



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105830533 B

(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201480068188.1

(22)申请日 2014.12.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105830533 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(30)优先权数据

2013-269726 2013.12.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/084389 2014.12.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/099079 JA 2015.07.02

(73)专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 田崎聪 井上弘康 石黑淳

小出洋平

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

代理人 赵曦 刘继富

(51)Int.Cl.

H05B 33/04(2006.01)

B32B 7/02(2006.01)

G02B 1/04(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

H01L 21/336(2006.01)

H01L 29/786(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 102832352 A, 2012.12.19, 说明书第
0029-0046段及图2B.

CN 101817250 A, 2010.09.01, 说明书第
0015-0043.

JP 特开2011-180485 A, 2011.09.15, 全文.
W0 2012/043708 A1, 2012.04.05, 说明书第
0015段.

US 2011/0291552 A1, 2011.12.01, 全文.

审查员 崔文凯

权利要求书1页 说明书34页 附图4页

(54)发明名称

密封膜、有机场致发光显示装置及有机半导
体器件

(57)摘要

本发明涉及一种密封膜,其是依次具备基材
膜、密封层及粘接性层的密封膜,其中,所述密封
膜具有1000MPa以上的拉伸弹性模量,密封后所
述密封膜的与所述基材膜相比设置在所述密封
层侧的层部分的延迟为20nm以下。



1. 一种密封膜,其是依次具备基材膜、密封层及粘接性层的密封膜,其中,
所述密封膜具有1000MPa以上的拉伸弹性模量,
密封后所述密封膜的与所述基材膜相比设置在所述密封层侧的层部分的延迟为20nm以下,
所述粘接性层包含加氢嵌段共聚物弹性体,
所述加氢嵌段共聚物弹性体是将嵌段共聚物的全部不饱和键的90%以上进行氢化而得到的氢化物,
所述嵌段共聚物具有:
以芳香族乙烯基化合物单元为主要成分的聚合物嵌段[A],且每1分子共聚物具有2个以上该聚合物嵌段[A];和
以链状共轭二烯化合物单元为主要成分的聚合物嵌段[B],且每1分子共聚物具有1个以上该聚合物嵌段[B],
在所述嵌段共聚物整体中,全部聚合物嵌段[A]所占的重量分率 w_A 和全部聚合物嵌段[B]所占的重量分率 w_B 之比(w_A/w_B)为20/80~60/40。
2. 根据权利要求1所述的密封膜,其中,所述基材膜由脂环式烯烃树脂形成。
3. 一种有机场致发光显示装置,其具备权利要求1或2所述的密封膜。
4. 一种有机半导体器件,其具备权利要求1或2所述的密封膜。

密封膜、有机场致发光显示装置及有机半导体器件

技术领域

[0001] 本发明涉及密封膜、以及具备该密封膜的有机场致发光显示装置及有机半导体器件。

背景技术

[0002] 在具备有机场致发光元件(以下也适当称为“有机EL元件”)及有机半导体元件等元件的有机电子器件中,有时要设置密封用的构件。通过将这样的密封用的构件以密封器件内部的有机材料的方式设置,能够防止有机材料因水蒸汽及氧的存在而劣化,进而能够防止器件的性能下降。作为这样的构件,已提出了具备无机层的密封膜(参考专利文献1)。

[0003] 另外,在如上所述的有机电子器件中,在显示装置中,为了防止外部光映入至画面,有时要设置防反射膜。作为这样的防反射膜,已知有具备组合了直线偏振片及1/4波片的圆偏振片的防反射膜(参考专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009-190186号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2012-032418号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 为了使将密封膜设置于器件时的操作变得容易,本发明人尝试了在密封膜设置粘接性层。结果发现,如果将这样的具备粘接性层的密封膜与具备圆偏振片的防反射膜组合,则会引起防反射性能的降低。

[0010] 另外,近年来,对器件薄型化的要求增高。伴随该要求的增高,要求使密封膜的厚度变薄。但是,如果使密封膜的厚度变薄,存在导致密封膜的机械强度下降、该密封膜的韧劲(コシ)消失的可能性。这样的没有韧劲的膜的操作性低,因此有时难以实现适当的密封。

[0011] 本发明鉴于上述问题而完成,目的在于提供即使在与具备圆偏振片的防反射膜组合的情况下也不易引起防反射性能降低、操作性优异、能够实现良好的密封的密封膜,以及具备该密封膜的有机场致发光显示装置及有机半导体器件。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 本发明人为解决上述问题而进行了深入研究。其结果,本发明人发现了一种密封膜,该密封膜依次具备基材膜、密封层及粘接性层,其中,该密封膜的拉伸弹性模量落在给定范围,且密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的密封后的延迟落在给定范围。进一步,本发明人获得了如下见解,进而完成了本发明,即:利用该密封膜,在与具备圆偏振片的防反射膜组合的情况下不易引起防反射性能的下降,操作性优异,能够实现良好的密封。

[0014] 即,本发明如下所述。

- [0015] [1]一种密封膜,其是依次具备基材膜、密封层及粘接性层的密封膜,
- [0016] 其中,所述密封膜具有1000MPa以上的拉伸弹性模量,
- [0017] 密封后所述密封膜的与所述基材膜相比设置在所述密封层侧的层部分的延迟为20nm以下。
- [0018] [2]根据[1]所述的密封膜,其中,所述粘接性层包含加氢嵌段共聚物弹性体。
- [0019] [3]根据[2]所述的密封膜,其中,所述加氢嵌段共聚物弹性体是将嵌段共聚物的全部不饱和键的90%以上进行氢化而得到的氢化物,
- [0020] 所述嵌段共聚物具有:
- [0021] 以芳香族乙烯基化合物单元为主要成分的聚合物嵌段[A],且每1分子共聚物具有2个以上该聚合物嵌段[A];和
- [0022] 以链状共轭二烯化合物单元为主要成分的聚合物嵌段[B],且每1分子共聚物具有1个以上该聚合物嵌段[B],
- [0023] 在所述嵌段共聚物整体中,全部聚合物嵌段[A]所占的重量分率 w_A 和全部聚合物嵌段[B]所占的重量分率 w_B 之比(w_A/w_B)为20/80~60/40。
- [0024] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的密封膜,其中,所述基材膜由脂环式烯烃树脂形成。
- [0025] [5]一种有机场致发光显示装置,其具备[1]~[4]中任一项所述的密封膜。
- [0026] [6]一种有机半导体器件,其具备[1]~[4]中任一项所述的密封膜。
- [0027] 发明的效果
- [0028] 根据本发明,可以提供在与具备圆偏振片的防反射膜组合的情况下也不易引起防反射性能的下降、操作性优异、能够实现良好的密封的密封膜,以及具备该密封膜的有机场致发光显示装置及有机半导体器件。

附图说明

- [0029] 图1是示意性地示出本发明的密封膜的一例的剖面图。
- [0030] 图2是示意性地示出本发明第一实施方式涉及的有机EL显示装置的纵向剖面图。
- [0031] 图3是示意性地示出本发明第一实施方式涉及的有机EL显示装置中包含的装配体的立体图。
- [0032] 图4是示意性地示出本发明第二实施方式涉及的有机EL显示装置的纵向剖面图。
- [0033] 图5是示意性地示出本发明第三实施方式涉及的有机EL显示装置的纵向剖面图。
- [0034] 图6是示意性地示出本发明第四实施方式涉及的有机EL显示装置的纵向剖面图。
- [0035] 图7是示意性地示出本发明第五实施方式涉及的有机EL显示装置的纵向剖面图。
- [0036] 图8是示意性地示出本发明第六实施方式涉及的有机半导体器件的纵向剖面图。
- [0037] 图9是示意性地示出在本发明的实施例及比较例中制作的结构体的纵向剖面图。
- [0038] 符号说明
- [0039] 100 密封膜
- [0040] 110 基材膜
- [0041] 120 密封层
- [0042] 130 粘接性层

[0043]	200	有机EL显示装置
[0044]	210	装配体
[0045]	210U	装配体的上表面
[0046]	211	基板
[0047]	211U	基板的上表面
[0048]	212	第一电极层
[0049]	213	边缘覆盖层
[0050]	214	发光层
[0051]	215	第二电极层
[0052]	220	密封膜
[0053]	221	基材膜
[0054]	222	密封层
[0055]	223	粘接性层
[0056]	224	密封膜的由密封层及粘接性层构成的层部分
[0057]	300	有机EL显示装置
[0058]	310	防反射膜
[0059]	311	直线偏振片
[0060]	312	1/4波片
[0061]	400	有机EL显示装置
[0062]	420	密封膜
[0063]	421	基材膜
[0064]	500	有机EL显示装置
[0065]	510	临时密封层
[0066]	510U	临时密封层的上表面
[0067]	600	有机EL显示装置
[0068]	610	吸附剂层
[0069]	700	有机半导体器件
[0070]	710	装配体
[0071]	710U	装配体的上表面
[0072]	711	基板
[0073]	712	栅电极
[0074]	713	栅电极绝缘层
[0075]	714	源电极
[0076]	715	漏电极
[0077]	716	半导体层
[0078]	800	结构体

具体实施方式

[0079] 以下,示出实施方式及例示物等对本发明详细地进行说明,但本发明不受以下所

示的实施方式及例示物等限定,在不脱离本发明的权利要求及其等同范围的范围内可以任意变更而实施。

[0080] 在以下的说明中,膜是“长条状”是指相对于宽度具有5倍以上的长度的膜,优选具有10倍或10倍以上的长度,具体而言,是指具有可卷取成卷状进行保管或搬运程度的长度的膜。相对于宽度而言的长度的倍率的上限没有特别地限定,通常为5000倍以下。

[0081] 在以下的说明中,在没有特别限定的情况下,所述“偏振片”及“1/4波片”不仅包括刚直的构件,还包括例如树脂制的膜那样的具有挠性的构件。

[0082] 在以下的说明中,在没有特别限定的情况下,所述延迟是指面内延迟。某种膜的面内延迟是以 $(n_x - n_y) \times d$ 表示的值。在此, n_x 表示与该膜的厚度方向垂直的方向(面内方向)中给以最大折射率的方向的折射率。另外, n_y 表示该膜的所述面内方向中与 n_x 的方向正交的方向的折射率。进一步,d表示该膜的厚度。该延迟可以采用市售的相位差测定装置(例如,Photonic Lattice公司制造的“WPA-micro”)或塞拿蒙(Senarmont)法进行测定。在没有特别限定的情况下,面内延迟的测定波长为550nm。

[0083] [1.密封膜的概要]

[0084] 图1是示意性地示出本发明的密封膜的一例的剖面图。

[0085] 如图1所示,密封膜100依次具备基材膜110、密封层120及粘接性层130。该密封膜100通常在具备有机EL元件及有机半导体元件等元件的有机电子器件中用于密封所述元件。如果使用该密封膜100,由于可以将器件所具备的元件良好地密封,因此可以有效地防止元件中包含的有机材料的由于水及氧导致的劣化。

[0086] [2.基材膜]

[0087] 作为基材膜,通常使用树脂膜。其中,从使密封膜成为能够用于显示装置及光源装置中要求透过光的部分的有用的材料的观点出发,优选使用透明的树脂。在此,某一树脂透明,是指由该树脂形成的基材膜具有能够用于光学用途的程度的高透光率。具体而言,在将树脂制成厚度1mm的试验片来测定总透光率的情况下,优选具有通常70%以上、优选80%以上、更优选90%以上的总透光率的树脂。

[0088] 另外,形成基材膜的树脂可以使用例如热塑性树脂、热固性树脂、紫外线固化性树脂、及电子束固化性树脂中的任意树脂。其中,由于加工容易,因此优选热塑性树脂。作为热塑性树脂的例子,可以列举聚酯树脂、聚丙烯酸酯树脂、及烯烃树脂等。

[0089] 其中,作为基材膜,优选使用由脂环式烯烃树脂形成的膜。脂环式烯烃树脂是指含有脂环式烯烃聚合物和根据需要的其它任意成分的树脂。脂环式烯烃树脂的吸湿性低,机械强度优异。另外,脂环式烯烃树脂在形成密封层时的蒸镀及溅射等工序中,脱气(outgas)的释放量少。因此,通过使用由脂环式烯烃树脂形成的膜作为基材膜,可以得到阻隔性能高的密封膜。尤其是,将脂环式烯烃树脂熔融挤出而制造的基材膜由于表面的平滑性良好、可能成为密封层的开裂原因的表面突起小,因此不需要为了得到发挥高阻隔性能的密封层而增加密封层的厚度,生产性及挠性优异。

[0090] 脂环式烯烃聚合物是在主链和/或侧链具有脂环结构的非晶性的热塑性聚合物。脂环式烯烃聚合物通常具有由脂环式烯烃经聚合而得到的结构。脂环式烯烃聚合物中的脂环结构可以是饱和脂环烃(环烷烃)结构,也可以是不饱和脂环烃(环烯烃)结构。从机械强度、耐热性等观点来看,优选环烷烃结构。构成1个脂环结构的碳原子数通常为4个以上、优

选为5个以上,通常为30个以下、优选为20个以下、更优选为15个以下。构成1个脂环结构的碳原子数在上述范围时,机械强度、耐热性及膜的成形性特性高度平衡,故优选。

[0091] 脂环式烯烃聚合物整体中具有脂环结构的结构单元的比例优选为55重量%以上、进一步优选为70重量%以上、特别优选为90重量%以上。脂环式烯烃聚合物中的具有脂环式结构的结构单元的比例在该范围时,从透明性及耐热性的观点来看优选。

[0092] 作为脂环式烯烃聚合物,例如可以列举:降冰片烯聚合物、单环的环状烯烃聚合物、环状共轭二烯聚合物、乙烯基脂环式烃聚合物、及它们的氢化物等。这些聚合物中,降冰片烯聚合物由于透明性和成形性良好,因此可以优选使用。

[0093] 作为降冰片烯聚合物的例子,可以列举:具有降冰片烯结构的单体的开环聚合物、或具有降冰片烯结构的单体和任意单体的开环共聚物、或它们的氢化物;具有降冰片烯结构的单体的加成聚合物、或具有降冰片烯结构的单体和任意单体的加成共聚物、或它们的氢化物等。这些聚合物中,从成型性、耐热性、低吸湿性、尺寸稳定性、轻质性等观点出发,特别优选使用具有降冰片烯结构的单体的开环(共)聚合物氢化物。这里,“(共)聚合物”是指聚合物及共聚物。

[0094] 作为具有降冰片烯结构的单体,例如可以举出:双环[2.2.1]庚-2-烯(惯用名:降冰片烯)、三环[4.3.0.1^{2,5}]癸-3,7-二烯(惯用名:双环戊二烯)、7,8-苯并三环[4.3.0.1^{2,5}]癸-3-烯(惯用名:桥亚甲基四氢茚)、四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯(惯用名:四环十二碳烯)、及这些化合物的衍生物(例如,环上具有取代基的衍生物)等。在此,作为取代基,可以举出例如烷基、亚烷基、极性基团等。另外,这些取代基可以相同或不同地由多个键合成环。另外,具有降冰片烯结构的单体可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0095] 作为极性基团的种类,例如可以列举杂原子、或具有杂原子的原子团等。作为杂原子,例如可以列举:氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、卤原子等。作为极性基团的具体例,可以列举:羧基、羰氧基羰基、环氧基、羟基、氧基、酯基、硅烷醇基、甲硅烷基、氨基、腈基、磺酸基等。

[0096] 作为能够与具有降冰片烯结构的单体发生开环共聚的任意单体,例如可以列举:环己烯、环庚烯、环辛烯等单环状烯烃类及其衍生物;环己二烯、环庚二烯等环状共轭二烯及其衍生物等。能够与具有降冰片烯结构的单体发生开环共聚的任意单体可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0097] 具有降冰片烯结构的单体的开环聚合物、以及和能够与具有降冰片烯结构的单体共聚的任意单体形成的开环共聚物,例如可以通过在公知的开环聚合催化剂的存在下使单体进行聚合或共聚来制造。

[0098] 作为能够与具有降冰片烯结构的单体发生加成共聚的任意单体,例如可以列举:乙烯、丙烯、1-丁烯等碳原子数2~20的 α -烯烃及它们的衍生物;环丁烯、环戊烯、环己烯等环烯烃及它们的衍生物;1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯等非共轭二烯等。这些单体中,优选 α -烯烃,更优选乙烯。另外,能够与具有降冰片烯结构的单体发生加成共聚的任意单体可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0099] 具有降冰片烯结构的单体的加成聚合物、以及和能够与具有降冰片烯结构的单体共聚的任意单体形成的加成共聚物,例如可以通过在公知的加成聚合催化剂的存在下使单

体进行聚合或共聚来制造。

[0100] 具有降冰片烯结构的单体的开环聚合物、具有降冰片烯结构的单体和能够与其发生开环共聚的任意单体形成的开环共聚物、具有降冰片烯结构的单体的加成聚合物、以及具有降冰片烯结构的单体和能够与其共聚的任意单体形成的加成共聚物等聚合物的氢化物可以利用任意的制造方法制造。例如,上述聚合物的氢化物可以如下来制造:在这些聚合物的溶液中,在包含镍、钯等过渡金属的公知的氢化催化剂的存在下使碳-碳不饱和键的优选90%以上氢化。

[0101] 脂环式烯烃树脂中包含的脂环式烯烃聚合物的分子量可以根据使用目的而适当选择。脂环式烯烃聚合物的重均分子量(Mw)通常为10,000以上、优选为15,000以上、更优选为20,000以上,通常为100,000以下、优选为80,000以下、更优选为50,000以下。通过使重均分子量在这样的范围,由于得到的基材膜的机械强度及成型加工性等高度平衡,因此优选。上述的脂环式烯烃聚合物的重均分子量可以通过使用环己烷作为溶剂的凝胶渗透色谱法、作为聚异戊二烯换算的值而测定。需要说明的是,在聚合物不溶解于环己烷的情况下,也可以使用甲苯作为溶剂。进一步,在溶剂为甲苯时,重均分子量可以作为聚苯乙烯换算的值而测定。

[0102] 脂环式烯烃树脂中的脂环式烯烃聚合物的比例优选为67重量%~100重量%、更优选为77重量%~100重量%。

[0103] 上述脂环式烯烃聚合物可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0104] 作为脂环式烯烃树脂能够含有的任意成分,可以列举例如:抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、分散剂、氯捕获剂、阻燃剂、结晶成核剂、强化剂、抗粘连剂、防雾剂、脱模剂、颜料、有机或无机的填充剂、中和剂、润滑剂、分解剂、金属钝化剂、防污染剂、抗菌剂、任意的聚合物、热塑性弹性体等添加剂。另外,这些任意成分可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0105] 这些添加剂的量可以在不会损害本发明的效果的范围。例如,上述添加剂的量相对于脂环式烯烃树脂中包含的脂环式烯烃聚合物100重量份,通常为0~50重量份、优选为0~30重量份。

[0106] 形成基材膜的树脂优选具有高玻璃化转变温度。形成基材膜的树脂的具体的玻璃化转变温度优选为110℃以上、更优选为130℃以上、特别优选为160℃以上。具有高玻璃化转变温度的树脂由于不易因温度变化而产生热收缩,因此可以抑制高温环境中的密封膜的阻隔性下降。形成基材膜的树脂的玻璃化转变温度的上限没有特别地限制,优选为300℃以下。

[0107] 基材膜可以是由1层构成的单层结构的膜,也可以是具备2层以上的多层结构的膜。

[0108] 基材膜的厚度优选为10μm以上、更优选为30μm以上,优选为500μm以下、更优选为250μm以下。具有这样厚度的基材膜的机械强度及阻隔性这两者可取得优异的平衡。

[0109] 基材膜的延迟可以根据密封膜的用途而任意地设定。

[0110] 例如,在与由组合有直线偏振片及1/4波片的圆偏振片构成的防反射膜组合地使用密封膜的情况下,从防止基于防反射膜的防反射功能的降低的观点出发,优选基材膜的

延迟小。具体而言,基材膜的延迟优选在10nm以下、更优选在5nm以下。

[0111] 另外,例如,在使用密封膜的基材膜作为上述圆偏振片的1/4波片的情况下,优选基材膜具有1/4波长的延迟。这里,所述1/4波长的延迟表示,在距离测定波长即550nm的1/4的值为通常 $\pm 65\text{nm}$ 、优选 $\pm 30\text{nm}$ 、更优选 $\pm 10\text{nm}$ 的范围内的延迟、或在距离中心值的3/4的值为通常 $\pm 65\text{nm}$ 、优选 $\pm 30\text{nm}$ 、更优选 $\pm 10\text{nm}$ 的范围内的延迟。

[0112] 基材膜的制造方法是任意的。例如,在由热塑性树脂制造基材膜的情况下,可以通过利用熔融成型法、溶液流延法等将树脂成型为膜状来制造基材膜。更具体而言,熔融成型法可分类为例如挤出成型法、压制成型法、吹胀成型法、注射成型法、吹塑成型法、拉伸成型法等。这些方法之中,为了得到机械强度、表面精度等优异的基材膜,优选挤出成型法、吹胀成型法或压制成型法。其中,从能够高效率且简单地制造基材膜的观点出发,特别优选挤出成型法。

[0113] 另外,例如在制造具有延迟的基材膜的情况下,也可以在制造基材膜时进行对膜进行拉伸的拉伸工序。由此,可以获得拉伸膜作为基材膜。作为拉伸方法,例如可以列举:利用辊的圆周速度之差沿纵向进行单轴拉伸的方法;使用拉幅拉伸机沿横向进行单轴拉伸的方法;同时双轴拉伸法、逐步双轴拉伸法等双轴拉伸法;使用拉幅拉伸机沿斜向进行拉伸的方法等。在此,所述斜向表示与纵向和横向两者均不平行的方向。

[0114] [3.密封层]

[0115] 密封层是具有能够阻隔水的功能的层。另外,该密封层通常不仅能够阻隔水还具有阻隔氧的功能。由于密封膜可以通过该密封层来阻隔水及氧,因此可以防止设置有密封膜的器件内的有机材料由于水蒸汽及氧的存在而发生劣化。

[0116] 如果利用水蒸汽透过率来表示密封剂具有的能够阻隔水的功能的程度,则如下所述。密封层的水蒸汽透过率通常为 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下、优选为 $0.2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下、更优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下。

[0117] 通常,密封层由无机材料形成。

[0118] 一般而言,无机材料具有容易产生伤痕及开裂的倾向,但由于在本发明的密封膜中密封层被基材膜及粘接性层夹持,因此不易产生由外力引起的伤痕及开裂。因此,即使在由无机材料形成密封层的情况下,该密封层也不易产生伤痕及开裂、阻隔性不易受损。

[0119] 另外,一般而言,能够作为基材膜的材料使用的脂环式烯烃树脂与其它材料的亲和性大多较低,而如果是无机材料形成的密封层,则能够与由脂环式烯烃树脂形成的基材膜具有高亲和性。另外,无机材料通常与能够形成粘接性层的加氢嵌段共聚物弹性体也可以具有高亲和性。因此,如果将由无机材料形成的密封层设置在基材膜和粘接性层之间,则可以使基材膜和粘接性层之间的密合性良好。

[0120] 如果列举能够形成密封层的无机材料的优选的例子,可列举:金属(包括半金属);金属氧化物、金属氮化物及金属氮氧化物等金属化合物;DLC(类金刚石碳)等。作为上述金属,可以列举铝、硅等。在这些无机材料中,从透明性方面考虑,特别优选硅的氧化物、氮化物及氮氧化物等至少含有硅的材料。另外,从与能够成为基材膜的材料脂环式烯烃树脂的亲和性方面考虑,特别优选DLC。

[0121] 作为硅的氧化物,可列举例如 SiO_x 。这里,就 x 而言,从兼顾密封层的透明性及阻隔性的观点出发,为通常大于1.4、优选大于1.5,另外通常小于2.0、优选小于1.9的数。另外,

作为硅的氧化物,也可以列举 SiO_2 。

[0122] 作为硅的氮化物,可列举例如 SiN_y 。这里,就 y 而言,从兼顾密封层的透明性及阻隔性的观点出发,为通常大于0.5、优选大于1.2,另外通常小于1.5的数。

[0123] 作为硅的氮氧化物,可列举例如 SiO_pN_q 。这里,在重视密封层的密合性的提高的情况下,优选使 $1 < p < 2.0$ 、 $0 < q < 1.0$,使密封层为富氧的膜。另外,在重视密封层的阻隔性的提高的情况下,优选使 $0 < p < 0.8$ 、 $0.8 < q < 1.3$,使密封层为富氮的膜。

[0124] 作为铝的氧化物、氮化物及氮氧化物,可以列举例如: AlO_x 、 AlN_y 、及 AlO_pN_q 。

[0125] 其中,从阻隔性的观点出发,作为更优选的材料,可使用 SiO_pN_q 及 AlO_x 。

[0126] 另外,这些无机材料可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0127] 密封层的厚度优选为3nm以上、更优选为10nm以上、特别优选为100nm以上,优选为2500nm以下、更优选为2000nm以下、特别优选为1000nm以下。通过使密封层的厚度在上述范围的下限值以上,可以获得良好的阻隔性。另外,通过在上限值以下,可以在保持充分的阻隔性的同时抑制密封膜着色成黄色。

[0128] 密封层的形成方法是任意的。例如,在利用无机材料形成密封层的情况下,可以使用蒸镀法、溅射法、离子镀敷法、离子束辅助蒸镀法、电弧放电等离子体蒸镀法、热CVD法、等离子体CVD法等形成方法。其中,如果使用电弧放电等离子体蒸镀法,则能够生成具有适度能量的蒸发粒子,从而形成高密度的膜。另外,如果使用热CVD法及等离子体CVD法等化学气相沉积法,则由于可以通过调节用于膜的形成的气体成分而形成具有挠性的密封层,因此可以有效地抑制密封层的开裂。进一步,在形成包含多种成分的密封层的情况下,可以将这些成分同时进行蒸镀或溅射。

[0129] [4.粘接性层]

[0130] 粘接性层是在使密封膜与其它构件贴合时,能够与该构件具有粘接性的层。其中,优选粘接性层与无机物具有充分高的粘接性。例如,将粘接性层与玻璃板粘接时,为了从该玻璃板剥下粘接性层所需要的剥离强度通常为5N/cm以上、优选为10N/cm以上。对于上述剥离强度的上限没有特别地限制,通常为200N/cm以下。

[0131] 另外,粘接性层优选为柔软的层。通过使粘接性层为柔软的,在向设置有密封膜的器件施加外力的情况下,由于粘接性层可以发生变形而吸收上述外力,因此可以防止外力引起的器件内的元件的破损。另外,在利用密封膜密封元件时,由于粘接性层可以与元件表面的形状相对应地发生变形,因此容易使密封膜与元件之间无缝隙地密合,可以稳定地防止密封膜从元件的脱离。如果以拉伸弹性模量表示粘接性层的柔软性,则粘接性层通常具有比基材膜小的拉伸弹性模量,优选具有1500MPa以下、更优选1000MPa以下、特别优选800MPa以下的拉伸弹性模量。这里,拉伸弹性模量是在23℃下测定的值。上述拉伸弹性模量的下限没有特别限制,通常为0.1MPa以上。

[0132] [4.1.粘接性层的材料]

[0133] 作为具有如上所述的粘接性及柔软性的粘接性层的材料,通常使用树脂,其中优选使用弹性体树脂。这里,弹性体树脂是指包含弹性体和根据需要的任意成分的树脂。另外,弹性体是指即使不经加硫处理在室温下也具有橡胶弹性的聚合物。在此,室温通常是指25℃。弹性体树脂由于通常不含有残留溶剂、或者即使含有其量也较少,因此脱气少。因此,弹性体树脂在低压环境中不易产生气体,因此可以防止粘接性层自身成为气体的发生源。

[0134] [4.1.1.弹性体]

[0135] 作为弹性体,优选嵌段共聚物弹性体及加氢嵌段共聚物弹性体。嵌段共聚物弹性体是指由嵌段共聚物构成的弹性体。另外,加氢嵌段共聚物弹性体是指由嵌段共聚物的氢化物构成的弹性体。通常,对于嵌段共聚物及其氢化物,可以通过调整其分子结构中包含的聚合物嵌段的种类及比率来对性状加以调整。嵌段共聚物及其氢化物为弹性体的情况下,其嵌段共聚物通常包含:作为分子中具有弹性的橡胶成分(即软链段)的聚合物嵌段、和作为用于防止塑性变形的分子束缚成分(即硬链段)的聚合物嵌段。

[0136] 作为上述的嵌段共聚物,优选芳香族乙烯基化合物-共轭二烯嵌段共聚物。在此,所述芳香族乙烯基化合物-共轭二烯嵌段共聚物是指,具有以芳香族乙烯基化合物单元为主要成分的聚合物嵌段[A]和以链状共轭二烯化合物单元为主要成分的聚合物嵌段[B]的嵌段共聚物。另外,所述芳香族乙烯基化合物单元是指具有由芳香族乙烯基化合物聚合而形成的结构的结构单元。进一步,链状共轭二烯化合物单元是指具有由链状共轭二烯化合物聚合而形成的结构的结构单元。这些嵌段共聚物及其氢化物也可以利用例如烷氧基硅烷、羧酸、羧酸酐等进行改性。

[0137] 其中,作为用作粘接性层的材料的弹性体,优选下述的特定的嵌段共聚物经氢化而成的氢化物,所述特定的嵌段共聚物具有:以芳香族乙烯基化合物单元为主要成分、且每1分子共聚物中具有2个以上的聚合物嵌段[A];和以链状共轭二烯化合物单元为主要成分、且每1分子共聚物中具有1个以上的聚合物嵌段[B]。以下,针对该特定的嵌段共聚物经氢化而成的氢化物进行说明。

[0138] (特定的嵌段共聚物)

[0139] 如上所述,特定的嵌段共聚物所具有的聚合物嵌段[A]具有芳香族乙烯基化合物单元。作为对应于该聚合物嵌段[A]所具有的芳香族乙烯基化合物单元的芳香族乙烯基化合物,例如可以列举:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯、4-单氯苯苯乙烯、二氯苯苯乙烯、4-单氟苯苯乙烯、4-苯基苯苯乙烯等。这些化合物可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。其中,从吸湿性方面考虑,优选不含有极性基团的那些。进一步,从工业上获取的容易程度、耐冲击性的观点出发,尤其优选苯乙烯。

[0140] 聚合物嵌段[A]中的芳香族乙烯基化合物单元的含有率通常为90重量%以上、优选为95重量%以上、更优选为99重量%以上。通过如上所述那样增多聚合物嵌段[A]中的芳香族乙烯基化合物单元的量,可以提高粘接性层的耐热性。

[0141] 聚合物嵌段[A]中除了芳香族乙烯基化合物单元以外还可以包含任意的结构单元。作为任意的结构单元,可以列举例如:链状共轭二烯化合物单元、具有由芳香族乙烯基化合物以外的乙烯基化合物聚合而形成的结构的结构单元等。

[0142] 作为与链状共轭二烯化合物单元对应的链状共轭二烯化合物,可以列举例如:与作为与聚合物嵌段[B]所具有的链状共轭二烯化合物单元对应的链状共轭二烯化合物的例子所列举的化合物相同的例子。另外,链状共轭二烯化合物可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0143] 作为芳香族乙烯基化合物以外的乙烯基化合物,例如可以列举:链状乙烯基化合物;环状乙烯基化合物;具有腈基、烷氧基羰基、羟基羰基、或卤素基团的乙烯基化合物;不

饱和的环状酸酐；不饱和酰亚胺化合物等。其中，从吸湿性的方面考虑，优选乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-二十碳烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯等链状烯烃；乙烯基环己烷等环状烯烃等不含极性基团的化合物。其中，更优选链状烯烃，特别优选乙烯及丙烯。另外，这些化合物可以单独使用一种，也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0144] 聚合物嵌段[A]中的任意的结构单元的含有率通常为10重量%以下、优选为5重量%以下、更优选为1重量%以下。

[0145] 嵌段共聚物1分子中的聚合物嵌段[A]的数量通常为2个以上，通常为5个以下，优选为4个以下，更优选为3个以下。在1分子中具有多个聚合物嵌段[A]相互间可以相同，也可以不同。

[0146] 在1分子的嵌段共聚物中存在多个不同的聚合物嵌段[A]情况下，在聚合物嵌段[A]中，将重均分子量最大的聚合物嵌段的重均分子量设为 $M_w(A1)$ 、将重均分子量最小的聚合物嵌段的重均分子量设为 $M_w(A2)$ 。此时， $M_w(A1)$ 和 $M_w(A2)$ 之比“ $M_w(A1)/M_w(A2)$ ”优选为2.0以下、更优选为1.5以下、特别优选为1.2以下。由此，可以将各种物性值的偏差抑制在低水平。

[0147] 另一方面，嵌段共聚物所具有的聚合物嵌段[B]具有链状共轭二烯化合物单元。作为与该聚合物嵌段[B]所具有的链状共轭二烯化合物单元对应的链状共轭二烯化合物，可以列举例如：1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等。这些可以单独使用一种，也可以以任意比率组合使用两种以上。其中，从吸湿性的方面考虑，优选不含极性基团的化合物，特别优选1,3-丁二烯及异戊二烯。

[0148] 聚合物嵌段[B]中的链状共轭二烯化合物单元的含有率通常为90重量%以上，优选为95重量%以上，更优选为99重量%以上。通过如上所述那样增多聚合物嵌段[B]中链状共轭二烯化合物单元的量，能够使粘接性层的低温时的耐冲击性提高。

[0149] 聚合物嵌段[B]中除了链状共轭二烯化合物单元以外也可以包含任意的结构单元。作为任意的结构单元，可以列举例如：芳香族乙烯基化合物单元、以及具有由芳香族乙烯基化合物以外的乙烯基化合物聚合所形成的结构的结构单元等。作为这些芳香族乙烯基化合物单元、以及具有由芳香族乙烯基化合物以外的乙烯基化合物聚合所形成的结构的结构单元，可以列举例如作为聚合物嵌段[A]中可以含有的单元所例示的那些。

[0150] 聚合物嵌段[B]中的任意的结构单元的含有率通常为10重量%以下，优选为5重量%以下，更优选为1重量%以下。特别是，通过降低聚合物嵌段[B]中的芳香族乙烯基化合物单元的含有率，能够提高粘接性层的低温时的柔软性，提高粘接性层的低温时的耐冲击性。

[0151] 嵌段共聚物1分子中的聚合物嵌段[B]的数量通常为1个以上，也可以为2个以上。嵌段共聚物中的聚合物嵌段[B]的数量为2个以上时，聚合物嵌段[B]相互间可以相同，也可以不同。

[0152] 另外，在1分子的嵌段共聚物中存在多个不同的聚合物嵌段[B]情况下，在聚合物嵌段[B]中，将重均分子量最大的聚合物嵌段的重均分子量设为 $M_w(B1)$ 、将重均分子量最小的聚合物嵌段的重均分子量设为 $M_w(B2)$ 。此时， $M_w(B1)$ 和 $M_w(B2)$ 之比“ $M_w(B1)/M_w(B2)$ ”优选为2.0以下、更优选为1.5以下、特别优选为1.2以下。由此，可以将各种物性值的偏差抑制在

低水平。

[0153] 嵌段共聚物的嵌段的形态既可以为链状型嵌段,也可以为放射型嵌段。其中,链状型嵌段的机械强度优异,故优选。

[0154] 嵌段共聚物具有链状型嵌段的形态的情况下,其两端为聚合物嵌段[A]时,由于能够将弹性体树脂的发粘抑制为所期望的低值,因此优选。

[0155] 嵌段共聚物的特别优选的嵌段的形态为:聚合物嵌段[B]的两端键合有聚合物嵌段[A]的三嵌段共聚物;聚合物嵌段[A]的两端键合有聚合物嵌段[B]、进而在该两聚合物嵌段[B]的另一端分别键合有聚合物嵌段[A]的五嵌段共聚物。特别是在为[A]-[B]-[A]的三嵌段共聚物时,由于制造容易且能够使粘度等物性处于所期望的范围,所以特别优选。

[0156] 在嵌段共聚物中,全部聚合物嵌段[A]在嵌段共聚物整体中所占的重量分率 w_A 与全部聚合物嵌段[B]在嵌段共聚物整体中所占的重量分率 w_B 之比($w_A:w_B$)通常为20/80以上,优选为30/70以上,通常为60/40以下、优选为55/45以下。通过将上述比 w_A/w_B 控制在上述范围的下限值以上,可以提高粘接性层的耐热性。另外,通过在上限值以下,可以提高粘接性层的柔软性,稳定且良好地保持粘接性层的阻隔性。进一步,由于可通过降低嵌段共聚物的玻璃化转变温度而降低密封温度,因此可以抑制有机EL元件及有机半导体元件等元件的热劣化。

[0157] 上述嵌段共聚物的重均分子量(M_w)通常为30,000以上、优选为40,000以上、更优选为50,000以上,通常为200,000以下、优选为150,000以下、更优选为100,000以下。上述嵌段共聚物的重均分子量可以通过以四氢呋喃(THF)为溶剂的凝胶渗透色谱法(GPC)、作为聚苯乙烯换算的值而测定。

[0158] 另外,嵌段共聚物的分子量分布(M_w/M_n)优选为3以下、更优选为2以下、特别优选为1.5以下,优选为1.0以上。这里, M_n 表示数均分子量。

[0159] 作为嵌段共聚物的制造方法的例子,例如在制造具有3个聚合物嵌段的嵌段共聚物的情况下,可以列举下述的制造方法1及2。在此,称为“单体组合物”的材料不仅包括两种以上物质的混合物,也包括由单一物质构成的材料。

[0160] (制造方法1)包括下述第一工序、第二工序及第三工序的方法:

[0161] 第一工序:使含有芳香族乙烯基化合物的单体组合物(a1)聚合而形成聚合物嵌段[A];

[0162] 第二工序:在这样的聚合物嵌段[A]的一端,使含有链状共轭二烯化合物的单体组合物(b1)聚合而形成聚合物嵌段[B],从而形成[A]-[B]的二嵌段的聚合物;

[0163] 第三工序:在这样的二嵌段中的嵌段[B]侧的末端,使含有芳香族乙烯基化合物的单体组合物(a2)聚合,得到嵌段共聚物。

[0164] 其中,单体组合物(a1)和单体组合物(a2)可以相同也可以不同。

[0165] (制造方法2)包括下述第一工序、第二工序及第三工序的方法:

[0166] 第一工序:使含有芳香族乙烯基化合物的单体组合物(a1)聚合而形成聚合物嵌段[A];

[0167] 第二工序:在这样的聚合物嵌段[A]的一端,使含有链状共轭二烯化合物的单体组合物(b1)聚合而形成聚合物嵌段[B],从而形成[A]-[B]的二嵌段的聚合物;

[0168] 第三工序:利用偶联剂使这样的二嵌段聚合物的聚合物嵌段[B]侧的末端彼此偶

联,得到嵌段共聚物。

[0169] 作为将单体组合物聚合而得到各个聚合物嵌段的方法,可以采用例如:自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位阴离子聚合、配位阳离子聚合等。从使聚合操作及后续工序中的氢化反应变得容易的观点出发,优选通过活性聚合进行自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等的方法,特别优选通过活性阴离子聚合进行聚合的方法。

[0170] 上述的单体组合物的聚合可以在聚合引发剂的存在下,在通常0℃以上、优选在10℃以上、更优选在20℃以上,另外在通常100℃以下、优选80℃以下、更优选70℃以下的温度范围内进行。

[0171] 在进行活性阴离子聚合的情况下,作为聚合引发剂,可使用例如:正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂等单有机锂;二锂甲烷(dilithiomethane)、1,4-二锂丁烷、1,4-二锂-2-乙基环己烷等多官能性有机锂化合物等。它们既可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合2种以上使用。

[0172] 聚合反应的形态可以采用溶液聚合及浆料聚合等。其中,如果使用溶液聚合,则容易除去反应热。

[0173] 进行溶液聚合的情况下,作为溶剂,可以使用能够溶解各工序中所得到的聚合物的惰性溶剂。作为惰性溶剂,可以列举例如:正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪族烃类;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、十氢化萘等脂环式烃类;苯、甲苯等芳香族烃类等。它们既可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合2种以上使用。其中,如果使用脂环式烃类作为溶剂,则在氢化反应中也可以作为惰性的溶剂而直接使用,嵌段共聚物的溶解性也良好,因此优选。溶剂的使用量相对于全部使用单体100重量份,通常为200重量份~2000重量份。

[0174] 在各个单体组合物包含2种以上单体的情况下,为了防止仅某1种成分的链增长,例如可以使用无规化剂(randomizer)。特别是在通过阴离子聚合进行聚合反应的情况下,例如优选使用路易斯碱化合物等作为无规化剂。作为路易斯碱化合物,可以列举例如:二甲基醚、乙醚、二异丙基醚、二丁基醚、四氢呋喃、二苯基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇甲基苯基醚等醚化合物;四甲基乙二胺、三甲胺、三乙胺、吡啶等叔胺化合物;叔戊醇钾、叔丁醇钾等碱金属醇盐化合物;三苯基膦等膦化合物等。它们既可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合2种以上使用。

[0175] (特定的嵌段共聚物的氢化物)

[0176] 作为本发明的密封膜中的作为粘接性层的材料的弹性体,优选上述的特定的嵌段共聚物的氢化物。通过将特定的嵌段共聚物进行氢化后使用,可以进一步减少从粘接性层的脱气的发生量。

[0177] 该嵌段共聚物的氢化物是通过使上述特定的嵌段共聚物的不饱和键氢化而得到的。这里,嵌段共聚物的不饱和键中包括嵌段共聚物的主链及侧链的芳香族性及非芳香族性的碳-碳不饱和键的全部。氢化率为嵌段共聚物的全部不饱和键的90%以上,优选为97%以上,更优选为99%以上。氢化率越高,则越能够使粘接性层的耐热性及耐光性良好。这里,氢化物的氢化率可通过利用¹H-NMR的测定而求出。

[0178] 特别是,非芳香族性的不饱和键的氢化率优选为95%以上,更优选为99%以上。通过提高非芳香族性的碳-碳不饱和键的氢化率,能够进一步提高粘接性层的耐光性及耐氧

化性。

[0179] 另外,芳香族性的碳-碳不饱和键的氢化率优选为90%以上,更优选为93%以上,特别优选为95%以上。通过提高芳环的碳-碳不饱和键的氢化率,由聚合物嵌段[A]氢化而得到的聚合物嵌段的玻璃化转变温度变高,因此能够有效地提高粘接性层的耐热性。进一步,可以降低粘接性层的光弹性系数,不易表现出粘接时的延迟。

[0180] 嵌段共聚物的氢化物的重均分子量(M_w)通常为30,000以上、优选为40,000以上、更优选为45,000以上,通常为200,000以下、优选为150,000以下、更优选为100,000以下。上述嵌段共聚物的氢化物的重均分子量,可以通过以四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱法、以聚苯乙烯换算的值而测定。另外,嵌段共聚物的氢化物的分子量分布(M_w/M_n)优选为3以下、更优选为2以下、特别优选为1.5以下,优选为1.0以上。通过将嵌段共聚物的氢化物的重均分子量 M_w 及分子量分布 M_w/M_n 控制在上述的范围,可以提高粘接性层的机械强度及耐热性。

[0181] 嵌段共聚物的氢化物中的全部聚合物嵌段[A]占嵌段共聚物整体的重量分率 w_A 和全部聚合物嵌段[B]占嵌段共聚物整体的重量分率 w_B 之比(w_A/w_B)通常与氢化前的嵌段共聚物中的比 w_A/w_B 为同样的值。

[0182] 进一步,嵌段共聚物的氢化物优选其分子结构中具有烷氧基甲硅烷基。该具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物例如可以通过使烷氧基甲硅烷基键合于不具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物而获得。此时,可以使烷氧基甲硅烷基直接键合于嵌段共聚物的氢化物,也可以经由例如亚烷基等2价有机基团键合键合于嵌段共聚物的氢化物。

[0183] 具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物与例如玻璃、无机物、金属等材料的粘接性特别优异。因此,在利用本发明的密封膜密封有机电子器件的元件的情况下,可以使粘接性层和元件之间的粘接性特别地高。因此,即使在有机电子器件的可靠性评价中通常进行的高温高湿环境中长时间暴露之后,粘接性层也可以保持充分的粘接力。

[0184] 相对于导入烷氧基甲硅烷基之前的嵌段共聚物的氢化物100重量份,烷氧基甲硅烷基的导入量通常为0.1重量份以上、优选为0.2重量份以上、更优选为0.3重量份以上,通常为10重量份以下、优选为5重量份以下、更优选为3重量份以下。通过将烷氧基甲硅烷基的导入量控制在上述范围,可以防止因水分等而发生了分解的烷氧基甲硅烷基彼此间的交联过度度升高,因此可以将与粘接性层的粘接性保持于高水平。

[0185] 烷氧基甲硅烷基的导入量通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行计测。另外,在计测烷氧基甲硅烷基的导入量时,在导入量少的环境下,可以增加累计次数而进行计测。

[0186] 就具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物的分子量而言,由于所导入的烷氧基甲硅烷基的量少,因此相比于导入烷氧基甲硅烷基之前的嵌段共聚物的氢化物的分子量不会发生大的变化。但是,由于导入烷氧基甲硅烷基时在过氧化物的存在下使嵌段共聚物的氢化物发生改性反应,因此其氢化物的交联反应及断裂反应得以进行,具有分子量分布发生大的变化的倾向。具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物的重均分子量通常为30,000以上、优选为40,000以上、更优选为50,000以上,通常为200,000以下、优选为150,000以下、更优选为120,000以下。上述具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物的重均分子量,可以通过以四氢呋喃为溶剂的凝胶渗透色谱法、作为聚苯乙烯换算值而测定。另外,具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物的分子量分布(M_w/M_n)通常为3.5以下、优

选为2.5以下、特别优选为2.0以下,优选为1.0以上。具有烷氧基甲硅烷基的嵌段共聚物的氢化物的重均分子量 M_w 及分子量分布 M_w/M_n 如果在该范围,则可以保持粘接性层的良好机械强度及拉伸伸长率。

[0187] 上述这样的嵌段共聚物的氢化物的制造方法通常包括对上述特定的嵌段共聚物进行氢化。作为氢化方法,优选可以提高氢化率、嵌段共聚物的断链反应少的氢化方法。作为这样的优选的氢化方法,可以列举例如:使用包含选自镍、钴、铁、钛、铈、钪、钼、钨、铑、钌、钯、铂、钇、镱中的至少1种金属的氢化催化剂进行的方法。氢化催化剂可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。氢化催化剂可以使用非均相催化剂、均相催化剂中的任意催化剂。另外,氢化反应优选在有机溶剂中进行。

[0188] 非均相催化剂例如可以直接以金属或金属化合物的形式使用,也可以负载于适当的载体而使用。作为载体,可以列举例如:活性炭、二氧化硅、氧化铝、碳酸钙、二氧化钛、氧化镁、氧化锆、硅藻土、碳化硅、氟化钙等。催化剂的负载量相对于催化剂及载体的总量,通常为0.1重量%以上,优选为1重量%以上,通常为60重量%以下,优选为50重量%以下。另外,负载型催化剂的比表面积优选为 $100\text{m}^2/\text{g} \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。此外,负载型催化剂的平均微孔直径优选为 $100\text{\AA}$ 以上,更优选为 $200\text{\AA}$ 以上,优选为 $1000\text{\AA}$ 以下,优选为 $500\text{\AA}$ 以下。这里,比表面积可测定氮吸附量并使用BET式而求得。另外,平均微孔直径可以通过水银压入法测定。

[0189] 作为均相催化剂,可使用例如将镍、钴、钛或铁的化合物与有机金属化合物组合而成的催化剂;铈、钪、钼、钨、铑、钌、钯、铂、钇、镱等有机金属络合物催化剂等。

[0190] 作为镍、钴、钛或铁的化合物,可以列举例如:各金属的乙酰丙酮配位化合物、羧酸盐、环戊二烯基化合物等。

[0191] 另外,作为有机金属化合物,可以列举例如:三乙基铝、三异丁基铝等烷基铝、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝等卤化铝、二异丁基氢化铝等氢化烷基铝等有机铝化合物;以及有机锂化合物等。

[0192] 作为有机金属络合物催化剂,可以列举例如:二氢四(三苯基膦)钨、二氢四(三苯基膦)铁、双(环辛二烯)镍、双(环戊二烯基)镍等过渡金属络合物。

[0193] 氢化催化剂的使用量相对于嵌段共聚物100重量份,通常为0.01重量份以上,优选为0.05重量份以上,更优选为0.1重量份以上,通常为100重量份以下,优选为50重量份以下,更优选为30重量份以下。

[0194] 氢化反应的温度通常为 10°C 以上、优选为 50°C 以上、更优选为 80°C 以上,通常为 250°C 以下、优选为 200°C 以下、更优选为 180°C 以下。通过在这样的温度范围进行氢化反应,可以提高氢化率,另外也可以减少嵌段共聚物的分子切断。

[0195] 另外,氢化反应时的氢压力通常为0.1MPa以上、优选为1MPa以上、更优选为2MPa以上,通常为30MPa以下、优选为20MPa以下、更优选为10MPa以下。通过在这样的氢压力下进行氢化反应,可以提高氢化率、可以减少嵌段共聚物的分子断链,操作性良好。

[0196] 通过如上所述对嵌段共聚物进行氢化,嵌段共聚物的氢化物可以作为产物而获得。该氢化反应后的产物可以直接使用。或者,可以在根据需要对氢化反应后的产物进一步实施任意的处理后使用。例如,可以根据需要对氢化反应后的产物进行导入烷氧基甲硅烷基的处理。

[0197] 作为向嵌段共聚物的氢化物导入烷氧基甲硅烷基的方法,可以使用例如使导入烷氧基甲硅烷基前的嵌段共聚物的氢化物和烯属不饱和硅烷化合物在过氧化物的存在下反应的方法。

[0198] 作为烯属不饱和硅烷化合物,可以使用能够与嵌段共聚物的氢化物发生接枝聚合从而在嵌段共聚物的氢化物中导入烷氧基甲硅烷基的化合物。作为这样的烯属不饱和硅烷化合物的例子,优选乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基乙氧基硅烷、二乙氧基甲基乙氧基硅烷、对苯乙氧基三甲氧基硅烷、对苯乙氧基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷及2-降冰片烯-5-基三甲氧基硅烷等。其中,优选乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基乙氧基硅烷、二乙氧基甲基乙氧基硅烷、对苯乙氧基三甲氧基硅烷。另外,烯属不饱和硅烷化合物可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0199] 相对于导入烷氧基甲硅烷基之前的嵌段共聚物的氢化物100重量份,烯属不饱和硅烷化合物的量通常为0.1重量份以上、优选为0.2重量份以上、更优选为0.3重量份以上,通常为10重量份以下、优选为5重量份以下、更优选为3重量份以下。

[0200] 作为过氧化物,可列举例如:过氧化二苯甲酰、过氧化乙酸叔丁酯、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二异丙苯、过氧化二叔己基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化己烷)、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷-3、叔丁基过氧化氢、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化月桂酰、过氧化二丙酰、萘烷过氧化氢等有机过氧化物。其中,优选1分钟半衰期温度为170~190℃的过氧化物,例如优选:过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二异丙苯、过氧化二叔己基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化己烷)、过氧化二叔丁基等。另外,过氧化物可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0201] 相对于导入烷氧基甲硅烷基之前的嵌段共聚物的氢化物100重量份,过氧化物的量通常为0.01重量份以上、优选为0.2重量份以上、更优选为0.3重量份以上,通常为5重量份以下、优选为3重量份以下、更优选为2重量份以下。

[0202] 使上述的嵌段共聚物的氢化物与烯属不饱和硅烷化合物在过氧化物的存在下反应的方法,例如可使用加热混炼机及反应器来进行。如果列举具体例,可以在双螺杆混炼机中,使嵌段共聚物的氢化物和烯属不饱和硅烷化合物及过氧化物的混合物在嵌段共聚物的氢化物的熔融温度以上加热熔融,混炼所期望的时间,由此在嵌段共聚物的氢化物中导入烷氧基甲硅烷基。具体的温度通常为180℃以上、优选为190℃以上、更优选为200℃以上,通常为240℃以下、优选为230℃以下、更优选为220℃以下。另外,加热混炼时间通常为0.1分钟以上、优选为0.2分钟以上、更优选为0.3分钟以上,通常为15分钟以下、优选为10分钟以下、更优选为5分钟以下。在使用双螺杆混炼机、单螺杆挤出机等连续混炼设备的情况下,可以使滞留时间在上述范围,连续地进行混炼及挤出。

[0203] 利用上述方法得到的嵌段共聚物的氢化物通常以包含嵌段共聚物的氢化物、氢化催化剂及聚合催化剂的反应液的形式获得。因此,可以在通过例如过滤及离心分离等方法

从该反应液中除去氢化催化剂及聚合催化剂之后,从反应溶液中回收嵌段共聚物的氢化物。作为从反应液中回收嵌段共聚物的氢化物的方法,可以列举例如:从溶解有嵌段共聚物的氢化物的溶液中通过汽提而除去溶剂的蒸汽凝固法;在减压加热下除去溶剂的直接脱溶剂法;将溶液注入嵌段共聚物的氢化物的不良溶剂中以使嵌段共聚物的氢化物析出及凝固的凝固法等。

[0204] 就回收的嵌段共聚物的氢化物的形态而言,为了容易供给到其后的成型加工或改性反应,优选设为粒料形状。例如,在通过直接脱溶剂法从反应液中回收了嵌段共聚物的氢化物的情况下,可以在将熔融状态的氢化物从模头挤出为线料状并经过冷却后,用造粒机进行切割而制成粒料状而供给至各种成型。另外,在使用凝固法的情况下,例如可以在将所得凝固物干燥之后,通过挤出机以熔融状态挤出并与上述同样地制成粒料状而供给至各种成型。

[0205] [4.1.2.任意成分]

[0206] 作为能够用作粘接性层的材料的弹性体树脂可包含的任意成分,可以列举例如:用于调整玻璃化转变温度及弹性模量的增塑剂、用于提高耐候性及耐热性的光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、无机填料等。另外,任意成分可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0207] 作为用于调整玻璃化转变温度及柔软性的增塑剂,例如可以列举:聚异丁烯、氢化聚异丁烯、氢化聚异戊二烯、氢化1,3-戊二烯类石油树脂、氢化环戊二烯类石油树脂、氢化苯乙烯-茛类石油树脂等。相对于弹性体树脂100重量份,这些增塑剂的配合量通常在40重量份以下根据调整树脂特性的目的而适当地选择。

[0208] 作为光稳定剂,优选受阻胺类光稳定剂,特别优选在结构中具有例如3,5-二叔丁基-4-羟基苯基、2,2,6,6-四甲基哌啶基或1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基等的化合物。

[0209] 作为光稳定剂的具体例,可以列举:1,2,3,4-丁烷四羧酸、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇及3,9-双(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一碳烷的混合酯化物、1,6-己二胺-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)和吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩聚物、1-[2-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)乙基]-4-(3-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-2-正丁基丙二酸-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-2-正丁基丙二酸-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、4-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)-1-(2-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)乙基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(1-苄基-2-苯基乙基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(2-(1-吡咯烷基)乙基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(2-(4-吗啉基)乙基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(2-(4-吗啉基)乙基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(2-(二异丙基氨基)乙基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(2,4,6-三甲基苄基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(3-(2-乙基己氧基)丙基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(3,4-(亚甲基二氧基)苄基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(双环(2.2.1)庚基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-1,2,2-三甲基丙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-1,3-二甲基丁基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-1-苄基乙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-2,2-二甲基丙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶。

基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-2-乙基己基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-3-甲基丁基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-4-羟基丁基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-4-羟基丁基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-异丙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-异丙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-叔丁基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-异丙基苄基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-乙氧基乙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-乙氧基丙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-十八烷基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-辛基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-辛基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-氯苄基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-二乙基氨基乙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-环十二烷基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-环己基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-环己基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-环戊基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-环戊基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-二甲基氨基丙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-癸基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-癸基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-十二烷基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-吡啶基甲基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-苄基乙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基吡啶、4-(N-苄基乙基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基吡啶、4-(N-丁基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-丁基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-氟苄基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-己基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-己基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-戊基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(N-戊基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-甲基环己基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基吡啶、4-(N-甲基苄基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-甲氧基苄基-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、4-(甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基-N-甲基吡啶、4-(N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N-甲酰氨基)-2,2,6,6-四甲基吡啶、N,N',N'',N'''-四(4,6-双(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-N-甲基哌啶基)-N,N'-二甲酰基-1,4-苯二亚甲基二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-N-甲基哌啶基)-N,N'-二甲酰基-三亚甲基二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-N-甲基哌啶基)-N,N'-二甲酰基-六亚甲基二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-N-甲基哌啶基)-N,N'-二甲酰基-乙二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-二甲酰基-1,4-苯二亚甲基二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-二甲酰基乙二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-二甲酰基-三亚甲基二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-二甲酰基六亚甲基二胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基丙烯酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基当归酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十一烷酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十一碳烯酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基油酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,

N'-双六亚甲基鳕油酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基辛酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基癸酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基己酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基巴豆酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基香茅酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基硬脂酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基鲨鱼酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十三烷酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十九烷酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十六烷酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基己烯酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基丙酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基庚酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基二十二烷酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基壬酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十五烷酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十七烷酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基肉豆蔻酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基月桂酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十二碳烯酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基戊酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基乙酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基十四酸酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双六亚甲基丁酸酰胺、琥珀酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物、由二丁基胺、1,3,5-三嗪及N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁基胺形成的缩聚物、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、聚(6-吗啉代-均三嗪-2,4-二基)((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)-六亚甲基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)、聚((1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基)((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)、聚(6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基)((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物和N-丁基-1-丁烷胺及N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物等。

[0210] 这些之中,在耐候性优异的方面,优选N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-N-甲基哌啶基)-N,N'-二甲酰基-亚烷基二胺类、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-二甲酰基亚烷基二胺类、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-双亚烷基脂肪酸酰胺类、聚(6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基)((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基),特别优选N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-N,N'-二甲酰基亚烷基二胺类、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物和N-丁基-1-丁烷胺及N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物。

[0211] 光稳定剂的量相对于嵌段共聚物的氢化物100重量份,通常为0.01重量份以上,优选为0.02重量份以上,更优选为0.03重量份以上,通常为5重量份以下,优选为2重量份以

下,更优选为1重量份以下。通过将光稳定剂的量设在上述范围的下限值以上,能够提高粘接性层的耐候性。另外,通过设在上限值以下,在将弹性体树脂成型而制造粘接性层时,能够防止挤出机的T型模和冷却辊的污染,能够提高加工性。

[0212] 作为紫外线吸收剂,可以列举例如:二苯甲酮类紫外线吸收剂、水杨酸类紫外线吸收剂、苯并三唑类紫外线吸收剂等。

[0213] 作为二苯甲酮类紫外线吸收剂,可以列举例如:2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸三水合物、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮、4-苄氧基-2-羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮等。

[0214] 另外,作为水杨酸类紫外线吸收剂,可以列举例如:水杨酸苯酯、4-叔丁基苯基-2-羟基苯甲酸酯、苯基-2-羟基苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等。

[0215] 另外,作为苯并三唑类紫外线吸收剂,可以列举例如:2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺基甲基)苯酚、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-[(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]]等。

[0216] 紫外线吸收剂的量相对于嵌段共聚物氢化物100重量份,通常为0.01重量份以上,优选为0.02重量份以上,更优选为0.04重量份以上,通常为1重量份以下,优选为0.5重量份以下,更优选为0.3重量份以下。通过在上限范围的下限值以上使用紫外线吸收剂,能够改善粘接性层的耐光性,但即使超过上限而过量地使用,也难以获得进一步的改善。

[0217] 作为抗氧化剂,可以列举例如:磷类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、硫类抗氧化剂等,优选着色更少的磷类抗氧化剂。

[0218] 作为磷类抗氧化剂,可列举例如:亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基二异癸基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(二壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物等单亚磷酸酯类化合物;4,4'-丁叉-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-二-十三烷基亚磷酸酯)、4,4'-异丙叉-双(苯基-二烷基(C12~C15)亚磷酸酯)等二亚磷酸酯类化合物;6-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基)-2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1.3.2)二噁磷环庚烷、6-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙氧基)-2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1.3.2)二噁磷环庚烷等化合物。

[0219] 作为酚类抗氧化剂,可列举例如:季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一碳烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯等化合物。

[0220] 作为硫类抗氧化剂,可列举例如:二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,

3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、月桂基硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇-四(β-月桂基-硫代丙酸酯)、3,9-双(2-十二烷基硫基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一碳烷等化合物。

[0221] 抗氧化剂的量相对于嵌段共聚物的氢化物100重量份,通常为0.01重量份以上,优选为0.05重量份以上,更优选为0.1重量份以上,通常为1重量份以下,优选为0.5重量份以下,更优选为0.3重量份以下。通过在上述范围的下限值以上使用抗氧化剂,能够改善粘接性层的热稳定性,但即使超过上限过量地使用,也难以获得进一步的改善。

[0222] 将嵌段共聚物的氢化物和任意成分混合的方法,可以列举例如:将任意成分溶解在适当的溶剂中并与嵌段共聚物的氢化物的溶液混合,然后除去溶剂,回收包含任意成分的弹性体树脂的方法;利用双螺杆混炼机、辊、Brabender、挤出机等混炼机使嵌段共聚物的氢化物成为熔融状态后,与任意成分混炼的方法等。

[0223] [4.1.3.粘接性层的材料的属性]

[0224] 形成粘接性层的树脂优选具有高透明性。例如,优选将形成粘接性层的树脂制成厚度1mm的试验片测定的总透光率为通常70%以上、优选80%以上、更优选90%以上。

[0225] 形成粘接性层的树脂的玻璃化转变温度通常为30℃以上、优选为50℃以上、更优选为70℃以上,通常为200℃以下、优选为180℃以下、更优选为160℃以下。另外,例如在使用了包含嵌段共聚物的树脂的情况下,该树脂有时可以具有多个玻璃化转变温度。此时,优选树脂的最高的玻璃化转变温度落在上述的范围。通过将形成粘接性层的树脂的玻璃化转变温度控制在上述的范围,可以获得密封元件时的粘接性和密封后的性能保持的平衡。另外,在利用密封膜进行器件的元件的密封时,不会使该元件中包含的有机成分发生热劣化,容易使密封后的密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟落在所期望的范围。

[0226] [4.2.粘接性层的厚度]

[0227] 粘接性层的厚度优选为10μm以上、更优选为15μm以上、进一步优选为20μm以上、特别优选为40μm以上,优选为500μm以下、更优选为200μm以下、进一步优选为150μm以下、特别优选为100μm以下。通过使粘接性层的厚度在上述范围的下限值以上,能够利用挤出成型法实现粘接性层的制造。另外,如果是该程度的厚度,则具有充分的密封功能,即使进一步在粘接性层中混入了小的异物,也能够防止因该异物造成粘接性层的厚度变得不均匀。另外,通过在上限值以下,能够抑制贴合后的挠曲,形成均匀的密封膜,另外,能够使密封膜的厚度变薄。

[0228] [4.3.粘接性层的制造方法]

[0229] 粘接性层通常以长条的膜的形式准备,可使用该膜进行密封膜的制造。粘接性层例如可以通过使上述的粘接性层的材料成型为膜状来制造。作为成型方法,例如可以使用熔融成型法、溶液流延法等。熔融成型法更详细而言可分类为挤出成型法、压制成型法、吹胀成型法、注射成型法、吹塑成型法、拉伸成型法等。这些方法之中,为了得到机械强度及表面精度优异的膜,优选挤出成型法、吹胀成型法及压制成型法,其中,从能够高效率且简单地制造膜的观点出发,特别优选挤出成型法。

[0230] [5.任意的层]

[0231] 密封膜除上述基材膜、密封层及粘接性层之外,还可以根据需要而具备任意的层。

[0232] 例如,在基材膜的与密封层相反一侧的面上还可以设置防粘连层。通过设置防粘连层,可以防止密封膜的粘连。另外,在密封膜的保存时及搬运时,还可以保护密封膜的表面。防粘连层例如可以通过如下方法形成:涂布有机硅类剥离剂、长链烷基类剥离剂、氟类剥离剂、硫化钼等剥离剂的方法;形成包含惰性粒子等润滑剂的树脂层的方法等。

[0233] 另外,密封膜还可以具备防静电层、硬涂层、导电性赋予层、防污染层、凹凸结构层等。

[0234] [6.密封膜的物性等]

[0235] 密封膜在测定温度23℃通常具有1000MPa以上、优选1200MPa以上、更优选1400MPa以上的拉伸弹性模量。通过使密封膜具有这样高的拉伸弹性模量,可以使密封膜产生韧劲,提高该密封膜的操作性。如果操作性良好,则可以防止密封时的密封膜的褶皱,因此可以容易地进行无缝隙的密封。另外,密封膜的拉伸弹性模量的上限通常为4000MPa以下、优选为3500MPa以下、更优选为3000MPa以下。通过使密封膜的拉伸弹性模量在上述的上限值以下,可以提高其对密封前的元件的表面具有的高低差的追随性,可以防止密封后气泡的混入。

[0236] 对于将密封膜的拉伸弹性模量控制在上述范围的方法没有限制,例如可以列举:适当地调整基材膜及粘接性层的材料及厚度的方法。粘接性层的材料存在拉伸弹性模量低的倾向。为此,通过增加粘接性层的厚度,可以降低密封膜的拉伸弹性模量。另外,通过在能够确保粘接性的范围内减小粘接性层的厚度,可以提高密封膜的拉伸弹性模量。进一步,通过在基材膜中使用拉伸弹性模量高的树脂,也可以提高密封膜的拉伸弹性模量。特别是,通过在粘接性层中混合增塑剂,能够容易地调整密封膜的拉伸弹性模量。

[0237] 密封后的密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟通常落在期望的范围。即,在使用密封膜进行元件的密封的状态下,用于该密封的密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟通常落在期望的范围。上述层部分是不包含基材膜的层部分,通常为由密封层及粘接性层、以及根据需要设置的任意的层构成的层部分。该层部分的具体延迟通常为20nm以下、优选为15nm以下、更优选为10nm以下。通过将密封后的上述层部分的延迟控制在上述的范围,即使在将具备圆偏振片的防反射膜和密封膜组合的情况下,也可以防止防反射膜的防反射性能的降低。另外,在将密封膜用于有机场致发光显示装置(以下,也适当地称为“有机EL显示装置”)等显示装置的密封的情况下,可以防止该显示装置的显示品质的降低。

[0238] 密封后的密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟可以通过如下方法测定。

[0239] 使用具有2nm以下延迟的膜代替成为测定对象的密封膜的基材膜及在该基材膜的与密封层侧相反的一侧设置的任意的层,除此之外,与成为测定对象的密封膜同样地,制造了样品膜。在给定的密封条件下,将该样品膜贴附于玻璃板,准备了测定试样。测定该测定试样的延迟。该测定试样的经测定的延迟的值设为密封后密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟。此时,在密封膜的基材膜及在该基材膜的与密封层侧相反的一侧设置的任意的层的延迟较小、例如为2nm以下的情况下,不是必须制作样品膜,可以将该密封膜贴附于玻璃板而进行延迟的测定。

[0240] 为了进行上述的延迟的测定而将样品膜贴附于玻璃板时的密封条件为温度 $T_g+5^{\circ}\text{C}\sim T_g+50^{\circ}\text{C}$ 、层压压力为0.05MPa~1.0MPa。这里的所述 T_g 表示形成粘接性层的树脂的玻

璃化转变温度。另外,在形成粘接性层的树脂具有多个玻璃化转变温度的情况下,上述T_g表示其中的温度最高的玻璃化转变温度。就本发明的密封膜而言,在作为上述的密封条件而规定的范围中的至少一点测定上述密封后密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟时,该测定的延迟落在上述期望的范围。

[0241] 对于将密封后密封膜的上述层部分的延迟调整至上述范围的方法没有限制,可以列举例如:对形成粘接性层的树脂中所包含的聚合物的种类、单体的组成比、及上述树脂的玻璃化转变温度加以调整的方法。作为具体例,可以列举调整形成粘接性层的树脂中所包含的聚合物的种类或单体的组成比,使上述聚合物的光弹性系数减小的方法。这样,如果利用包含光弹性系数小的聚合物的树脂形成粘接性层,则在向该粘接性层施加应力时,可以使其不易表现出延迟。例如,在为了形成粘接性层使用芳香族乙烯基化合物-共轭二烯嵌段共聚物的氢化物的情况下,为了减少具有高光弹性系数的芳环,优选使用芳环部分也被氢化了的嵌段共聚物。另外,例如,可以通过利用增塑剂使形成粘接性层的树脂的玻璃化转变温度降低、使粘接时产生的热应力减少的方法,将密封后密封膜的上述层部分的延迟调整至上述范围。

[0242] 本发明的密封膜的阻隔性优异。具体而言,密封膜整体的水蒸汽透过率优选为 $1 \times 10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{天}$ 以下、更优选为 $5 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{天}$ 以下。这样的水蒸汽透过率可以通过适当地选择密封层及其它层的材质及厚度来实现。另外,理想的下限为零,但现实中为 $1 \times 10^{-6} \text{g/m}^2 \cdot \text{天}$ 以上。

[0243] 优选本发明的密封膜即使置于高温环境中,其阻隔性也不易受损。具体而言,优选即使将密封膜在85℃的环境中放置100小时,其水蒸汽透过率也落在如上所述的低范围。进一步,优选密封膜即使置于低压环境中其脱气的发生量也较少。由于这样的密封膜具有高阻隔性,即使在高温或低压的环境中也可以良好地保持其阻隔性,因此可以发挥出优异的耐候性。尤其是,作为脱气的水蒸汽的发生量少,对于防止包含有机成分的元件的劣化的方面是有效的。这样的密封膜可以通过使用例如包含具有每1分子2个以上的聚合物嵌段[A]及每1分子1个以上的聚合物嵌段[B]的特定的嵌段共聚物的氢化物的粘接性层来实现。

[0244] 对于密封膜的透明性没有特别地限定。但是,从能够将密封膜用于要求透过光的部分的观点出发,优选密封膜的透明性高。此时,密封膜的总透光率优选为70%以上、更优选为80%以上、特别优选为90%以上。

[0245] 对于密封膜的雾度没有特别地限定。但是,在将密封膜用于不特别要求使光扩散的光学用途的情况下,通常优选雾度低者。此时,密封膜的雾度优选在3.0%以下、更优选在1.0%以下。

[0246] [7.密封膜的制造方法]

[0247] 密封膜可以通过例如包含如下工序的制造方法制造:在基材膜的至少一面形成密封层而获得多层膜的工序、以及使该多层膜和粘接性层叠合并进行加热压合的工序。

[0248] 在基材膜的表面形成密封层的方法如在密封层的说明项中所说明的。通过在基材膜的表面形成密封层,可得到具有基材膜及密封层的多层膜。该多层膜通常可以以长条的膜的形式获得。

[0249] 对于得到的多层膜,可使用例如温度可控的加压辊等加压装置与粘接性层进行加热压合。此时,多层膜以密封层侧的表面与粘接性层贴合。在使用弹性体树脂作为形成粘接

性层的材料的情况下,加热压合时粘接性层变得柔软而表现出高的粘接性,利用该表现出的粘接性,粘接性层粘接于多层膜。由此,得到了具备基材膜、密封层及粘接性层的密封膜。

[0250] 进行加热压合时的温度通常为70℃以上、优选为80℃以上。由此,可以将具备基材膜及密封层的多层膜和粘接性层稳定地粘接。另外,温度的上限通常为250℃以下,优选为基材膜所具有的树脂的玻璃化转变温度以下。由此,可以抑制加热压合时基材膜的热收缩及劣化。

[0251] 进行加热压合时的压力通常为0.05MPa以上。由此,可以将具备基材膜及密封层的多层膜和粘接性层稳定地粘接。压力的上限通常为1.5MPa以下、优选为1.0MPa以下。由此,可以防止由于过度的压力而导致在密封层产生开裂。

[0252] [8.密封膜的用途]

[0253] 密封膜通常在具备有机EL元件及有机半导体元件等元件的有机电子器件中用于密封上述元件。通常,通过使密封膜的粘接性层侧的面面向并顺着上述元件的表面、将密封膜在给定的密封温度下压合至元件来进行密封。由于本发明的密封膜的操作性良好,因此可以防止密封时的褶皱,容易无缝隙地密封元件。这样一来,由于可以稳定地保护构成元件的要素不受水分及氧的影响,因此可以长时间保持元件的性能。

[0254] 就密封温度而言,通常在 $T_g+5^{\circ}\text{C}$ 以上、优选在 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选在 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下进行。这里的所述 T_g 表示形成粘接性层的树脂的玻璃化转变温度。另外,在形成粘接性层的树脂具有多个玻璃化转变温度的情况下,上述 T_g 表示其中最高温的玻璃化转变温度。由此,可以将密封后密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟调整至上述期望的范围。另外,在这样的高于玻璃化转变温度的温度下,由于粘接性层充分柔软,因此即使在元件表面不平坦的情况下也可以使粘接性层与元件表面无缝隙地密合,获得高阻隔性。特别是,在使用密封膜密封显示装置的显示面的情况下,由于可以减小显示面的微小的凹部及凸部,因此可以改善显示的观看方式。另外,密封温度的上限通常为 $T_g+150^{\circ}\text{C}$ 以下、优选为 $T_g+120^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选为 $T_g+100^{\circ}\text{C}$ 以下。由此,可以防止由于密封时的热而导致基材膜的取向发生弛豫、或元件发生热劣化。

[0255] 在采用密封膜的器件中,作为优选的例子,可以列举有机EL显示装置、液晶显示装置等显示装置。这些显示装置也可以是画面能够弯曲的柔性显示装置。另外,除显示装置之外,还优选用于例如具备有机半导体元件的有机半导体器件。这些器件具有有机EL元件及有机半导体元件等元件作为显示器件功能的元件,进一步具备用于密封这些元件的密封膜。以下,针对具备这样的密封膜的器件,示出实施方式进行说明。

[0256] [8.1.第一实施方式]

[0257] 图2为示意性地示出本发明第一实施方式涉及的有机EL显示装置200的纵向剖面图。另外,图3为示意性地示出本发明第一实施方式涉及的有机EL显示装置200所包含的装配体210的立体图。

[0258] 如图2所示,本发明第一实施方式涉及的有机EL显示装置200具备:包含发光元件等构成要素的装配体210、和用于密封该装配体210所包含的发光元件的密封膜220。

[0259] 如图3所示,装配体210具有:基板211、在基板211的上表面211U以细长的带状形成有多个的第一电极层212、在第一电极层212的周边形成的边缘覆盖层213、在第一电极层212上设置的发光层214、以及在发光层214上设置的第二电极层215。

[0260] 第一电极层212、发光层214及第二电极层215构成作为有机EL元件的发光元件,通过向第一电极层212及第二电极层215通电,能够使发光层214发光。

[0261] 关于构成装配体210的要素的材料、厚度、及制造方法没有特别地限定。

[0262] 例如,作为基板211的材料的例子,可以列举:由聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、脂环式烯烃聚合物等具有柔软性的透明塑料形成的柔性基板、以及石英玻璃、钠钙玻璃、无机碱玻璃等玻璃基板。

[0263] 构成第一电极层212及第二电极层215的材料,可以适当地选择能够用作有机EL元件的电极的材料。另外,可以将第一电极层212及第二电极层215中的任意一者作为阳极、另一者作为阴极。通过使第一电极层212及第二电极层215中的一者为透明电极,另一者为反射电极,能够实现在透明电极通过后的出光。或者,也可以将第一电极层212及第二电极层215两者为透明电极。作为透明电极的材料的例子,可以列举:金属薄膜、ITO、IZO及SnO₂等。作为反射电极层的材料的例子,可以列举铝及MgAg等。

[0264] 作为设置在第一电极层212及第二电极层215之间的发光层214,没有特别地限定,可以从已知的材料中适当地选择。对于发光层214,为了适于作为光源的用途,可以利用单独一种层或多种层的组合而使其发出包含期望的峰值波长的光。

[0265] 另外,在第一电极层212及第二电极层215之间,除了发光层214之外,还可以进一步设置例如空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层及阻气层等任意的层,这些也可以成为发光元件的构成要素。

[0266] 作为发光元件的具体的层结构的例子,可以列举:阳极/空穴传输层/发光层/阴极的结构、阳极/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极的结构、阳极/空穴注入层/发光层/阴极的结构、阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极的结构、阳极/空穴传输层/发光层/电子注入层/等电位面形成层/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极的结构、及阳极/空穴传输层/发光层/电子注入层/电荷发生层/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极的结构。发光元件可以制成在阳极与阴极之间具有一层以上的发光层214的元件。该发光层214可以具有多种发光色不同的层的叠层体、或者在某色素的层中掺杂有不同色素的混合层。作为构成发光层214的材料的例子,可以列举:聚对苯乙炔系、聚芴系、及聚乙烯基咪唑系的材料。另外,作为空穴注入层及空穴传输层的材料的例子,可以列举:酞菁系、芳基胺系、及聚噻吩系的材料。作为电子注入层及电子传输层的材料的例子,可以列举:铝络合物及氟化锂。作为等电位面形成层及电荷发生层的材料的例子,可以列举:ITO、IZO及SnO₂等透明电极、以及Ag及Al等金属薄膜。

[0267] 对于第一电极层212、发光层214、第二电极层215以及除此之外的构成发光元件的任意的层,可通过将它们依次叠层在基板211上来设置。上述各层的厚度可设为10nm~1000nm。

[0268] 装配体210可以进一步具有用于向第一电极层212及第二电极层215通电的配线等任意的构成要素。

[0269] 如图2所示,密封膜220从距离装配体210较远一侧起依序具备基材膜221、密封层222及粘接性层223,通过粘接性层223的粘接力而粘接于装配体210的上表面210U。在本实施方式中,列举使用了包含具有每1分子2个以上的聚合物嵌段[A]及每1分子1个以上的聚合物嵌段[B]的特定的嵌段共聚物的氯化物的粘接性层223的例子进行说明。进一步,基材

膜221的延迟大致为零,另外,密封膜220的由密封层222及粘接性层223构成的层部分224的延迟为20nm以下。

[0270] 通过具有这样的结构,在本发明第一实施方式涉及的有机EL显示装置200中,包含发光层214的发光元件通过密封膜220而被密封。进一步,在该密封膜220中,水蒸汽、溶剂及残留单体等的脱气少。由此,可实现良好的密封,能够提高有机EL显示装置200的寿命等性能。

[0271] 另外,利用密封膜220的粘接性层223的变形能力,装配体210的表面210U的凹凸被覆盖,其结果,可以提高有机EL显示装置200的强度。

[0272] 进一步,由于密封膜220的基材膜221、密封层222及粘接性层223的延迟小,因此来自发光层214的光的偏振状态在透过密封膜220时不易产生意图之外的变化。由此,可以适当控制色彩及亮度等显示性能,能够实现高显示品质。

[0273] 这样的有机EL显示装置200例如可以通过在装配体210上压合密封膜220来制造。由于密封膜220具有高拉伸弹性模量,操作性良好,因此在压合时不易产生褶皱,可设置成与装配体210的表面210U的整体密合。为此,可以稳定地防止有机EL显示装置200所具有的全部发光元件的劣化,可以抑制暗斑的发生。这里,所述暗斑是指,由于有机EL显示装置200中的发光元件的有机材料劣化而导致部分发光元件无法发光而产生的、看起来发暗的区域。

[0274] [8.2.第二实施方式]

[0275] 图4是示意性地示出本发明第二实施方式涉及的有机EL显示装置300的纵向剖面图。对于第二实施方式涉及的有机EL显示装置300的构成要素中的与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200相同的要素,利用与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200同样的符号表示。

[0276] 如图4所示,本发明第二实施方式涉及的有机EL显示装置300在密封膜220的与装配体210相反一侧的表面220U上具备由圆偏振片构成的防反射膜310。防反射膜310从距离密封膜220较远一侧起依序具备直线偏振片311及1/4波片312。本发明第二实施方式涉及的有机EL显示装置300除以上事项之外,具有与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200同样的构成。

[0277] 如果向具有这样构成的有机EL显示装置300入射作为非偏振光的自然光L,则具有与直线偏振片311的透过轴平行的振动方向的直线偏振光成分的光L1透过直线偏振片311,除此之外的光被直线偏振片311吸收。另外,透过直线偏振片311的光L1由于透过1/4波片312而由直线偏振光转变为圆偏振光,在透过密封膜220之后被装配体210的表面210U反射,进一步在透过密封膜220之后通过再次透过1/4波片312而被转变为直线偏振光,入射至直线偏振片311。此时,密封膜220的基材膜221的延迟大致为零,另外,由于密封膜220的由密封层222及粘接性层223构成的层部分224的延迟为20nm以下,因此透过了直线偏振片311的光L1的偏振状态与透过密封膜220时相比没有大的变化。由此,该光L1由于以基本不包含具有与直线偏振片311的透过轴平行的振动方向的直线偏振光的状态入射至直线偏振片311,因此其大部分被直线偏振片311吸收。因此,能够利用防反射膜310来防止外光L的反射。这样一来,本实施方式涉及的密封膜220不会妨碍由防反射膜310带来的防反射功能,可以进行密封。

[0278] 另外,根据本实施方式涉及的有机EL显示装置300,可以获得与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200相同的优点。

[0279] [8.3.第三实施方式]

[0280] 图5是示意性地示出本发明第三实施方式涉及的有机EL显示装置400的纵向剖面图。对于第三实施方式涉及的有机EL显示装置400的构成要素中的与第一实施方式及第二实施方式涉及的有机EL显示装置200及300相同的要素,利用与第一实施方式及第二实施方式涉及的有机EL显示装置200及300同样的符号表示。

[0281] 如图5所示,本发明第三实施方式涉及的有机EL显示装置400中,代替密封膜220而具备密封膜420。密封膜420除了代替基材膜221而具备能够作为1/4波片发挥功能的基材膜421以外,与第一实施方式涉及的密封膜220具有相同的构成。另外,有机EL显示装置400如下地构成:在密封膜420的与装配体210相反一侧的表面420U上具备直线偏振片311,通过该直线偏振片311和基材膜421的组合而构成由圆偏振片构成的防反射膜。本发明第三实施方式涉及的有机EL显示装置400除了以上事项之外,与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200具有同样的构成。

[0282] 具有这样的结构的有机EL显示装置400与第二实施方式涉及的有机EL显示装置300同样,可以利用由直线偏振片311与基材膜421的组合构成的防反射膜防止外光L的反射。另外,由于密封膜420的基材膜421作为防反射膜的1/4波片发挥功能,因此不需要另外准备1/4波片。由此,可以使有机EL显示装置400的厚度变薄。

[0283] 另外,根据本实施方式涉及的有机EL显示装置400,可以获得与第一及第二实施方式涉及的有机EL显示装置200及300同样的优点。

[0284] [8.4.第四实施方式]

[0285] 图6是示意性地示出本发明第四实施方式涉及的有机EL显示装置500的纵向剖面图。第四实施方式涉及的有机EL显示装置500的构成要素中的与第一实施方式~第三实施方式涉及的有机EL显示装置200、300及400相同的要素,利用与第一实施方式~第三实施方式涉及的有机EL显示装置200、300及400同样的符号表示。

[0286] 如图6所示,本发明第四实施方式涉及的有机EL显示装置500除了在装配体210和密封膜220之间设置有临时密封层510之外,与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200具有同样的构成。

[0287] 临时密封层510是设置在装配体210的上表面210U的层,作为其材料,可以列举例如:SiN、SiO等包含硅的材料。临时密封层510的厚度可以为0.2 μ m~1 μ m左右。

[0288] 临时密封层510可以在例如与发光层214及第二电极层215同样的减压环境中的条件下通过蒸镀等成膜方法形成。因此,通过在减压环境中连续地设置发光层214、第二电极层215及临时密封层510,可以有效地抑制发光层214的劣化。进一步,通过在将其从减压环境中取出之后利用密封膜220进行密封,可以形成在有机EL显示装置500的使用环境中能够耐受的强固的密封。由此,可以获得在制造时发光元件的劣化少、并且该状态在使用环境中也可以长时间保持的有机EL显示装置500。

[0289] 另外,根据本实施方式涉及的有机EL显示装置500,可以获得与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200同样的优点。

[0290] [8.5.第五实施方式]

[0291] 图7是示意性地示出本发明第五实施方式涉及的有机EL显示装置600的纵向剖面图。第五实施方式涉及的有机EL显示装置600的构成要素中的与第一实施方式~第四实施方式涉及的有机EL显示装置200、300、400及500相同的要素,利用与第一实施方式~第四实施方式涉及的有机EL显示装置200、300、400及500同样的符号表示。

[0292] 如图7所示,本发明第五实施方式涉及的有机EL显示装置600除了在装配体210和密封膜220之间设置有临时密封层510及吸附剂层610之外,与第一实施方式涉及的有机EL显示装置200具有同样的构成。

[0293] 吸附剂层610是设置在临时密封层510的上表面510U的层,作为其材料,例如可以列举有机铝络合物。吸附剂层610的厚度可以为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右。

[0294] 通过具备吸附剂层610,可以使密封更为强固。例如,可以吸附能够从密封膜220少量地放出的脱气,从而进一步防止发光层214等层的劣化。

[0295] 另外,根据本实施方式涉及的有机EL显示装置600,可以获得与第一实施方式及第四实施方式涉及的有机EL显示装置200及500同样的优点。

[0296] [8.6.第六实施方式]

[0297] 图8是示意性地示出本发明第六实施方式涉及的有机半导体器件700的纵向剖面图。第六实施方式涉及的有机半导体器件700的构成要素中的与第一实施方式～第五实施方式涉及的有机EL显示装置200、300、400、500及600相同的要素,利用与第一实施方式～第五实施方式涉及的有机EL显示装置200、300、400、500及600同样的符号表示。

[0298] 如图8所示,本发明第六实施方式涉及的有机半导体器件700具备装配体710、以及设置于该装配体710的上表面710U的密封膜220。装配体710具备:基板711、在基板711的上表面设置的栅电极712、在基板711及栅电极712的上表面设置的栅电极绝缘层713、以及在栅电极绝缘层713的上表面设置的半导体层716、源电极714、及漏电极715。构成这些有机半导体器件700的要素的材料、厚度及制造方法没有特别限定,可采用已知的材料、厚度及制造方法。

[0299] 例如,作为基板711,可列举例如由聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、脂环式烯烃聚合物等具有柔软性的塑料形成的柔性基板、石英玻璃、钠钙玻璃、无机碱玻璃等玻璃基板、硅晶片等硅基板等。

[0300] 栅电极712例如可以由导电性材料形成。作为导电性材料,可以列举例如:铂、金、银、镍、铬、铜、铁、锡、锑铅、钽、铟、钪、镱、铍、铝、钕、钆、钇、钼、钨、氧化锡-锑、氧化铟-锡(ITO)、氟掺杂氧化锌、锌、碳、石墨、玻碳、银糊及碳糊、锂、铍、镁、钾、钙、钪、钛、锰、钴、镍、铜、钠、钠-钾合金、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝混合物、锂/铝混合物等。另外,还可以使用通过掺杂等使导电率提高了的导电性聚合物。作为这样的导电性聚合物,可列举例如:导电性聚苯胺、导电性聚吡咯、导电性聚噻吩。另外,作为导电性聚噻吩,可列举聚亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸的络合物等。这些之中,优选铬及钼,更优选铬。另外,这些导电性材料可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0301] 栅电极712例如可以如下地形成:将上述导电性材料通过溅射法等形成在基板711上,接着进行蚀刻处理,由此在基板711上以给定图案形成栅电极712。

[0302] 栅极绝缘膜713的材料优选具有密封性、耐湿性、绝缘性及耐药品性。作为栅极绝

缘膜713的材料的具体例子,可例示聚酰亚胺、聚酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜等热塑性树脂。另外,这些树脂可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。进一步,还可以使用例如与密封膜220的粘接性层223相同的树脂。

[0303] 半导体层716例如可以由有机半导体形成。作为有机半导体,例如作为p通道型,可以列举:并五苯、并四苯、噻吩低聚物、苝、 α -六联苯及其衍生物、萘、蒽、红荧烯及其衍生物、六苯并苯及其衍生物、含/不含金属的酞菁及其衍生物等低分子半导体、或者以噻吩、茱为基础的聚烷基噻吩、聚烷基茱或其衍生物等高分子半导体等。另外,这些材料可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0304] 半导体层716例如可通过将上述有机半导体利用涂布法或CVD法等形成在栅极绝缘膜713上、接着进行图案化使其成为给定的图案形状来形成。

[0305] 源电极714及漏电极715可以由导电性材料形成。作为导电性材料,可使用与上述的栅电极712同样的材料。源电极714及漏电极715例如可通过将上述导电性材料利用溅射法等形成在半导体层716上、接着进行蚀刻处理而在半导体层716上以给定图案形成。

[0306] 在图8中,由于有机半导体器件700具备设置于装配体710的上表面710U的密封膜220,因此,半导体层716、源电极714及漏电极715通过栅电极绝缘层713及密封膜220而被密封。进一步,在该密封膜220中,水蒸汽、溶剂及残留单体等的脱气少。由此,可实现良好的密封,能够提高有机半导体器件700的寿命等性能。

[0307] 另外,利用密封膜220的粘接性层223的变形能力,装配体710的表面710U的凹凸被覆盖,其结果,可以提高有机半导体器件700的强度。

[0308] 实施例

[0309] 以下,结合实施例对本发明进行具体地说明。但本发明并不限于以下的实施例,可以在不脱离本发明的权利要求书及其等同范围的范围内进行任意变更而实施。

[0310] 在以下的说明中,表示量的“%”及“份”只要没有特别说明则为重量基准。另外,以下说明的操作只要没有特别说明则是在常温及常压的条件下进行。

[0311] [测定方法]

[0312] (1.拉伸弹性模量的测定方法)

[0313] 膜的拉伸弹性模量以JISK 7162为基准进行了测定。此时,评测点间距离为25mm、拉伸速度为50mm/min、测定温度为23℃。

[0314] (2.延迟的测定方法)

[0315] 膜的层部分的延迟利用自动双折射仪(王子计测器公司制造“KOBRA-21”)在波长550nm进行了测定。

[0316] [制造例1:具备有机EL元件的结构体]

[0317] 图9为示意性地示出在本发明的实施例及比较例中制作的结构体800的纵向剖面图。具备在实施例及比较例中制作的有机EL元件的结构体800的结构大致如图9所示。

[0318] 在具有透光性的玻璃制的基板211的上表面211U通过蒸镀(1×10^{-4} Pa减压下)而形成铝的层。通过光刻法成型该铝的层,制成厚度0.05 μ m、宽度500 μ m、长度10mm的细长形状,形成了作为第一电极层(反射电极)212的阳极。

[0319] 接着,进行光致抗蚀剂(日本瑞翁制“ZWD6216”)的涂布及光刻蚀,在阳极的周围形

成了厚度 $1.0\mu\text{m}$ 的边缘覆盖层213。

[0320] 接着,在阳极上蒸镀NPB(4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯),形成了厚度40nm的空穴传输层(未图示)。

[0321] 接着,在空穴传输层上蒸镀作为蓝色发光材料的ADS082(4,4-双(二苯基亚乙烯基)联苯),形成了厚度 $0.05\mu\text{m}$ 的可以发蓝光的发光层214。

[0322] 接着,蒸镀 Alq_3 (三(8-羟基喹啉)铝),形成了厚度 $0.05\mu\text{m}$ 的电子传输层(未图示)。

[0323] 接着,在电子传输层上蒸镀LiF,形成了厚度0.5nm的缓冲层(未图示)。

[0324] 接着,在缓冲层上蒸镀ITO,形成了作为第二电极层215的厚度 $0.25\mu\text{m}$ 的阴极(透明电极)。由此,得到了装配体210。

[0325] 然后,以覆盖所形成的层及基板整体的方式在装配体210的上表面210U蒸镀SiN,形成了厚度 $0.2\mu\text{m}$ 的临时密封层510。

[0326] 从空穴传输层到临时密封层的蒸镀在保持压力为 $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-6}\text{Pa}$ 的条件下持续进行。

[0327] 接下来,在临时密封层510的表面涂布吸附剂化合物(双叶电子工业制造“OleDry-F”),在 100°C 焙烧,形成了厚度 $0.5\mu\text{m}$ 的吸附剂层610。

[0328] 通过以上的操作,制作了依次具备装配体210、临时密封层510及吸附剂层610的结构体800。

[0329] [制造例2:密封用树脂的制造]

[0330] 使用苯乙烯作为芳香族乙烯基化合物,使用异戊二烯作为链状共轭二烯化合物,根据以下程序制造了具有在聚合物嵌段[B]的两端键合有聚合物嵌段[A]的三嵌段结构的嵌段共聚物。

[0331] 在内部经过了充分氮置换的具备搅拌装置的反应器中,加入脱水环己烷256份、脱水苯乙烯25.0份及正丁基醚0.615份,一边在 60°C 搅拌一边加入正丁基锂(15%环己烷溶液)1.35份以引发聚合,然后,一边搅拌一边在 60°C 反应60分钟。该时刻的聚合转化率为99.5%(聚合转化率通过气相色谱进行了测定。下同)。

[0332] 接着,加入脱水异戊二烯50.0份,在相同温度下继续搅拌30分钟。该时刻的聚合转化率为99%。

[0333] 然后,再加入脱水苯乙烯25.0份,在相同温度下搅拌60分钟。该时刻的聚合转化率大致为100%。

[0334] 接下来,在反应液中加入异丙醇0.5份,使反应停止,得到了包含嵌段共聚物的溶液(i)。

[0335] 所得到的溶液(i)中的嵌段共聚物的重均分子量(M_w)为44,900,分子量分布(M_w/M_n)为1.03。

[0336] 接着,将溶液(i)转移至具备搅拌装置的耐压反应器中,添加作为氢化催化剂的二氧化硅-氧化铝负载型镍催化剂(E22U、镍负载量60%;日挥化学工业公司制)4.0份及脱水环己烷350份并进行混合。将反应器内部用氢气置换,然后一边搅拌溶液一边供给氢,在温度 170°C 、压力 4.5MPa 下进行6小时氢化反应,由此将嵌段共聚物氢化,得到了包含嵌段共聚物的氢化物(ii)的溶液(iii)。溶液(iii)中的氢化物(iii)的重均分子量(M_w)为45,100,分子量分布(M_w/M_n)为1.04。

[0337] 氢化反应结束后,将溶液(iii)过滤以除去氢化催化剂。然后,向过滤后的溶液(iii)中添加溶解有作为磷类抗氧化剂的6-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基)-2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1.3.2)二噻磷环庚烷(住友化学公司制“Sumilizer(注册商标)GP”,以下称为“抗氧化剂A”)0.1份的二甲苯溶液1.0份,使其溶解,得到了溶液(iv)。

[0338] 接下来,将溶液(iv)用Zeta Plus(注册商标)过滤器30H(Cuno公司制、孔径0.5~1 μm)过滤,再用其它的金属纤维制过滤器(孔径0.4 μm 、Nichidai公司制)依次过滤,除去了微小的固体成分。使用圆筒型浓缩干燥器(制品名“Kontro”、株式会社日立制作所制),在温度260 $^{\circ}\text{C}$ 、压力0.001MPa以下,从过滤后的溶液(iv)中除去作为溶剂的环己烷、二甲苯及其它的挥发成分。然后,从与上述的浓缩干燥器直接连结的模头将固体成分以熔融状态挤出为线料状,进行冷却,并用造粒机进行切割,得到了含有嵌段共聚物的氢化物及抗氧化剂A的密封用树脂的粒料(v)85份。所得到的粒料(v)中的嵌段共聚物氢化物的重均分子量(M_w)为45,000,分子量分布(M_w/M_n)为1.08。氢化率为99.9%。

[0339] [制造例3:作为粘接性层的膜(1)的制造]

[0340] 相对于制造例2中得到的粒料(v)100份,添加乙烯基三甲氧基硅烷2.0份及过氧化二叔丁基0.2份,得到混合物。将该混合物使用双螺杆挤出机以料筒温度210 $^{\circ}\text{C}$ 、滞留时间80~90秒进行混炼。将混炼得到的混合物挤出,通过造粒机进行成型,得到粒料(vi)。利用动态粘弹性测定装置的 $\tan\delta$ 峰对该粒料(vi)的玻璃化转变温度 T_g 进行评价的结果,为-50 $^{\circ}\text{C}$ 和125 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0341] 对于该粒料(vi),通过以料筒温度200 $^{\circ}\text{C}$ 进行单螺杆挤出成型,得到了作为用作粘接性层的膜的厚度50 μm 的膜(1)。

[0342] [制造例4:作为粘接性层的膜(2)的制造]

[0343] 除了改变厚度之外,与制造例3同样地得到了作为用作粘接性层的膜的厚度30 μm 的膜(2)。

[0344] [制造例5:作为粘接性层的膜(3)的制造]

[0345] 将制造例3中得到的粒料(vi)100重量份添加到具备能够添加液态物的侧面送料器的双螺杆挤出机(制品名“TEM37BS”、东芝机械株式会社制),在树脂温度190 $^{\circ}\text{C}$ 挤出。挤出时,从侧面送料器连续地添加作为增塑剂的聚异丁烯(制品名“Nisseki Polybutene LV-100”、数均分子量500、JX NIPPON OIL&ENERGY公司制)、使得增塑剂达到相对于粒料(vi)100重量份为10重量份的比例,挤出为线料状。挤出后的树脂经自然冷却后,利用造粒机进行切割,得到粒料(vii)。利用动态粘弹性测定装置的 $\tan\delta$ 峰对该粒料(vii)的玻璃化转变温度 T_g 进行评价的结果,为-40 $^{\circ}\text{C}$ 和99 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0346] 对于该粒料(vii),通过以料筒温度180 $^{\circ}\text{C}$ 进行单螺杆挤出成型,得到了作为用作粘接性层的膜的厚度50 μm 的膜(3)。

[0347] [制造例6:作为粘接性层的膜(4)的制造]

[0348] 除了改变厚度之外,与制造例3同样地,得到了作为用作粘接性层的膜的厚度80 μm 的膜(4)。

[0349] [制造例7:作为粘接性层的膜(5)的制造]

[0350] 除了代替粒料(vi)而使用了制造例2中得到的密封用树脂的粒料(v)之外,与制造例3同样地,得到了作为用作粘接性层的膜的厚度50 μm 的膜(5)。

[0351] [制造例8:作为粘接性层的膜(6)的制造]

[0352] 除了代替粒料(vi)而使用了制造例2中得到的密封用树脂的粒料(v)以及改变了厚度之外,与制造例3同样地,得到了作为用作粘接性层的膜的厚度180 μm 的膜(6)。

[0353] [实施例1]

[0354] (1-1.密封膜的制造)

[0355] 准备卷状的脂环式聚烯烃树脂膜(包含降冰片烯聚合物的膜、日本瑞翁公司制“ZEONORFILM ZF16”、厚度60 μm 、延迟2nm)作为基材膜。在该基材膜的一侧的表面通过溅射装置形成厚度200nm的SiN膜作为密封层,得到了多层膜(5)。切出多层膜(5)的一部分,测定了该膜的水蒸汽透过率,结果确认为 $4 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{天}$ 。

[0356] 另外,作为粘接性层,准备了制造例3中制造的膜(1)。该膜(1)为苯乙烯异戊二烯苯乙烯共聚物的膜。上述的苯乙烯异戊二烯苯乙烯共聚物是将使用苯乙烯作为芳香族乙烯基化合物、使用异戊二烯作为链状共轭二烯化合物而制造的芳香族乙烯基化合物-共轭二烯嵌段共聚物进行氢化,并进一步利用烷氧基硅烷进行改性而得到的聚合物,具有在聚合物嵌段[B]的两端键合有聚合物嵌段[A]的三嵌段结构。另外,苯乙烯异戊二烯苯乙烯共聚物的重均分子量(M_w)为45,000,聚合物嵌段的重量分率之比“ w_A/w_B ”为50/50,聚合物嵌段[A]的重均分子量之比“ $M_w(A1)/M_w(A2)$ ”为1.08,氢化率为99.9%,在-50 $^{\circ}\text{C}$ 及125 $^{\circ}\text{C}$ 具有玻璃化转变温度。

[0357] 在上述的多层膜(5)的密封层侧的面上设置了上述膜(1)。通过对置的一对树脂辊从两侧夹入该多层膜(5)及膜(1),边加压边沿长度方向进行搬送。此时,树脂辊的温度调节至150 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,搬送时的线速度为0.3m/min。进一步,基于树脂辊的加压的强度为0.1MPa。由此,将多层膜(5)和膜(1)加压压合,得到了具有基材膜-密封层-膜(1)的层结构、厚度为110 μm 的密封膜(6)。

[0358] (1-2.密封膜的评价)

[0359] 测定了密封膜(6)的拉伸弹性模量。

[0360] 另外,利用手对密封膜(6)的操作性进行评价的结果,其具有充分的韧劲,操作性良好。

[0361] 进一步,与针对后述的结构体的粘接条件同样地,将密封膜(6)粘接至玻璃,测定了密封膜(6)的延迟,由此得到了密封后的密封膜(6)的由密封层及膜(1)构成的层部分的延迟的值。上述的由密封层及膜(1)构成的层部分即是与基材膜相比设置在密封层侧的层部分。

[0362] (1-3.有机EL器件的制造及评价)

[0363] 在制造例1中得到的图9所示的结构体800的吸附剂层610的表面,将上述的密封膜(6)以膜(1)侧的面、在密封温度150 $^{\circ}\text{C}$ 下施加0.1MPa的压力而进行压合,实施了热密封。由此,得到了如图7所示的具备装配体210、临时密封层510、吸附剂层610、由膜(1)构成的粘接性层223、密封层222及基材膜221的能够发蓝光的有机EL器件600。

[0364] 将所得到的有机EL器件通电,确认到可没有问题地进行点灯。然后,将有机EL器件在非点灯状态下于85 $^{\circ}\text{C}$ 持续300小时实施了热处理。然后,使有机EL器件回复至室温,再次通电使其点灯,观察是否存在出光面的暗斑。

[0365] (1-4.与防反射膜组合的情况下的评价)

[0366] 准备了吸附有碘的聚乙烯醇制的直线偏振片和 $1/4\lambda$ 板组合而成的圆偏振片。在上述的有机EL器件的密封膜(6)上,将作为防反射膜的上述圆偏振片以使其 $1/4$ 波片与密封剂相对的朝向进行了贴附。然后,在荧光灯照明下观察在贴附有圆偏振片的面上的外光的映入,考察了是否存在映入。

[0367] [实施例2]

[0368] 作为粘接性层,代替在制造例3中制造的膜(1)而使用了制造例4中制造的膜(2)。

[0369] 除以上的事项之外,与实施例1同样地进行了密封膜及有机EL器件的制造及评价。

[0370] [实施例3]

[0371] 作为粘接性层,代替在制造例3中制造的膜(1)而使用了在制造例5中制造的膜(3)。

[0372] 另外,将制造有机EL器件时的密封温度从 150°C 变更至 125°C 。

[0373] 除以上的事项之外,与实施例1同样地进行了密封膜及有机EL器件的制造及评价。

[0374] [实施例4]

[0375] 作为粘接性层,代替在制造例3中制造的膜(1)而使用了在制造例7中制造的膜(5)。

[0376] 除以上的事项之外,与实施例1同样地进行了密封膜及有机EL器件的制造及评价。

[0377] [实施例5]

[0378] 作为粘接性层,代替在制造例3中制造的膜(1)而使用了在制造例8中制造的膜(6)。

[0379] 除以上的事项之外,与实施例1同样地进行了密封膜及有机EL器件的制造及评价。

[0380] [实施例6]

[0381] 在将聚甲基丙烯酸甲酯树脂(Mitsubishi Rayon公司制“ACRYPET VH001”)干燥后,在料筒温度 230°C 进行单螺杆挤出成型,由此得到了厚度 $150\mu\text{m}$ 的树脂膜。将该树脂膜代替脂环式聚烯烃树脂膜而用作基材膜。

[0382] 另外,作为粘接性层,代替在制造例3中制造的膜(1)而使用了在制造例4中制造的膜(2)。

[0383] 除以上的事项之外,与实施例1同样地进行了密封膜及有机EL器件的制造及评价。

[0384] [比较例1]

[0385] 作为基材膜,使用了脂环式聚烯烃树脂膜(包含降冰片烯聚合物的膜,日本瑞翁公司制造“ZEONORFILM ZF16”,厚度 $20\mu\text{m}$ 、延迟 1nm)。

[0386] 另外,作为粘接性层,代替在制造例3中制造的膜(1)而使用了在制造例6中制造的膜(4)。

[0387] 除以上的事项之外,与实施例1同样地进行了密封膜及有机EL器件的制造及评价。

[0388] [参考例1]

[0389] 将制造有机EL器件时的密封温度从 150°C 变更至 133°C 。

[0390] 除以上的事项之外,与实施例1同样地进行了密封膜及有机EL器件的制造及评价。

[0391] [结果]

[0392] 上述实施例及比较例的结果如下述表1及表2所示。在表1及表2中,简称的含义如下所述。

[0393] “ZNR”: 脂环式烯烃树脂膜

[0394] “HSIS(N)”: 硅烷改性加氢苯乙烯异戊二烯苯乙烯共聚物的膜

[0395] “HSIS(LowT)”: 包含增塑剂的苯乙烯异戊二烯苯乙烯共聚物的膜

[0396] “HSIS(NS)”: 加氢苯乙烯异戊二烯苯乙烯共聚物的膜

[0397] “PMMA”: 聚甲基丙烯酸甲酯树脂的膜

[0398] “Re”: 密封膜的与基材膜相比设置在密封层侧的层部分的延迟

[0399] “暗斑”: 热处理后的有机EL器件的出光面的暗斑

[0400] “映入”: 在有机EL器件的密封膜上设置了防反射膜的情况下的映入

[0401] [表1]

[0402] [表1. 实施例1~4的结果]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
基材膜	种类	ZNR	ZNR	ZNR	ZNR
	厚度	60 μm	60 μm	60 μm	60 μm
密封层	种类	SiN	SiN	SiN	SiN
	厚度	0.2 μm	0.2 μm	0.2 μm	0.2 μm
粘接性层	种类	HSIS(N)	HSIS(N)	HSIS(LowT)	HSIS(NS)
	厚度	50 μm	30 μm	50 μm	50 μm
密封温度		150°C	150°C	125°C	150°C
拉伸弹性模量 (MPa)		1488	1685	1443	1510
Re (nm)		10	7	9	12
暗斑		无	无	无	无
映入		无	无	无	无

[0404] [表2]

[0405] [表2. 实施例5及6、比较例1以及参考例1的结果]

		实施例 5	实施例 6	比较例 1	参考例 1
基材膜	种类	ZNR	PMMA	ZNR	ZNR
	厚度	60 μm	150 μm	20 μm	60 μm
密封层	种类	SiN	SiN	SiN	SiN
	厚度	0.2 μm	0.2 μm	0.2 μm	0.2 μm
粘接性层	种类	HSIS(NS)	HSIS(N)	HSIS(N)	HSIS(N)
	厚度	180 μm	30 μm	80 μm	50 μm
密封温度		150°C	150°C	150°C	133°C
拉伸弹性模量 (MPa)		1030	2860	938	1488
Re (nm)		14	10	16	28
暗斑		仅有少量 ^{***}	无	有 ^{**}	无
映入		无	无	无	有

[0407] *器件的端部产生了褶皱。另外,在器件的端部观察到了暗斑。

[0408] **在器件的角部观察到不会成为问题的程度的暗斑。

[0409] [探讨]

[0410] 如比较例1所示,就拉伸弹性模量低的密封膜而言,密封膜没有韧劲,容易产生褶

皱。如果在密封时产生了微小的褶皱,则会由于该褶皱而导致在结构体和密封膜之间产生缝隙。如果该缝隙中浸入了水和氧,则元件会劣化,因而会导致一部分的元件的发光功能下降、产生暗斑。与此相对,在实施例1~6中,获得了拉伸弹性模量高且具有韧劲的密封膜,因此不易产生褶皱。由此,可以无缝隙地密封结构体,因而能够防止暗斑的发生。

[0411] 进一步确认到,在实施例1~6中,由于密封膜具有足够小的延迟,因此即使在与由圆偏振片构成的防反射膜组合使用的情况下,也可以防止外光的反射,能够防止由于该外光的反射而引起的映入。

[0412] 另外,这里,作为参考例1而示出了使用与实施例1同样的密封膜、有意地在不适当的密封条件下进行了密封的例子。在参考例1中,采用了使粘接性层表现出大的延迟的密封条件。在该参考例1中,由于具有大的延迟的粘接性层会导致透过该粘接性层的外光的偏振状态发生变化,因此由防反射膜带来的防反射功能降低。基于此可以理解,在用于显示装置等光学用途的情况下,密封膜的密封后的延迟的范围是具有技术上的意义的。

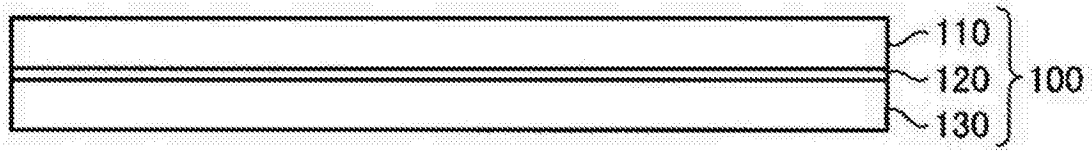


图1

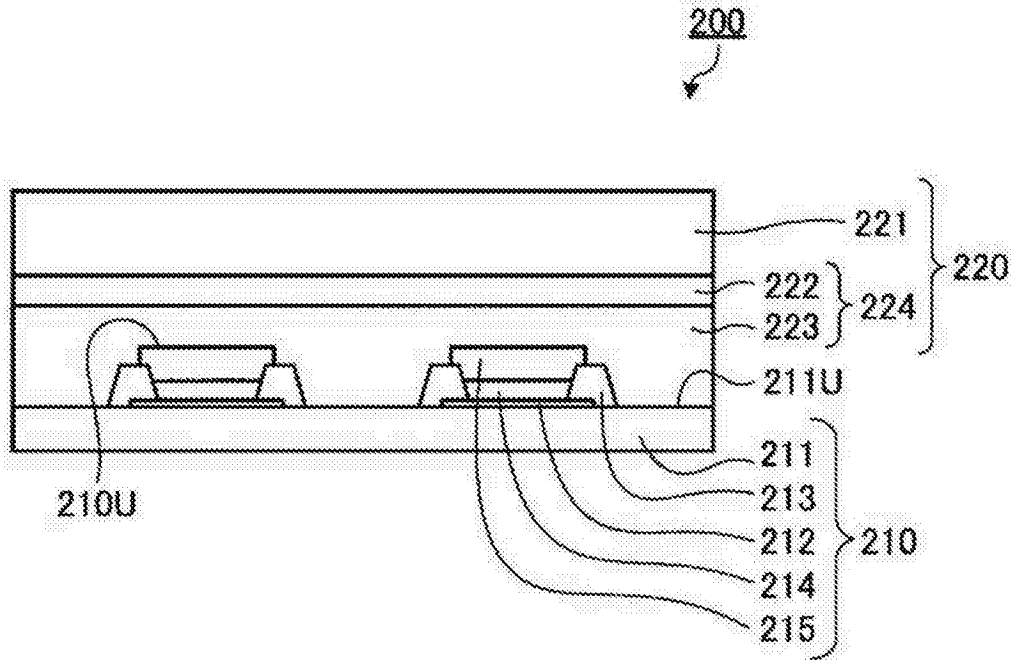


图2

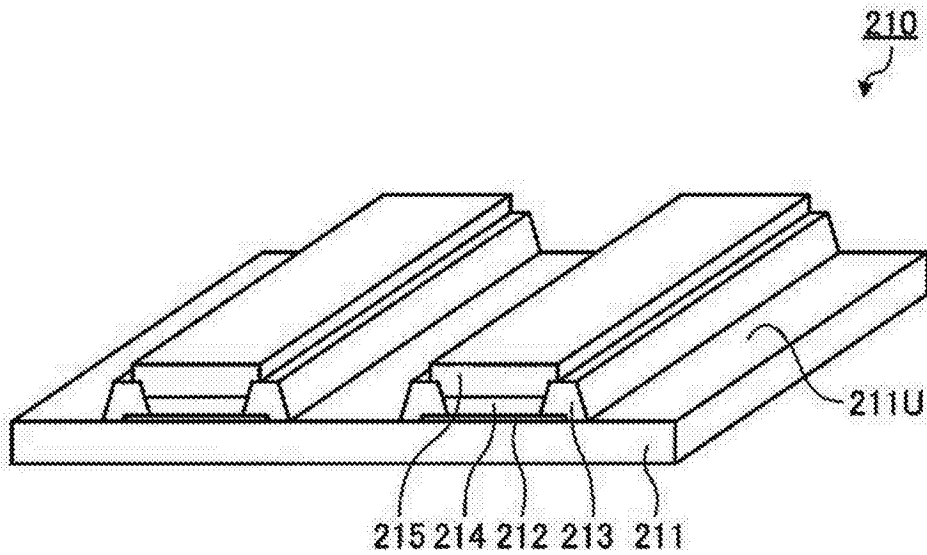


图3

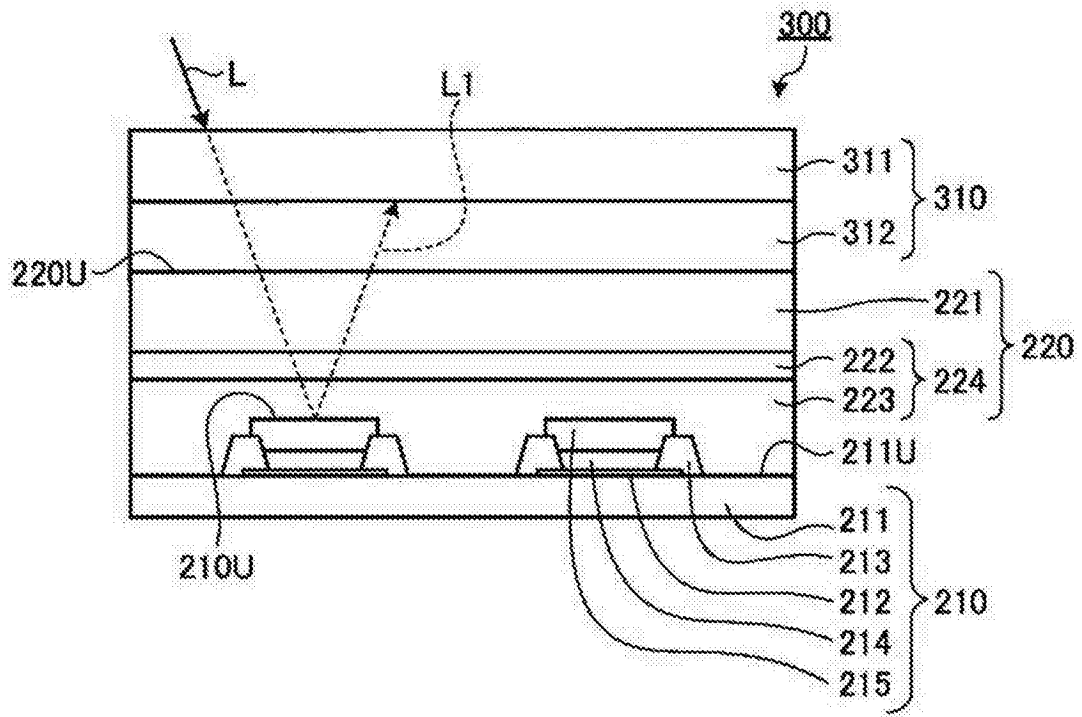


图4

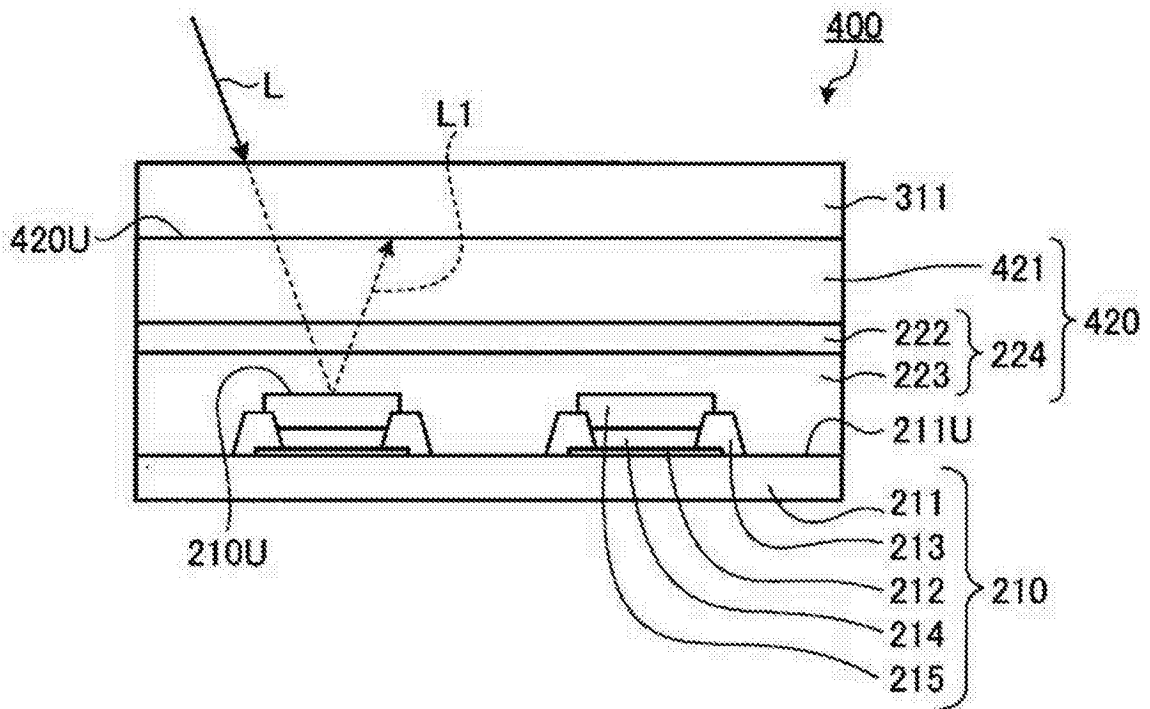


图5

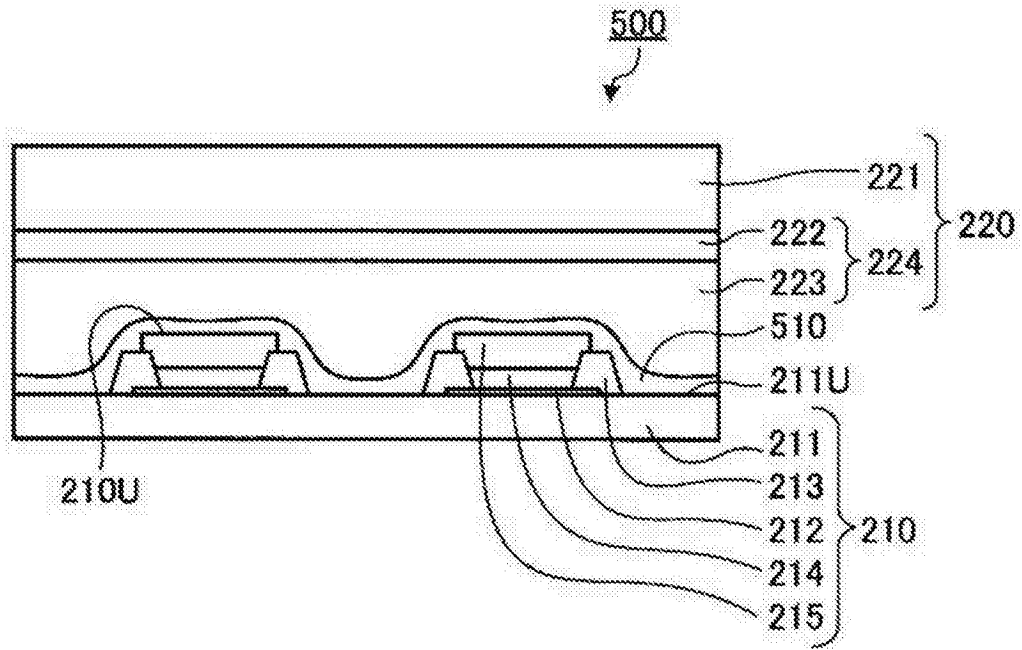


图6

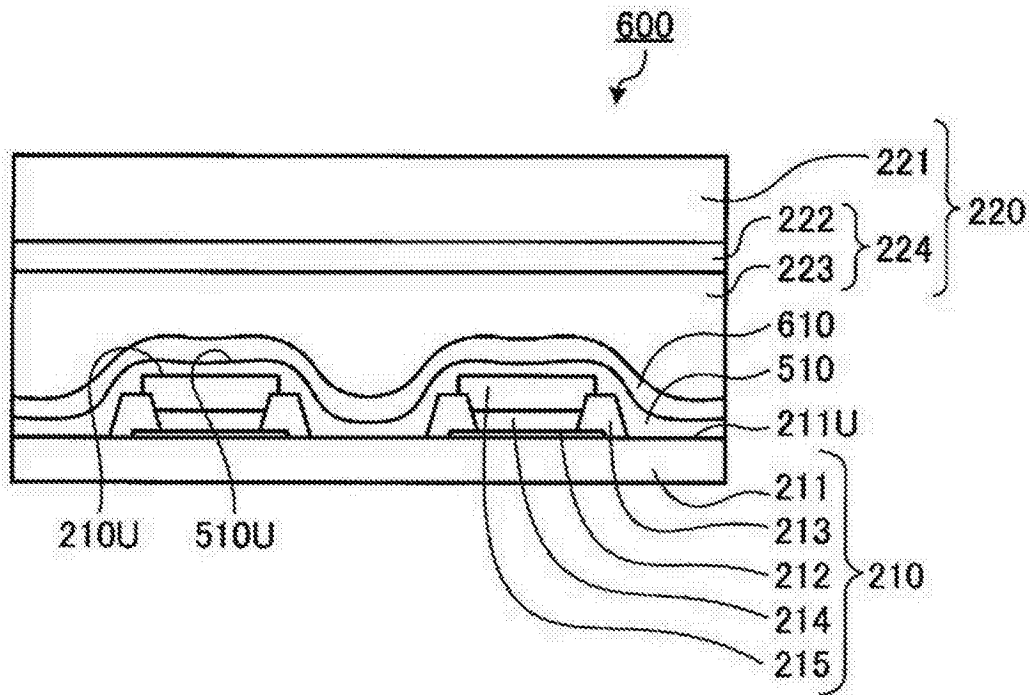


图7

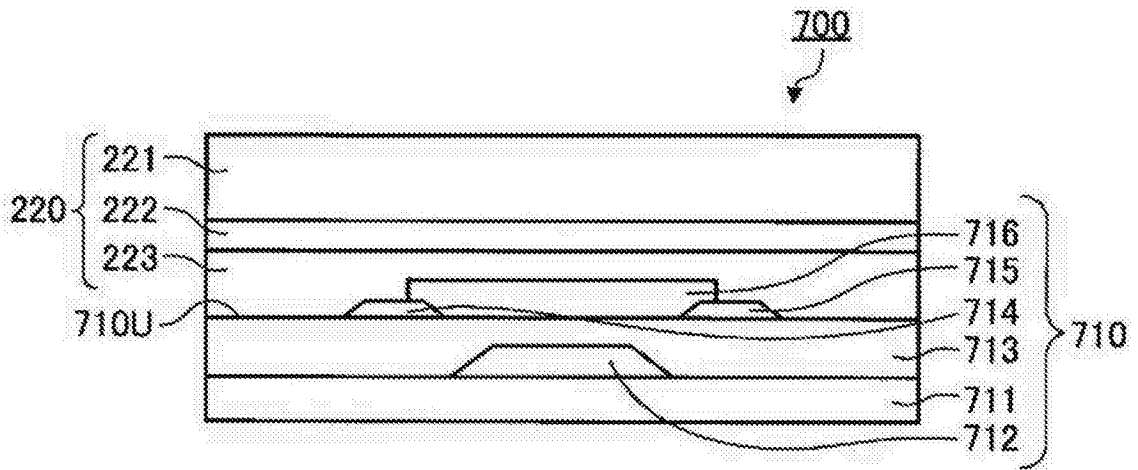


图8

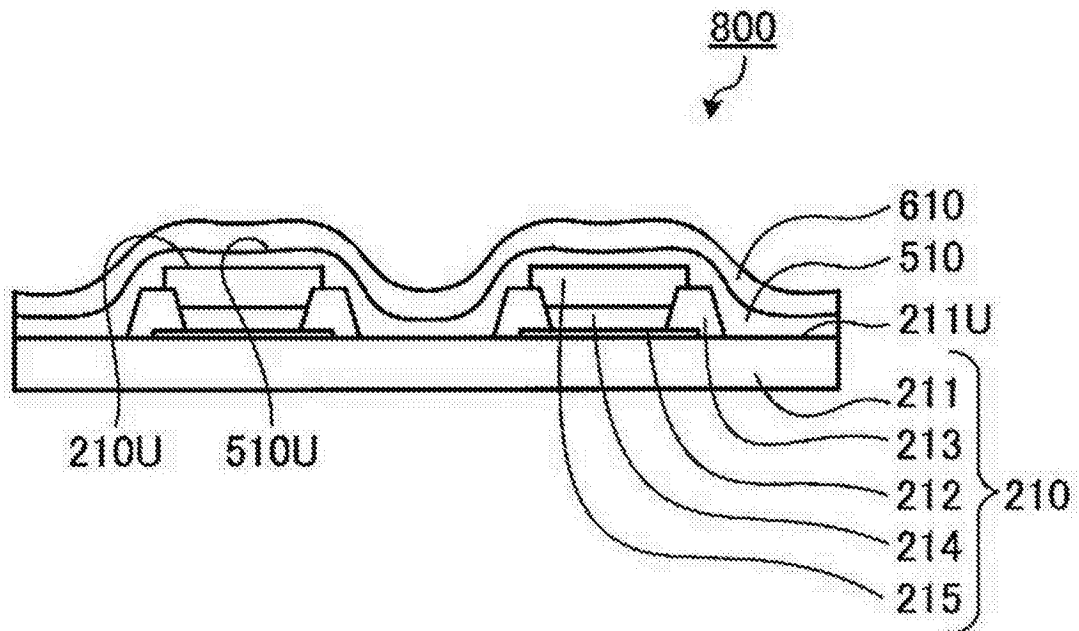


图9

专利名称(译)	密封膜、有机场致发光显示装置及有机半导体器件		
公开(公告)号	CN105830533B	公开(公告)日	2018-06-01
申请号	CN201480068188.1	申请日	2014-12-25
[标]申请(专利权)人(译)	日本瑞翁株式会社		
申请(专利权)人(译)	日本瑞翁株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日本瑞翁株式会社		
[标]发明人	田崎聪 井上弘康 石黑淳 小出洋平		
发明人	田崎聪 井上弘康 石黑淳 小出洋平		
IPC分类号	H05B33/04 B32B7/02 G02B1/04 G02B5/30 H01L21/336 H01L29/786 H01L51/50		
CPC分类号	B32B3/08 B32B7/02 B32B7/04 B32B7/10 B32B7/12 B32B27/08 B32B27/28 B32B27/302 B32B27/32 B32B2250/03 B32B2307/40 B32B2307/416 B32B2307/418 B32B2307/42 B32B2307/51 B32B2307/54 B32B2405/00 B32B2457/20 B32B2457/206 B32B2581/00 G02B5/3083 H01L27/1248 H01L51/524 H01L51/5281 H01L29/786		
代理人(译)	赵曦		
审查员(译)	崔文凯		
优先权	2013269726 2013-12-26 JP		
其他公开文献	CN105830533A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种密封膜，其是依次具备基材膜、密封层及粘接性层的密封膜，其中，所述密封膜具有1000MPa以上的拉伸弹性模量，密封后所述密封膜的与所述基材膜相比设置在所述密封层侧的层部分的延迟为20nm以下。

