参照于此并将其内容作为本说明书记载内容的一部分引入。

[0231] 符号说明

[0232] 1 有机电子器件元件封装用树脂片

[0233] 2 基材片

[0234] 3 封装层

[0235] 4 脱模膜

[0236] 5 元件基板

[0237] 6 有机EL元件

[0238] 10 有机EL显示器

[0239] 61 阳极

[0240] 62 有机层

[0241] 63 阴极

[0242] 7 有机电子器件元件封装用树脂层

[0243] 8 封装基板

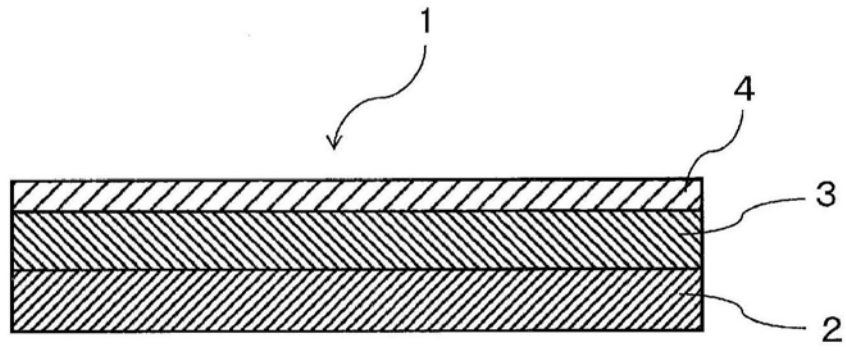


图1

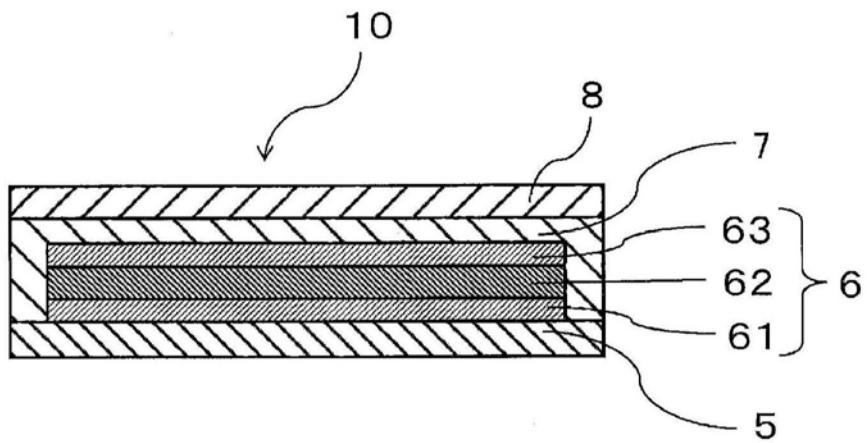


图2

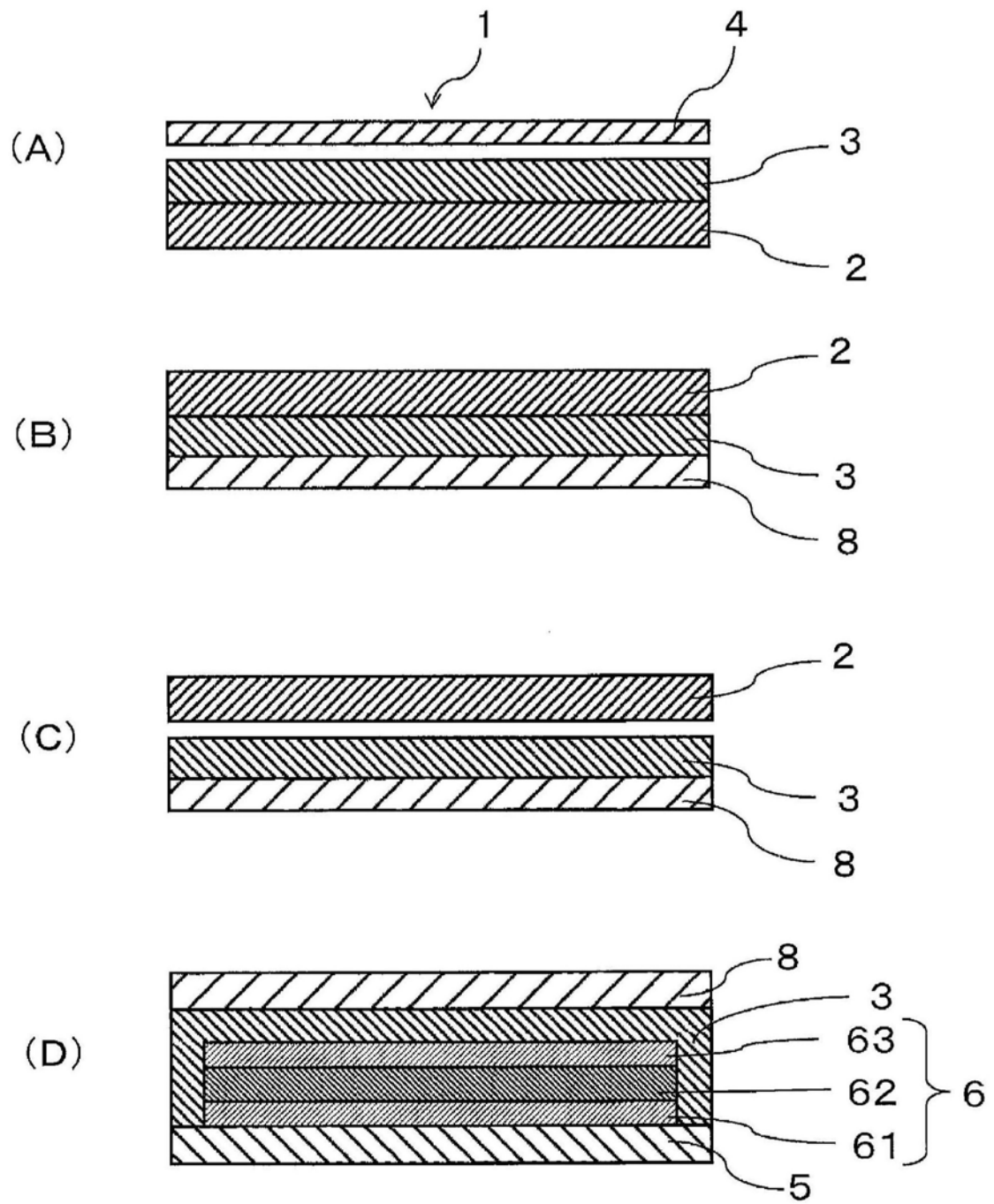


图3

专利名称(译)	有机电子器件元件封装用树脂组合物、有机电子器件元件封装用树脂片、有机电致发光元件以及图像显示装置		
公开(公告)号	CN106165534B	公开(公告)日	2019-06-14
申请号	CN201580016705.5	申请日	2015-03-27
申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
[标]发明人	三枝哲也 石黑邦彦		
发明人	三枝哲也 石黑邦彦		
IPC分类号	H05B33/04 C08L21/00 C08L23/22 C08L45/00 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5253 C08L9/02 C08L9/06 C08L23/22 C08L45/00 C08L53/02 C08L2205/03 C09D109/02 C09D109/06 C09D123/22 H01L51/0035 H01L51/004		
优先权	2014074203 2014-03-31 JP		
其他公开文献	CN106165534A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电子器件元件封装用树脂组合物、使用了该树脂组合物的树脂片、有机电致发光元件以及图像显示装置，该有机电子器件元件封装用树脂组合物的特征在于，其含有：聚异丁烯树脂(A)；氢化环烯烃树脂(B)；和通过自由基聚合、阴离子聚合、或配位聚合中的任一种得到的显示出橡胶弹性的聚合物(C)。

