



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103636286 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201280030854. 3

(22) 申请日 2012. 06. 22

(30) 优先权数据

2011-139578 2011. 06. 23 JP

2011-154352 2011. 07. 12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/004072 2012. 06. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/176472 JA 2012. 12. 27

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山本佑五 冈部润 大池节子

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51) Int. Cl.

H05B 33/04 (2006. 01)

C08G 59/70 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

H05B 33/10 (2006. 01)

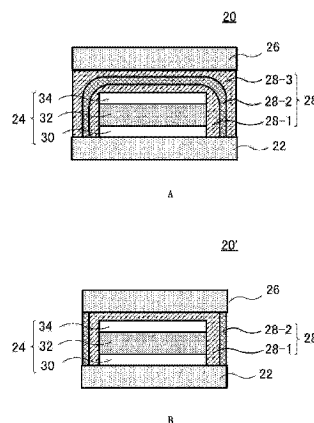
权利要求书5页 说明书46页 附图2页

(54) 发明名称

光半导体用的表面密封剂、使用其的有机 EL 器件的制造方法、有机 EL 器件以及有机 EL 显示面板

(57) 摘要

本发明的第一目的在于提供一种密封树脂层的原料,其是用于密封光半导体的树脂组合物,具有良好的固化性,且储存稳定性优异;优选提供一种进一步耐候性优异的密封树脂层的原料。本发明的第一形态的光半导体用的表面密封剂包含环氧树脂(a)和金属配位化合物(b1),且其通过 E 型粘度计而在 25℃、1.0rpm 下测定的粘度为 10mPa·s ~ 10000mPa·s,所述环氧树脂(a)在 1 分子内具有 2 个以上环氧基,所述金属配位化合物(b1)包含选自 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 所组成的组中的 1 种以上金属离子、可与所述金属离子形成配位化合物且不具有 N-H 键的叔胺、以及分子量为 17 ~ 200 的阴离子性配位基。



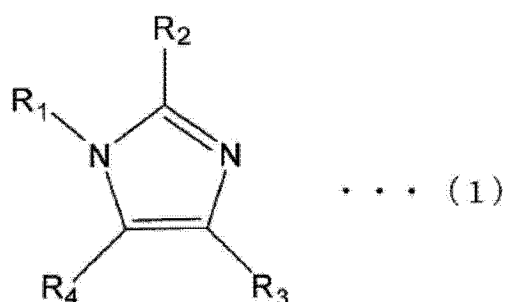
1. 一种光半导体用的表面密封剂,其包含环氧树脂(a)和金属配位化合物(b1),且其通过 E 型粘度计而在 25℃、1.0rpm 下测定的粘度为 $10\text{mPa} \cdot \text{s} \sim 10000\text{mPa} \cdot \text{s}$,

所述环氧树脂(a)在 1 分子内具有 2 个以上环氧基,

所述金属配位化合物(b1)包含选自由 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 所组成的组中的 1 种以上金属离子、可与所述金属离子形成配位化合物且不具有 N-H 键的叔胺、以及分子量为 17 ~ 200 的阴离子性配位基。

2. 如权利要求 1 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,
所述阴离子性配位基的价数小于所述金属离子的价数,且
所述阴离子性配位基的半径为 $2.0 \text{ \AA}$ 以上。

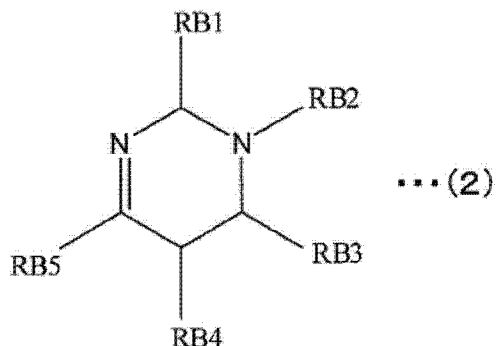
3. 如权利要求 1 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,
所述叔胺是下述通式(1)~通式(6)的任一者所表示的化合物,



在通式(1)中,

R_1 表示碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

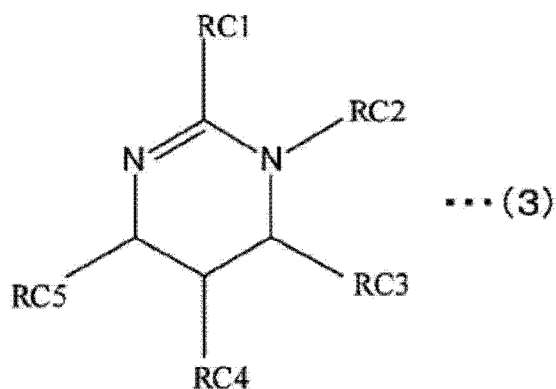


在通式(2)中,

$RB1$ 、 $RB3$ 、 $RB4$ 、 $RB5$ 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

$RB2$ 表示碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

选自 $RB1$ 、 $RB2$ 、 $RB3$ 、 $RB4$ 、 $RB5$ 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环;

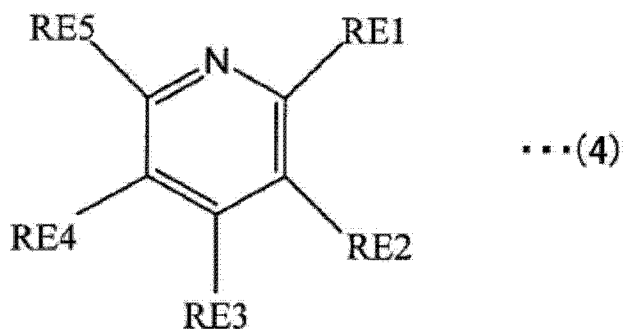


在通式(3)中,

RC1、RC3、RC4、RC5 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

RC2 表示碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

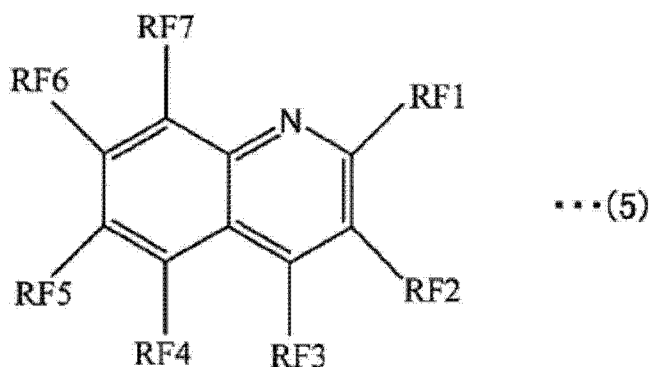
选自 RC1、RC2、RC3、RC4、RC5 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环;



在通式(4)中,

RE1、RE2、RE3、RE4、RE5 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

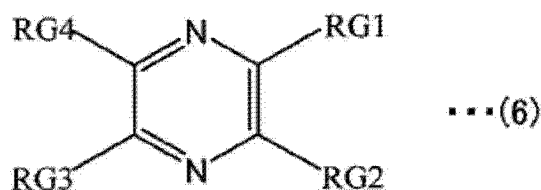
选自 RE1、RE2、RE3、RE4、RE5 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环;



在通式(5)中,

RF1、RF2、RF3、RF4、RF5、RF6、RF7 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;

选自 RF1、RF2、RF3、RF4、RF5、RF6、RF7 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环；



在通式(6)中，

RG1、RG2、RG3、RG4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基；

选自 RG1、RG2、RG3、RG4 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环。

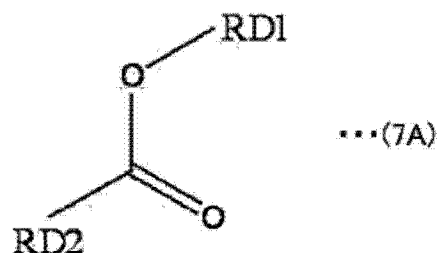
4. 如权利要求 2 所述的光半导体用的表面密封剂，其中，

所述阴离子性配位基是具有 2 个以上选自由 O、S、P 所组成的组中且可键合于所述金属离子上的原子，且可配位于所述金属离子上而形成 3 元环 ~ 7 元环的配位基。

5. 如权利要求 3 所述的光半导体用的表面密封剂，其中，

所述叔胺是所述通式(1) ~ 通式(3)的任一者所表示的化合物，且

所述阴离子性配位基是下述通式(7A)所表示的羧酸根化合物



在通式(7A)中，

RD1 是自由的或氢基，

RD2 是氢基、碳数为 1 ~ 10 的烃基或羟基。

6. 如权利要求 1 所述的光半导体用的表面密封剂，其中，

所述表面密封剂的 CDCl_3 中、25℃、270MHz 下的 ^1H NMR 的化学位移中的源自叔胺的化学位移，包含相对于所述叔胺单独的 CDCl_3 中、25℃、270MHz 下的 ^1H NMR 的化学位移而言移动 0.05ppm 以上的峰值。

7. 如权利要求 1 所述的光半导体用的表面密封剂，其中，

所述叔胺相对于所述金属离子的摩尔比为 0.5 ~ 6.0。

8. 如权利要求 5 所述的光半导体用的表面密封剂，其中，

所述羧酸根化合物是选自由 2-乙基己酸、甲酸、乙酸、丁酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、3-甲基丁酸、2,2-二甲基丙酸、苯甲酸以及环烷酸所组成的组中的至少 1 种化合物。

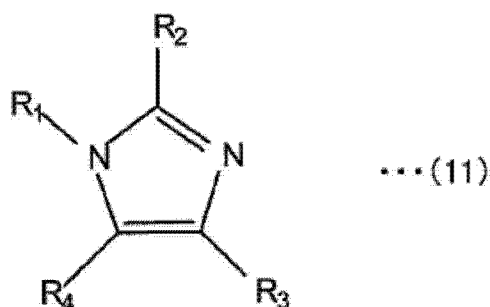
9. 如权利要求 1 所述的光半导体用的表面密封剂，其中，

所述叔胺是选自由 1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯、1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、1-丁基咪唑以及 1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯所组成的组中的至少 1 种化合物。

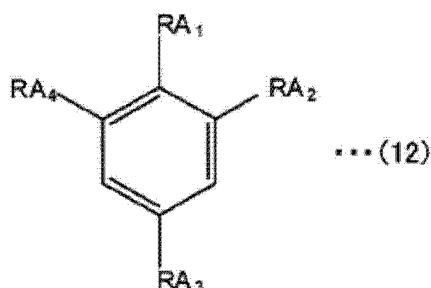
10. 一种光半导体用的表面密封剂,其包含:

在 1 分子内具有 2 个以上环氧基的环氧树脂(a) 以及以下述通式(11) 或通式(12) 表示的固化促进剂(b2),

且其通过 E 型粘度计而在 25℃、1.0rpm 下测定的粘度为 10mPa·s ~ 10000mPa·s ;



在通式(11)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基;其中,在 R_1 为氢基的情形时, R_2 以及 R_4 的任意一方或两方为芳基;



在通式(12)中, RA_1 、 RA_2 、 RA_3 、 RA_4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团、二甲氨基甲基;其中, RA_1 、 RA_2 、 RA_3 以及 RA_4 的 1 个以上为二甲氨基甲基。

11. 如权利要求 10 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,

在所述通式(11)中, R_1 表示碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。

12. 如权利要求 1 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,

所述光半导体用的表面密封剂以叔胺的活性官能团 / 环氧基的当量比成为 0.008 ~ 0.3 的范围包含所述金属配位化合物(b1)。

13. 如权利要求 10 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,

所述光半导体用的表面密封剂以叔胺的活性官能团 / 环氧基的当量比成为 0.008 ~ 0.152 的范围包含所述固化促进剂(b2)。

14. 如权利要求 1 或 10 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,

所述光半导体用的表面密封剂以酸酐基 / 环氧基的当量比成为 0.8 ~ 1.2 的范围进一步包含酸酐。

15. 如权利要求 1 或 10 所述的光半导体用的表面密封剂,其含水率为 0.1 重量% 以下。

16. 如权利要求 1 或 10 所述的光半导体用的表面密封剂,其是有机 EL 元件用的表面密封剂。

17. 一种有机 EL 器件的制造方法,其包含:

第 1 工序,在基板上形成有机 EL 元件;

第 2 工序,用权利要求 1 或 10 所述的表面密封剂覆盖所述有机 EL 元件;

第 3 工序,用使所述表面密封剂固化而成的固化物,对所述有机 EL 元件进行表面密封;
以及

第 4 工序,在对所述有机 EL 元件进行表面密封的所述固化物上,形成钝化膜。

18. 一种有机 EL 器件,其包含:有机 EL 元件、固化物层和与所述固化物层相接的钝化层;

所述固化物层与所述有机 EL 元件相接触,包含对所述有机 EL 元件进行表面密封的权利要求 1 或 10 所述的表面密封剂的固化物。

19. 一种有机 EL 器件,其包含:有机 EL 元件、环氧树脂组合物的固化物层和与所述固化物层相接的钝化层,

所述环氧树脂组合物的固化物层对所述有机 EL 元件进行表面密封,在通过 X 射线光电子光谱法(XPS)而测定的光谱中检测到源自选自由 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 所组成的组中的 1 种以上金属原子的峰值、以及源自氮原子的峰值,所检测出的所述金属原子与所述氮原子的摩尔比是所述金属原子:所述氮原子=1:0.5~1:6.0,且所述金属原子的含量为 0.5 质量%~15 质量%。

20. 一种有机 EL 显示面板,其具有权利要求 18 所述的有机 EL 器件。

光半导体用的表面密封剂、使用其的有机 EL 器件的制造方法、有机 EL 器件以及有机 EL 显示面板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光半导体用的表面密封剂、使用其的有机 EL 器件的制造方法、有机 EL 器件以及有机 EL 显示面板。

背景技术

[0002] 有机 EL 元件是光半导体器件,期待其作为液晶的背光源、自发光性的薄型平面显示器件。然而,有机 EL 元件如果与水分、氧接触则极其容易劣化。即,金属电极与有机物 EL 层的界面由于水分的影响而剥离,或金属氧化而高电阻化,或有机 EL 元件的发光层中所含的发光材料等由于水分而变质。由于这样的原因,存在有机 EL 元件变得不发光,或亮度降低这样的缺点。而且,在无机 LED 等光半导体中,也存在由于连接于光半导体的电路等与水分等接触而劣化的情形。

[0003] 因此,报告了多种保护有机 EL 元件等光半导体免受水分、氧影响的方法。作为其方法之一,已知有在有机 EL 元件上叠层以(A)具有缩水甘油基的化合物与(B)酸酐固化剂为主成分的有机 EL 密封剂层(进行表面密封),进一步贴合玻璃或膜的方法(例如参照专利文献 1)。

[0004] 而且,有机 EL 元件容易由于水分、氧等而劣化,因此多数情况下通过具有包含树脂的树脂层、包含无机化合物的无机化合物层的叠层膜进行密封。有机 EL 元件的利用叠层膜进行的密封存在有如下方法:1)将有机 EL 元件用无机化合物层覆盖后,进一步用树脂层覆盖的方法,2)将有机 EL 元件用树脂层覆盖后,进一步用无机化合物层覆盖的方法(参照专利文献 2)。

[0005] 然而,作为光传感器、LED 等的密封剂,提出了如下的环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物包含以 $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ 所表示的化合物与咪唑化合物来作为固化促进剂(例如专利文献 3)。而且,作为粉末涂布材料,也提出了包含金属配位化合物的组合物等,所述金属配位化合物在锌等金属离子上分别配位有胺化合物与羧酸根(例如专利文献 4)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本特开 2006-70221 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开 2009-252364 号公报

[0010] 专利文献 3:日本特开平 10-45879 号公报

[0011] 专利文献 4:国际公开第 2006/022899 号

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 如果光半导体的表面密封剂的粘度在储存条件下大幅变动,则存在必须根据表面密封剂的粘度变化而调整光半导体的密封条件,光半导体器件的制造效率降低的问题。相

反,如果使表面密封剂的储存稳定性提高,则存在如下问题:在对光半导体进行密封时,存在表面密封剂变得不易固化的倾向,固化时间变长,因此光半导体器件的制造效率降低。

[0014] 而且,在将光半导体、特别是有机 EL 器件等发光的光半导体用作携带用电子设备、照明器具等的情形时,由于长时间地暴露于日光,因此需要耐候性。特别是如果有有机 EL 元件用的表面密封剂的固化物由于暴露于日光等而变色,则在顶部发光型有机 EL 器件的情形时,存在如下的问题:光取出效率降低,且外观设计性恶化。而且,在底部发光型有机 EL 器件中也存在外观设计性恶化的问题。

[0015] 相对于此,专利文献 3 的组合物存在固化性并不充分的情形。而且,可以认为专利文献 4 的组合物储存稳定性比较能够得到改善,但粘度高,因此认为其并不适合作为密封剂。

[0016] 本发明是鉴于上述事实而作出的,本发明的第一目的在于提供一种密封树脂层的原料,其是用于密封光半导体的树脂组合物,具有良好的固化性,且储存稳定性优异;优选进一步提供一种耐候性优异的密封树脂层的原料。本发明的第二目的在于提供一种密封树脂层的原料,其是用于密封光半导体的树脂组合物,且耐候性优异。

[0017] 用于解决课题的方法

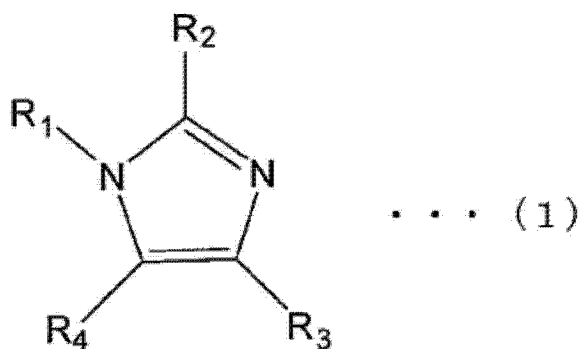
[0018] 本发明的第一发明涉及以下的光半导体用的表面密封剂。

[0019] [1] 一种光半导体用的表面密封剂,其包含环氧树脂(a)和金属配位化合物(b1),且其通过 E 型粘度计而在 25°C、1.0rpm 下测定的粘度为 10mPa·s ~ 10000mPa·s,所述环氧树脂(a)在 1 分子内具有 2 个以上环氧基,所述金属配位化合物(b1)包含选自由 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 所组成的组中的 1 种以上金属离子、可与所述金属离子形成配位化合物且不具有 N-H 键的叔胺、以及分子量为 17 ~ 200 的阴离子性配位基。

[0020] [2] 如 [1] 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,所述阴离子性配位基的价数小于所述金属离子的价数,且所述阴离子性配位基的半径为 2.0 Å 以上。

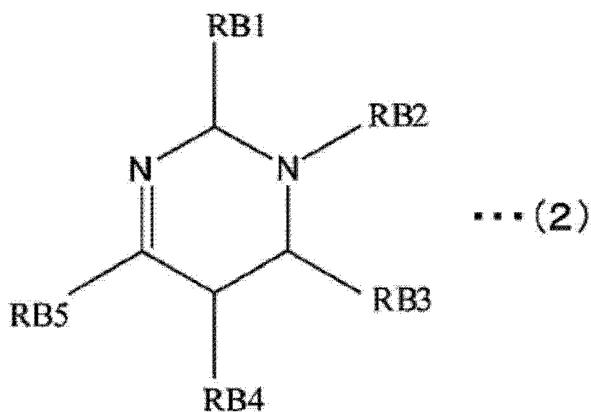
[0021] [3] 如 [1] 或 [2] 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,所述叔胺是下述通式(1)~通式(6)的任一者所表示的化合物,

[0022]



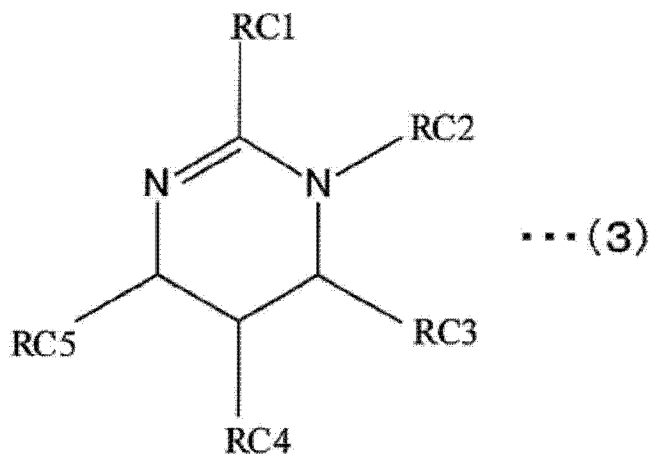
[0023] (在通式(1)中, R₁ 表示碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烷基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基; R₂、R₃、R₄ 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烷基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基)

[0024]



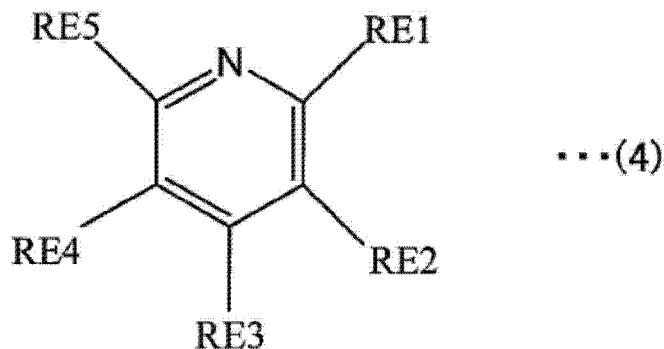
[0025] (在通式(2)中, RB1、RB3、RB4、RB5 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基; RB2 表示碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基; 选自 RB1、RB2、RB3、RB4、RB5 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环)

[0026]



[0027] (在通式(3)中, RC1、RC3、RC4、RC5 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基; RC2 表示碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基; 选自 RC1、RC2、RC3、RC4、RC5 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环)

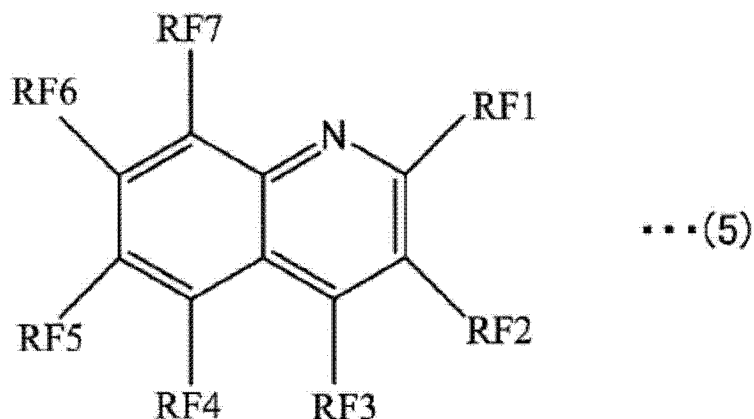
[0028]



[0029] (在通式(4)中, RE1、RE2、RE3、RE4、RE5 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也

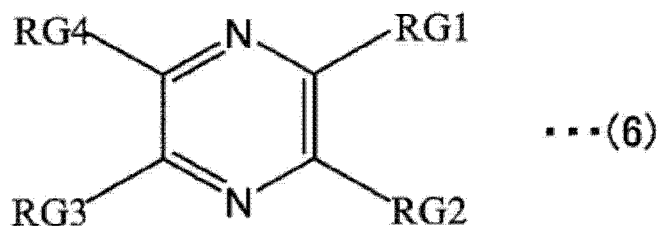
可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基；选自 RE1、RE2、RE3、RE4、RE5 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环)

[0030]



[0031] (在通式(5)中, RF1、RF2、RF3、RF4、RF5、RF6、RF7 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基；选自 RF1、RF2、RF3、RF4、RF5、RF6、RF7 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环)

[0032]

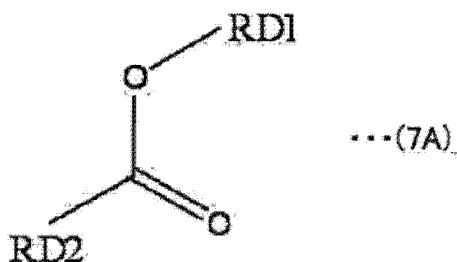


[0033] (在通式(6)中, RG1、RG2、RG3、RG4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基；选自 RG1、RG2、RG3、RG4 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环)。

[0034] [4] 如 [1] ~ [3] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂,其中,所述阴离子性配位基是具有 2 个以上选自由 O、S、P 所组成的组中且可键合于所述金属离子上的原子,且可配位于所述金属离子上而形成 3 元环 ~ 7 元环的配位基。

[0035] [5] 如 [3] 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,所述叔胺是所述通式(1) ~ 通式(3)的任一者所表示的化合物,且所述阴离子性配位基是下述通式(7A)所表示的羧酸根化合物；

[0036]



[0037] (在通式(7A)中, RD1 是自由的或氢原子, RD2 是氢基、碳数为 1 ~ 10 的烃基或羟基)。

[0038] [6] 如 [1] ~ [5] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂, 其中, 所述表面密封剂的 CDCl_3 中、25℃、270MHz 下的 ^1H NMR 的化学位移中的源自叔胺的化学位移, 包含相对于所述叔胺单独的 CDCl_3 中、25℃、270MHz 下的 ^1H NMR 的化学位移而言移动 0.1ppm 以上的峰值。

[0039] [7] 如 [1] ~ [6] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂, 其中, 所述叔胺相对于所述金属离子的摩尔比为 0.5 ~ 6.0。

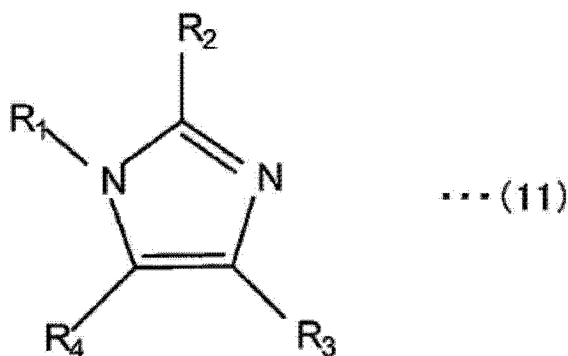
[0040] [8] 如 [5] 所述的光半导体用的表面密封剂, 其中, 所述羧酸根化合物是选自由 2-乙基己酸、甲酸、乙酸、丁酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、3-甲基丁酸、2,2-二甲基丙酸、苯甲酸以及环烷酸所组成的组中的至少 1 种化合物。

[0041] [9] 如 [1] ~ [8] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂, 其中, 所述叔胺是选自由 1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯、1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、1-丁基咪唑以及 1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯所组成的组中的至少 1 种化合物。

[0042] 本发明的第二发明涉及以下的光半导体用的表面密封剂。

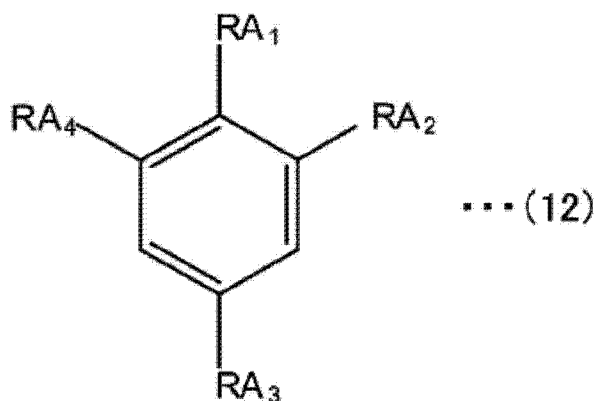
[0043] [10] 一种光半导体用的表面密封剂, 其包含: 在 1 分子内具有 2 个以上环氧基的环氧树脂(a)、以及以下述通式(11)或通式(12)表示的固化促进剂(b2), 且其通过 E 型粘度计而在 25℃、1.0rpm 下测定的粘度为 $10\text{mPa} \cdot \text{s} \sim 10000\text{mPa} \cdot \text{s}$;

[0044]



[0045] (在通式(11)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基; 其中, 在 R_1 为氢基的情形时, R_2 以及 R_4 的任意一方或两方为芳基)

[0046]



[0047] (在通式(12)中, RA_1 、 RA_2 、 RA_3 、 RA_4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团、二甲氨基甲基;其中, RA_1 、 RA_2 、 RA_3 以及 RA_4 的 1 个以上为二甲氨基甲基)。

[0048] [11] 如 [10] 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,在所述通式(11)中, R_1 表示碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。

[0049] [12] 如 [1] ~ [9] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂,其中,所述光半导体用的表面密封剂以叔胺的活性官能团 / 环氧基的当量比成为 0.008 ~ 0.3 的范围包含所述金属配位化合物(b1)。

[0050] [13] 如 [10] 或 [11] 所述的光半导体用的表面密封剂,其中,所述光半导体用的表面密封剂以叔胺的活性官能团 / 环氧基的当量比成为 0.008 ~ 0.152 的范围包含所述固化促进剂(b2)。

[0051] [14] 如 [1] ~ [13] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂,其中,所述光半导体用的表面密封剂以酸酐基 / 环氧基的当量比成为 0.8 ~ 1.2 的范围进一步包含酸酐。

[0052] [15] 如 [1] ~ [14] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂,其含水率为 0.1 重量 % 以下。

[0053] [16] 如 [1] ~ [15] 中任一项所述的光半导体用的表面密封剂,其是有机 EL 元件用的表面密封剂。

[0054] 本发明的第三发明涉及以下的有机 EL 器件的制造方法等。

[0055] [17] 一种有机 EL 器件的制造方法,其包含:第 1 工序,在基板上形成有机 EL 元件;第 2 工序,用 [1] ~ [16] 中任一项所述的表面密封剂覆盖所述有机 EL 元件;第 3 工序,使用所述表面密封剂固化而成的固化物,对所述有机 EL 元件进行表面密封;以及第 4 工序,在对所述有机 EL 元件进行表面密封的所述固化物上,形成钝化膜。

[0056] [18] 一种有机 EL 器件,其包含:有机 EL 元件、固化物层以及与所述固化物层相接的钝化层;所述固化物层与所述有机 EL 元件相接触,包含对所述有机 EL 元件进行表面密封的 [1] ~ [16] 中任一项所述的表面密封剂的固化物。

[0057] [19] 一种有机 EL 器件,其包含:有机 EL 元件、环氧树脂组合物的固化物层;以及与所述固化物层相接的钝化层;所述环氧树脂组合物的固化物层对所述有机 EL 元件进行表面密封,在通过 X 射线光电子光谱法(XPS)而测定的光谱中检测到源自选自 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 所组成的组中的 1 种以上金属原子的峰值、以及源自氮原子的峰值,所检测出的所述金属原子与所述氮原子的摩尔比是所述金属原子:所述氮原子 = 1:0.5 ~ 1:6.0,且

所述金属原子的含量为 0.5 质量 % ~ 15 质量 %。

[0058] [20] 一种有机 EL 显示面板,其具有 [18] 或 [19] 所述的有机 EL 器件。

[0059] 发明的效果

[0060] 本发明的第一形态的表面密封剂具有良好的固化性,且储存稳定性优异。因此,可将有机 EL 元件等光半导体的密封条件固定为某种程度,可提高光半导体的制造效率。而且,通过使用本发明的第二形态的表面密封剂,可提高光半导体的密封膜的耐光性,例如可维持其透明性。因此,可高效率地取出有机 EL 元件等光半导体所发出的光,或可维持设计性。而且,可使入射至光半导体的光不会大幅衰减地进入至光半导体中。因此,特别是可实现有机 EL 元件的亮度提高等。

附图说明

[0061] 图 1 是示意性表示表面密封型有机 EL 器件的截面的图。

[0062] 图 2 是表示表面密封型有机 EL 器件的制造工艺的图。

具体实施方式

[0063] 1. 关于环氧树脂组合物

[0064] 本发明的环氧树脂组合物包含环氧树脂(a)与胺化合物(b);可进一步包含酸酐(c)等。本发明的环氧树脂组合物例如可用作表面密封剂、透明填充剂等用途;优选用作表面密封剂。另外,所谓透明填充剂,例如是指要求将触控面板等基板与液晶面板等图像显示装置之间进行填埋的透明性的材料。以下,以将本发明的环氧树脂组合物用作表面密封剂的例子加以说明。本发明的表面密封剂包括后述的第一或第二形态的表面密封剂。

[0065] 关于环氧树脂(a)

[0066] 本发明的表面密封剂中所含的环氧树脂(a)只要为在 1 分子内具有 2 个以上环氧基的环氧树脂即可,分子量等并无特别限定,可使用无分子量分布的环氧树脂,也可以使用存在分子量分布的环氧树脂。

[0067] 在 1 分子内具有 2 个环氧基的环氧树脂的例子包括:对苯二酚二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、环己二醇二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、二环戊二烯二醇二缩水甘油醚、1,6-萘二酚二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、氢化双酚 A 二缩水甘油醚、氢化双酚 F 二缩水甘油醚等。

[0068] 在 1 分子内具有 3 个以上环氧基的化合物的例子包括:三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆型环氧、甲酚酚醛清漆型环氧等。

[0069] 另外,环氧树脂也可以含有具有环氧基的聚合物或低聚物。具有环氧基的聚合物或低聚物并无特别限定,可使具有环氧基的乙烯基单体等聚合而获得。具有环氧基的乙烯基单体的例子优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯等(甲基)丙烯酸酯系单体。

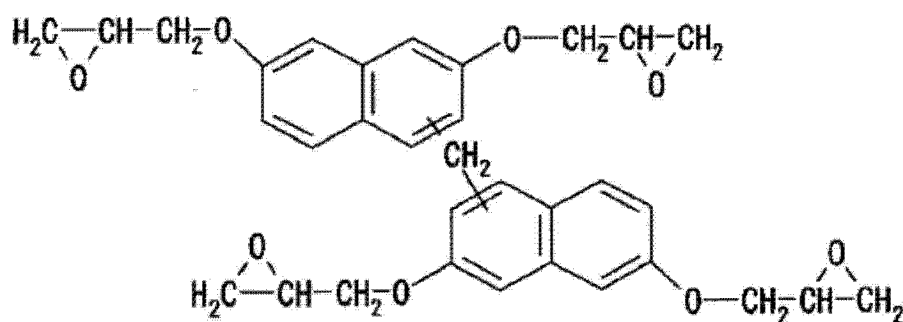
[0070] 环氧树脂也可以为具有环氧基的乙烯基单体与其他乙烯基单体等的共聚聚合物或低聚物。其他乙烯基单体的例子可列举(甲基)丙烯酸酯类。(甲基)丙烯酸酯类的酯基优选是甲基、乙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基、苄基、异冰片基、

月桂基、肉豆蔻基等直链结构、支链结构均可的非官能性烷基酯。另外,环氧树脂也可以为具有环氧基的乙烯基单体与苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯等的共聚聚合物。

[0071] 本发明的表面密封剂中所含的环氧树脂(a)的优选的具体例包括:四官能萘型环氧树脂(a-a)、三苯基甲烷型环氧树脂(a-b)、二环戊二烯型环氧树脂(a-c)、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂(a-d)、苯酚酚醛清漆型环氧树脂(a-e)、茚型环氧树脂(a-f)、双酚型3官能环氧树脂(a-g)等。在以下以结构式表示各环氧树脂的例子。

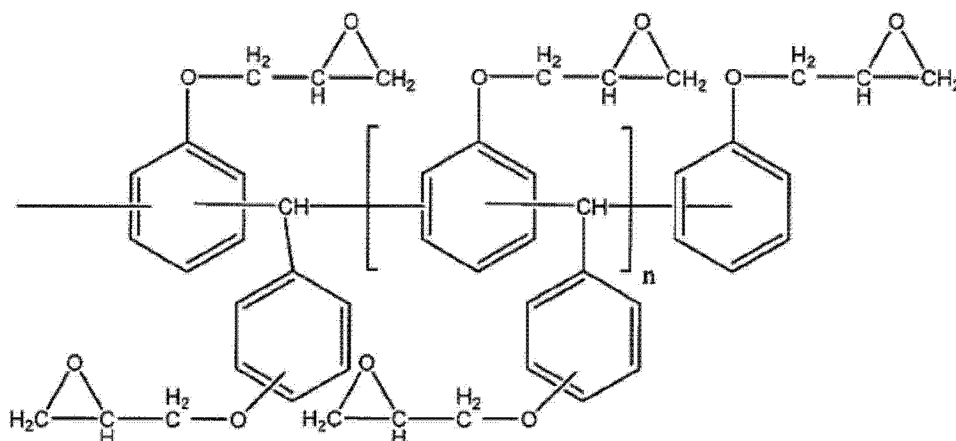
[0072] 四官能萘型环氧树脂(a-a)的例子

[0073]



[0074] 三苯基甲烷型环氧树脂(a-b)的例子

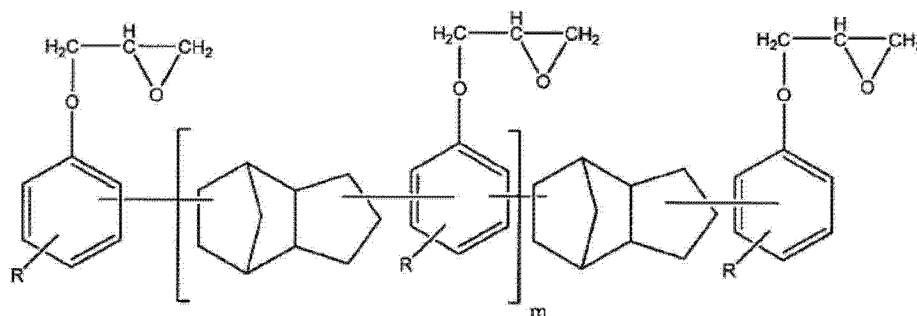
[0075]



[0076] (n 表示整数)

[0077] 二环戊二烯型环氧树脂(a-c)的例子

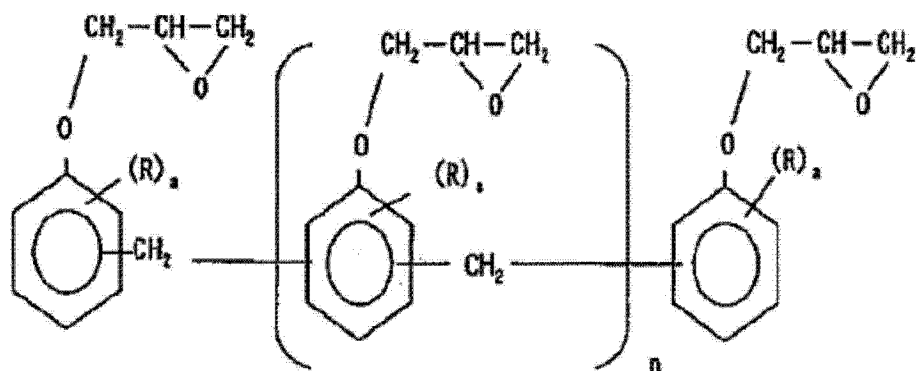
[0078]



[0079] (m 表示整数, R 分别独立地表示碳数为 1~5 的烷基)

[0080] 邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂(a-d)的例子

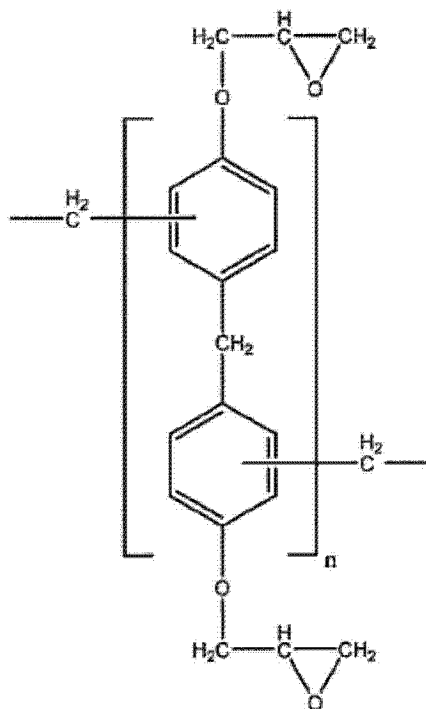
[0081]



[0082] (n 表示整数, R 分别独立地表示碳数为 1 ~ 5 的烷基)

[0083] 苯酚酚醛清漆型环氧树脂(a-e)的例子

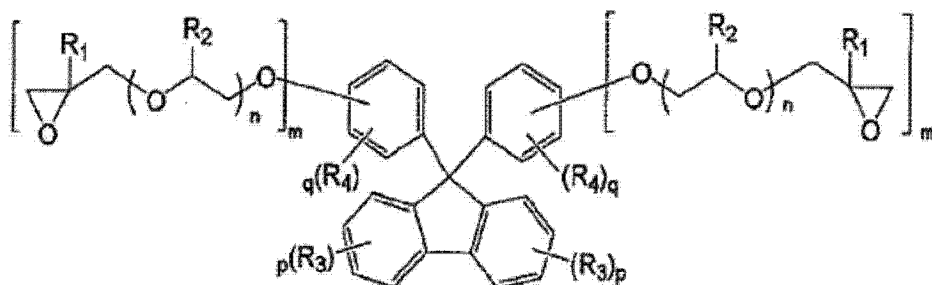
[0084]



[0085] (n 表示整数)

[0086] 芴型环氧树脂(a-f)的例子

[0087]

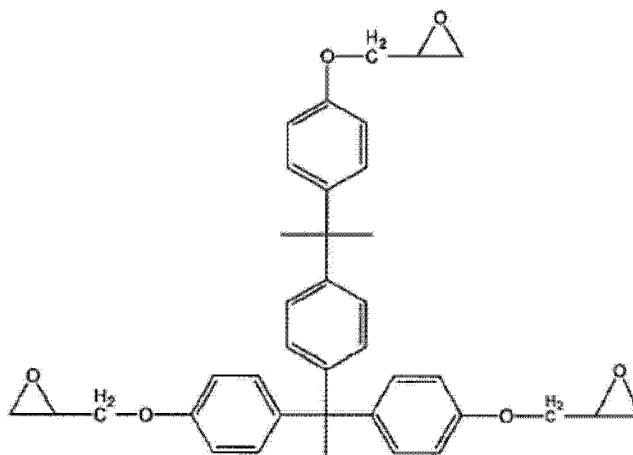


[0088] [式中, R_1 分别独立地表示氢原子或甲基; R_2 分别独立地表示氢原子或甲基; R_3 分别独立地表示碳数为 1 ~ 5 的烷基; R_4 分别独立地表示碳数为 1 ~ 5 的烷基; n 分别独立地表示 0 ~ 3 的整数; m 分别独立地表示 1 ~ 3 的整数; p 分别独立地表示 0 ~ 4 的整数; q 分

别独立地表示 0 ~ 4 的整数]

[0089] 双酚型 3 官能环氧树脂(a-g)的例子

[0090]



[0091] 环氧树脂(a-a) ~ 环氧树脂(a-g)具有体积大的基团(芳基),因此包含这些环氧树脂的树脂固化物的耐热性容易提高。而且,包含这些环氧树脂的树脂固化物的透明性容易变高,粘接性也容易变高。另外,包含这些环氧树脂的表面密封剂的粘度容易调整为所期望的范围(通过 E 型粘度计而在 25℃、1.0rpm 下测定的粘度为 10mPa · s ~ 10000mPa · s)。因此,本发明的表面密封剂容易通过网版印刷等而成膜。

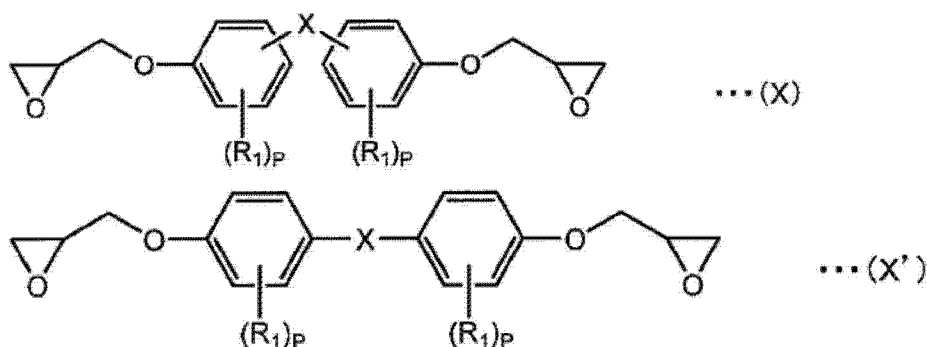
[0092] 然而,另一方面,包含这些具有体积大的基团的环氧树脂的树脂固化物容易由于暴露于等离子体中而透明性降低,从而发生雾度上升。对此,调配有特定胺化合物(b2)的本发明的表面密封剂可抑制其树脂固化物的透明性的降低、雾度上升。

[0093] 本发明的表面密封剂为了将粘度容易地调整为后述的范围,优选至少包含低分子量的环氧树脂(a-1)作为环氧树脂(a)。而且,也可以通过在本发明的表面密封剂中根据需要进行进一步添加高分子量的环氧树脂(a-2),从而获得片状等的表面密封成形物。

[0094] 所谓低分子量的环氧树脂(a-1),为重均分子量为 200 ~ 800 的环氧树脂;优选重均分子量为 300 ~ 700 的环氧树脂即可。“重均分子量(Mw)”通过以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱(GPC)而测定。

[0095] 环氧树脂(a-1)的例子包括:双酚型环氧化合物、苯酚酚醛清漆型环氧化合物、甲酚酚醛清漆型环氧化合物等。双酚型环氧化合物的例子包括通式(X)所表示的化合物,优选例包括通式(X')所表示的化合物。

[0096]



[0097] 在通式(X)中,X表示单键、亚甲基、亚异丙基、-S-或-SO₂-;R₁分别独立地表示碳

数为 1 ~ 5 的烷基, n 表示 2 以上的整数, P 表示 0 ~ 4 的整数。

[0098] 包含酚衍生物与表氯醇作为单体成分的低聚物的酚衍生物的例子包括双酚、氢化双酚、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等。

[0099] 低分子量的环氧树脂(a-1)的优选例包括双酚型环氧化合物、或以双酚与表氯醇为单体成分的低聚物,更优选为在所述通式(X)中,重复数 n 为 2 ~ 4 的低聚物。其原因在于:在获得后述的表面密封成形物时,与可进一步任意调配在本发明的表面密封剂中的高分子量的环氧树脂(a-2)的亲合性高。低分子量的环氧树脂(a-1)中所含的重复结构单元与高分子量的环氧树脂(a-2)中所含的重复结构单元可以相同也可以不同。

[0100] 低分子量的环氧树脂(a-1)的环氧当量优选为 100g/eq ~ 800g/eq。

[0101] 本发明的密封用组合物中所含的低分子量的环氧树脂(a-1)主要具有如下功能:在热压接于元件时提高密封用片的流动性,从而使对元件的密合性提高。

[0102] 也可以使用本发明的表面密封剂而获得片状等的表面密封成形物。在表面密封成形物中可包含高分子量的环氧树脂(a-2)与低分子量的环氧树脂(a-1)的任意一方或双方。

[0103] 高分子量的环氧树脂(a-2)的例子包括包含酚树脂与表氯醇作为单体成分的树脂或低聚物,优选为低聚物。所谓酚树脂,包括苯酚树脂等羟基芳基系树脂。高分子量的酚型环氧树脂(a-2)的重均分子量(Mw)为 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$, 优选为 $3 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ 。“重均分子量(Mw)”可通过以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱(GPC)而测定。

[0104] 通过使环氧树脂(a-2)的重均分子量(Mw)为上述数值范围,可获得制作粘接力强、透湿度低的密封膜的表面密封成形物。而且,包含重均分子量(Mw)为上述数值范围的环氧树脂(a-2)的表面密封剂容易涂布,且容易成膜为片状。

[0105] 环氧树脂(a-2)的重均分子量(Mw)并不过高,可适宜地控制。因此,使本发明的表面密封剂固化而成的固化物(密封构件)的透湿性低,粘接力高。

[0106] 环氧树脂(a-2)优选为以酚树脂与表氯醇为单体成分的低聚物。可将环氧树脂(a-2)的单体成分的全部设为酚树脂与表氯醇,也可以将单体成分的一部分设为酚树脂与表氯醇以外的化合物(共聚单体成分)。通过将单体成分的一部分设为上述共聚单体成分,变得容易将所得的环氧树脂(a-2)的重均分子量(Mw)控制为所期望的值。通过适宜选择环氧树脂(a-2)的单体成分,可使密封用组合物的涂膜表面的平滑性提高。

[0107] 环氧树脂(a-2)的环氧当量优选为 500g/eq ~ 10000g/eq。

[0108] 本发明的表面密封成形物所含的环氧树脂中的高分子量的环氧树脂(a-2)与低分子量的环氧树脂(a-1)的比例并无特别限定,优选以可实现所期望的粘度的方式调整组成。如果高分子量的环氧树脂(a-2)的含量过多,则存在固化物(密封构件)的透湿度变高的倾向。而且,压接于有机 EL 元件等时的流动性变低,变得容易在密封用片与有机 EL 元件等之间形成间隙。另一方面,如果高分子量的环氧树脂(a-1)的含量过少,则操作性可能会降低。

[0109] 胺化合物(b)

[0110] 本发明的表面密封剂中所含的胺化合物(b)可以是叔胺的金属配位化合物(b1)或者特定的胺化合物(b2)。这些胺化合物(b)可作为固化促进剂而起作用。

[0111] 即,本发明的第一形态的表面密封剂包含叔胺的金属配位化合物(b1)。叔胺的金属配位化合物(b1)包含:金属离子、配位于该金属离子上的叔胺和配位或离子键合于该金

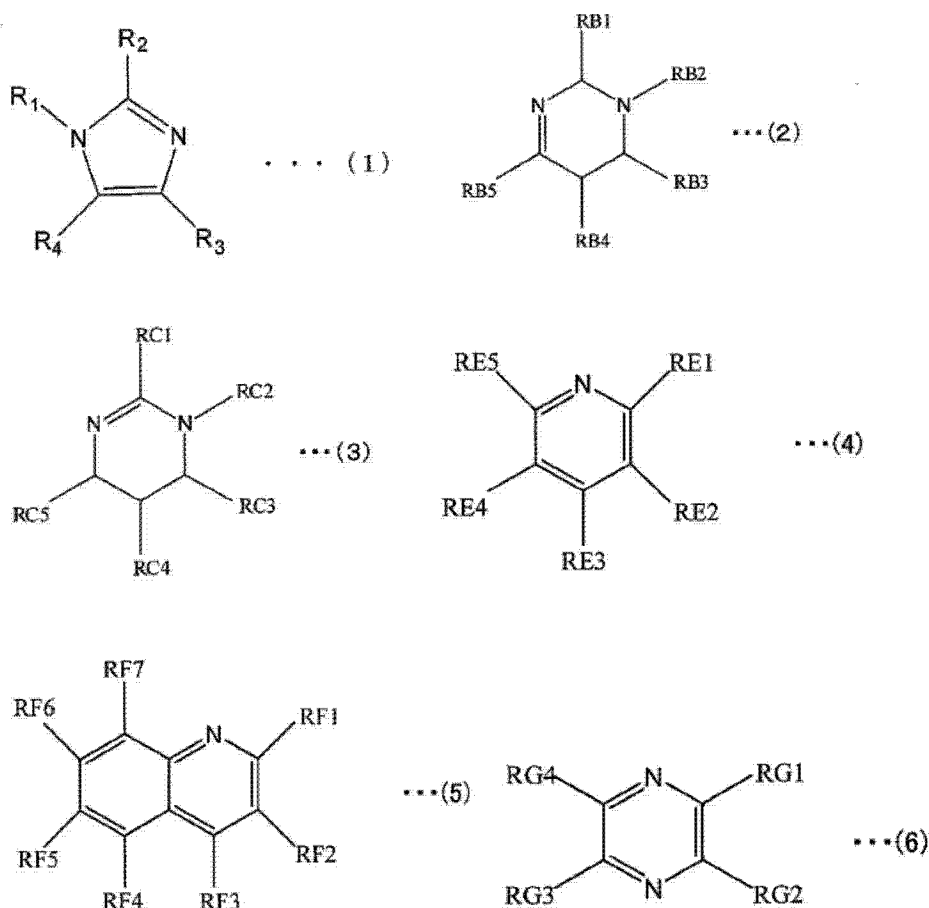
属离子上的阴离子性配位基。

[0112] 金属配位化合物(b1)中的金属离子只要为选自由 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 所组成的组中的金属离子即可。从使表面密封剂的透明性提高这样的观点考虑,优选为 Zn。而且,在金属配位化合物(b1)包含 2 个以上金属离子的情形时,只要其中至少 1 个金属离子为选自 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 中的金属离子即可。

[0113] 金属配位化合物(b1)中的叔胺,为了使储存条件下的叔胺的反应性降低,优选可与金属离子形成配位化合物,且不具有 N-H 键。而且,金属配位化合物(b1)中的叔胺的分子量优选为 65 ~ 300。其原因在于:如果叔胺的分子量过大,则有时金属配位化合物(b1)在表面密封剂中的溶解性降低,或催化活性降低。

[0114] 金属配位化合物(b1)中的叔胺优选为下述通式(1)~通式(6)的任一者所表示的化合物。其原因在于:这些化合物在构成环的氮原子上聚集共轭体系的电子云,容易与金属离子稳定地形成配位化合物。而且可以认为,如后所述那样,包含这些化合物的表面密封剂的固化物层即使受到等离子体处理,透明性的降低、雾度上升也少,具有良好的耐等离子体性或耐候性。

[0115]



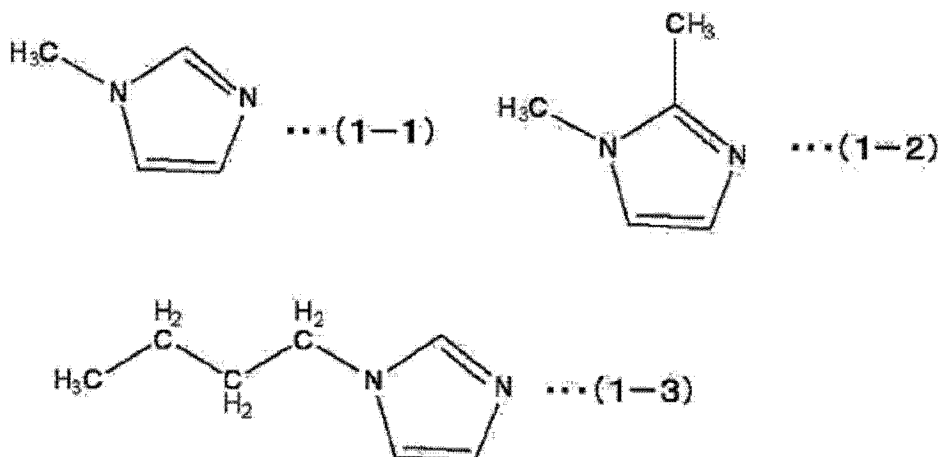
[0116] 在通式(1)中, R₂、R₃、R₄ 分别独立地为氢基、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烷基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烷基优选为碳数为 1 ~ 6 的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于 6 ~ 11 的范围内。

[0117] R₁ 为氢原子以外的取代基(脂肪族烷基、芳基、羟基或氰乙基)。其原因在于:与 R₁

为其他取代基的情形相比,如果 R_1 为氢原子,则包含表面密封剂的固化物的密封层有时由于暴露于等离子体等而透明性降低。

[0118] 通式(1)所表示的胺化合物的具体例包括以下的 1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、1-丁基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等。

[0119]

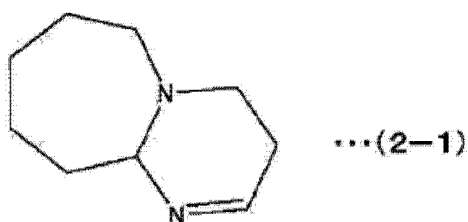


[0120] 在通式(2)中, $RB1$ 、 $RB3$ 、 $RB4$ 、 $RB5$ 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烷基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。 $RB2$ 表示碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烷基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。从 $RB1$ 、 $RB2$ 、 $RB3$ 、 $RB4$ 、 $RB5$ 中适宜选择的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环。

[0121] 碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烷基优选为碳数为 1 ~ 6 的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于 6 ~ 11 的范围。

[0122] 通式(2)所表示的胺化合物的具体例包括以下的 1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯。

[0123]



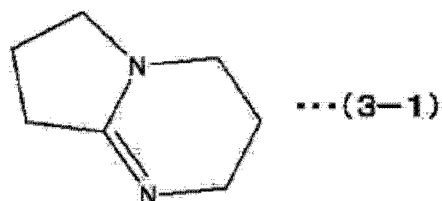
[0124] 在通式(3)中, $RC1$ 、 $RC3$ 、 $RC4$ 、 $RC5$ 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烷基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。 $RC2$ 表示碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烷基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。从 $RC1$ 、 $RC2$ 、 $RC3$ 、 $RC4$ 、 $RC5$ 中适宜选择的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环。

[0125] 碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烷基优选为碳数为 1 ~ 6 的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于 6 ~

11 的范围。

[0126] 通式(3)所表示的胺化合物的具体例包括以下的 1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯。

[0127]

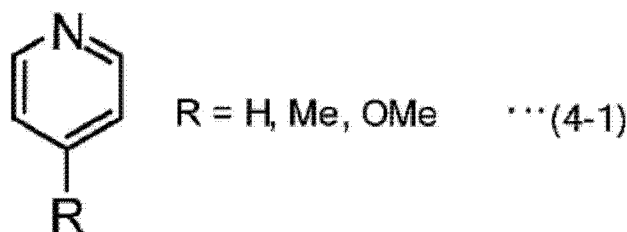


[0128] 在通式(4)中, RE1、RE2、RE3、RE4、RE5 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。选自 RE1、RE2、RE3、RE4、RE5 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环。

[0129] 碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基优选为碳数为 1 ~ 6 的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于 6 ~ 11 的范围。

[0130] 通式(4)所表示的胺化合物的具体例包括以下的下述式(4-1)所表示的化合物。

[0131]

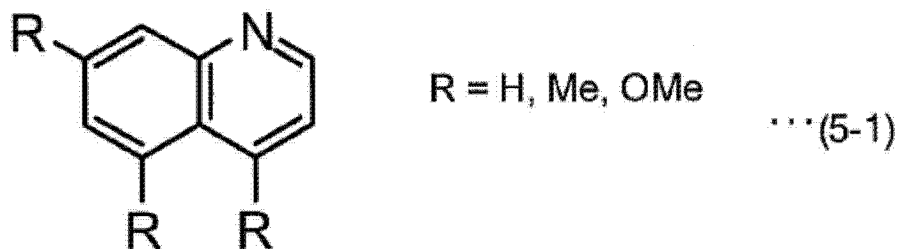


[0132] 在通式(5)中, RF1、RF2、RF3、RF4、RF5、RF6、RF7 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。选自 RF1、RF2、RF3、RF4、RF5、RF6、RF7 中的多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环。

[0133] 碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基优选为碳数为 1 ~ 6 的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于 6 ~ 11 的范围。

[0134] 通式(5)所表示的胺化合物的具体例包括以下的下述式(5-1)所表示的化合物。

[0135]



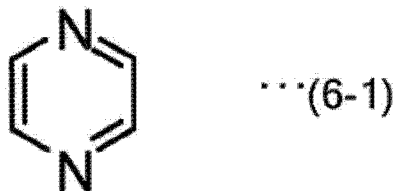
[0136] 在通式(6)中, RG1、RG2、RG3、RG4 分别独立地表示氢基、碳数为 1 ~ 17 的也可以含有杂原子的脂肪族烃基、羟基、含有芳基的基团或氰乙基。选自 RG1、RG2、RG3、RG4 中的

多个基团也可以相互连结而形成脂环式环、芳香族环或含有选自氧、氮、硫中的杂原子的杂环。

[0137] 碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基优选为碳数为 1 ~ 6 的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于 6 ~ 11 的范围。

[0138] 通式(6)所表示的胺化合物的具体例包括以下的下述式(6-1)所表示的化合物。

[0139]



[0140] 这些叔胺中,例如式(4)所表示的化合物的 pKa 为 5 附近,相对于此,式(1)所表示的化合物的 pKa 为 7 附近,作为式(2)所表示的化合物之一的二氮杂双环十一碳烯的 pKa 为 12 附近。即,存在式(1)、式(2)所表示的化合物显示出比式(4)所表示的化合物高的碱性的倾向。即,就金属配位化合物(b1)中的叔胺而言,从碱性度高,对于环氧树脂的固化活性良好方面考虑,优选为通式(1)~通式(3)的任一者所表示的化合物。

[0141] 与金属离子形成配位化合物的叔胺可为 1 种,也可以为 2 种以上。即,金属配位化合物(b1)也可以为以多个金属离子为中心金属的多核配位化合物。

[0142] 金属配位化合物(b1)中的叔胺相对于金属离子的摩尔比优选为 0.5 ~ 6.0,更优选为 0.6 ~ 2.0。如果摩尔比为 0.5 以上,则配位于金属配位化合物(b1)上的叔胺多,表面密封剂的固化性容易变良好。另一方面,如果摩尔比为 6.0 以下,则配位于金属配位化合物(b1)上的叔胺少,因此表面密封剂的储存稳定性变良好。如果摩尔比为所述范围内,则固化性与储存稳定性的平衡变良好。

[0143] 金属配位化合物(b1)中的阴离子性配位基是包含具有选自由 O、S、P、卤素所组成的组中的原子的酸性基,且配位键合或离子键合于金属离子上的化合物。

[0144] 优选阴离子性配位基的价数小于金属离子的价数。其原因在于:可在 1 个金属离子上键合 2 个以上比金属离子小的价数的阴离子性配位基,从而可使金属配位化合物(b1)稳定化。

[0145] 阴离子性配位基的分子量优选为 17 ~ 200。如果阴离子性配位基的分子量为 17 以上,则如后所述那样金属离子与叔胺的配位键距离容易变小,因此可以认为不易损害金属配位化合物(b1)的固化性。另一方面,如果阴离子性配位基的分子量为 200 以下,则阴离子性配位基并不过大,因此可以认为也不存在由于其空间障碍而显著地妨碍叔胺配位于金属离子上的现象。其结果,可以认为不易损害金属配位化合物(b1)在储存条件下的稳定性。

[0146] 阴离子性配位基的半径优选为 2.0 Å 以上,更优选为 2.4 Å 以上。其原因在于:可使金属配位化合物(b1)的固化性变良好。例如,在 2 个阴离子性配位基配位于金属离子上的情形时,如果在该金属离子上进一步配位叔胺,则可以认为其中一方的阴离子性配位基与金属离子的键、与另一方的阴离子性配位基-金属离子的键所成的角度缩小而稳定

化。如果阴离子性配位基的半径为 $2.0 \text{ \AA}$ 以上,则可以认为这些键彼此所成的角度不易缩小,因此金属离子与叔胺的配位键距离容易变小。其结果可以认为不易损害金属配位化合物(b1)的固化性。如果不易损害金属配位化合物(b1)的固化性,则特别是固化物表面的固化度容易变高。如果固化物表面的固化度高,则在固化物表面形成钝化层等时,不易损害固化物表面的平滑性。因此,可以认为固化物的外部雾度不易上升,不易损害透明性。

[0147] 另一方面,阴离子性配位基的半径的上限可设为 $200 \text{ \AA}$ 左右。如果阴离子性配位基的半径为 $200 \text{ \AA}$ 以下,则可以认为阴离子性配位基的大小并不由于其空间障碍而显著妨碍叔胺配位于金属离子上。其结果,可以认为不易损害金属配位化合物(b1)在储存条件下的稳定性。

[0148] 阴离子性配位基的半径可在求出阴离子性配位基的康诺利体积(connolly volume)后,作为将康诺利体积假定为球形的体积时的半径而算出。

[0149] 阴离子性配位基的康诺利体积可将阴离子性配位基的结构优化后,使用例如 Material Studio6.0Dmol3 而计算。阴离子性配位基的结构的优化可通过 MM2 (分子力学计算法)、PBE/DNP4.4 而进行。这样,将阴离子性配位基的结构优化后,将康诺利半径(connolly radius)设为 $1.0 \text{ \AA}$, 求出康诺利体积。

[0150] 例如,对计算乙酸根离子的半径的情形加以说明。如果通过前述的方法而求出乙酸根离子的康诺利体积,则为 $54.8 \text{ \AA}$ 。如果将该体积假定为球形的体积而求出所述球形的半径,则为约 $2.36 \text{ \AA}$, 可以将其作为乙酸根离子(配位基)的半径。

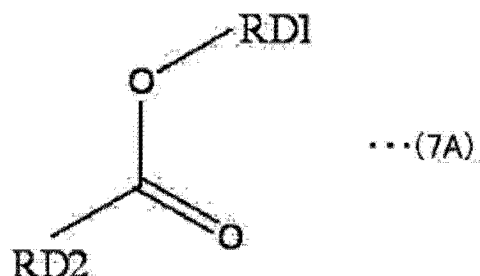
[0151] 另一方面,氯离子、硫酸根离子等的半径可设为化学手册基础编改订第 2 版(日本化学学会编)中所记载的离子半径(Shannon 以及 Prewitt 的计算值)。

[0152] 更优选阴离子性配位基的价数小于金属离子的价数,且阴离子性配位基的半径为 $2.0 \text{ \AA}$ 以上(优选为 $2.4 \text{ \AA}$ 以上)。

[0153] 阴离子性配位基可以是羧酸根化合物、1,3-二羰基化合物、二硫代羧酸或其羧酸根阴离子、硫代羧酸或其羧酸根阴离子、硫羧酸或其羧酸根阴离子、1,3-二硫代羰基化合物、硝酸根离子、卤离子等。

[0154] 羧酸根化合物优选为下述式(7A)所表示的化合物。

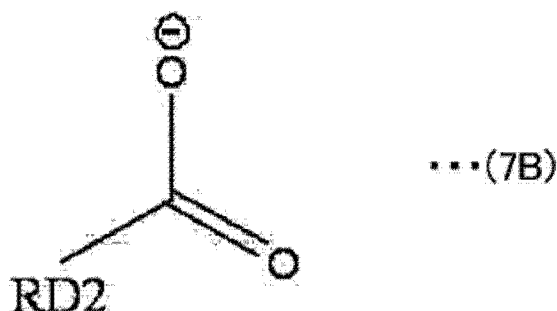
[0155]



[0156] 在通式(7A)中, RD1 表示自由的或氢基。RD2 表示氢基、碳数为 1 ~ 10 的烃基或羟基。碳数为 1 ~ 10 的烃基可为碳数为 1 ~ 10 的烷基或碳数为 6 ~ 10 的含有芳基的基团, 优选为碳数为 1 ~ 7 的直链状或支链烷基。所谓 RD1 是自由的, 是表示如下述式(7B)那样羧酸根化合物成为阴离子的情况。在 RD1 为氢基的情形时, 羟基配位于金属离子上; 在 RD1

是自由的情形时, O⁻ 配位于金属离子上的情形较多。

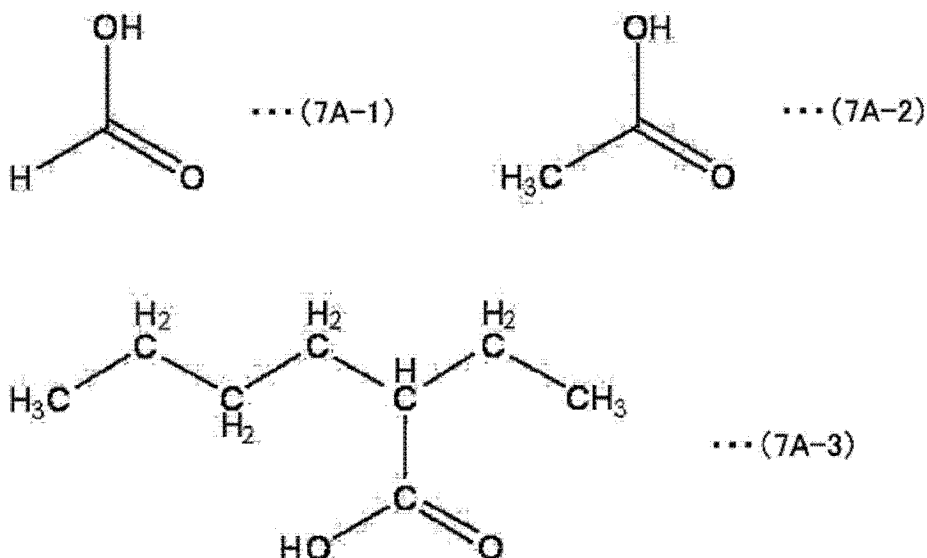
[0157]



[0158] 式(7A)所表示的羧酸根化合物的例子包括碳数为 2 ~ 10 的烷基羧酸或其羧酸根阴离子、碳数为 7 ~ 10 的芳基羧酸或其羧酸根阴离子等。

[0159] 碳数为 1 ~ 10 的烷基羧酸的例子包括甲酸、乙酸、丁酸、2- 乙基丁酸、2, 2- 二甲基丁酸、2- 乙基己酸、3- 甲基丁酸、2, 2- 二甲基丙酸等, 特别优选为甲酸、乙酸、2- 乙基己酸。

[0160]



[0161] 碳数为 7 ~ 10 的芳基羧酸的例子包括苯甲酸、环烷酸等。

[0162] 1, 3- 二羰基化合物优选为式(8)所表示的化合物。

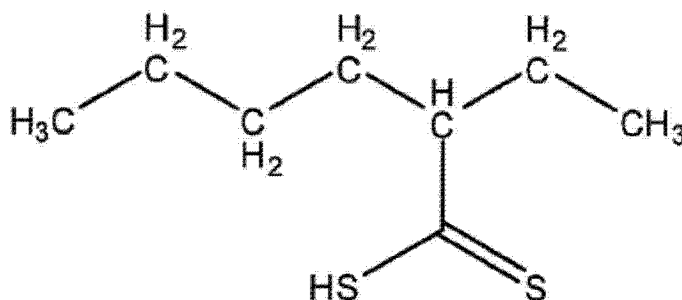
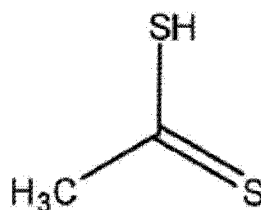
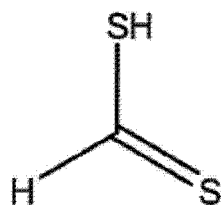
[0163] $R1-(C=O)-CH=C(O)-R2 \cdots (8)$

[0164] 在式(8)中, R1 以及 R2 分别独立地为碳数为 1 ~ 10 的烷基或碳数为 6 ~ 10 的芳基。碳数为 1 ~ 10 的烷基可以是甲基、乙基等。碳数为 6 ~ 10 的芳基可以是苯基、萘基等。1, 3- 二羰基化合物的例子包括乙酰丙酮化物等。

[0165] 二硫代羧酸或其羧酸根阴离子的例子包括碳数为 1 ~ 10 的烷基二硫代羧酸或其二硫代羧酸根阴离子、碳数为 7 ~ 15 的芳基二硫代羧酸或其二硫代羧酸根阴离子等。

[0166] 碳数为 1 ~ 10 的烷基二硫代羧酸的例子包括二硫代甲酸、二硫代乙酸、二硫代丙酸、二硫代-2- 乙基己酸等。

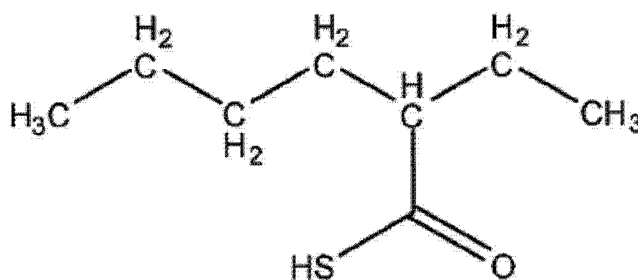
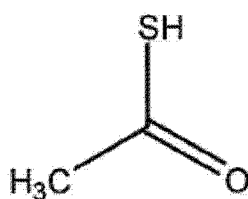
[0167]



[0168] 硫代羧酸或其羧酸根阴离子的例子包含碳数为 1 ~ 10 的烷基硫代羧酸或其烷基硫代羧酸根阴离子、碳数为 7 ~ 15 的芳基硫代羧酸或其芳基硫代羧酸根阴离子等。

[0169] 碳数为 1 ~ 10 的烷基硫代羧酸的例子包含硫代乙酸、硫代 -2- 乙基己酸等。

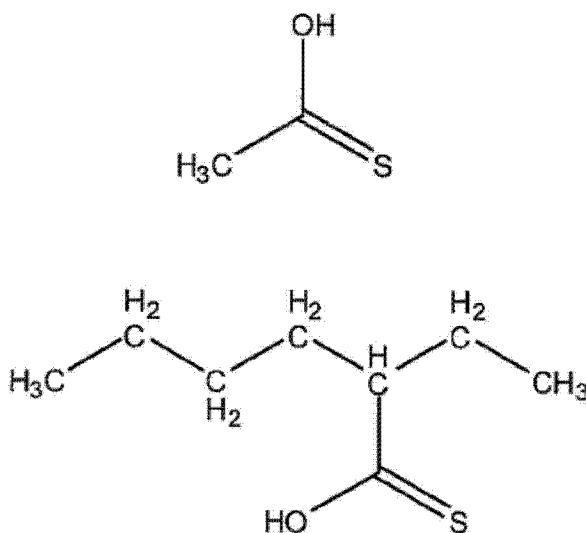
[0170]



[0171] 硫羧酸或其羧酸根阴离子的例子包括碳数为 1 ~ 10 的烷基硫羧酸或其烷基硫羧酸根阴离子、碳数为 7 ~ 15 的芳基硫羧酸或其芳基硫羧酸根阴离子等。

[0172] 碳数为 1 ~ 10 的烷基硫羧酸的例子包括硫羧乙酸、硫羧 -2- 乙基己酸等。

[0173]



[0174] 1, 3- 二硫代羰基化合物优选为式(9)所表示的化合物。

[0175] $R3-(C=S)-CH=C(S)-R4\cdots (9)$

[0176] 在式(9)中, R3 以及 R4 分别独立地为碳数为 1 ~ 10 的烷基或碳数为 6 ~ 10 的芳基。碳数为 1 ~ 10 的烷基可以是甲基、乙基等。碳数为 6 ~ 10 的芳基可以是苯基、萘基等。

[0177] 硝酸根离子的例子包括 NO_3^- 。卤离子的例子包括 Br^- 等。

[0178] 阴离子性配位基中所含的选自 O、S、P、卤素中的原子(可键合于金属离子上的原子)数量可为 1 个,也可以为 2 个以上。包含 2 个以上可键合于金属离子上的原子的阴离子性配位基,可经由 1 个原子与金属离子键合;也可以经由 2 个以上原子的各个原子而与金属离子键合。为了容易与金属离子形成环而使金属配位化合物(b1)电子性稳定化,且良好地维持金属配位化合物(b1)的固化性,优选阴离子性配位基中所含的可与金属离子键合的原子数为 2 个以上。

[0179] 包含 2 个以上可与金属离子键合的原子的阴离子性配位基优选可与金属离子形成 3 元环 ~ 7 元环。这样的阴离子性配位基的优选例包括前述式(7A)所表示的羧酸根化合物。式(7A)所表示的羧酸根化合物可经由构成羰基的氧原子或与羰基邻接的氧原子的任一者而与金属离子键合。

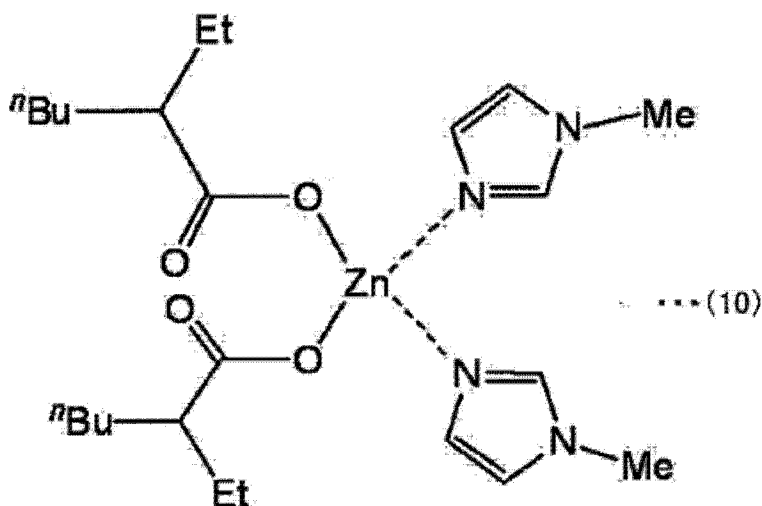
[0180] 金属配位化合物(b1)优选为在金属离子上分别配位有前述通式(1) ~ 通式(3)的任意式所表示的叔胺与前述通式(7A)所表示的羧酸根化合物而成的化合物。

[0181] 配位于金属离子上的叔胺可为所述通式(1) ~ 通式(3)中的任意 1 种,也可以为 2 种以上。

[0182] 为了保持本发明的表面密封剂的储存稳定性,同时在可抑制有机 EL 元件的劣化的温度下进行固化,金属配位化合物(b1)优选为通式(1) ~ 通式(3)所表示的 2 个胺化合物与通式(7A)所表示的 2 个羧酸根化合物配位于金属离子上而成的配位化合物。

[0183] 具体而言,优选为下述通式(10)所表示的金属配位化合物。

[0184]



[0185] 关于金属配位化合物(b1),为了容易溶解于环氧树脂(a)、任意酸酐(c)等中,优选与这些化合物的极性相近。而且,关于金属配位化合物(b1)中的叔胺,为了容易溶解于环氧树脂(a)、任意酸酐(c)等中,也优选与这些化合物的极性相近。

[0186] 可通过金属配位化合物(b1)中的叔胺的¹HNMR的化学位移与叔胺单独的¹HNMR的化学位移的对比而确认叔胺是否与金属离子形成配位化合物。即,通过金属配位化合物(b1)中的叔胺的¹HNMR(CDCl₃中、25℃、270MHz)的化学位移包含相对于叔胺单独的¹HNMR(CDCl₃中、25℃、270MHz)的化学位移而言移动0.05ppm以上、优选为0.1ppm以上、更优选为0.4ppm以上的峰值,可确认叔胺与金属离子形成配位化合物。峰值的移动量的上限并无特别限制,但通常为1ppm左右,更一般的是成为0.7ppm的情况较多。

[0187] 也可以通过表面密封剂的¹HNMR的化学位移中的源自叔胺的化学位移与叔胺单独的¹HNMR的化学位移的对比而确认表面密封剂中的叔胺是否与金属离子形成配位化合物(表面密封剂是否包含金属配位化合物(b1))。在此情形时,也与前述同样地,通过表面密封剂的¹HNMR(CDCl₃中、25℃、270MHz)的化学位移中的源自叔胺的化学位移包含相对于叔胺单独的¹HNMR(CDCl₃中、25℃、270MHz)的化学位移而言移动0.05ppm以上、优选为0.1ppm以上、更优选为0.4ppm以上的峰值,可确认表面密封剂中的叔胺与金属离子形成配位化合物。峰值的移动量的上限也与前述同样地,可为1ppm左右,优选为0.7ppm左右。

[0188] 或者,可通过表面密封剂的¹HNMR的化学位移与金属配位化合物(b1)单独的¹HNMR的化学位移的对比而确认表面密封剂中的叔胺是否与金属离子形成配位化合物(表面密封剂是否包含金属配位化合物(b1))。例如,在表面密封剂的¹HNMR的化学位移中,如果存在与金属配位化合物(b1)单独的¹HNMR的化学位移同样的化学位移,则可判断表面密封剂包含金属配位化合物(b1)。

[0189] 可以认为在¹HNMR中移动的峰值源自由于叔胺配位于金属离子而电子状态变化的氢原子。可以认为这样的氢原子通常是存在于包含氮原子的共轭体系周边的氢原子。例如,在叔胺为式(1)所表示的咪唑化合物的情形时,在¹HNMR中移动的峰值多数情况下归属于4位或5位的氢原子。

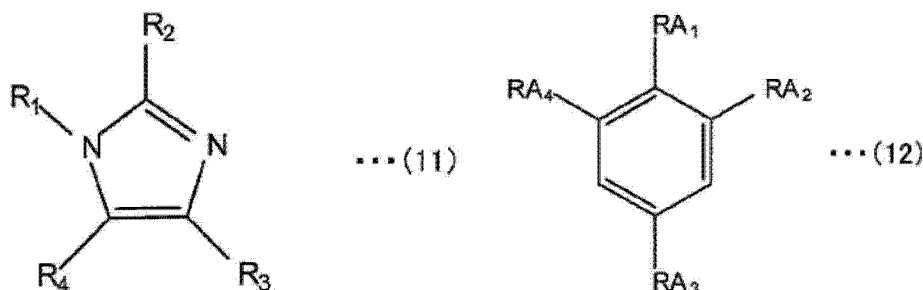
[0190] 存在于包含氮原子的共轭体系周围的氢原子的周围不具有体积大的基团的叔胺,其共轭体系中所含的氮原子容易接近金属离子,因此预料到容易配位于金属离子上。

[0191] 表面密封剂中的金属配位化合物(b1)的含量优选“金属配位化合物(b1)的活性

官能团(叔氨基)/表面密封剂中所含的环氧基”的当量比为 0.008 ~ 0.3。为了提高表面密封剂的固化性,优选为 0.01 ~ 0.2,更优选为 0.03 ~ 0.152。金属配位化合物(b1)可仅仅由一种金属配位化合物构成,也可以为两种以上的金属配位化合物的组合。

[0192] 本发明的第二形态的表面密封剂包含特定的胺化合物(b2)。特定的胺化合物(b2)以通式(11)或通式(12)表示。

[0193]



[0194] 在通式(11)中, $R_1 \sim R_4$ 分别独立地表示氢原子、碳数为1~17的脂肪族烷基、含有芳基的基团、羟基、氰乙基。碳数为1~17的脂肪族烷基优选为碳数为1~6的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于6~11的范围。

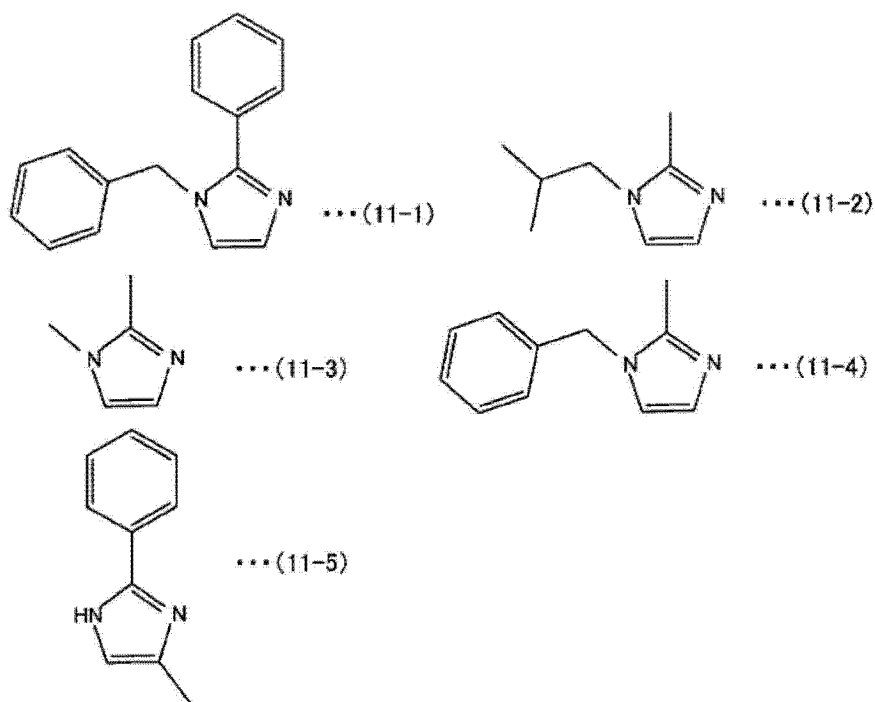
[0195] R_1 优选为氢原子以外的取代基(脂肪族烷基、芳基、羟基或氰乙基)。其原因在于:与 R_1 为其他取代基的情形相比,如果 R_1 为氢原子,则包含表面密封剂的固化物的密封层有时会由于暴露于等离子体等而透明性降低。

[0196] 其中, R_2 以及 R_4 的任意一方或双方为芳基的情形时, R_1 也可以为氢原子。其原因在于:作为芳基的 R_2 以及 R_4 可使作为氢原子的 R_1 的反应性降低。

[0197] 通式(11)所表示的化合物也可以成为盐。盐的例子包括盐酸盐、异氰脲酸盐、三嗪异氰脲酸盐等。

[0198] 通式(11)所表示的胺化合物的具体例包括以下的化合物。

[0199]



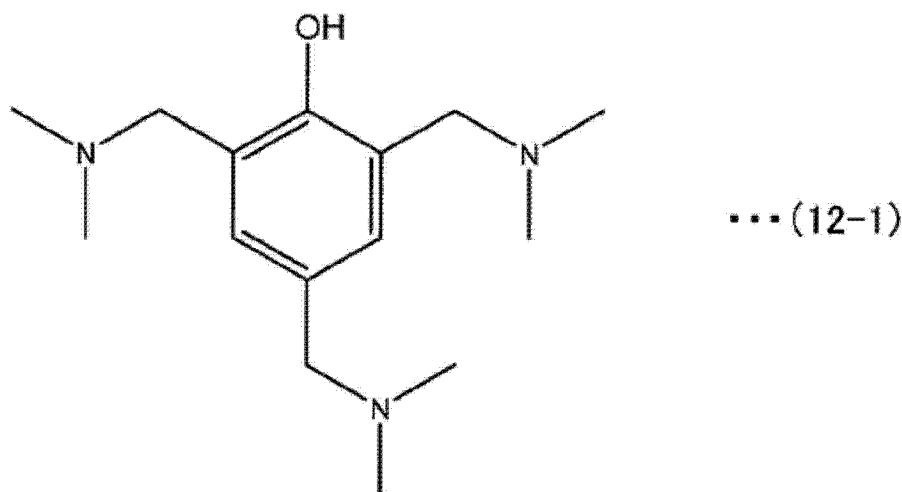
[0200] 在通式(12)中, RA_1 、 RA_2 、 RA_3 、 RA_4 分别独立地表示氢原子、碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基、含有芳基的基团、羟基、二甲氨基甲基。碳数为 1 ~ 17 的脂肪族烃基优选为碳数为 1 ~ 6 的烷基。含有芳基的基团的例子包括苯基、萘基等芳基、以及苄基等芳基烷基。含有芳基的基团的构成碳数优选处于 6 ~ 11 的范围。

[0201] 其中, 在通式(12)中, RA_1 、 RA_2 、 RA_3 、 RA_4 的任意 1 个为二甲氨基。优选 RA_2 、 RA_3 、 RA_4 中的 2 个为二甲氨基, 更优选 RA_2 、 RA_3 、 RA_4 的全部为二甲氨基。通式(2)的 RA_1 、 RA_2 、 RA_3 或 RA_4 所表示的二甲氨基甲基具有适度的反应性(亲核反应性)。即, 如果二甲氨基甲基(Me_2NCH_2-)的甲基(Me)成为体积大的烷基, 则反应性降低, 因此存在并不适于作为本发明的表面密封剂的固化促进剂的情形。而且, 如果使二甲氨基甲基(Me_2NCH_2-)为二甲氨基(Me_2N-), 则反应性变得过高, 因此存在储存稳定性降低而并不适于作为本发明的表面密封剂的固化促进剂的情形。另外, 此处所谓的储存稳定性, 是指在储存条件下固化反应不易推进, 粘度不易上升。

[0202] 通式(12)所表示的化合物也可以成为盐。盐的例子包括盐酸盐、2-乙基己酸盐等。

[0203] 通式(12)所表示的胺化合物的具体例包括以下的化合物。

[0204]



[0205] 关于胺化合物(b2),为了容易溶解于环氧树脂(a)、任意酸酐(c)等中,优选与这些化合物的极性相近。

[0206] 表面密封剂中的胺化合物(b2)的含量优选“胺化合物(b2)的活性官能团(叔氨基)/表面密封剂中所含的环氧基”的当量比为 0.008 ~ 0.152,更优选为 0.02 ~ 0.15。胺化合物(b2)可以仅仅由一种化合物构成,也可以为两种以上化合物的组合。

[0207] 酸酐(c)

[0208] 本发明的表面密封剂也可以包含酸酐(c)。特别是有时可由包含作为固化性树脂的环氧树脂与酸酐的表面密封剂而获得透明性高的固化物。芳香族系酸酐多为着色物质,因此优选为脂肪族系(芳香族系的氢化物)酸酐。密封剂中所含的酸酐的例子包括邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、六氯内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、二苯甲酮四甲酸酐等。透明性高的是脂肪族系酸酐,可使用六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐。

[0209] 本发明的表面密封剂优选以“酸酐基/环氧基”的当量比成为 0.8 ~ 1.2 的方式含有酸酐(c)。如果所述当量比过小,则室温等储存条件下的粘度稳定性可能会降低。另一方面,如果所述当量比过大,则可能会未反应的酸酐变多,透湿度变大等,而成为有机 EL 元件劣化的原因。

[0210] 偶联剂(d)

[0211] 本发明的表面密封剂也可以含有硅烷偶联剂、钛系偶联剂、锆系偶联剂、铝系偶联剂等偶联剂。包含偶联剂的表面密封剂可提高与玻璃基板的密合性。

[0212] 硅烷偶联剂的例子包括:1)具有环氧基的硅烷偶联剂、2)具有可与环氧基反应的官能团的硅烷偶联剂、以及 3)其他硅烷偶联剂。其中,为了与密封用组合物的环氧树脂反应,在固化物中不残存低分子量成分,优选使用:1)具有环氧基的硅烷偶联剂、以及 2)具有可与环氧基反应的官能团的硅烷偶联剂。所谓与环氧基反应,是指与环氧基进行加成反应等。

[0213] 1)具有环氧基的硅烷偶联剂,是包含缩水甘油基等环氧基的硅烷偶联剂;其例子包括 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等。

[0214] 2)可与环氧基反应的官能团包括伯氨基、仲氨基等氨基;羧基等,除此之外也包括可转换为可与环氧基反应的官能团的基团(例如甲基丙烯酰基、异氰酸酯基等)。这样的具

有可与环氧基反应的官能团的硅烷偶联剂的例子包括 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、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷或 3-(4-甲基哌嗪基)丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基苯甲酸、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、以及 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等。

[0215] 3) 其他硅烷偶联剂的例子包括乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等。这些硅烷偶联剂可为单独 1 种,也可以为 2 种以上的组合。

[0216] 本发明的表面密封剂中所含的硅烷偶联剂的分子量优选为 80 ~ 800。如果硅烷偶联剂的分子量超过 800,则有时密合性降低。

[0217] 本发明的表面密封剂中的硅烷偶联剂的含量相对于表面密封剂 100 质量份,优选为 0.05 质量份 ~ 30 质量份,更优选为 0.1 质量份 ~ 20 质量份,进一步更优选为 0.3 质量份 ~ 10 质量份。

[0218] 其他任意成分(e)

[0219] 本发明的表面密封剂可在不损害本发明的效果的范围内含有其他任意成分(e)。作为其他任意成分(e),可列举树脂成分、填充剂、改性剂、抗氧化剂、稳定剂等。

[0220] 作为树脂成分的具体例,可列举聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚醚、聚酯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、石油树脂、二甲苯树脂、酮树脂、纤维素树脂、氟系低聚物、硅系低聚物、多硫化物系低聚物等。这些树脂成分可单独使用一种或者将两种以上组合使用。然而,在对本发明的表面密封剂的固化物要求透明性的情形时,优选实质上不含与环氧树脂相分离,且与环氧树脂的折射率差大的成分;具体而言为不含与环氧树脂的固化物的折射率差为 0.1 以上且直径为 0.1 μm 以上的无机填料、有机填料等。

[0221] 作为填充剂的具体例,可列举玻璃珠、苯乙烯系聚合物粒子、甲基丙烯酸酯系聚合物粒子、乙烯系聚合物粒子、丙烯系聚合物粒子等。这些填充剂可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0222] 作为改性剂的具体例,可列举聚合引发助剂、抗老化剂、流平剂、湿润性改良剂、表面活性剂、增塑剂等。这些改性剂可单独使用一种或者将两种以上组合使用。而且,作为稳定剂的具体例,可列举紫外线吸收剂、防腐剂、抗菌剂等。这些稳定剂可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0223] 所谓抗氧化剂,是指使由于等离子体照射、日光照射而产生的自由基失活的试剂(Hindered Amine Light Stabilizer, HALS,受阻胺光稳定剂)、使过氧化物分解的试剂等。抗氧化剂可防止密封剂的固化物变色。

[0224] 受阻胺的例子包括:双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,4-二氯-6-叔辛基氨基-均三嗪与 4,4'-六亚甲基双(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)的缩聚产物、双[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]癸二酸酯。

[0225] 酚系抗氧化剂的例子包括 2,6-二-叔丁基-对甲酚等单酚类、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等双酚类、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷等高分子型酚类。

[0226] 磷系抗氧化剂可优选地使用选自亚磷酸酯类中的抗氧化剂及选自氧杂磷杂菲氧化物类中的防着色剂。

[0227] 特别是在赋予对紫外线的耐受性这方面,优选为 Tinuvin123 (双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)、Tinuvin765 (双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯与甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物)、Hostavin PR25 (4-甲氧基苯亚甲基丙二酸二甲酯)、Tinuvin312 或 Hostavin vsu (N-(2-乙氧基苯基)-N'-(2-乙基苯基)-乙二酰胺)、CHIMASSORB119FL (N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺-2,4-双[N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪缩合物)。

[0228] 溶剂(f)

[0229] 本发明的表面密封剂也可以包含溶剂(f)。溶剂(f)具有使各成分均一地分散或溶解的功能。溶剂(f)可为各种有机溶剂,包括甲苯、二甲苯等芳香族溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二恶烷、乙二醇单烷基醚等醚类;N-甲基吡咯烷酮等非质子性极性溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类等。特别是在本发明的表面密封剂中添加作为任意成分的高分子量的环氧树脂(a-2)而获得表面密封成形物的情形时,从容易溶解高分子量的环氧树脂(a-2)的方面考虑,更优选为甲基乙基酮等酮系溶剂(具有酮基的溶剂)。

[0230] 本发明的表面密封剂的通过 E 型粘度计而在 25℃、1.0rpm 下测定的粘度优选为 10mPa·s ~ 10000mPa·s,更优选为 200mPa·s ~ 10000mPa·s。通过使表面密封剂的粘度为上述范围,涂布(例如网版印刷)性变高,且在片等上的成形变容易。表面密封剂的粘度可通过 E 型粘度计(东机产业制造的 RC-500)而在 25℃的测定温度下进行测定。

[0231] 本发明的第一形态的表面密封剂的在 25℃保存 24 小时后的粘度上升率优选小于 100%,更优选为 70% 以下,进一步更优选为 50% 以下。

[0232] 上述粘度上升率可通过如下方式而算出。即,如上所述那样,通过 E 型粘度计而在 25℃、1.0rpm 下测定刚合成后的表面密封剂的粘度。接着,在同样的条件下测定将表面密封剂在 25℃保存 24 小时后的粘度。将所得的测定值分别代入下述式中,算出粘度上升率。

[0233] 粘度上升率 = 粘度变化量(24 小时后的粘度 - 刚合成后的粘度) / 刚合成后的粘度 × 100

[0234] 本发明的表面密封剂的含水率优选为 0.1 质量% 以下,更优选为 0.06 质量% 以下。有机 EL 元件等光半导体所配置的电路容易由于水分而劣化,因此优选尽可能地减少表面密封剂的含水率。表面密封剂的含水率可通过如下方式而求出:计量约 0.1g 的试样样品,使用卡尔费歇尔水分计而加热至 150℃,测定此时所产生的水分量(固体气化法)。

[0235] 本发明的表面密封剂可优选地用作光半导体用的表面密封剂。所谓光半导体,例如是将电转换为光而发光的元件。光半导体具体包括无机 LED 元件、有机 EL 元件等,优选为有机 EL 元件。光半导体容易由于水分等而劣化,因此需要对表面进行密封。

[0236] 本发明的表面密封剂的固化物的透光率优选为 30% 以上,更优选为 50% 以上,进一步更优选为 80% 以上。其原因在于:如果固化物的透光率过低,则在用作有机 EL 元件等的表面密封剂的情形时,从元件的光取出效率容易降低,而且外观设计性也恶化。表面密封剂的固化物的透光率的上限值通常可设为 99% 左右。可通过表面密封剂中所含的胺化合物(b)

的种类、量而调整固化物的透光率。

[0237] 固化物的透光率的测定可通过以下的步骤而进行。

[0238] 1) 将表面密封剂涂布于基材上且使其干燥后,使其固化而获得厚度为 100 μm 的固化物。

[0239] 2) 使用紫外/可见光光度计(岛津制作所制造的 MULTISPEC-1500)而测定所得的固化物在波长 450nm 下的透光率。

[0240] 本发明的表面密封剂也可以作为液状密封剂而使用,但也可以通过添加前述的高分子量的环氧树脂(a-2)等而作为膜状等的密封成形物的一部分使用。在作为液状密封剂而使用的情形时,例如通过网版印刷、分注器涂布等而涂布在有机 EL 元件等光半导体上,使涂布层固化而对有机 EL 元件等光半导体进行表面密封即可。而且,在使用膜状等的密封成形物的情形时,在有机 EL 元件等光半导体上层压膜状密封剂而使其固化,由此对有机 EL 元件等光半导体进行表面密封即可。

[0241] 本发明的表面密封剂,只要不损害本发明的效果,则可通过任意方法而制造。例如可通过包含如下工序的方法而制造:1)准备环氧树脂(a)、固化促进剂(b)与其他任意成分的工序;2)在非活性气体环境下,在 30°C 以下对各成分进行混合的工序。混合包括如下方法:将这些成分装入至烧瓶中进行搅拌的方法;通过三辊研磨机进行混炼的方法。在将本发明的表面密封剂成形为膜状的情形时,例如将液状表面密封剂涂布于剥离基板上,使涂膜干燥,剥离即可。表面密封剂的涂布,使用网版印刷、分注器涂布等方法进行即可。

[0242] 本发明的第一形态的表面密封剂中所含的叔胺可与配位有给电子性阴离子性配位基(优选为羧酸根化合物)的金属离子形成配位化合物,因此可作为金属配位化合物而适度地被固定化。因此,在室温下等的本发明的表面密封剂的通常储存条件下,叔胺变得不易从金属配位化合物脱离,从而抑制表面密封剂中的环氧树脂等的反应,可使表面密封剂的储存稳定性提高。另一方面,本发明的第一形态的表面密封剂如后所述那样对有机 EL 元件进行密封,因此推测如果进行加热、光照射,则叔胺与金属离子的配位键缓和,叔胺可促进环氧树脂的固化反应。另外,此处所谓的储存稳定性,是指在储存条件下固化反应不易推进,粘度不易上升。这样,本发明的第一形态的表面密封剂具有良好的固化性,同时具有高的储存稳定性,因此可提高作为光半导体的表面密封剂而使用的情形时的密封工序的作业效率。

[0243] 另外可以认为,通过将金属配位化合物(b1)中的叔胺设为前述通式(1)~通式(6)所表示的化合物,可以不损害固化性的程度地使储存条件下的叔胺的反应性降低。由此,如后所述那样,可以认为可抑制进行等离子体处理时的固化物层的雾度上升,即可提高耐候性。

[0244] 本发明的第二形态的表面密封剂中所含的特定的胺化合物(b2)具有前述的通式(11)或通式(12)所示的结构。因此可以认为,可以不损害固化性的程度地使储存条件下的胺化合物(b2)的反应性降低。由此,如后所述那样,可以认为可抑制进行等离子体处理时的固化物层的雾度上升。因此,在将本发明的第二形态的表面密封剂用作光半导体用的表面密封剂的情形时,可抑制由于等离子体处理后的固化物层的雾度上升所造成的光半导体的光取出效率或光吸收效率的降低。

[0245] 另外,对将本发明的环氧树脂组合物用作表面密封剂的例子加以说明,但并不限

定于此。本发明的环氧树脂组合物也可以用于各种用途中。

[0246] 2. 关于有机 EL 器件

[0247] 本发明的有机 EL 器件包含：配置于基板上的有机 EL 元件，与有机 EL 元件接触且覆盖（表面密封）有机 EL 元件的树脂固化物层，进一步覆盖树脂固化物层的密封基板。有机 EL 器件可作为包含其的有机 EL 显示面板而使用。

[0248] 作为本发明的有机 EL 器件的一个形态，可列举下述形态，所述形态包含：1) 配置于基板上的有机 EL 元件，2) 与有机 EL 元件接触且覆盖（表面密封）有机 EL 元件的树脂固化物层，3) 与所述树脂固化物层接触且覆盖所述树脂固化物层的钝化层，4) 覆盖钝化层的密封基板（参照图 1A）。此处特征在于：树脂固化物层为前述的表面密封剂的固化物。

[0249] 而且，作为本发明的有机 EL 器件的另一个形态，可列举下述形态，所述形态包含：1) 配置于基板上的有机 EL 元件，2) 与有机 EL 元件接触且覆盖（表面密封）有机 EL 元件的树脂固化物层，3) 与所述树脂固化物层接触且配置于所述树脂固化物层的端面的钝化层，4) 覆盖树脂固化物层与钝化层的密封基板（参照图 1B）。此处特征在于：树脂固化物层为前述的表面密封剂的固化物。

[0250] 图 1A 是示意性表示表面密封型有机 EL 器件的截面图。如图 1A 所示那样，有机 EL 面板 20 依次叠层有基板 22、有机 EL 元件 24 以及密封基板 26。在基板 22 与密封基板 26 之间配置有表面密封层 28，表面密封层 28 覆盖有机 EL 元件 24 的周围。这样，表面密封层 28 对有机 EL 元件 24 进行表面密封。

[0251] 在图 1A 所示的有机 EL 器件 20 中，表面密封层 28 包含：包含本发明的表面密封剂的固化物的固化物层 28-1、覆盖固化物层 28-1 的钝化层 28-2、以及进一步覆盖钝化层 28-2 的第 2 树脂固化物层 28-3。

[0252] 基板 22 以及密封基板 26 通常为玻璃基板或树脂膜等，基板 22 与密封基板 26 至少一方为透明玻璃基板或透明树脂膜。这样的透明树脂膜的例子包括聚对苯二甲酸乙二醇酯等芳香族聚酯树脂等。

[0253] 在有机 EL 元件 24 为顶部发光型的情形时，从基板 22 侧起包含反射像素电极层 30（包含铝、银等）、有机 EL 层 32 以及透明对向电极层 34（包含 ITO、IZO 等）。反射像素电极层 30、有机 EL 层 32 以及透明对向电极层 34 可通过真空蒸镀及溅镀等而成膜。

[0254] 在表面密封层 28 中包含：包含本发明的表面密封剂的固化物的固化物层 28-1、钝化层 28-2 以及第 2 树脂固化物层 28-3。优选固化物层 28-1 与有机 EL 元件相接。固化物层 28-1 的厚度优选为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

[0255] 在使用本发明的第一形态的表面密封剂的情形时，包含表面密封剂的固化物的固化物层 28-1 优选在通过 X 射线光电子光谱法（XPS）而测定的光谱中检测到源自选自 Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr 所组成的组中的 1 种以上金属原子的峰值、以及源自氮原子的峰值，所检测出的金属原子与氮原子的摩尔比是金属原子：氮原子 = $1:0.5 \sim 1:6.0$ 。氮原子相对于 1 摩尔金属原子的摩尔比可依存于金属配位化合物（b1）中的叔胺相对于金属离子的含量。而且，金属原子优选为 Zn，其含量优选为在固化物中为 0.5 质量 % $\sim$ 15 质量 %。

[0256] XPS 测定可使用 AXIS-NOVA（KRATOS 公司制造）而进行。光源可设为单色化 Al K α ；测定区域的直径可设为 $100\ \mu\text{m}$ 。

[0257] 包含本发明的表面密封剂的固化物的固化物层 28-1 的透光率，如上所述那样，优

选为 30% 以上,更优选为 50% 以上,进一步更优选为 80% 以上。其原因在于:如果透光率过低,则从元件的光取出效率、在元件中的光吸收效率容易降低。固化物层 28-1 的透光率的上限例如可设为 99% 左右。

[0258] 构成表面密封层 28 的钝化层 28-2 优选为在等离子体环境下成膜的无机化合物层。所谓在等离子体环境下成膜,例如是指通过等离子体 CVD 法而成膜,并无特别限定,也可以通过溅镀法、蒸镀法而成膜。钝化层 28-2 的材质优选为透明的无机化合物,可例示氮化硅、氧化硅、 SiONF 、 SiON 等,并无特别限定。钝化层 28-2 的厚度优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。

[0259] 钝化层 28-2 也可以与固化物层 28-1 接触而成膜。其原因在于:包含本发明的表面密封剂的固化物的固化物层 28-1 即使暴露于等离子体环境下,也可以维持其透明性。

[0260] 在本发明的有机 EL 器件中,钝化层 28-2 并不与有机 EL 元件 24 直接接触,而是与固化物层 28-1 直接接触而成膜。如果要使钝化层 28 与有机 EL 元件 24 直接接触而成膜,则有机 EL 元件 24 的端部为锐角,因此有时钝化层 28 的覆盖范围减少。对此,在本发明的有机 EL 器件中,通过本发明的表面密封剂的固化物层 28-1 对有机 EL 元件 24 进行表面密封后,在固化物层 28-1 上成膜钝化层 28-2。通过固化物层 28-1 而进行表面密封,由此可使钝化层 28-2 的被成膜面变得平缓,从而覆盖范围提高。

[0261] 构成表面密封层 28 的第 2 树脂固化物层 28-3 可为与固化物层 28-1 相同的材质(本发明的表面密封剂),也可以为不同的材质。例如,存在第 2 树脂固化物层 28-3 的水分含量也可以高于固化物层 28-1 的水分含量的情形。其原因在于:第 2 树脂固化物层 28-3 并不与有机 EL 元件直接接触。而且,在顶部发光型有机 EL 器件(经由密封层 28-3 而取出有机 EL 元件的发光的有机 EL 器件)的情形时,第 2 树脂固化物层 28-3 的透光率需要与树脂固化物层 28-1 同样高。

[0262] 图 1B 是示意性地表示其他表面密封型有机 EL 器件的截面图。如图 1B 所示,有机 EL 面板 20' 依次叠层有基板 22、有机 EL 元件 24 以及密封基板 26。在基板 22 与密封基板 26 之间配置有表面密封层 28,表面密封层 28 覆盖有机 EL 元件 24 的周围。这样,表面密封层 28 对有机 EL 元件 24 进行表面密封。

[0263] 在图 1B 所示的有机 EL 器件 20' 中,表面密封层 28 包含:包含本发明的表面密封剂的固化物的固化物层 28-1 和覆盖固化物层 28-1 的端面的钝化层 28-2。图 1B 中所示的有机 EL 器件 20' 的其他构成构件与图 1A 中所示的有机 EL 器件 20 的构成构件同样。

[0264] 本发明的有机 EL 器件,只要不损害本发明的效果,则可通过任意方法而制造,但包括如下工序:1)准备在基板上配置有有机 EL 元件的工序;2)通过表面密封剂覆盖有机 EL 元件,使表面密封剂固化而制成表面密封层的工序;3)通过密封基板进行密封的工序。此处,如果包含将表面密封层暴露于等离子体中的工序,则特别有效地发挥本发明的表面密封剂的效果。

[0265] 表面密封层暴露于等离子体中的工序的例子包括:通过等离子体 CVD 法在表面密封层上形成钝化膜的工序、对表面密封层照射等离子体而使表面特性变化的工序等。通过使表面特性变化(例如提高湿润性),可使表面密封层与其他构件的密合性提高。特别是包含本发明的第二形态的表面密封剂的密封层的耐等离子体性优异,即使经过这些工序,表面密封层的劣化也少,例如可维持高的透明性。

[0266] 图 2 中示意性地表示本发明的有机 EL 器件的制造工艺。首先,准备叠层有有机 EL

元件 24 的基板 22 (图 2A)。有机 EL 元件中包含反射像素电极层 30、有机 EL 层 32 和透明对向电极层 34,也可以进一步具有其他功能层。其次,在基板 22 上所叠层的有机 EL 元件 24 上(以覆盖透明对向电极层 34 的方式)涂布本发明的液状表面密封剂,或者层压膜状的表面密封剂后,使其固化而成膜固化物层 28-1 (图 2B)。

[0267] 其次,在固化物层 28-1 上成膜钝化层 28-2 (图 2C)。钝化层(透明无机化合物层)28-2 可通过任意方法,例如等离子体 CVD 法、溅镀法、蒸镀法等而成膜。其中,如果通过等离子体 CVD 法而成膜,则显著发挥本发明的效果。即,在通过等离子体 CVD 法而成膜钝化层 28-2 时,与溅镀法等相比,即使固化物层 28-1 显著地暴露于等离子体中,也可以维持固化物层 28-1 的透明性。这样,本发明的表面密封剂可特别优选地用于包含通过等离子体 CVD 法而成膜钝化层的工序的制造工艺中。

[0268] 其次,通过树脂层覆盖钝化层 28-2 (图 2D),进一步重叠密封基板 26,在该状态下使树脂层固化而制成第 2 树脂固化物层 28-3,并且贴合密封基板 26 (图 2E)。如上所述而获得本发明的有机 EL 器件 20。

[0269] 在图 2 中表示了在基板 22 上形成 1 个有机 EL 元件 24,对其进行密封的流程;但也可以通过同样的步骤而以 1 个流程密封基板 22 上所形成的多个有机 EL 元件 24

[0270] 本发明的第一形态的表面密封剂存在不易产生有机 EL 元件等光半导体的劣化的倾向。其理由未必明确,但推测如下。即可以认为,如果表面密封剂中所含的叔胺为容易移动的状态,则叔胺与构成有机 EL 元件的电荷传输层、发光层的金属相互作用,使有机 EL 元件的状态变化,容易产生元件的劣化。对此,本发明的第一形态的表面密封剂中所含的叔胺预先与金属离子形成配位化合物,因此叔胺的周边体积变大。因此推定,不易产生叔胺与有机 EL 元件的电荷传输层、发光层的相互作用,从而可抑制有机 EL 元件等的劣化。

[0271] 可通过以下的方法而评价是否产生这样的元件的劣化。即,通过蒸镀法而制作有机 EL 元件。在所制作的元件上涂布表面密封剂后,使其热固化而对该元件进行密封,获得样品 1。另一方面,以不与该元件相接的方式,通过表面密封剂而同样地对所制作的元件的周围进行密封(中空密封),获得样品 2。进而,测定样品 1 与样品 2 的初期发光特性、寿命、可靠性,对两者进行比较。如果两者的评价结果无差别,则可判断并无由于表面密封剂与元件的相互作用所引起的元件劣化。具体而言,也可以通过与国际公开第 2010/035502 号中所记载的劣化试验方法同样的方法而进行评价。

[0272] 实施例

[0273] 1. 第一形态的表面密封剂的评价

[0274] 1-1. 金属配位化合物(b1)的合成

[0275] 金属配位化合物(b1-0)的合成

[0276] 依据国际公开第 2006/022899 号中所记载的金属脒配位化合物的合成方法,合成以 Zn 离子为中心金属,在 1 个 Zn 离子上配位有作为羧酸根化合物的 2 分子的 2-乙基己酸、以及作为叔胺的 2 分子的 1-甲基咪唑的金属配位化合物(b1-0)。所得的金属配位化合物(b1-0)中的叔胺相对于金属离子的摩尔比为 2.0。关于所述金属配位化合物(b1-0),在以下表示 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、FD MS、C, H, N 的元素分析的结果。根据这些结果可推测金属配位化合物(b1-0)是上述通式(10)的结构。

[0277] ^1H NMR(270MHz, CDCl_3): d0.89(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). ;

[0278] ^{13}C NMR (68MHz, CDCl_3): d183.7, 139.9, 129.0, 120.0, 49.1, 32.6, 30.1, 26.1, 22.9, 14.1, 12.3. FD MS m/z (相对强度): 82.1 (60), 127.1 (30), 725.3 (100), 1427.6 (20).

$\text{ZnC}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$ 的模拟计算: C, 55.9; H, 8.2; N, 10.9.

[0279] 金属配位化合物(b1-1)的合成

[0280] 在 5L 烧瓶中投入双(2-乙基己酸)锌 768.19g (2.18mol), 加入异丙醇 1500g, 在常温常压下以约 150rpm 而进行搅拌。其次, 确认双(2-乙基己酸)锌完全溶解后, 加入 1,2-DMZ (1,2-二甲基咪唑) 210g (2.18mol) 而继续搅拌。其次, 进一步加入 1,2-DMZ 42g (0.44mol) 而继续搅拌。其后, 停止搅拌, 将所得的溶液转移至 3L 的烧瓶中, 通过蒸发将异丙醇蒸馏除去, 获得液状的金属配位化合物(b1-1)。叔胺相对于金属离子的摩尔比为 1.2。

[0281] 测定所得的金属配位化合物(b1-1)的 ^1H NMR。

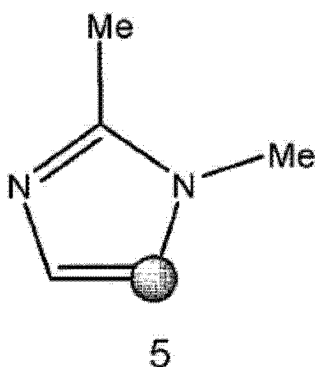
[0282] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3): δ 0.82 (t, J=6.8Hz, 12H), 1.18-1.23 (m, 8H), 1.30-1.57 (m, 8H), 2.22 (td, J=6.9Hz, 3.0Hz, 2H), 2.51 (s, 3.7H), 3.57 (s, 3.7H), 6.76 (s, 1.2H), 7.06 (s, 1.2H)。

[0283] 其次, 测定 1,2-DMZ (1,2-二甲基咪唑) 的 ^1H NMR。

[0284] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3): δ 2.34 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 6.76 (s, 1H), 6.85 (s, 1H)。

[0285] 根据金属配位化合物(b1-1)的 ^1H NMR 位移与 1,2-DMZ (1,2-二甲基咪唑) 的 ^1H NMR 位移的对比, 可推测归属于 5 位的氢原子的峰值 (6.85 $\rightarrow$ 7.06) 移动。在下述式中, 用 $\bigcirc$ 表示归属于确认到移动的峰值的氢原子的位置。

[0286]



[0287] 金属配位化合物(b1-2)的合成

[0288] 将叔胺变更为 1B2MZ (1-苄基-2-甲基咪唑), 且以叔胺相对于金属离子的摩尔比成为 0.8 的方式变更 2-乙基己酸锌、叔胺的添加量, 除此以外与合成例 1 同样地进行操作, 获得液状的金属配位化合物(b1-2)。

[0289] 测定所得的金属配位化合物(b1-2)的 ^1H NMR。

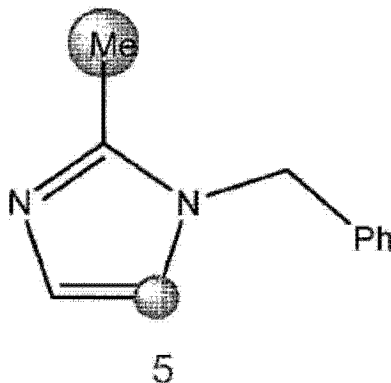
[0290] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3 , 标准物质 TMS): δ 0.83 (t, J=8.1Hz, 12H), 1.19-1.28 (m, 8H), 1.34-1.61 (m, 8H), 2.22 (td, J=4.8Hz, 1.9Hz, 2H), 2.50 (s, 1.8H), 5.04 (s, 1.2H), 6.80 (d, J=1.6Hz, 0.6H), 7.06-7.11 (m, 1.8H), 7.32-7.38 (m, 2.4H)。

[0291] 其次, 测定 1B2MZ (1-苄基-2-甲基咪唑) 的 ^1H NMR。

[0292] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3): d2.31 (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)。

[0293] 根据金属配位化合物(b1-2)的¹HNMR位移与1B2MZ(1-苄基-2-甲基咪唑)的¹HNMR位移的对比,可推测归属于2位的甲基的氢原子的峰值(2.31 → 2.50)与归属于5位的氢原子的峰值(6.94 → 7.06-7.11)移动。在下述式中,用○表示归属于确认到移动的峰值的氢原子的位置。

[0294]



[0295] 金属配位化合物(b1-3)的合成

[0296] 将叔胺变更为1BMI12(1-异丁基-2-甲基咪唑),且以叔胺相对于金属离子的摩尔比成为0.8的方式变更双(2-乙基己酸)锌、叔胺的添加量,除此以外与合成例1同样地进行操作,获得液状的金属配位化合物(b1-3)。

[0297] 测定所得的金属配位化合物(b1-3)的¹HNMR。

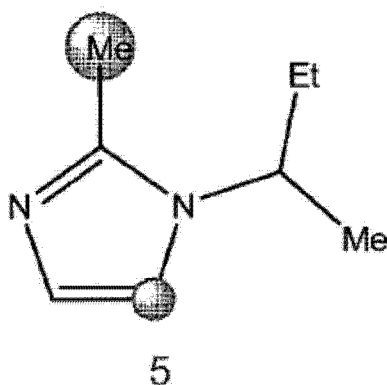
[0298] ¹H NMR(270MHz, CDCl₃): δ 0.83(t, J=7.0Hz, 12H), 0.91(t, J=4.1Hz, 3H), 0.94(d, J=6.5Hz, 3H), 1.18-1.26(m, 8H), 1.26-1.58(m, 8H), 2.03(qt, J=13.5, 0.5Hz, 1H), 2.23(td, J=4.8Hz, 1.9Hz, 2H), 2.50(s, 3H), 3.63(d, 7.3Hz, 2H), 6.74(d, J=9.7Hz, 1H), 7.10(d, J=1.4Hz, 1H)。

[0299] 其次,测定1BMI12(1-异丁基-2-甲基咪唑)的¹HNMR。

[0300] ¹H NMR(270MHz, CDCl₃, 标准物质 TMS): δ 0.90(t, J=4.1Hz, 3H), 0.91(d, J=6.5Hz, 3H), 1.97(qt, J=13.5, 0.5Hz, 1H), 2.35(s, 3H), 3.61(d, J=7.3Hz, 2H), 6.77(d, J=1.4Hz, 1H), 6.87(d, J=1.4Hz, 1H)。

[0301] 根据金属配位化合物(b1-3)的¹HNMR位移与1BMI12(1-异丁基-2-甲基咪唑)的¹HNMR位移的对比,可推测归属于2位的甲基的氢原子的峰值(2.35 → 2.50)与归属于5位的氢原子的峰值(6.87 → 7.10)移动。在下述式中,用○表示归属于确认到移动的峰值的氢原子的位置。

[0302]



[0303] 金属配位化合物(b1-4)的合成

[0304] 将叔胺变更为 1MI (1-甲基咪唑), 且以叔胺相对于金属离子的摩尔比成为 2.0 的方式变更 2-乙基己酸锌、叔胺的添加量, 除此以外与合成例 1 同样地进行操作, 获得液状金属配位化合物(b1-4)。

[0305] 测定所得的金属配位化合物(b1-4)的 ^1H NMR。

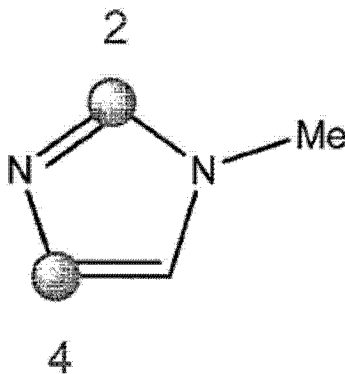
[0306] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, J =7.6Hz, 12H), 1.22-1.30 (m, 8H), 1.42-1.67 (m, 8H), 2.32 (td, J =6.9Hz, 3.0Hz, 2H), 3.69 (s, 6H), 6.84 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 8.15 (s, 2H)。

[0307] 其次, 测定 1MI (1-甲基咪唑) 的 ^1H NMR。

[0308] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3 , 标准物质 TMS): δ = 3.66 (s, 3H), 6.87 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.40 (s, 1H)。

[0309] 根据金属配位化合物(b1-4)的 ^1H NMR 位移与 1MI (1-甲基咪唑) 的 ^1H NMR 位移的对比, 可推测归属于 2 位的氢原子的峰值 (7.40 $\rightarrow$ 8.15) 与归属于 4 位的氢原子的峰值 (7.02 $\rightarrow$ 7.37) 移动。在下述式中, 用 $\bigcirc$ 表示归属于确认到移动的峰值的氢原子的位置。

[0310]



[0311] 金属配位化合物(b1-5)的合成

[0312] 将叔胺变更为 1B2PZ (1-苄基-2-苯基咪唑), 且以叔胺相对于金属离子的摩尔比成为 0.2 的方式变更 2-乙基己酸锌、叔胺的添加量, 除此以外与合成例 1 同样地进行操作, 获得液状金属配位化合物(b1-5)。

[0313] 测定所得的金属配位化合物(b1-5)的 ^1H NMR。

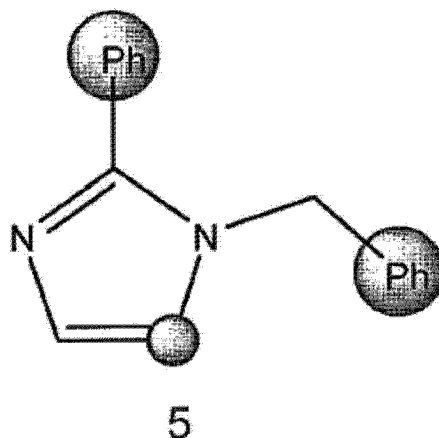
[0314] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3): δ 0.82 (t, J =7.8Hz, 12H), 1.15-1.25 (m, 8H), 1.29-1.61 (m, 8H), 2.23 (td, J =8.4, 5.7Hz, 2H), 5.14 (s, 0.4H), 7.01 (d, J =1.4Hz, 0.2H), 7.07 (dd, J =6.5, 1.6Hz, 0.4H), 7.27 (d, J =3.8Hz, 0.2H), 7.33-7.45 (m, 1.2H), 7.58-7.61 (m, 2H)。

[0315] 其次,测定 1B2PZ (1- 苄基 -2- 苯基咪唑) 的 ^1H NMR。

[0316] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3) : δ 5.18 (s, 2H), 6.93 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 7.03 (dd, $J=3.2, 1.4\text{Hz}$, 2H), 7.18 (d, $J=3.8\text{Hz}$, 1H), 7.23-7.41 (m, 6H), 7.51-7.58 (m, 2H)。

[0317] 根据金属配位化合物(b1-5)的 ^1H NMR 位移与 1B2PZ (1- 苄基 -2- 苯基咪唑) 的 ^1H NMR 位移的对比,可推测归属于 5 位的氢原子的峰值(7.18 $\rightarrow$ 7.27)、苯基的氢原子(7.23-7.41 $\rightarrow$ 7.33-7.45)、苯基的氢原子(7.51-7.58 $\rightarrow$ 7.58-7.61)移动。在下述式中,用○表示归属于确认到移动的峰值的氢原子的位置。

[0318]



[0319] 金属配位化合物(b1-6)的合成

[0320] 将叔胺变更为 DBU (1, 8- 二氮杂双环 [5. 4. 0] 十一碳 -7- 烯), 且以叔胺相对于金属离子的摩尔比成为 1.0 的方式变更 2- 乙基己酸锌、叔胺的添加量,除此以外与合成例 1 同样地进行操作,获得液状的金属配位化合物(b1-6)。

[0321] 测定所得的金属配位化合物(b1-6)的 ^1H NMR。

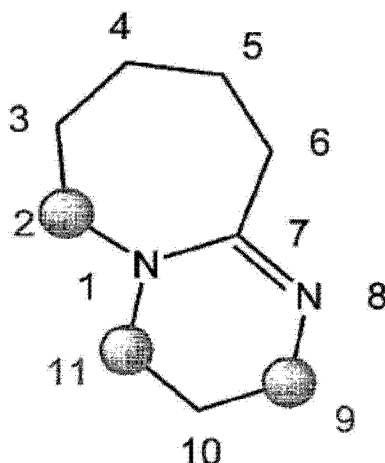
[0322] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3) : δ 0.85 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 12H), 1.19-1.27 (m, 8H), 1.29-1.67 (m, 14H), 1.82 (quin, $J=5.9\text{Hz}$, 2H), 2.21 (td, $J=8.1, 3.2\text{Hz}$, 2H), 2.63-2.65 (m, 2H), 3.21-3.41 (m, 6H)。

[0323] 其次,测定 DBU (1, 8- 二氮杂双环 [5. 4. 0] 十一碳 -7- 烯)的 ^1H NMR。

[0324] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3 , 标准物质 TMS) : δ 1.58-1.68 (m, 6H), 1.78 (quin, $J=6.2\text{Hz}$, 2H), 2.36-2.40 (m, 2H), 3.17-3.29 (m, 6H)。

[0325] 根据金属配位化合物(b1-6)的 ^1H NMR 位移与 DBU (1, 8- 二氮杂双环 [5. 4. 0] 十一碳 -7- 烯)的 ^1H NMR 位移的对比,可推测归属于 2 位、9 位以及 11 位的氢原子的峰值(3.17-3.29 $\rightarrow$ 3.21-3.41)、6 位的氢原子(2.36-2.40 $\rightarrow$ 2.63-2.65)移动。在下述式中,用○表示归属于确认到移动的峰值的氢原子的位置。

[0326]



[0327] 金属配位化合物(b1-7)的合成

[0328] 将叔胺变更为 DBN (1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯), 且以叔胺相对于金属离子的摩尔比成为 1.0 的方式变更 2-乙基己酸锌、叔胺的添加量, 除此以外与合成例 1 同样地进行操作, 获得液状金属配位化合物(b1-7)。

[0329] 测定所得的金属配位化合物(b1-7)的 ^1H NMR。

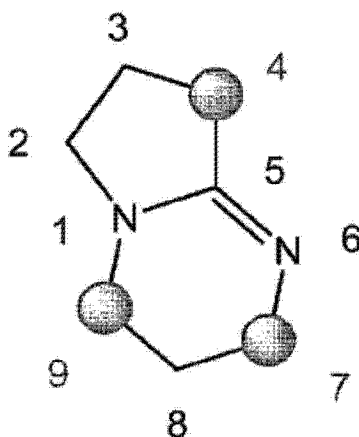
[0330] ^1H NMR (270MHz, CDCl_3): δ 0.85 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 12H), 1.19-1.29 (m, 8H), 1.33-1.64 (m, 8H), 1.82 (quin, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 1.94 (quin, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 2.21 (td, $J=8.1, 3.2\text{Hz}$, 2H), 2.81 (t, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 3.19 (t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H), 3.33-3.41 (m, 4H)。

[0331] 其次, 测定 DBN (1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯) 的 ^1H NMR。

[0332] ^1H NMR (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)。

[0333] 根据金属配位化合物(b1-7)的 ^1H NMR 位移与 DBN (1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯)的 ^1H NMR 位移的对比, 推测归属于 7 位的氢原子的峰值(2.42 $\rightarrow$ 2.81)、4 位、9 位的氢原子(3.23-3.34 $\rightarrow$ 3.33-3.41)移动。在下述式中, 用○表示归属于确认到移动的峰值的氢原子的位置。

[0334]



[0335] 将所得的金属配位化合物(b1-1)~金属配位化合物(b1-7)的组成以及 ^1H NMR 的峰值移动量汇总于表 1 中。表中的金属配位化合物的栏的数值表示质量比。

[0336] 表 1

[0337]

		b1-1	b1-2	b1-3	b1-4	b1-5	b1-6	b1-7
金属配位化合物	金属离子	双(2-乙基己酸)锌 (阴离子半径>3.3Å)						
	阴离子配位基	8.3	7.9	7.9	7.7	9.7	7.7	8.1
	叔胺	12-DMZ						
		1B2MZ	3.1					
		1BMI12		3.1				
		1-MI			3.3			
		1B2PZ				1.3		
		DBU					3.3	
		DBN						2.9
	叔胺相对于中心金属的摩尔比		1.20	0.80	0.80	0.2	1.0	1.0
	归属于2位的氢原子的峰值的移动量 (ppm)		-	-	-	0.75	0.08	-
¹ H-NMR	归属于2位的甲基的峰值的移动量 (ppm)		-	0.19	0.15	-	-	-
	归属于2位的苯基的峰值的移动量 (ppm)		-	-	-	-	-	-
	归属于4位的氢原子的峰值的移动量 (ppm)		-	-	-	0.07	-	-
	归属于5位的氢原子的峰值的移动量 (ppm)		-	-	-	0.05	-	-
	归属于6位的氢原子的峰值的移动量 (ppm)		0.20	0.14	0.23	-	-	-
	归属于7位的氢原子的峰值的移动量 (ppm)		-	-	-	-	0.26	-
	归属于其他氢原子的峰值的移动量 (ppm)		-	-	-	-	-	0.39
			-	-	-	-	0.08	0.085

- [0338] 1-2. 表面密封剂的评价
- [0339] 使用以下的原料而调制表面密封剂。
- [0340] < 环氧树脂(a)>
- [0341] 3 官能环氧树脂 :分子量 592 (VG-3101L、PRINTEC 公司制造)
- [0342] 双酚 F 型环氧树脂 :分子量 338 (YL-983U、日本环氧树脂公司制造)

- [0343] 双酚 E 型环氧树脂 : 环氧当量 155 ~ 175 (R1710、PRINTEC 公司制造)
- [0344] < 金属配位化合物(b1)>
- [0345] 使用前述所合成的金属配位化合物(b1-0) ~ 金属配位化合物(b1-1)。
- [0346] < 胺化合物(b2)>
- [0347] 1, 2- 二甲基咪唑(Curezol1. 2DMZ、四国化成制造)
- [0348] 1- 苄基 -2- 甲基咪唑(Curezol1B2MZ、四国化成制造)
- [0349] 1- 苄基 -2- 苯基咪唑(Curezol1B2PZ、四国化成制造)
- [0350] 1- 异丁基 -2- 甲基咪唑(JERCURE IBMI12、日本环氧树脂制造)
- [0351] 2, 4, 6- 三 [(二甲氨基) 甲基] 苯酚(JERCURE3010、日本环氧树脂制造)
- [0352] 三 (二甲氨基甲基) 苯酚 • 三 (2- 乙基己酸酯) (K-61B、Air Products Japan 制造)
- [0353] 2- 苯基 -4- 甲基咪唑(Curezol2P4MZ、四国化成制造)
- [0354] < 比较用胺化合物>
- [0355] 2- 乙基 -4- 甲基咪唑(Curezol2E4MZ、四国化成制造)
- [0356] 二氮杂环十一碳烯邻苯二甲酸盐(SA-810、San-Apro 制造)
- [0357] < 酸酐(c)>
- [0358] 甲基六氢邻苯二甲酸酐与六氢邻苯二甲酸酐的混合物(RIKACID MH-700、新日本理化制造)
- [0359] < 硅烷偶联剂(d)>
- [0360] 3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、分子量为 236 (KBM-403、信越化学制造)
- [0361] (实施例 1 ~ 实施例 10 以及比较例 1)
- [0362] 在经氮气置换的烧瓶中, 对 100 重量份的表 2 中所示的组成的环氧树脂、84 重量份的酸酐、4 重量份的硅烷偶联剂、以及表 2 中所示的重量份的金属配位化合物(b1-0)或比较用胺化合物进行搅拌混合, 获得表面密封剂。
- [0363] 测定实施例 1 ~ 实施例 10 以及比较例 1 中所得的表面密封剂的粘度。使用 E 型粘度计(BROOKFIEL 公司制造的数字流变计, 型号为 DII-III ULTRA), 在 25℃ 以 1rpm 分别测定表面密封剂的刚合成后的粘度(0hr)、在合成后将表面密封剂在 25℃ 保存 24 小时或 48 小时后的粘度。而且, 将所测定的值分别代入下述式中而求出粘度的上升率。
- [0364] 上升率(%) = $(\Delta \text{粘度变化量} (24\text{hr 或 } 48\text{hr 后的粘度} - \text{刚合成后的粘度}) / \text{刚合成后的粘度}) \times 100$
- [0365] 而且, 将从刚合成后的粘度起在 25℃ 储存 24 小时后的粘度上升率为 50% 以下的情形评价为 ○, 将超过 50% 且小于 100% 的情况评价为 △, 将超过 100% 的情况评价为 ×。而且, 将从刚合成后的粘度起在 25℃ 储存 48 小时后的粘度上升率为 100% 以下的情形评价为 ○, 将超过 100% 且小于 200% 的情况评价为 △, 将超过 200% 的情况评价为 ×。将测定结果示于表 2 中。
- [0366] 通过以下的方法而评价实施例 1 ~ 实施例 10 以及比较例 1 中所得的表面密封剂的固化性。使用铅笔硬度而评价将各表面密封剂在大气中加热 30 分钟使其固化所得的固化物的流动性与粘性。将固化物无流动性且无粘性的状态评价为 ○, 将具有流动性的状态评价为 ×, 将残存粘性的状态评价为 △。

[0367] 而且,通过卡尔费歇尔法测定所得的表面密封剂的水分含量,结果是实施例 1 ~ 实施例 10 以及比较例 1 的表面密封剂的含水率均为 0.1 重量 % 以下。

[0368] 固化物层的调制

[0369] 使用网版印刷机(Screen Printer Model2200、MITANI 制造)而将实施例 1 ~ 实施例 10 以及比较例 1 中所得的表面密封剂印刷于预先通过臭氧处理进行了清洗的玻璃基板(7cm×7cm×0.7mm 厚)上。以干燥状态下成为 5cm×5cm×3 μ m 厚的方式进行表面密封剂的涂布。将所印刷的玻璃基板在加热至 100℃的加热板上进行 30 分钟加热,制成固化物层。

[0370] 使用雾度计(东京电饰制造、机种名 TC-H3DPK)测定固化物层的雾度值(%).其后,将形成有固化物层的玻璃基板设置于等离子体处理装置(Yamato 科学制造、机种名 PDC210、平行平板型)上,在氧气流量为 20mL/min、RF 输出为 500W 的条件下实施 20 分钟等离子体处理。进而,使用雾度计(东京电饰制造、机种名 TC-H3DPK)测定等离子体处理后的固化物层的雾度值(%).将各个雾度测定值示于表 2 中。

[0371] 将等离子体照射后的雾度为 10% 以下的情况评价为○,将超过 10% 且为 30% 以下的情况评价为△,将超过 30% 的情况评价为×。

[0372] 这样,通过进行等离子体处理,评价雾度的变化,可在包含对表面密封剂的固化物照射等离子体的工序的有机 EL 器件的制法中,评价是否为适宜的表面密封剂,并且也能够进行耐候性的加速评价。

[0373] 将实施例 1 ~ 实施例 10 以及比较例 1 的表面密封剂的评价结果示于表 2 中。

[0374] 表 2

[0375]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例1
组 成	环氧树脂	YL-983U	40	40						40	40	40
		VG-310IL	60	60	60	71	71	71	65	60	60	60
		R1710		40	40	29	29	29	35			
	酸酐	MH700	84	86	86	84	84	84	84	84	84	84
		1B2PZ								30		
	胺化合物	1B2MZ									30	
		2E4MZ										30
		金属配位化合物	60	15	60	10	10	15	10			
	金属配位化合物 硅烷偶联剂	金属配位化合物(b1-O)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		KBM	00508	0.127	0.0508	0.127	0.0547	0.0912	0.0875	0.0559	0.0761	0.119
评 价	叔氨基/环氧基的当量比	雾度(等离子体照射前)	2.6	0	1.7	0.2	0.1	0	0.1	0	0	0
		雾度(等离子体照射后)	2.6	0.7	0.5	0.3	0.5	20.6	5.1	12.8	14.7	45.1
		评价	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	耐等离子体性	0hr的粘度(mPa·s)	3412	3767	1889	2134	4623	5099	2508	3873	5380	7200
		24hr的粘度(mPa·s)	4373	5480						7200	13800	26290
		48hr的粘度(mPa·s)			2876	3330	7210	8970	4316			
		上升率(%)	28	45	52	56	56	76	72	86	157	265
	储存稳定性	评价	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
		固化性	△	○	△	△	○	○	○	○	○	○

[0376] 关于实施例以及比较例的任意表面密封剂,等离子体处理前的固化物层的雾度均充分地减少。而且,实施例1~实施例10的表面密封剂的等离子体处理后的固化物层的雾

度值抑制为小于 30%，相对于此，比较例 1 的表面密封剂的等离子体处理后的固化物层的雾度值超过 40%。

[0377] 而且，可知比较例 1 的表面密封剂虽然固化性良好，但储存稳定性低，相对于此，实施例 1～实施例 8 的表面密封剂的固化性高，且储存稳定性也良好。特别是实施例 2、实施例 5～实施例 8 的表面密封剂即使在储存 48 小时后，粘度上升率也低且固化性也良好。

[0378] (实施例 11～实施例 23 以及实施例 25、比较例 2)

[0379] 在经氮气置换的烧瓶中，对 100 重量份的表 3～表 5 中所示的组成的环氧树脂、84 重量份的酸酐、4 重量份的硅烷偶联剂、表 3～表 5 中所示的重量份的金属配位化合物或胺化合物进行搅拌混合，获得表面密封剂。另外，实施例 11～实施例 13 中所使用的金属配位化合物是前述所合成的金属配位化合物(b1-1)～金属配位化合物(b1-3)。

[0380] (实施例 24)

[0381] 分别单独添加双(2-乙基己酸)锌与 1,2-DMZ 代替金属配位化合物，除此以外与实施例 11 同样地进行操作，获得表面密封剂。

[0382] 与前述同样地测定实施例 11～实施例 25 以及比较例 2 中所得的表面密封剂的粘度。另外，以如下的方式算出配位化合物化的稳定化度。即，算出分别调配有叔胺与双(2-乙基己酸)锌的表面密封剂在 24hr 后的粘度上升率(未配位化合物化的情形时的上升率)除以包含使叔胺与双(2-乙基己酸)锌配位化合物化而成的金属配位化合物的表面密封剂在 24hr 后的粘度上升率所得的值作为“配位化合物化的稳定化度”。如果配位化合物化的稳定化度大于 1，则表示由于配位化合物化而提高了稳定性，如果小于 1，则表示由于配位化合物化而降低了稳定性。

[0383] 另外，在后述的表 3～表 5 中，作为“未配位化合物化的情形时的上升率”，在叔胺为“1,2-DMZ”的情形时，使用实施例 24 的 24hr 后的上升率；在为“IBMI12”的情形时，使用实施例 25 的 24hr 后的上升率；在“1B2MZ”的情形时，使用实施例 10 的 24hr 后的上升率。

[0384] 与前述同样地评价实施例 11～实施例 25 以及比较例 2 中所得的表面密封剂的固化性。

[0385] 固化物层的调制

[0386] 使用网版印刷机(Screen Printer Model2200、MITANI 制造)而将实施例 11～实施例 23 以及比较例 2 中所得的表面密封剂印刷于预先通过臭氧处理进行了清洗的玻璃基板(7cm×7cm×0.7mm 厚)上。以干燥状态下成为 5cm×5cm×3μm 厚的方式进行表面密封剂的涂布。将印刷了表面密封剂的玻璃基板在加热至 100℃的加热板上进行 30 分钟加热，制成固化物层。

[0387] 使用雾度计(东京电饰制造、机种名 TC-H3DPK)测定固化物层的雾度值(%)。其后，将形成有固化物层的玻璃基板设置于溅镀薄膜形成装置(ULVAC 股份有限公司制造、JSP-8000)上，通过下述条件而成膜厚度为 50nm 的 SiO₂。进而，使用雾度计(东京电饰制造、机种名 TC-H3DPK)测定成膜处理后的固化物层的雾度值(%)。

[0388] <预溅镀条件>

[0389] 靶:SiO₂

[0390] 气体种类:Ar

[0391] 气体流量:15sccm

[0392] 压力 : 4.8×10^{-1} Pa

[0393] 电源 :交流电源 (频率为 13.56MHz)

[0394] 输入功率 :300W

[0395] 时间 :120 秒

[0396] 温度 :室温

[0397] < 成膜条件 >

[0398] 靶 : SiO_2

[0399] 气体种类 :Ar

[0400] 气体流量 :15sccm

[0401] 压力 : 4.8×10^{-1} Pa

[0402] 电源 :交流电源 (频率为 13.56MHz)

[0403] 输入功率 :300W

[0404] 时间 :2500 秒

[0405] 温度 :室温

[0406] 将成膜处理后的雾度为 25% 以下的情况评价为○,将超过 25% 且为 40% 以下的情况评价为△,将超过 40% 的情况评价为×。

[0407] 利用溅镀法的成膜处理后的雾度低是表示固化物层、特别是表面的固化度比较高,因此成膜处理后的固化物层的表面平滑(外部雾度低)。另一方面,利用溅镀法的成膜处理后的雾度高是表示固化物层、特别是其表面的固化度比较低,因此由于成膜处理而使固化物层的表面变粗(外部雾度高)。另外,利用溅镀法的成膜处理后的雾度高未必表示表面密封剂的固化物的耐候性低。

[0408] 将实施例 11 ~ 实施例 16 的测定结果示于表 3 中;将实施例 17 ~ 实施例 21 的测定结果示于表 4 中;将实施例 22 ~ 实施例 25 以及比较例 2 的测定结果示于表 5 中。表中的金属配位化合物中的所谓阴离子径,表示阴离子性配位基的半径。阴离子性配位基的半径可使用 Material Studio6.0Dmol3 而获得康诺利体积后;作为将康诺利体积假定为球形的体积时的半径而算出。另一方面,氯离子、硫酸根离子的半径可使用化学手册基础编改订第 2 版(日本化学学会编)中所记载的离子半径(Shannon 以及 Prewitt 的计算值)。

[0409] [表 3]

[0410]

		实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	
组成	环氧树脂	YL-983U	40	40	40	40	40	
		VG-3101L	60	60	60	60	60	
	酸酐	MH700	84	84	84	84	84	
	金属配位化合物	金属离子·阴离子性配位基	阴离子径					
			双(2-乙基己酸)锌	>33Å	7.9	7.5	7.2	6.7
			氯化锌	1.67Å				
			苯甲酸锌	>33Å				
			乙酰丙酮锌	>33Å				
			硫酸锌	34Å				
	叔胺	1,2-DMZ	2.7					
		1B2MZ		3.1				
		IBMI2			3.1	3.5	3.8	4.3
		叔胺相对于金属离子的摩尔比	1.20	0.80	0.80	1.20	1.40	1.60
	硅烷偶联剂	KBM	4	4	4	4	4	4
	成膜处理后的雾度变化 (表面形状变化)	叔胺的活性官能团/环氧基的当量比	0.0539	0.0345	0.0431	0.0486	0.0528	0.0597
		雾度(减镀处理前)	0	0	0	0	0	0
		雾度(减镀处理后)	0.1	21.0	1.0	1.5	0.2	0.2
		评价	○	○	○	○	○	○
		0hr/mPa·s	3473	3193	3313	3257	2952	2982
24hr/mPa·s		6370	4213	4486	5130	5650	5750	
评价	储存稳定性	48hr/mPa·s	10770	4990	未测定	未测定	12810	13480
		上升率(%) 24hr	83	32	35	58	91	93
		未配位化合物化的情形时的上升率24hr(%)	128	157	超过4738	超过4738	超过4738	超过4738
		配位化合物化的稳定化度	1.5	4.9	超过135	超过81	超过52	超过51
		固化性	89	88	87	87	89	92

[0411] [表4]

[0412]

		实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	
组成	环氧树脂	YL-983U	40	40	40	40	
		VG-3101L	60	60	60	60	
	酸酐	MH700	84	84	84	84	
	金属配位化合物	金属离子-阴离子性配位基	阴离子径				
			双(2-乙基己酸)锌	>3.3Å			
			氯化锌	1.67Å			
			苯甲酸锌	>3.3Å	8.0		
			乙酰丙酮锌	>3.3Å			
	叔胺	硫酸锌			7.7		6.4
		1,2-DMZ	4.9	4.3	3.0	3.3	4.6
		1B2MZ					
		IBMI12					
	叔胺相对于金属离子的摩尔比		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	硅烷偶联剂	KBM	4	4	4	4	4
	叔胺的活性官能团/环氧基的当量比		0.0978	0.0859	0.0599	0.0659	0.0918
	成膜处理后的雾度变化 (表面形状变化)	雾度(减镜处理前)	0	0	0	0	0
		雾度(减镜处理后)	27.4	0.6	0.2	0.3	77.6
		评价	△	○	○	○	×
评价	储存稳定性	0hr/mPa·s	2455	4053	4651	3427	2728
		24hr/mPa·s	2999	8690	6410	4486	3179
		上升率(%) 24hr	22	114	38	31	17
		未配位化合物化的情形时的上升率24hr(%)	128	128	128	128	128
		配位化合物化的稳定化度	5.8	1.1	3.4	4.1	7.7
固化性		89	89	90	88	86	

[0413] [表 5]

[0414]

		实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	比较例 2
组成	环氧树脂	YL-983U	40	40	40	40
		VG-3101L	60	60	60	60
	酸酐	MH700	84	84	84	84
	金属配位化合物	金属离子·阴离子性配位基	阴离子径			
			双(2-乙基己酸)锌	>33Å		11
			氯化锌	1.67Å		
			苯甲酸锌	>33Å		
			乙酰丙酮锌	>33Å		
			硫酸锌	34Å		
	叔胺	1-MI	20	1.7		
		1,2-DMZ	0.5		2.0	
		1B2PZ		2.0		
		IBMI12			3.5	
	叔胺相对于金属离子的摩尔比	1.20	1.40			-
	硅烷偶联剂	KBM	4	4		4
	叔胺的活性官能团/环氧基的当量比		0.129	0.128		
评价	成膜后的雾度变化(表面形状变化)	雾度(减镀膜处理前)	0	0	-	nd
		雾度(减镀膜处理后)	0.4	28.0	-	nd
		评价	○	△	-	nd
	储存稳定性	0hr/mPa·s	2830	2555	3245	nd
		24hr/mPa·s	3787	4289	7400	nd
		上升率(%) 24hr	34	68	128	nd
		未配位化合物化的情形时的上升率24hr(%)	128	86	-	-
		配位化合物化的稳定化度	3.8	1.3	-	-
	固化性		87	86	91	70

[0415] 如表 3～表 5 所示,实施例 11～实施例 23 的表面密封剂显示良好的固化性,并且配位化合物化的稳定化度大于 1,表面密封剂的储存稳定性高。具体而言,仅仅添加(未配位化合物化的)叔胺的实施例 25 以及(未配位化合物化地)分别添加有叔胺与双(2-乙基己酸)锌的实施例 24 的表面密封剂的 24hr 后的粘度上升率稍高;相对于此,实施例 11～实施例 12 以及实施例 17～实施例 23 的表面密封剂的 24hr 后的粘度上升率低,由于叔胺的配位化合物化而使表面密封剂的储存稳定性提高。另一方面,比较例 2 的表面密封剂不含

叔胺,因此固化性低,且无法进行固化物的评价。

[0416] 其中,可知实施例 11 ~ 实施例 16 以及实施例 18 ~ 实施例 20 的表面密封剂的固化物的成膜处理后的雾度低,且可良好地维持透明性。认为其原因在于:实施例 11 ~ 实施例 16 以及实施例 18 ~ 实施例 20 的表面密封剂的固化物的表面固化性高,因此可减少由于成膜面粗化所造成的外部雾度的上升。

[0417] 2. 第二形态的表面密封剂的评价

[0418] (实施例 26 ~ 实施例 34、比较例 3 ~ 比较例 4)

[0419] 在经氮气置换的烧瓶中,对 100 重量份的表 6 中所示的组成的环氧树脂、85 重量份的酸酐、4 重量份的硅烷偶联剂、表 6 中所示的重量份的胺化合物进行搅拌混合,获得表面密封剂。

[0420] 测定实施例 26 ~ 实施例 34 以及比较例 3 ~ 比较例 4 中所得的表面密封剂的粘度。使用 E 型粘度计(BROOKFIEL 公司制造的数字流变计,型号为 DII-IIIULTRA),测定 25℃ 的表面密封剂的粘度。将测定结果示于表 6 中。

[0421] 通过以下方法评价实施例 26 ~ 实施例 34 以及比较例 3 ~ 比较例 4 中所得的表面密封剂的固化性。将各表面密封剂夹持于 2 块 NaCl 结晶板(厚度为 5mm)之间而准备样品。在 2 块 NaCl 结晶板(2 厘米见方)之间封入表面密封剂,使 NaCl 结晶板彼此的间隔成为 15 μ m。通过 FT-IR 测定装置而测定该样品在 100℃ 进行 30 分钟热处理的前后的红外线透过光谱。根据所得的光谱,将源自环氧基的反对称环伸缩的吸收峰值(910 cm^{-1} 附近)高度除以源自苯环的环内 C-C 伸缩的吸收峰值(1600 cm^{-1} 附近)高度而进行标准化。而且,根据由于热处理而造成的源自环氧基的峰值的减少程度而算出环氧基的反应率。

[0422] 在将热处理前的环氧基峰值的标准值设为 x_1 ,将热处理后的环氧基峰值的标准值设为 x_2 的情形时,算出通过 $\{(x_1 - x_2) / x_1\} \times 100$ (%) 而算出的值作为环氧转化率。在环氧转化率为 80% 以上的情形时,评价为○。

[0423] 固化物层的调制

[0424] 使用网版印刷机(Screen Printer Model2200、MITANI 制造)而将实施例 26 ~ 实施例 34 以及比较例 3 ~ 比较例 4 中所得的表面密封剂印刷于预先通过臭氧处理进行了清洗的玻璃基板(7cm×7cm×0.7mm 厚)上。以干燥状态下成为 5cm×5cm×3 μ m 厚的方式进行表面密封剂的涂布。将所印刷的玻璃基板在加热至 100℃ 的加热板上进行 30 分钟加热,制成固化物层。

[0425] 使用雾度计(东京电饰制造、机种名 TC-H3DPK)测定固化物层的雾度值(%)。其后,将形成有固化物层的玻璃基板设置于等离子体处理装置(Yamato 科学制造、机种名 PDC210、平行平板型)上,在氧气流量为 20mL/min、RF 输出为 500W 的条件下实施 20 分钟等离子体处理。进而,使用雾度计(东京电饰制造、机种名 TC-H3DPK)测定等离子体处理后的固化物层的雾度值(%)。将各个雾度测定值示于表 6 中。

[0426] 通过这样地进行等离子体处理,评价雾度的变化,可在包含对表面密封剂的固化物照射等离子体的工序的有机 EL 器件的制法中,评价是否为适宜的表面密封剂,并且也能够进行耐候性的加速评价。

[0427] [表 6]

[0428]

		分子量	官能团数	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	比较例 3	比较例 4
环氧树脂	YL-983U	338	2	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60
	VG-3101L	592	3	40	40		40	40	40	40	40	40	40	40
	环氧当量			0.5577	0.5577	0.5917	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577	0.5577
酸酐	MH-700			85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
硅烷偶联剂	KM-403			4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
脞化合物	1.2DMZ	108	2	3										
	1B2MZ	184	2		2.6	2.6								
	1B2PZ	234	2				3					1		
	1BM12	138	2					2.1						
	3010	265	3						3					
	K-61B	409	3							3				
	2P4MZ	182	1								3			
	2E4MZ	110	1									1.5	3	
	SA-810	318	1											3
	叔氨基当量			0.0556	0.0283	0.0283	0.0256	0.0304	0.0340	0.0220	0.0165	0.0136	0.0273	0.0094
脞化合物的叔氨基/环氧基 当量比			0.09961	0.05067	0.04776	0.04597	0.05457	0.06089	0.03945	0.02955	0.02445	0.0489	0.01691	
含水量 (质量ppm)			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
物性	固化性@100℃			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	粘度 (Pa·s)			3.795	3.442	0.468	4.430	3.360	6.15	3.459	3.447	4.053	4.739	2.973
	雾度 (等离子体处理前)			0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0	0.1
	雾度 (等离子体处理后)			12.9	6.8	0.2	12.7	6.6	19.8	2.4	23.5	2.9	54.9	58.2

[0429] 关于实施例 26 ~ 实施例 34 以及比较例 3 ~ 比较例 4 的任意表面密封剂, 等离子体处理前的固化物层的雾度被充分减少。而且, 关于实施例 26 ~ 实施例 34 的表面密封剂,

将等离子体处理后的固化物层的雾度值抑制为小于 30%，相对于此，关于比较例 3～比较例 4 的表面密封剂，等离子体处理后的固化物层的雾度值超过 50%。

[0430] 特别是关于实施例 26～实施例 32 的表面密封剂，可将等离子体处理后的固化物层的雾度值抑制为小于 20%。此现象暗示着如果将固化促进剂的咪唑环的 1 位所键合的氢原子置换为其他取代基，则可更有效地抑制由于等离子体所造成的雾度上升。

[0431] 本申请主张于 2011 年 6 月 23 号申请的日本特愿 2011-139578 以及于 2011 年 7 月 12 号申请的日本特愿 2011-154352 的优先权，这些申请说明书及附图所记载的内容全部引用于本说明书中。

[0432] 产业上的可利用性

[0433] 本发明的第一形态的表面密封剂具有良好的固化性，且储存稳定性优异。因此，可提高光半导体器件的制造效率。而且，具备通过本发明的第二形态的表面密封剂的固化物层进行了表面密封的光半导体的光半导体器件，可抑制固化物层的雾度上升。特别是可有效地抑制进行等离子体处理时的雾度上升。因此，即使通过等离子体 CVD 在固化物层上成膜无机化合物层，也可以维持固化物层的透明性。因此，本发明的光半导体器件、特别是有机 EL 器件的光取出效率提高。

[0434] 符号说明

[0435] 20、20'：有机 EL 器件

[0436] 22：基板

[0437] 24：有机 EL 元件

[0438] 26：密封基板

[0439] 28：表面密封层

[0440] 28-1：固化物层

[0441] 28-2：钝化层

[0442] 28-3：第 2 树脂固化物层

[0443] 30：反射像素电极层

[0444] 32：有机 EL 层

[0445] 34：透明对向电极层。

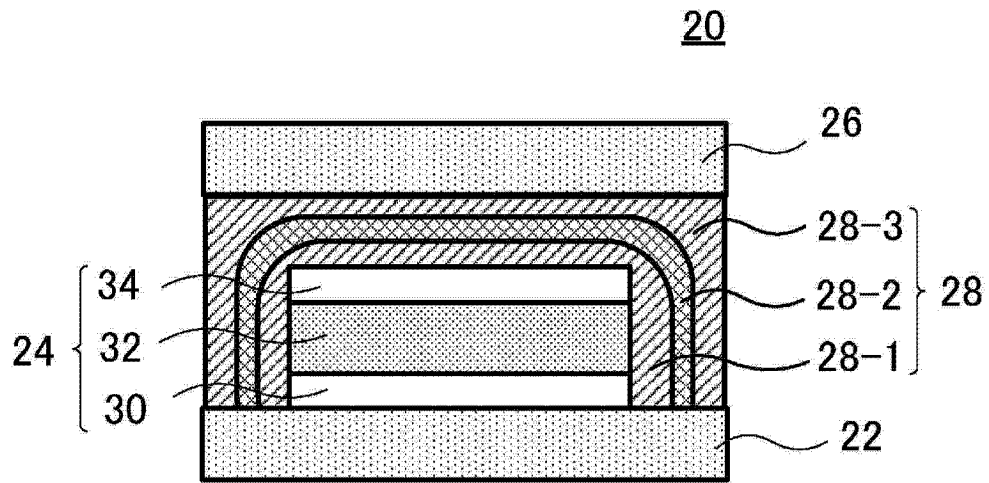


图 1A

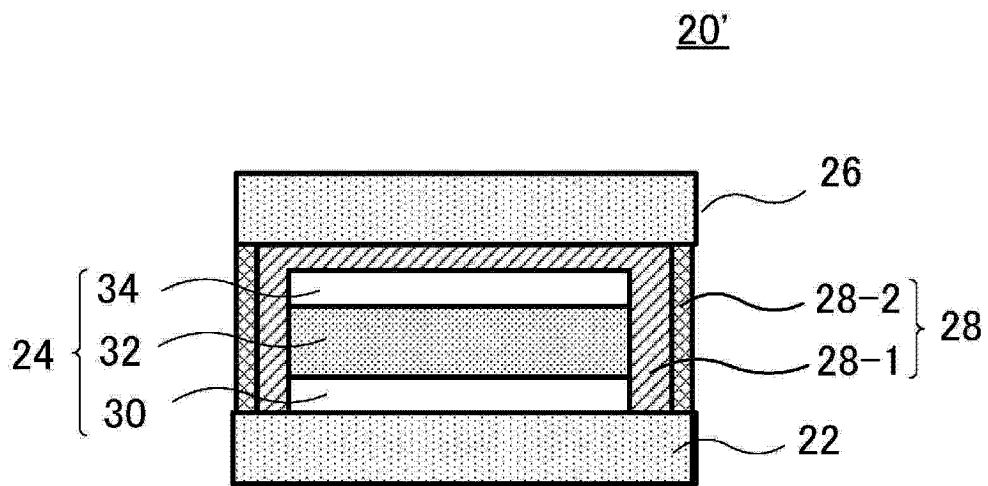


图 1B

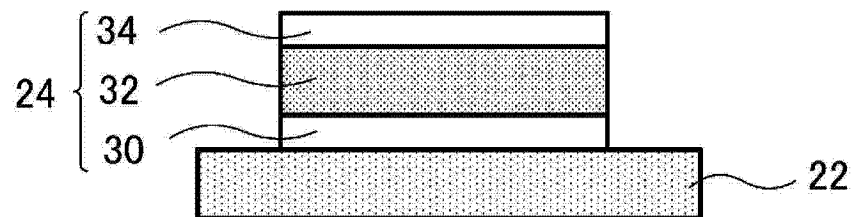


图 2A

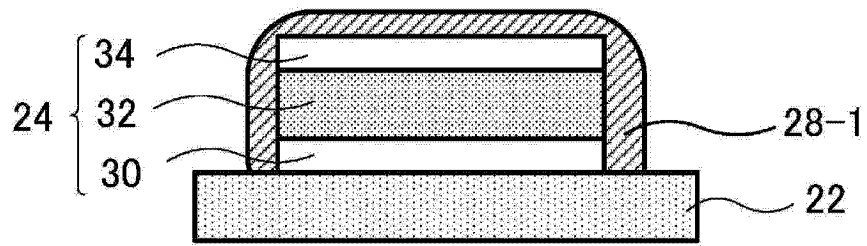


图 2B

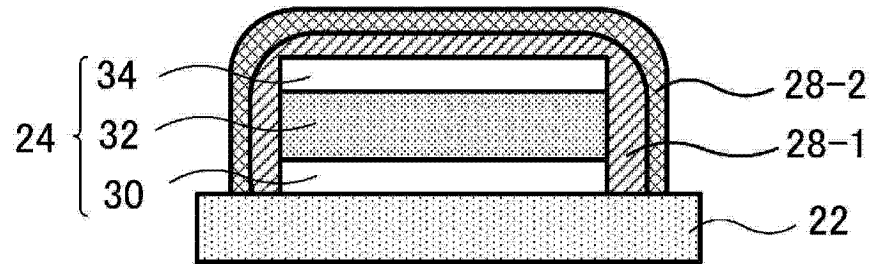


图 2C

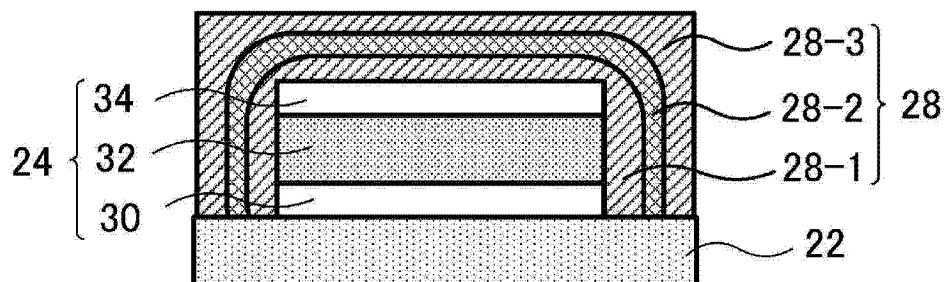


图 2D

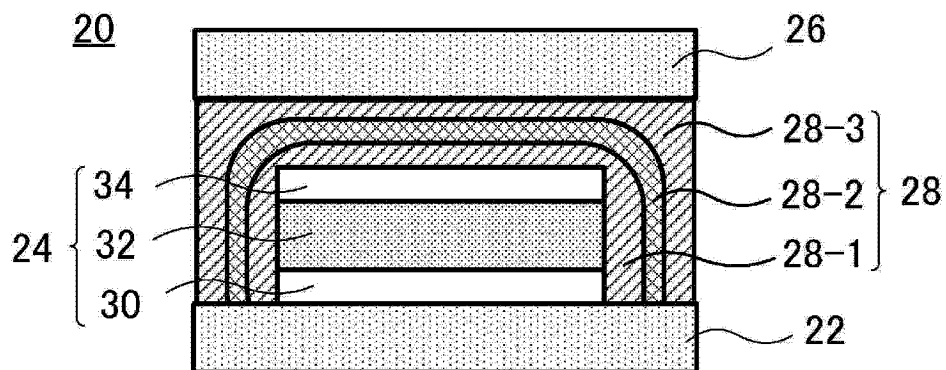


图 2E

专利名称(译)	光半导体用的表面密封剂、使用其的有机EL器件的制造方法、有机EL器件以及有机EL显示面板		
公开(公告)号	CN103636286A	公开(公告)日	2014-03-12
申请号	CN201280030854.3	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)	三井化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
[标]发明人	山本佑五 冈部润 大池节子		
发明人	山本佑五 冈部润 大池节子		
IPC分类号	H05B33/04 C08G59/70 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5246 C08G59/70 H01L51/5012 H01L51/5253 C08K5/16 H01L51/56 C08L63/00		
代理人(译)	钟晶		
优先权	2011139578 2011-06-23 JP 2011154352 2011-07-12 JP		
其他公开文献	CN103636286B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的第一目的在于提供一种密封树脂层的原料，其是用于密封光半导体的树脂组合物，具有良好的固化性，且储存稳定性优异；优选提供一种进一步耐候性优异的密封树脂层的原料。本发明的第一形态的光半导体用的表面密封剂包含环氧树脂 (a) 和金属配位化合物 (b1)，且其通过E型粘度计而在25°C、1.0rpm下测定的粘度为10mPa·s~10000mPa·s，所述环氧树脂 (a) 在1分子内具有2个以上环氧基，所述金属配位化合物 (b1) 包含选自由Zn、Bi、Ca、Al、Cd、La、Zr所组成的组中的1种以上金属离子、可与所述金属离子形成配位化合物且不具有N-H键的叔胺、以及分子量为17~200的阴离子性配位基。

