

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月17日(17.03.2016)

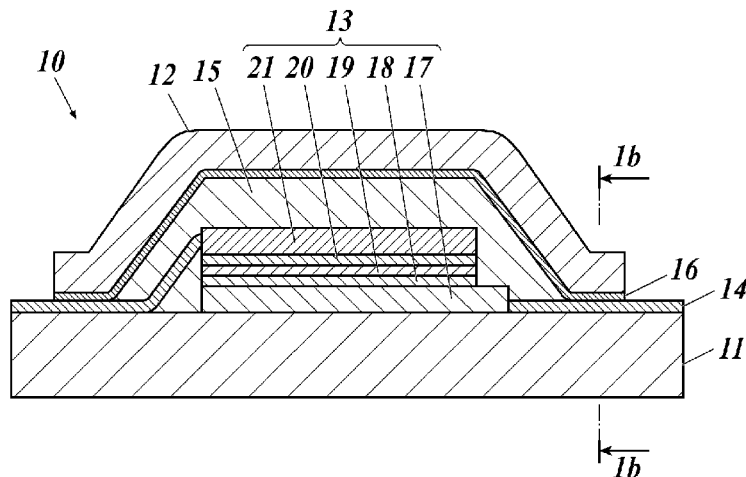


(10) 国際公開番号
WO 2016/039237 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074965
 - (22) 国際出願日: 2015年9月2日(02.09.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-182065 2014年9月8日(08.09.2014) JP
 - (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 高向 保彦(TAKAMUKI, Yasuhiko); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FUNCTIONAL ELEMENT AND FUNCTIONAL ELEMENT PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 機能素子及び機能素子の製造方法



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a functional element that has both sealing ability and flexibility. Another objective is to provide a production method for this functional element. This functional element is a functional element having an electronic element on a flexible base material, the functional element being characterized by being bendable to a curvature radius of 2 mm or less.

(57) 要約: 本発明の課題は、封止性とフレキシブル性を兼ね備えた機能素子を提供することである。また、その機能素子の製造方法を提供することである。本発明の機能素子は、フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子であって、該機能素子が、曲率半径2mm以下で折り曲げることができることを特徴とする。

WO 2016/039237 A1

明 細 書

発明の名称：機能素子及び機能素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は機能素子及び機能素子の製造方法に関する。より詳しくは、封止性とフレキシブル性を兼ね備えた機能素子及びその機能素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機EL (Electroluminescence) 素子や有機薄膜太陽電池等の有機材料からなる機能素子は、曲げることが可能で折りたたんだり、巻きつけたりして使用することができるフレキシブル性を有する機能素子として期待されているが、酸素や水分に極めて弱い。例えば、有機EL素子を用いてディスプレイや照明装置を構成する場合に、有機材料自体が酸素や水分によって変質して、輝度が低下したり、ひいては、発光しなくなるといった欠点がある。

[0003] このため、その片面に有機EL素子を形成した基板の周囲にダムを設け、それに接して内部に平坦化樹脂層を形成後に、該ダム及び平坦化樹脂層の全面を覆うように無機膜で封止する封止構造により酸素及び水蒸気の遮断性に優れた封止技術が知られている（特許文献1参照。）。

[0004] しかしながら上記技術では十分な封止性を確保するために無機膜を厚くしたり、さらにその上に平坦化樹脂層と無機膜層を複数設ける必要があり封止部材が厚くなり、フレキシブル性を有するディスプレイの実現に対して不十分であることが分かった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-253036号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、封止性とフレキシブル性を兼ね備えた機能素子を提供することである。また、その機能素子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、基材上の有機平坦化樹脂層で覆われた電子素子を取り囲む無機層を介して、封止フィルムのガスバリアー層と無機層とを真空常温接合することで機能素子のフレキシブル性が格段に改善されることを見だし本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0009] 1. フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子であって、該機能素子が、曲率半径2 mm以下で折り曲げることができることを特徴とする機能素子。

[0010] 2. 前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムが設けられ、該ダムで囲われた内部に前記電子素子を覆う有機平坦化樹脂層が設けられ、前記有機平坦化樹脂層の高さが、前記ダムの高さに対して0～±2 μmの範囲内にあり、さらに、該ダム、又は該ダム及び該有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とが接合された機能素子であることを特徴とする第1項に記載の機能素子。

[0011] 3. 前記ガスバリアー層が、SiOCを含有することを特徴とする第2項に記載の機能素子。

[0012] 4. 前記電子素子とその周囲の基材とが、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆され、さらに、SiOCを含有するガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とが、接合された機能素子であることを特徴とする第1項に記載の機能素子。

[0013] 5. 第1項又は第4項に記載の機能素子を製造する機能素子の製造方法であって、少なくとも以下の三つの工程を経て製造することを特徴とする機能素子の製造方法。

- (1) 電子素子を準備する工程
- (2) 前記電子素子とその周囲の基材とを、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆する工程
- (3) ガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とを真空常温接合により接合する工程

6. 第1項から第3項までのいずれか一項に記載の機能素子を製造する機能素子の製造方法であって、少なくとも以下の四つの工程を経て製造することを特徴とする機能素子の製造方法。

- (1) 電子素子を準備する工程
- (2) 前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムを設ける工程
- (3) 前記ダムで囲われた内部に電子素子を覆う有機平坦化樹脂層を設ける工程
- (4) 前記ダム、又は前記ダム及び前記有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とを真空常温接合により接合する工程

発明の効果

[0014] 本発明の上記手段により、封止性とフレキシブル性を兼ね備えた機能素子を提供することができる。また、その機能素子の製造方法を提供することができる。

[0015] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0016] 従来、十分な封止性を確保するために電子素子上に封止部材を厚くしてガスバリアー性の改善をしてきたが、フレキシブル性を阻害する要因として、この厚さだけでなく、封止部材を電子素子に接合するための接着剤の厚さも大きく影響していたと考えられる。通常接着材により封止部材を電子素子と接合する場合20 μ m程度の厚さで接合するが、本発明の場合、接合部は10~20nm程度の厚さで、かつ、無機層を介して真空常温接合することにより接合の強さも接着剤を使用するよりはるかに大きいことからフレキシブル

性が格段に向上したものと考えられる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1A]本発明の第1の実施形態による機能素子を示す断面概略図
[図1B]本発明の第1の実施形態による機能素子を示す断面概略図
[図1C]本発明の第2の実施形態による機能素子を示す断面概略図
[図1D]本発明の第2の実施形態による機能素子を示す断面概略図
[図2]ガスバリアー性フィルムを作製するために好適に利用できるプラズマCVD装置の一例を示す図
[図3]ガスバリアー性フィルムを作製するために好適に利用できるプラズマCVD装置の一例を示す図
[図4]本発明に係る真空常温接合装置の一例を示す断面概略図
[図5]本発明に係る真空常温接合装置における真空常温接合のための加圧状態を示す断面概略図
[図6]本発明に係る真空常温接合装置のさらなる一例を示す斜視図
[図7A]本発明の機能素子の製造工程を模式的に示す図
[図7B]本発明の機能素子の製造工程を模式的に示す図
[図7C]本発明の機能素子の製造工程を模式的に示す図

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明の機能素子は、フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子であって、該機能素子が、曲率半径2mm以下で折り曲げることができることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項6までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。
- [0019] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記電子素子とその周囲の基材とが、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆され、さらに、ガスバリアー層を有する封止フィルムのガスバリアー層と前記無機層とが、真空常温接合により接合された機能素子であることが好ましい。
- [0020] また、前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムが設けられ、該ダムで囲われた内部に前記電子素子を覆う有機平坦化樹脂層が設けられ、さら

に、該ダム、又は該ダム及び該有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とが真空常温接合により接合された機能素子であることが、本発明の効果発現の観点から好ましい。また、本発明においては、前記有機平坦化樹脂層の高さが、ダムの高さに対して0～±2 μmの範囲内にあることが好ましい。

[0021] さらに、前記ガスバリアー層が、SiOCを含有することが、優れたガスバリアー性とフレキシブル性とを高める上で好ましい。

[0022] また、本発明の機能素子の製造方法は、フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子の製造方法であって、少なくとも以下の三つの工程を経て製造することを特徴とする機能素子の製造方法であることが好ましい。

(1) 電子素子を準備する工程

(2) 前記電子素子とその周囲の基材とを、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆する工程

(3) ガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とを真空常温接合により接合する工程

さらに、本発明の機能素子の製造方法は、フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子の製造方法であって、少なくとも以下の四つの工程を経て製造することを特徴とする機能素子の製造方法であることが好ましい。

(1) 電子素子を準備する工程

(2) 前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムを設ける工程

(3) 前記ダムで囲われた内部に電子素子を覆う有機平坦化樹脂層を設ける工程

(4) 前記ダム、又は前記ダム及び前記有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とを真空常温接合により接合する工程

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様に

ついて詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0023] [機能素子]

本発明の機能素子は、フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子であって、該機能素子が、曲率半径 2 mm 以下で折り曲げることができることを特徴とする。

[0024] 本発明の第 1 の実施形態によれば、電子素子とその周囲の基材とが、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆され、さらに、ガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とが、真空常温接合により接合された機能素子が提供される。

[0025] 本発明の第 2 の実施形態によれば、電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムが設けられ、該ダムで囲われた内部に前記電子素子を覆う有機平坦化樹脂層が設けられ、さらに、該ダム、又は該ダム及び該有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とが真空常温接合により接合された機能素子が提供される。

[0026] 本発明は、封止性とフレキシブル性を兼ね備えた機能素子を提供するために、封止フィルムと電子素子との接合において特徴がある。すなわち基材上の有機平坦化樹脂層で覆われた電子素子を取り囲む無機層を介して、封止フィルムのガスバリアー層と無機層とを真空常温接合することで機能素子のフレキシブル性が格段に改善されることを見だし本発明に至った。ここで取り囲むとは、具体的には有機平坦化樹脂層で覆われた電子素子の全面を無機層で覆ってもよいし、有機平坦化樹脂層で覆われた電子素子の周囲に無機層で被覆されたダムが設けられていてもよい。

[0027] 第 1 の実施形態においては、基材とその周囲の基材上で、有機平坦化樹脂層を被覆する無機層と封止フィルムのガスバリアー層とが真空常温接合で接合され、本発明の第 2 の実施形態によれば、ダムで囲われた内部に前記電子素子を覆う有機平坦化樹脂層が設けられ、該ダム、又は該ダム及び該有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリア

一層とが真空常温接合により接合される。

[0028] このような構成により、電子素子を取り囲む無機層と封止フィルムのガスバリアー層とが強固に接合され、かつ電子素子を覆う封止部材を薄くすることができるため、酸素及び水分の電子素子への侵入を防止することができ、フレキシブル性にも優れた機能素子を提供することができると考えられる。

[0029] なお、本発明において真空常温接合とは、接合する二つの対象物の接合面に真空中でAr原子などを照射する、又はArプラズマなどに曝すことで表面の自然酸化膜や有機物などの汚染物を除去した後、真空中で二つの対象物の接合面を接触、加圧することにより接合する方法のことをいう。詳細は「機能素子の製造方法」において説明する。

[0030] また、電子素子とは、機能素子の本体をいい、具体的には基材上の二つの電極で挟まれた封止前の機能素子をいう。

[0031] 以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施形態のみには制限されない。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0032] 本発明の機能素子は、例えば、有機EL素子であってもよい。以下の説明では、代表的な実施形態として本発明の機能素子が、有機EL素子である場合を例に挙げて説明するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみに制限されない。

[0033] 図1Aは本発明の第1の実施形態に係る機能素子10の断面概略図の一例である。すなわち、図1Aに示す機能素子10は、基材11、封止フィルム12、基材11と封止フィルム12との間に位置する電子素子13、それを被覆する有機平坦化樹脂層15及び無機層16を有する。封止フィルムは電子素子側の面にガスバリアー層を有している。そして、基材11上には、電子素子を外部から制御するための電極（取り出し電極）14が形成されている。有機平坦化樹脂層15と無機層16に被覆された電子素子13は、封止フィルム12と、真空常温接合されることにより封止されている。

[0034] 図1Bは、図1Aの1bの断面を模式的に表した図である。すなわち、基

材 1 1 上に、取り出し電極 1 4 が形成されており、電極 1 4 の上に、無機層 1 6 が形成されることによって、電極 1 4 が形成されることによって生じる基材 1 1 上の凹凸を吸収することができる。

[0035] 図 1 C は本発明の第 2 の実施形態に係る機能素子 1 0 の断面概略図の一例である。電子素子 1 3 の周囲には無機層 1 6 で被覆されたダム 2 3 が設けられ、このダムに囲われた内部に電子素子 1 3 を覆う有機平坦化樹脂層 1 5 が設けられている。ダム 2 3 及び有機平坦化樹脂層 1 5 の全面とガスバリアー層を有する封止フィルム 1 2 のガスバリアー層とは、真空常温接合で接合されることにより封止されている。

[0036] 図 1 D は、図 1 C の 1 d の断面を模式的に表した図である。すなわち、基材 1 1 に、取り出し電極 1 4 が形成されており、電極 1 4 の上に、有機層（ダム本体） 2 2 を無機層 1 6 で被覆したダム 2 3 及び封止フィルム 1 2 が形成されている。

[0037] 上記図 1 A ~ 1 D に示す実施形態において、電子素子 1 3 は有機 EL 素子本体であり、第一電極（陽極） 1 7、正孔輸送層 1 8、発光層 1 9、電子輸送層 2 0、及び第二電極（陰極） 2 1 が順に積層されることにより形成される。

[0038] <折り曲げ試験方法>

本発明ではフレキシブル性の評価方法として曲率半径を固定して繰り返し折り曲げすることに対する耐久性を評価する方法を採用する。この方法により、所定の曲率半径において、折り曲げることができるか否かの判定と、さらにフレキシブル性の耐久性を評価することができる。具体的にはフレキシブルディスプレイ素子の機械的ストレステスト（IEC 62715-6-1 Ed. 1）に規定されている繰り返し屈曲テスト法が挙げられる。これは機能素子を一定の曲率半径になるように U 字型に折り曲げたところで素子の両端を前後に繰り返しスライドすることによって繰り返し折り曲げすることができる。装置例としてはユアシステム機器株式会社製の U 字折り返し試験機等が挙げられる。その他の試験条件としては屈曲速度が挙げられるが、

本発明においては、試験期間や実際の使用現場を考慮して1分間に60回の繰り返し速度で行う。

[0039] 曲率半径2mm以下で折り曲げることが可能か否かのフレキシブル性の判定と、さらにフレキシブル性の耐久性は、上記試験を行ったあとに、例えば85℃・85%RHの環境に24時間放置して発光試験を行うことにより、封止性を評価して行うことができる。

[0040] [機能素子の構成部材]

以下、本実施形態の機能素子を構成する部材について、詳細に説明する。

[0041] 機能素子10は、上記で説明した基材11、封止フィルム12、電子素子13、電極14、有機平坦化樹脂層15、無機層23及びダム22に加えて、さらに他の層を有していてもよい。ここで、他の層とは、特に制限されないが、例えば、電極、電子素子の安定化のための安定化層、ガス吸収層、中間層等が挙げられる。

[0042] [フレキシブル性を有する基材]

本発明に係るフレキシブル性を有する基材としては、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能なフレキシブル性を有する基材、例えば、樹脂フィルムを用いることを要する。

[0043] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチル

メタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アトロン（商品名、J S R社製）又はアペル（商品名、三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等のフィルムが挙げられる。

[0044] 本発明に係る基材の水蒸気透過度は、 $40^{\circ}\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ で $5 \times 10^{-3} \text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、 $5 \times 10^{-4} \text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0045] さらに、封止フィルムとして好適に用いられるガスバリアー性フィルムについて、以下で説明する。

[0046] <支持体>

ガスバリアー性フィルムに用いられる支持体は、長尺なものであって、後述のガスバリアー性（単に「バリアー性」とも称する）を有するガスバリアー層を保持することができるものであり、下記のような材料で形成されるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0047] 支持体の例としては、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、トリアセテートセルロース（TAC）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の各樹脂のフィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（例えば、製品名Silia-DEC；チッソ株式会社製、及び製品名シルプラス（登録商標）；新日鉄住金化学株式会社製等）、さらには前記樹脂を2層以上積層して構成される樹脂フィルム等を挙げることができる。

[0048] コストや入手の容易性の点では、ポリエチレンテレフタレート（PET）

、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）等が好ましく用いられ、光学的透明性、複屈折の小ささから流延法で製造される、TAC、COC、COP、PCなどが好ましく用いられ、また、光学的透明性、耐熱性、ガスバリアー層との密着性の点においては、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサン耐熱透明フィルムが好ましく用いられる。

[0049] 一方で、例えば、フレキシブルディスプレイの機能素子用途でガスバリアー性フィルムを用いる場合、アレイ作製工程でプロセス温度が200℃を超える場合がある。ロールtoロールによる製造の場合、支持体には常にある程度の張力が印加されているため、支持体が高温下に置かれて支持体温度が上昇した際、支持体温度がガラス転移点を超えると支持体の弾性率は急激に低下して張力により支持体が伸び、ガスバリアー層にダメージを与える懸念がある。したがって、このような用途においては、ガラス転移点が150℃以上の耐熱性材料を支持体として用いることが好ましい。すなわち、ポリイミドやポリエーテルイミド、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルムを用いることが好ましい。ただし、これらに代表される耐熱性樹脂は非結晶性のため、結晶性のPETやPENと比較して吸水率は大きな値となり、湿度による支持体の寸法変化がより大きくなって、ガスバリアー層にダメージを与える懸念がある。しかし、これらの耐熱性材料を支持体として用いたときでも、両面にガスバリアー層を形成することにより、高温高湿の過酷な条件下での支持体フィルム自身の吸脱湿による寸法変化を抑制することができ、ガスバリアー層へのダメージを抑制することができる。したがって、耐熱性材料を支持体として用い、かつ、両面にガスバリアー層を形成することがより好ましい態様のひとつである。また、高温時の支持体の伸縮を低減するために、ガラス繊維、セルロースなどを含む支持体も好ましく用いられる。

[0050] 支持体の厚さは5～500μmの程度が好ましく、10～250μmの範囲がより好ましい。

- [0051] また、支持体は透明であることが好ましい。ここでいう支持体が透明とは、可視光（光波長400～700nmの範囲）の光透過率が80%以上であることを示す。
- [0052] 支持体が透明であり、支持体上に形成するガスバリアー層も透明であることにより、透明なガスバリアー性フィルムとすることが可能となるため、有機EL素子等の透明基板とすることも可能となるからである。
- [0053] また、上記に挙げた樹脂等を用いた支持体は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。
- [0054] 本発明に係るガスバリアー性フィルムに用いられる支持体は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により熔融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の支持体を製造することができる。
- [0055] また、未延伸の支持体を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸等の公知の方法により、支持体の流れ（縦軸）方向、又は支持体の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸支持体を製造することができる。
- [0056] この場合の延伸倍率は、支持体の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向及び横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。さらには、延伸フィルムにおいて基板の寸法安定性を向上するために、延伸後の緩和処理をすることが好ましい。
- [0057] また、本発明に係る支持体においては、ガスバリアー層を形成する前に、その表面にコロナ処理を施してもよい。
- [0058] 本発明に用いられる支持体の表面粗さとしては、JIS B0601:2001で規定される10点平均粗さRzが1～500nmの範囲にあることが好ましく、5～400nmの範囲にあることがより好ましく、300～350nmの範囲にあることがさらに好ましい。
- [0059] また、支持体表面において、JIS B0601:2001で規定される

中心線平均表面粗さ（ R_a ）が0.5～12nmの範囲にあることが好ましく、1～8nmの範囲にあることがより好ましい。

[0060] <ガスバリアー層>

本発明で用いられるガスバリアー層の材料としては、特に制限されず、様々な無機バリアー材料を使用することができる。無機バリアー材料の例としては、例えば、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、チタン（Ti）、銅（Cu）、セリウム（Ce）及びタンタル（Ta）からなる群より選択される少なくとも1種の金属の単体、上記金属の酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物又は酸化炭化物等の金属化合物が挙げられる。

[0061] 前記金属化合物のさらに具体的な例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ニオブウム、アルミニウムシリケート（ $SiAlO_x$ ）、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化ケイ素、酸素含有炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、酸窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素、酸窒化ホウ素、酸化ホウ化ジルコニウム、酸化ホウ化チタン、及びこれらの複合体等の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸窒化物、金属酸化ホウ化物、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）、並びにこれらの組み合わせ等の無機バリアー材料が挙げられる。酸化インジウムスズ（ITO）、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート（ $SiAlO_x$ ）、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素及びこれらの組み合わせは、特に好ましい無機バリアー材料である。ITOは、それぞれの元素成分を適切に選択することによって導電性になり得るセラミック材料の特殊部材の一例である。

[0062] ガスバリアー層の形成方法は、特に制限されず、例えば、スパッタリング法（例えば、マグネトロンカソードスパッタリング、平板マグネトロンスパッタリング、2極AC平板マグネトロンスパッタリング、2極AC回転マグネトロンスパッタリングなど）、蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビー

ム蒸着、イオンビーム蒸着、プラズマ支援蒸着など)、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、触媒化学気相成長法 (Cat-CVD)、容量結合プラズマCVD法 (CCP-CVD)、光CVD法、プラズマCVD法 (PE-CVD)、エピタキシャル成長法、原子層成長法、反応性スパッタ法等の化学蒸着法等が挙げられる。

[0063] また、前記ガスバリアー層は、有機ポリマーを含む有機層を含んでいてもよい。すなわち、前記ガスバリアー層は、上記無機バリアー材料を含む無機バリアー層と有機層との積層体であってもよい。

[0064] 有機層は、例えば、有機モノマー又は有機オリゴマーを支持体に塗布し、層を形成し、続いて例えば、電子ビーム装置、UV光源、放電装置、又はその他の好適な装置を使用して重合及び必要に応じて架橋することにより形成することができる。また、例えば、フラッシュ蒸発及び放射線架橋可能な有機モノマー又は有機オリゴマーを蒸着した後、前記有機モノマー又は前記有機オリゴマーからポリマーを形成することによっても、有機層は形成される。コーティング効率は、支持体を冷却することにより改善され得る。有機モノマー又は有機オリゴマーの塗布方法としては、例えば、ロールコーティング (例えば、グラビアロールコーティング)、スプレーコーティング (例えば、静電スプレーコーティング) 等が挙げられる。また、無機バリアー層と有機層との積層体の例としては、例えば、国際公開第2012/003198号、国際公開第2011/013341号に記載の積層体などが挙げられる。

[0065] 無機バリアー層と有機層との積層体である場合、各層の厚さは同じでもよいし異なってもよい。無機バリアー層の厚さは、好ましくは3~1000nm、より好ましくは10~300nmの範囲である。有機層の厚さは、好ましくは100nm~100 μ m、より好ましくは1~50 μ mの範囲である。

[0066] さらに、ポリシラザン、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) などの無機前駆体を含む塗布液を支持体上にウェットコーティングした後真空紫外光

の照射などにより改質処理を行い、ガスバリアー層を形成する方法や、樹脂支持体への金属めっき、金属箔と樹脂支持体とを接着させる等のフィルム金属化技術などによっても、ガスバリアー層は形成される。

[0067] 高いガスバリアー性と本発明の効果をより効果的に得るという観点から、前記ガスバリアー層は、ポリシラザンを含む層を改質処理して形成されるか、 SiOC を含有するか又は無機バリアー層と有機層との積層体であることが好ましい。

[0068] この中では、ガスバリアー層は、 SiOC を含有することが好ましい。具体的には、例えば、プラズマCVD法又はスパッタリング法により生成する SiOC を含有するガスバリアー層であることが好ましい。このような構成は、ガスバリアー性とフレキシブル性を両立する観点から好ましい。 SiOC は厳密には SiO_xC_y であり、堆積方法、堆積条件によって様々な組成の Si 、 O 、 C を有するガスバリアー層が形成できるが、以下の説明ではこれらを総称して SiOC と表記する。

[0069] 前記ガスバリアー層は、単層でもよいし2層以上の積層構造であってもよい。2層以上の積層構造である場合、各層の材料は同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。以下、プラズマCVD法を用いて形成されるガスバリアー層について、詳細に説明する。

[0070] 図2は、ガスバリアー層の形成に用いることのできるプラズマCVD装置の一実施形態を模式的に表した概略図である。

[0071] 図2に示すプラズマCVD装置51の構成としては、プラズマCVD放電により成膜を形成するための製膜用チャンバー52が設置されている。このチャンバー52内には、上部電極53と下部電極54が対向する位置に設置されている。また、下部電極54には所定の周波数（例えば、90kHz）を有する所定の電力（例えば、投入電力：300W）を印加するための電源装置55に接続されている。電源装置55による電力印加により、上部電極53と下部電極54の間の空間にプラズマ放電を発生させることができる。なお、図2に示すように、チャンバー52と、上部電極53と、電源装置5

5は、いずれもアース（接地）されている。

[0072] また、プラズマCVD装置51には、各成膜ガス貯蔵部56a、56b、56cが設けられている。さらに、これら各成膜ガス貯蔵部56a～56cは、配管57によりの電極近傍に設けられたガス導入口58と連結されている。かかる構成により、各成膜ガス貯蔵部56a、56b、56cから配管57を通じて、ガス導入口58から各成膜ガスを所望の組成（成分濃度）に調整した混合ガスをチャンバー52内の上部電極53と下部電極54との間の空間に供給し、プラズマ放電領域59を形成することができる。この際、支持体2を下部電極54側に装着することで、支持体2上に蒸着膜として所望のガスバリアー層3（炭素含有の酸化ケイ素（SiOC）膜）の成膜を行うことでガスバリアー性フィルム（ガスバリアー層を有する封止フィルム）1を形成することができる。

[0073] さらに各成膜ガス貯蔵部56a～56cからガス導入口58までの配管57上には、各成膜ガスの供給・停止のために開閉機構及び各成膜ガスの流量（流速）を調整するための調節機構を有するバルブ60a、60b、60cが設けられている。

[0074] また、成膜ガス（例えば、HMDSO（ヘキサメチルジシロキサン）ガスなどの有機ケイ素化合物ガス（原料ガス）と、酸素ガスなどの反応ガスと、ヘリウムガスなどのキャリアガス）を供給しつつ、チャンバー52内をプラズマCVDを行うのに必要なレベルの減圧（真空）状態を保持するための真空ポンプ（例えば、油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ等）61が設けられている。この真空ポンプ61とチャンバー52の間には、バルブ62が設けられている。このバルブ62の開閉度、更にはバルブ60a、60b、60cの開閉度、電源装置55による電力印加度を制御することにより、チャンバー52内の圧力（真空度）、ガス組成（有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスの流量又は流量比）、プラズマ放電量（有機ケイ素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力の大きさ）を所定の範囲内で調整することで、支持体2上に蒸着膜として所望のガスバリアー層3の成膜を行うことでガスバリアー性フ

ィルム1を形成することができる。

[0075] 上記した図2に示すプラズマCVD装置51を用いて支持体の片面（又は両面）にプラズマCVD法によってバリアー層を形成するには、まず、支持体2として、所定の大きさ及び厚さのシート状又はフィルム状の支持体（好ましくは無色透明な樹脂支持体）を準備し、プラズマCVD装置51のチャンバー52内の下部電極54側に装着する。次に、CVD装置51のチャンバー52内を、真空ポンプ61（例えば、油回転ポンプ及びターボ分子ポンプ）により、到達真空度（例えば、 4.0×10^{-3} Pa程度）まで減圧する。また、原料ガスとして有機ケイ素化合物ガス（例えば、HMDSOガス）、反応ガスとして酸素ガス、キャリアガスとして、不活性ガス（例えば、ヘリウムガス）を成膜ガス貯蔵部56a、56b、56cにそれぞれ充填し、準備する。

[0076] 次に、下部電極54に所定（例えば、90kHz）の周波数を有する電力（投入電力として、例えば、300W程度）を電源装置55により印加する。そして、チャンバー52内の電極近傍に設けられたガス導入口58から、有機ケイ素化合物ガス（例えば、HMDSOガス）を所定流量（例えば、1.5sccm標準条件）、酸素ガスを所定流量（例えば、10sccm標準条件）、ヘリウムガスを所定流量（例えば、30sccm標準条件）として導入し、有機ケイ素化合物ガス（HMDSO）流量、酸素ガス流量、投入電力量を調整し、炭素濃度比率を調節する。

[0077] また真空ポンプ61とチャンバー52との間にあるバルブ62の開閉度を制御することにより、成膜用チャンバー52内の圧力を所定圧力（例えば、 $0.25 \text{ Torr} = 33.325 \text{ Pa}$ 程度）に保ち、シート状又はフィルム状の支持体2上に蒸着膜として所望のガスバリアー層3の成膜を行うことでガスバリアー性フィルム1を形成する。蒸着膜であるガスバリアー層3の膜厚が所定の膜厚（例えば、100nm程度）になるまで成膜を行うことで、ガスバリアー性フィルム1（支持体2+ガスバリアー層3）を得ることができる。

- [0078] なお、図2に示すプラズマCVD装置51を用いて支持体の片面（又は両面）にプラズマCVD法によってガスバリアー層を形成する場合には、当該プラズマCVD装置51に支持体2を1回だけ通して所望のガスバリアー層を形成してもよいが、必要に応じて、当該プラズマCVD装置51に支持体2を2回以上通して所望のガスバリアー層3を形成するようにしてもよい。
- [0079] ガスバリアー層3の組成におけるケイ素、酸素、炭素の原子比は、上記したように、原料ガスの種類、原料ガスである有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスの流量（又は流量比）を調節して制御を行うことができる。
- [0080] ここで、前記電源装置55としては、適宜公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このような電源装置55は、これに接続された下部電極54に電力を供給して、上部電極53と下部電極54の間の空間にプラズマ放電を発生させることができる。このような電源装置55としては、より効率よくプラズマCVD法を実施することが可能となることから、交流電源などを利用することが好ましい。また、このような電源装置55としては、より効率よくプラズマCVD法を実施することが可能となることから、印加電力を100W～10kWの範囲とすることができ、かつ交流の周波数を50Hz～500kHzの範囲とすることが可能なものであることがより好ましい。
- [0081] また、プラズマ放電中のチャンバー52内の圧力を0.1Pa以上、好ましくは0.5Pa以上であり、50Pa以下、好ましくは10Pa以下とすることが好ましい。これにより、上部電極53と下部電極54の間の空間にプラズマ放電を効率よく発生させることができ、優れた成膜性が得られる点で優れている。
- [0082] 前記ガス導入口58から供給される成膜ガス（原料ガス等）としては、原料ガス、反応ガス、キャリアガス、放電ガスを単独又は混合して用いられる。ガスバリアー層の形成に用いる前記成膜ガス中の原料ガスとしては、形成するガスバリアー層の材質に応じて適宜選択して使用することができる。このような原料ガスとしては、例えば、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物や

炭素を含有する有機化合物ガスを用いることができる。このような有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、ヘキサメチルジシラン（HMDS）、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、シラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）などを例示することができる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、化合物の取扱い性及び得られるガスバリアー層のガスバリアー性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また炭素を含有する有機化合物ガスとしては、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレンを例示することができる。これら有機ケイ素化合物ガスや有機化合物ガスは、ガスバリアー層の種類に応じて適切な原料ガスが選択される。

[0083] また、前記成膜ガスとしては、前記原料ガスのほかに反応ガスを用いてもよい。このような反応ガスとしては、前記原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となるガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスを組み合わせて使用することができる。

[0084] 前記成膜ガスとしては、前記原料ガスを真空チャンバー内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、前記成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用

いてもよい。このようなキャリアガス及び放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス；水素を用いることができる。

[0085] このような成膜ガスが原料ガスと反応ガスを含む場合には、原料ガスと反応ガスの比率としては、原料ガスと反応ガスを完全に反応させるために理論上必要となる反応ガスの量の比率よりも、反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことで、形成されるガスバリアー層において、優れたガスバリアー性や耐屈曲性を有効に発現することができる点で優れている。また、前記成膜ガスが前記有機ケイ素化合物と酸素とを含むものである場合には、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。

[0086] また、前記ガスバリアー層は、生産性の観点から、ロール to ロール方式で前記支持体の表面上に前記ガスバリアー層を形成させることが好ましい。また、このようなプラズマCVD法によりガスバリアー層を製造する際に用いることが可能な装置としては、特に制限されないが、少なくとも一對の成膜ローラーと、プラズマ電源とを備え、かつ前記一對の成膜ローラー間において放電することが可能な構成となっている装置であることが好ましく、例えば、図3に示す製造装置を用いた場合には、プラズマCVD法を利用しながらロール to ロール方式で製造することも可能となる。

[0087] 以下、図3を参照しながら、プラズマCVD法によるガスバリアー層の形成方法について、より詳細に説明する。なお、図3は、ガスバリアー層を製造するために好適に利用することが可能な製造装置の一例を示す模式図である。また、以下の説明及び図面中、同一又は相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0088] 図3に示す製造装置31は、送り出しローラー32と、搬送ローラー33、34、35、36と、成膜ローラー39、40と、ガス供給管41と、プラズマ発生用電源42と、成膜ローラー39及び40の内部に設置された磁

場発生装置43、44と、巻取りローラー45とを備えている。また、このような製造装置においては、少なくとも成膜ローラー39、40と、ガス供給管41と、プラズマ発生用電源42と、磁場発生装置43、44とが図示を省略した真空チャンバー内に配置されている。さらに、このような製造装置31において前記真空チャンバーは図示を省略した真空ポンプに接続されており、かかる真空ポンプにより真空チャンバー内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0089] このような製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39と成膜ローラー40）を一对の対向電極として機能させることが可能となるように、各成膜ローラーがそれぞれプラズマ発生用電源42に接続されている。そのため、このような製造装置31においては、プラズマ発生用電源42により電力を供給することにより、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間の空間に放電することが可能であり、これにより成膜ローラー39と成膜ローラー40との間の空間にプラズマを発生させることができる。なお、このように、成膜ローラー39と成膜ローラー40とを電極としても利用する場合には、電極としても利用可能なようにその材質や設計を適宜変更すればよい。また、このような製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39及び40）は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置することが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39及び40）を配置することにより、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となる。そして、このような製造装置によれば、CVD法により支持体2の表面上にガスバリアー層（乾式バリアー層）3を形成することが可能であり、成膜ローラー39上において支持体2の表面上にガスバリアー層成分を堆積させつつ、さらに成膜ローラー40上においても支持体2の表面上にガスバリアー層成分を堆積させることもできるため、支持体2の表面上にガスバリアー層3を効率よく形成することができる。

[0090] 成膜ローラー39及び成膜ローラー40の内部には、成膜ローラーが回転しても回転しないようにして固定された磁場発生装置43及び44がそれぞれ設けられている。

[0091] 成膜ローラー39及び成膜ローラー40にそれぞれ設けられた磁場発生装置43及び44は、一方の成膜ローラー39に設けられた磁場発生装置43と他方の成膜ローラー40に設けられた磁場発生装置44との間で磁力線がまたがらず、それぞれの磁場発生装置43、44がほぼ閉じた磁気回路を形成するように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置43、44を設けることにより、各成膜ローラー39、40の対向側表面付近に磁力線が膨らんだ磁場の形成を促進することができ、その膨出部にプラズマが収束され易くなるため、成膜効率を向上させることができる点で優れている。

[0092] また、成膜ローラー39及び成膜ローラー40にそれぞれ設けられた磁場発生装置43及び44は、それぞれローラー軸方向に長いレーストラック状の磁極を備え、一方の磁場発生装置43と他方の磁場発生装置44とは向かい合う磁極が同一極性となるように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置43、44を設けることにより、それぞれの磁場発生装置43、44について、磁力線が対向するローラー側の磁場発生装置にまたがることなく、ローラー軸の長さ方向に沿って対向空間（放電領域）に面したローラー表面付近にレーストラック状の磁場を容易に形成することができ、その磁場にプラズマを収束させることができたため、ローラー幅方向に沿って巻き掛けられた幅広の支持体2を用いて効率的に蒸着膜であるガスバリアー層3を形成することができる点で優れている。

[0093] 成膜ローラー39及び成膜ローラー40としては適宜公知のローラーを用いることができる。このような成膜ローラー39及び40としては、より効率よく薄膜を形成せしめるという観点から、直径が同一のものを使うことが好ましい。また、このような成膜ローラー39及び40の直径としては、放電条件、チャンバーのスペース等の観点から、直径が300～1000mm

φの範囲、特に300～700mmφの範囲が好ましい。成膜ローラーの直径が300mmφ以上であれば、プラズマ放電空間が小さくなることのないため生産性の劣化もなく、短時間でプラズマ放電の全熱量が支持体2にかかることを回避できることから、支持体2へのダメージを軽減でき好ましい。一方、成膜ローラーの直径が1000mmφ以下であれば、プラズマ放電空間の均一性等も含めて装置設計上、実用性を保持することができるため好ましい。

[0094] このような製造装置31においては、支持体2の表面がそれぞれ対向するように、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39と成膜ローラー40）上に、支持体2が配置されている。このようにして支持体2を配置することにより、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間の対向空間に放電を行ってプラズマを発生させる際に、一对の成膜ローラー間に存在する支持体2のそれぞれの表面を同時に成膜することが可能となる。すなわち、このような製造装置によれば、プラズマCVD法により、成膜ローラー39上にて支持体2の表面上にガスバリアー層成分を堆積させ、さらに成膜ローラー40上にてガスバリアー層成分を堆積させることができるため、支持体2の表面上にガスバリアー層を効率よく形成することが可能となる。

[0095] このような製造装置に用いる送り出しローラー32及び搬送ローラー33、34、35、36としては適宜公知のローラーを用いることができる。また、巻取りローラー45としても、支持体2上にガスバリアー層3を形成したガスバリアー性フィルム1を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0096] また、ガス供給管41及び真空ポンプとしては、原料ガス等を所定の速度で供給又は排出することが可能なものを適宜用いることができる。

[0097] また、ガス供給手段であるガス供給管41は、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間の対向空間（放電領域；成膜ゾーン）の一方に設けることが好ましく、真空排気手段である真空ポンプ（図示せず）は、前記対向空間の他方に設けることが好ましい。このようにガス供給手段であるガス供給管

41と、真空排気手段である真空ポンプを配置することにより、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間の対向空間に効率良く成膜ガスを供給することができ、成膜効率を向上させることができる点で優れている。

[0098] さらに、プラズマ発生用電源42としては、適宜公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このようなプラズマ発生用電源42は、これに接続された成膜ローラー39と成膜ローラー40とに電力を供給して、これらを放電のための対向電極として利用することを可能とする。このようなプラズマ発生用電源42としては、より効率よくプラズマCVDを実施することが可能となることから、前記一对の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源42としては、より効率よくプラズマCVDを実施することが可能となることから、印加電力を100W～10kWとすることができ、かつ交流の周波数を50Hz～500kHzとすることが可能なものであることがより好ましい。また、磁場発生装置43、44としては適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。さらに、支持体2としては、本発明で用いられる支持体のほかに、ガスバリアー層3をあらかじめ形成させたものを用いることができる。このように、支持体2としてガスバリアー層3をあらかじめ形成させたものを用いることにより、ガスバリアー層3の厚さを厚くすることも可能である。

[0099] このような図3に示す製造装置31を用いて、例えば、原料ガスの種類、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力、真空チャンバー内の圧力、成膜ローラーの直径、並びにフィルム（支持体）の搬送速度を適宜調整することにより、ガスバリアー層を製造することができる。すなわち、図3に示す製造装置31を用いて、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバー内に供給しつつ、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39及び40）間に放電を発生させることにより、前記成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー39上の支持体2の表面上及び成膜ローラー40上の支持体2の表面上に、ガスバリアー層3がプラズマCVD法により形成される。この際

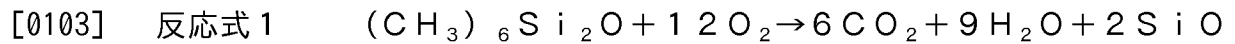
、成膜ローラー39、40のローラー軸の長さ方向に沿って対向空間（放電領域）に面したローラー表面付近にレーストラック状の磁場が形成して、磁場にプラズマを収束させる。このため、支持体2が、図3中の成膜ローラー39のA地点及び成膜ローラー40のB地点を通過する際に、ガスバリアー層で炭素分布曲線の極大値が形成される。これに対して、支持体2が、図3中の成膜ローラー39のC1及びC2地点、並びに成膜ローラー40のC3及びC4地点を通過する際に、ガスバリアー層で炭素分布曲線の極小値が形成される。このため、二つの成膜ローラーに対して、通常、五つの極値が生成する。また、ガスバリアー層の極値間の距離（炭素分布曲線の有する一つの極値及び該極値に隣接する極値におけるガスバリアー層の膜厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離（L）の差の絶対値）は、成膜ローラー39、40の回転速度（支持体の搬送速度）によって調節できる。なお、このような成膜に際しては、支持体2が送り出しローラー32や成膜ローラー39等により、それぞれ搬送されることにより、ロールtoロール方式の連続的な成膜プロセスにより支持体2の表面上にガスバリアー層3が形成される。

[0100] 前記ガス供給管41から対向空間に供給される成膜ガス（原料ガス等）としては、図2に示すプラズマCVD装置で説明した際に記載した、原料ガス、反応ガス、キャリアガス、放電ガスを同様にして用いることができる。

[0101] 以下、上記図2又は図3の装置を用いたガスバリアー層の製造において、前記成膜ガスとして、原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物、HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）を含有するものを用い、ケイ素-酸素系の薄膜を製造する場合を例に挙げて、成膜ガス中の原料ガスと反応ガスとの好適な比率等について、より詳細に説明する。

[0102] 原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）と、を含有する成膜ガスをプラズマCVDにより反応させてケイ素-酸素系の薄膜を作製する場合、その成膜

ガスにより下記反応式 1 で表されるような反応が起こり、二酸化ケイ素が生成する。



このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルを完全酸化するのに必要な酸素量は 12 モルである。そのため、成膜ガス中に、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルに対して酸素を 12 モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまう（炭素分布曲線が存在しない）ため、本発明において、ガスバリアー層を形成する際には、上記反応式 1 の反応が完全に進行してしまわないように、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルに対して酸素量を化学量論比の 12 モルより少なくすることが好ましい。なお、実際のプラズマ CVD チャンバー内の反応では、原料のヘキサメチルジシロキサンと反応ガスの酸素とは、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の 12 倍のモル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる（例えば、CVD により完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のモル量（流量）を原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の 20 倍以上程度とする場合もある）。そのため、原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）は、化学量論比である 12 倍量以下（より好ましくは、10 倍以下）の量であることが好ましい。このような比でヘキサメチルジシロキサン及び酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかったヘキサメチルジシロキサン中の炭素原子や水素原子がガスバリアー層中に取り込まれ、得られるガスバリアー性フィルムにおいて優れたガスバリアー性及び耐屈曲性を発揮させることが可能となる。なお、有機 EL 素子や太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板への利用の観点から、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサ

ンのモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）の下限は、ヘキサメチルジシロキサン（流量）の0.1倍より多い量とすることが好ましく、0.5倍より多い量とすることがより好ましい。

[0104] また、真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、0.5～50 Paの範囲とすることが好ましい。

[0105] また、このようなプラズマCVD法において、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間に放電するために、プラズマ発生用電源42に接続された電極ドラム（本実施形態においては、成膜ローラー39及び40に設置されている）に印加する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるものであり一概に言えるものでないが、0.1～10 kWの範囲とすることが好ましい。このような印加電力が100 W以上であれば、パーティクルが発生を十分に抑制することができ、他方、10 kW以下であれば、成膜時に発生する熱量を抑えることができ、成膜時の支持体表面の温度が上昇するのを抑制できる。そのため支持体が熱負けすることなく、成膜時に皺が発生するのを防止できる点で優れている。

[0106] 支持体2の搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.25～100 m/minの範囲とすることが好ましく、0.5～20 m/minの範囲とすることがより好ましい。ライン速度が0.25 m/min以上であれば、支持体に熱に起因する皺の発生を効果的に抑制することができる。他方、100 m/min以下であれば、生産性を損なうことなく、ガスバリアー層として十分な厚みを確保することができる点で優れている。

[0107] 上記したように、本実施形態のより好ましい態様としては、本発明に係るガスバリアー層を、図3に示す対向ロール電極を有するプラズマCVD装置（ロールtoロール方式）を用いたプラズマCVD法によって成膜することを特徴とするものである。これは、対向ロール電極を有するプラズマCVD装置（ロールtoロール方式）を用いて量産する場合に、フレキシブル性に

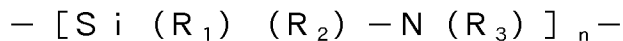
優れ、機械的強度、特にロール to ロールでの搬送時の耐久性と、ガスバリアー性能とが両立するガスバリアー層を効率よく製造することができるためである。このような製造装置は、太陽電池や電子部品などに使用される温度変化に対する耐久性が求められるガスバリアー性フィルムを、安価でかつ容易に量産することができる点でも優れている。

[0108] 次に、ポリシラザンを含む層を改質処理して形成されるガスバリアー層について、詳細に説明する。

[0109] (ポリシラザン)

本発明に係るガスバリアー層の形成に好ましく用いられるポリシラザンとは、ケイ素-窒素結合を有するポリマーであり、Si-N、Si-H、N-H等の結合を有するSiO₂、Si₃N₄、及び両方の中間固溶体SiO_xN_y等のセラミック前駆体無機ポリマーである。

[0110] 一般式(1)



前記一般式(1)中、R₁、R₂、R₃は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表す。この際、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ、同じであっても又は異なるものであってもよい。

[0111] また、上記一般式(1)において、nは、整数であり、一般式(1)で表される構造を有するポリシラザンが150~150000g/モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。

[0112] 本発明では、得られるガスバリアー層の膜としての緻密性の観点からは、R₁、R₂及びR₃の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザン(PHPS)が特に好ましい。

[0113] パーヒドロポリシラザンは、直鎖構造と6及び8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は数平均分子量(Mn)で約600~2000程度(ポリスチレン換算)であり、液体又は固体の物質であり、分子量により異なる。

[0114] ポリシラザンは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン層形成用塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のNN120-10、NN120-20、NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL120-20、NL150A、NP110、NP140、SP140等が挙げられる。

[0115] ポリシラザンを含有する塗布液（以下、単にポリシラザン含有塗布液とも称する）を調製するための溶剤としては、ポリシラザンを溶解できるものであれば特に制限されないが、ポリシラザンと容易に反応してしまう水及び反応性基（例えば、ヒドロキシ基、又はアミン基等）を含まず、ポリシラザンに対して不活性の有機溶剤が好ましく、非プロトン性の有機溶剤がより好ましい。具体的には、ポリシラザン含有塗布液を調製するための溶剤としては、非プロトン性溶剤；例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒；塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類；例えば、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、モノー及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（ジグリム類）などを挙げることができる。上記溶剤は、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度等の目的に合わせて選択され、単独で使用されても又は2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0116] ポリシラザン含有塗布液におけるポリシラザンの濃度は、特に制限されず、目的とするガスバリアー層の膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%、さらに好ましくは1～15質量%の範囲である。

[0117] ポリシラザン含有塗布液は、酸化ケイ素への変性を促進するために、ポリシラザンとともに触媒を含有することが好ましい。本発明に適用可能な触媒としては、塩基性触媒が好ましく、特に、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルー1，3-ジアミノプロパン、N，N，N'，N'-テトラメチルー1，6-ジアミノヘキサン等のアミン触媒、Ptアセチルアセトナート等のPt化合物、プロピオン酸Pd等のPd化合物、Rhアセチルアセトナート等のRh化合物等の金属触媒、N-複素環式化合物が挙げられる。これらのうち、アミン触媒を用いることが好ましい。この際添加する触媒の濃度としては、ポリシラザンを基準としたとき、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.2～5質量%、さらに好ましくは0.5～2質量%の範囲である。触媒添加量をこの範囲とすることで、反応の急激な進行による過剰なシラノール形成、及び膜密度の低下、膜欠陥の増大などを避けることができる。

[0118] 本発明に係るポリシラザン含有塗布液には、必要に応じて下記に挙げる添加剤を用いることができる。例えば、セルロースエーテル類、セルロースエステル類；例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート等、天然樹脂；例えば、ゴム、ロジン樹脂等、合成樹脂；例えば、重合樹脂等、縮合樹脂；例えば、アミノプラスチック、特に尿素樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル若しくは変性ポリエステル、エポキシド、ポリイソシアネート若しくはブロック化ポリイソシアネート、ポリシロキサン等である。

[0119] ポリシラザン含有塗布液を塗布する方法としては、従来公知の適切な湿式塗布方法が採用され得る。具体例としては、スピンコート法、ダイコート法、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印

刷法等が挙げられる。

[0120] 塗膜の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さが10nm～10μm程度であることが好ましく、15nm～1μmであることがより好ましく、20～500nmであることがさらに好ましい。ポリシラザン層の膜厚が10nm以上であれば十分なガスバリアー性を得ることができ、10μm以下であれば、ポリシラザン層形成時に安定した塗布性を得ることができ、かつ高い光線透過性を実現できる。

[0121] (改質処理)

本発明における改質処理とは、ポリシラザン化合物の一部又は全部が、酸化ケイ素又は酸化窒化ケイ素へ転化する反応をいう。

[0122] これによって、ガスバリアー層が全体としてガスバリアー性（水蒸気透過率が、40℃・90%RHで $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下）を発現するに貢献できるレベルの無機薄膜を形成することができる。

[0123] 具体的には、加熱処理、プラズマ処理、活性エネルギー線照射処理等が挙げられる。中でも、低温で改質可能であり支持体種の選択の自由度が高いという観点から、活性エネルギー線照射による処理が好ましい。

[0124] (加熱処理)

加熱処理の方法としては、例えば、ヒートブロック等の発熱体に基板を接触させ熱伝導により塗膜を加熱する方法、抵抗線等による外部ヒーターにより塗膜が載置される環境を加熱する方法、IRヒーターといった赤外領域の光を用いた方法等が挙げられるが、これらに限定されない。加熱処理を行う場合、塗膜の平滑性を維持できる方法を適宜選択すればよい。

[0125] 塗膜を加熱する温度としては、40～250℃の範囲が好ましく、60～150℃の範囲がより好ましい。加熱時間としては、10秒～100時間の範囲が好ましく、30秒～5分の範囲が好ましい。

[0126] (プラズマ処理)

本発明において、改質処理として用いることのできるプラズマ処理は、公知の方法を用いることができるが、好ましくは大気圧プラズマ処理等を挙げ

ることができる。大気圧近傍でのプラズマCVD処理を行う大気圧プラズマCVD法は、真空下のプラズマCVD法に比べ、減圧にする必要がなく生産性が高いだけでなく、プラズマ密度が高密度であるために成膜速度が速く、更には通常のCVD法の条件に比較して、大気圧下という高圧力条件では、ガスの平均自由行程が非常に短いため、極めて均質の膜が得られる。

[0127] 大気圧プラズマ処理の場合は、放電ガスとしては窒素ガス又は長周期型周期表の第18族原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。これらの中でも窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられ、特に窒素がコストも安く好ましい。

[0128] (活性エネルギー線照射処理)

活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等が使用可能であるが、電子線又は紫外線が好ましく、紫外線がより好ましい。紫外線(紫外光と同義)によって生成されるオゾンや活性酸素原子は高い酸化能力を有しており、低温で高い緻密性と絶縁性を有するガスバリアー層を形成することが可能である。

[0129] 紫外線照射処理においては、通常使用されているいずれの紫外線発生装置を使用することも可能である。

[0130] 本発明におけるガスバリアー層の製造方法において、水分が取り除かれたポリシラザン化合物を含む塗膜は紫外光照射による処理で改質される。紫外線(紫外光と同義)によって生成されるオゾンや活性酸素原子は高い酸化能力を有しており、低温で高い緻密性と絶縁性を有する酸化ケイ素膜又は酸化窒化ケイ素膜を形成することが可能である。

[0131] この紫外光照射により、セラミックス化に寄与する O_2 と H_2O や、紫外線吸収剤、ポリシラザン自身が励起、活性化される。そして、励起したポリシラザンのセラミックス化が促進され、得られるセラミックス膜が緻密になる。紫外光照射は、塗膜形成後であればいずれの時点で実施しても有効である。

[0132] 本発明での真空紫外光照射処理には、常用されているいずれの紫外線発生

装置を使用することが可能である。

- [0133] 真空紫外光の照射は、照射される改質前のポリシラザン化合物を含む層を担持している支持体がダメージを受けない範囲で、照射強度や照射時間を設定することが好ましい。
- [0134] 支持体としてプラスチックフィルムを用いた場合を例にとると、例えば、 2 kW ($80\text{ W/cm} \times 25\text{ cm}$) のランプを用い、支持体表面の強度が $20 \sim 300\text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ mW/cm}^2$ になるように支持体—紫外線照射ランプ間の距離を設定し、 $0.1\text{ 秒} \sim 10\text{ 分間}$ の照射を行うことができる。
- [0135] 一般に、紫外線照射処理時の支持体の温度が 150°C 以上になると、プラスチックフィルム等の場合には、支持体に変形したりその強度が劣化したりするなど、支持体の特性が損なわれることになる。しかしながら、ポリイミド等の耐熱性の高いフィルムなどの場合には、より高温での改質処理が可能である。したがって、この紫外線照射時の支持体の温度としては、一般的な上限はなく、支持体の種類によって当業者が適宜設定することができる。また、紫外線照射雰囲気特に制限はなく、空气中で実施すればよい。
- [0136] このような紫外線の発生手段としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ、UV光レーザー等が挙げられるが、特に限定されない。また、発生させた紫外線を改質前のポリシラザン層に照射する際には、効率向上と均一な照射を達成する観点から、発生源からの紫外線を反射板で反射させてから改質前のポリシラザン層に当てることが望ましい。
- [0137] 紫外線照射は、バッチ処理にも連続処理にも適合可能であり、使用する支持体の形状によって適宜選定することができる。ポリシラザン化合物を含む塗布層を有する支持体が長尺フィルム状である場合には、これを搬送させながら上記のような紫外線発生源を具備した乾燥ゾーンで連続的に紫外線を照射することによりセラミックス化することができる。紫外線照射に要する時間は、使用する支持体やポリシラザン化合物を含む塗布層の組成、濃度にも

よるが、一般に0.1秒～10分であり、好ましくは0.5秒～3分である。

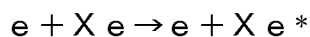
[0138] (真空紫外線照射処理：エキシマ照射処理)

本発明において、最も好ましい改質処理方法は、真空紫外線照射による処理（エキシマ照射処理）である。

[0139] 真空紫外光（VUV）照射時にこれら酸素以外のガスとしては乾燥不活性ガスを用いることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガスの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

[0140] 具体的に、本発明における改質前のポリシラザン化合物を含む層の改質処理方法は、真空紫外光照射による処理である。真空紫外光照射による処理は、ポリシラザン化合物内の原子間結合より大きい100～200nmの光エネルギーを用い、好ましくは100～180nmの波長の光のエネルギーを用い、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみの作用により、直接切断しながら活性酸素やオゾンによる酸化反応を進行させることで、比較的低温で酸化ケイ素膜の形成を行う方法である。これに必要な真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。

[0141] なお、Xe、Kr、Ar、Ne等の希ガスの原子は化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。しかし、放電等によりエネルギーを得た希ガスの原子（励起原子）は他の原子と結合して分子を作ることができる。希ガスがキセノンの場合には、



となり、励起されたエキシマ分子である Xe_2^* が基底状態に遷移するときに172nmのエキシマ光（真空紫外光）を発光する。

[0142] エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないのが効率が上がることが挙げられる。また、余分な光が放射されないのが、対象物の温度を低く保つことができる。さらには始

動・再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

[0143] 本発明における真空紫外線照射工程において、ポリシラザン化合物を含む塗膜が受ける塗膜面での該真空紫外線の照度は $1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 10\text{ W}/\text{cm}^2$ であると好ましく、 $30 \sim 200\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $50 \sim 160\text{ mW}/\text{cm}^2$ であるとさらに好ましい。 $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であれば、十分な改質効率が得られうる。また、 $10\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であれば、塗膜のアブレーションが生じにくく、支持体にダメージを与えにくい。

[0144] ポリシラザン化合物を含む層における真空紫外線の照射エネルギー量は、 $10 \sim 10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $100 \sim 8000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であるとより好ましく、 $200 \sim 6000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であるとさらに好ましく、 $500 \sim 5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であると特に好ましい。 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であれば十分な改質効率が得られ、 $10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であればクラックや支持体の熱変形が生じにくい。

[0145] また、真空紫外光 (VUV) を照射する際の、酸素濃度は $300 \sim 10000$ 体積 ppm (1 体積%) とすることが好ましく、更に好ましくは、 $500 \sim 5000$ 体積 ppm である。このような酸素濃度の範囲に調整することにより、酸素過多のガスバリアー層の生成を防止してガスバリアー性の劣化を防止することができる。

[0146] エキシマ発光を得るには、誘電体バリアー放電を用いる方法が知られている。誘電体バリアー放電とは、両電極間に誘電体 (エキシマランプの場合は透明石英) を介してガス空間を配し、電極に数 10 kHz の高周波高電圧を印加することによりガス空間に生じる雷に似た非常に細い *micro discharge* と呼ばれる放電である。

[0147] また、効率よくエキシマ発光を得る方法としては、誘電体バリアー放電以外には無電極電界放電も知られている。無電極電界放電とは、容量性結合による放電であり、別名 RF 放電とも呼ばれる。ランプと電極及びその配置は、基本的には誘電体バリアー放電と同じでよいが、両極間に印加される高周波は数 MHz で点灯される。無電極電界放電はこのように空間的にまた時間

的に一様な放電が得られる。

[0148] そして、Xeエキシマランプは、波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいいため、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。また、有機物の結合を解離させる波長の短い172nmの光のエネルギーは能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間でポリシラザン化合物を含む塗布層の改質を実現できる。したがって、波長185nm、254nmの発する低圧水銀ランプやプラズマ洗浄と比べて高スループットに伴うプロセス時間の短縮や設備面積の縮小、熱によるダメージを受けやすい有機材料やプラスチック基板、樹脂フィルム等への照射を可能としている。

[0149] また、エキシマランプは光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域で単一波長のエネルギーを照射するため、照射対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を有する。このため、熱の影響を受けやすいとされるポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルムを支持体とするガスバリアー性フィルムへの照射に適している。

[0150] 上記の塗布によって形成される層は、ポリシラザン化合物を含む塗膜に真空紫外線を照射する工程において、ポリシラザンの少なくとも一部が改質されることで、層全体として $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ の組成で示される酸化窒化ケイ素を含むケイ素含有膜が形成される。

[0151] なお、膜組成は、XPS表面分析装置を用いて、原子組成比を測定することで測定できる。また、シリコン含有膜を切断して切断面をXPS表面分析装置で原子組成比を測定することでも測定することができる。

[0152] また、膜密度は、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、シリコン含有膜の膜密度は、 $1.5 \sim 2.6 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが好ましい。この範囲内であれば、膜の緻密さが向上しガスバリアー性の劣化や、高温高湿条件下での膜の劣化を防止することができる。

[0153] (中間層)

ガスバリアー性フィルムの支持体とガスバリアー層との間には、さらにガスバリアー性フィルムにおける中間層を形成してもよい。中間層は、支持体表面とガスバリアー層との接着性を向上させる機能を有することが好ましい。市販の易接着層付き支持体も好ましく用いることができる。

[0154] (平滑層)

本発明に係るガスバリアー性フィルムにおいては、上記中間層は、平滑層であってもよい。本発明に用いられる平滑層は、突起等が存在する支持体の粗面を平坦化し、又は、支持体に存在する突起によりガスバリアー層に生じた凹凸やピンホールを埋めて平坦化するために設けられる。このような平滑層は、基本的には感光性材料又は熱硬化性材料を硬化させて作製される。

[0155] (ブリードアウト防止層)

本発明に係るガスバリアー性フィルムは、ガスバリアー層を設ける面とは反対側の支持体面にブリードアウト防止層を有してもよい。ブリードアウト防止層を設けることができる。ブリードアウト防止層は、平滑層を有するフィルムを加熱した際に、フィルム支持体中から未反応のオリゴマー等が表面へ移行して、接触する面を汚染する現象を抑制する目的で、平滑層を有する支持体の反対面に設けられる。ブリードアウト防止層は、この機能を有していれば、基本的に平滑層と同じ構成をとっても構わない。

[0156] (オーバーコート層)

本発明に係るガスバリアー層上には、オーバーコート層を設けてもよい。

[0157] オーバーコート層に用いられる材料としては、有機モノマー、オリゴマー、ポリマー等の有機樹脂、有機基を有するシロキサンやシルセスキオキサンのモノマー、オリゴマー、ポリマー等を用いた有機無機複合樹脂を好ましく用いることができる。

[0158] [有機平坦化樹脂層]

有機平坦化樹脂層は、真空常温接合に際し、電子素子を覆い、表面の平面性を上げ、有機平坦化樹脂層、又はその上方に形成される無機層と、封止フ

ィルムのガスバリアー層との接着性を上げるために用いられる。

[0159] 有機平坦化樹脂層の具体的な材料（塗布材料）について説明する。硬化前の原料主成分としては、減圧真空下で塗布形成するために、流動性に優れかつ溶媒成分がない全てが高分子骨格の原料となる有機化合物材料である必要があり、好ましくはエポキシ基を有する分子量3000以下のエポキシモノマー又はオリゴマーである。ここで、モノマーは分子量1000以下であり、オリゴマーは分子量1000～3000の範囲内のものである。例えば、ビスフェノールA型エポキシオリゴマーやビスフェノールF型エポキシオリゴマー、フェノールノボラック型エポキシオリゴマー、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 ϵ -カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどがあり、これらが単独若しくは複数組み合わせられて用いられる。

[0160] また、エポキシモノマーやエポキシオリゴマーと反応する硬化剤としては、電気絶縁性や接着性に優れ、耐熱性に優れる硬化被膜を形成するものが良く、透明性に優れかつ硬化のばらつきの少ない付加重合型がよい。例えば、3-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、メチル-3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの酸無水物系硬化剤が好ましい。さらに、酸無水物の反応（開環）を促進する反応促進剤として1,6-ヘキサジオールなど分子量が大きく揮発しにくいアルコール類を添加することで低温硬化しやすくなる。これらの硬化は60～100℃の範囲の加熱で行われ、その硬化被膜はエステル結合を持つ高分子となる。

[0161] また、ジエチレントリアミンやトリエチレンテトラアミンなどの脂肪族アミンや、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン、光重合開始剤などを補助硬化剤として添加することで、より低

温で硬化しやすくさせてもよい。

[0162] 更に、陰極や無機層との密着性を向上させるシランカップリング剤や、イソシアネート化合物などの捕水剤、フッ素化合物など塗布材料の表面エネルギーを低下させて濡れ性を上げる平坦化剤、硬化時の収縮を防ぐ微粒子などの添加剤が全量の1質量%以下に微量添加されていても良い。

[0163] 有機平坦化樹脂層の厚さは、電子素子部を覆って平坦化させる観点から電子素子の上部を1～10 μ mの範囲内で覆うことが好ましい。第2の実施形態で、ダムを設ける場合は、有機平坦化樹脂層の高さはダムの高さ、0～ \pm 2 μ mの範囲内であることが好ましい。有機平坦化樹脂層の高さとダムの高さは、基材から垂直方向のそれぞれ表面の高さをいい、両者の高さが0～ \pm 2 μ mの範囲内である場合、ダムと有機平坦化樹脂層とが接する表面部分に段差ができにくいため、その後の真空常温接合工程を十分に行うため好ましい。

[0164] [無機層]

無機層は、封止フィルムのガスバリア層と強固に真空常温接合されて、フレキシブル性を向上させるとともに、有機平坦化樹脂層とその内側の陰極や有機発光層に酸素や水分が浸入するのを防止するためのもので、ガスバリア層の機能を補助して陰極や有機発光層への酸素や水分の浸入を防止し、発光劣化等を抑えるようにしたものである。

[0165] また無機層は、例えば耐水性、耐熱性に優れる無機化合物からなるもので、好ましくはケイ素化合物、すなわちケイ素窒化物やケイ素酸窒化物、ケイ素酸化物などによって形成される。これにより、無機層は、透明な薄膜として形成される。更に、水蒸気などのガスを遮断するため緻密で欠陥の無い被膜にする必要があり、好適には低温で緻密な膜を形成できる高密度プラズマ成膜法であるプラズマCVD法やECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマスパッタ法、イオンプレーティング法を用いて形成する。このように無機層がケイ素化合物から形成されることで、無機層が耐水性、耐熱性に優れる欠陥のない緻密な層となって酸素や水

分に対するバリアー性がより良好になる。また無機層は、膜密度が2.3～3.0 g/cm³の膜質を有していることが好ましい。

[0166] なお無機層に、ケイ素化合物以外の材料を採用してもよく、例えばアルミナや酸化タンタル、酸化チタン、更には他のセラミックスなどからなってもよい。

[0167] また、無機層の厚さは、100～700 nmの範囲に設定されることが好ましい。本実施形態では、特に200 nmとしている。ガスバリアー層の膜厚が100 nm以上であれば十分なガスバリアー性を得ることができ、また、700 nm以下の場合では無機層に内部応力が蓄積してクラックの発生原因となることがない。したがって、上記の範囲で膜厚を規定することにより、ガスバリアー性と耐クラック性とを共に実現した無機層となる。また、特に150～400 nmの層の厚さにすることで、ガスバリアー性とフレキシブル性とを向上させることができる。

[0168] [ダム]

本発明の第2の実施形態によれば、電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムが設けられ、該ダムで囲われた内部に前記電子素子を覆う有機平坦化樹脂層が設けられ、さらに、該ダム、又は該ダム及び該有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とが真空常温接合により接合された機能素子が提供される。ここで電子素子の周囲とは電子素子の周縁部を含んで良い。例えば有機EL素子の場合、画像表示部の外側のいわゆる額縁領域にダムを形成してもよい。このような構成とすることで、本発明の効果をより高めることができる。

[0169] また、有機平坦化樹脂層がダム部の内側に形成されているため、有機平坦化樹脂層の形成領域をダム部によって区画することができ、このためいわゆる額縁領域の範囲をダム部の位置によって調整することができる。これにより、額縁領域を従来より狭くして表示領域を広げることができる。また、有機平坦化樹脂層の形成領域をダム部によって区画することにより、ガスバリアー性が場所によってばらつくことがなく、封止の信頼性を向上することが

できる。

[0170] ダムは無機層で被覆された構造を有している。好ましくはダム本体の有機層の上に無機層で被覆された構造を有している。有機層は例えば有機EL素子の場合、発光部を隔てるように区画形成した画素形成のために作製される有機物バンク層と同じアクリル樹脂、ポリイミド樹脂等の通常のレジストから形成されてもよい。無機層は前述のものを用いることができる。

[0171] 本発明ではダムの高さが電子素子部よりも高く、前記有機平坦化樹脂層の高さがダムの高さに対して $0 \sim \pm 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることがその後の真空常温接合工程を十分に行うため好ましい。

[0172] ダム部の幅は、有機平坦化樹脂層が形成できれば、特に制約はないが、好ましくは、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内である。

[0173] またダムの高さは、有機平坦化樹脂層の高さと同じであることが封止フィルムとの接着性の観点から好ましい。なお、有機平坦化樹脂層の高さとダムの高さの差（段差）は、例えば、レーザー顕微鏡により測定することができる。

[0174] [電子素子]

電子素子は機能素子の本体である。図1A～1Dに示す形態において、電子素子は有機EL素子本体である。ただし、本発明の電子素子は、かような形態に制限されず、ガスバリアー性フィルムによる封止が適用されうる公知の機能素子の本体が使用できる。例えば、太陽電池（PV）、液晶表示素子（LCD）、電子ペーパー、薄膜トランジスタ、タッチパネル等が挙げられる。これらの機能素子の本体の構成についても、特に制限はなく、公知の構成を有しうる。

[0175] 図1A～1Dに示す形態において、電子素子（有機EL素子本体）13は、第一電極（陽極）17、正孔輸送層18、発光層19、電子輸送層20、第二電極（陰極）21等を有する。また、必要に応じて、第一電極17と正孔輸送層18との間に正孔注入層を設けてもよいし、又は、電子輸送層20と第二電極21との間に電子注入層を設けてもよい。有機EL素子において

、正孔注入層、正孔輸送層 18、電子輸送層 20、電子注入層は必要に応じて設けられる任意の層である。

[0176] 以下、具体的な機能素子の構成の一例として、有機 EL 素子を説明する。

[0177] (第一電極：陽極)

第一電極（陽極）としては、仕事関数の大きい（4 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。

[0178] (正孔注入層：陽極バッファ層)

第一電極（陽極）と発光層又は正孔輸送層の間に、正孔注入層（陽極バッファ層）を存在させてもよい。正孔注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層である。

[0179] (正孔輸送層)

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0180] (発光層)

発光層とは、青色発光層、緑色発光層、赤色発光層、又は青色、緑色、赤色を混色した白色光を発光する白色発光層を指す。発光層を積層する場合の積層順としては、特に制限はなく、また各発光層間に非発光性の中間層を有していてもよい。

[0181] (電子輸送層)

電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり広い意味で電子輸送層に含まれる。電子注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層である。

[0182] (電子注入層：陰極バッファ層)

電子注入層形成工程で形成される電子注入層（陰極バッファ層）とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり広い意味で電子輸送層に含まれる。電子注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設

けられる層である。

[0183] (第二電極：陰極)

第二電極（陰極）としては、仕事関数の小さい（ 4 eV 以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。

[0184] (保護層)

本発明の機能素子は、必要に応じて、電子素子上に保護層を有してもよい。保護層は、水分や酸素等の電子素子の劣化を促進するものが素子内に侵入することを防止する機能、基材11上に配置された電子素子等を絶縁性とする機能、又は電子素子による段差を解消する機能を有する。保護層は、1層でもよいし、複数の層を積層してもよい。

[0185] [機能素子の製造方法]

本発明の機能素子10の製造方法は特に制限されず、従来公知の知見が適宜参照されうる。

[0186] 本発明の第1の実施形態によれば、少なくとも以下の三つの工程を経て製造する機能素子の製造方法が提供される。

(1) 電子素子を準備する工程

(2) 前記電子素子とその周囲の基材とを、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆する工程

(3) ガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とを真空常温接合により接合する工程

以下、上記本発明の第1の実施形態による機能素子の製造方法を説明するが、本発明はこれに何ら限定されるものではない。

[0187] (1) 電子素子を準備する工程

基材上に電子素子を準備する工程は、通常、基材上に、電子素子を構成する層、例えば、有機EL素子では、第一電極層、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、第二電極層等を順に積層させることにより形成される。これらの形成方法は特に制限されず、公知の手法を適宜参照

して製造されうる。

[0188] 次いで、必要に応じて、保護層を形成させる。保護層の形成方法も特に制限されず、公知の手法を適宜参照して製造されうる。

[0189] (2) 前記電子素子とその周囲の基材とを、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆する工程

本発明における有機平坦化樹脂層形成は、モノマー／オリゴマー材料と硬化剤とを有する塗布材料を、真空雰囲気下において溶媒を用いずに塗布する塗布工程と、前記塗布材料を硬化させて前記有機平坦化樹脂層を形成する熱硬化工程とを含むことが好ましい。

[0190] このようにすれば、塗布工程によって塗布されたモノマー／オリゴマー材料と硬化剤とを、熱硬化工程によって硬化させて緩衝層を形成することができる。ここで、塗布工程においては、真空雰囲気下にて行われるので、水分や酸素が除去された雰囲気中で塗布工程が行われることとなり、有機平坦化樹脂層内に水分や酸素が侵入するのを抑制することができる。また、当該塗布工程は、溶媒を用いずに行われるので、有機平坦化樹脂層内に溶媒が残留することがない。したがって、有機平坦化樹脂層中には、水分や酸素がほとんど残留しておらず、また、溶媒分子が存在しないので、これらが発光機能層に侵入することに起因する発光特性の低下や発光寿命の短寿命化、非発光領域等の発生を抑制できる。

[0191] また、熱硬化工程においては、モノマー／オリゴマー材料を硬化剤によって硬化させるので、モノマーやオリゴマーが架橋し、高分子有機材料（ポリマー）からなる有機平坦化樹脂層を形成することができる。また、熱硬化工程としては、熱処理による熱硬化法が好ましい。このようにすれば、塗布材料を硬化させて有機平坦化樹脂層を形成するだけでなく有機平坦化樹脂層の周辺部を熱によって溶融（軟化）させ、有機平坦化樹脂層の側面端部に傾斜部を形成することができる。これにより、有機平坦化樹脂層の上方に形成される無機層が有機平坦化樹脂層の形状に倣って緩やかに形成されるので、ガスバリアー性の向上を図ることができる。

- [0192] このような有機平坦化樹脂層を形成するための材料の粘性は、室温（25℃）で500～20000 mPa・sの粘度範囲であることが表面の平滑性の観点から好ましく、2000～5000 mPa・sの粘度範囲であることが、より好ましい。
- [0193] なお、電子素子の周囲とは、電子素子13の周縁から距離dまでの周囲のことを意味する。間隔dは、ガスバリアー性を保つことができれば特に制限はないが、例えば10～1000 μm程度とすることができる。
- [0194] 無機層の形成方法は特に制限されず、公知の手法を適宜参照して製造される。具体的には低温で緻密な膜を形成できる高密度プラズマ成膜法であるプラズマCVD法やECRプラズマスパッタ法、イオンプレーティング法を用いて形成することができる。
- [0195] （3）ガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とを真空常温接合により接合する工程
- 次いで、封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とを真空常温接合により接合する。
- [0196] 本発明において真空常温接合とは、接合する二つの対象物の接合面に真空中でAr原子などを照射する、又はArプラズマなどに曝すことで表面の自然酸化膜や有機物などの汚染物を除去した後、真空中で二つの対象物の接合面を接触、加圧することにより接合する方法のことをいう。真空常温接合においては、被接合面の汚染層を除去するだけでなく、被接合面を活性化した後、対象物の被接合面に他の物質（金属膜）を介在させて接合強度を向上させることが好ましい。具体的には、ターゲットにエネルギー線を照射し、スパッタリングすることによって、金属膜を形成することができる。ここでターゲットとは、スパッタリングにより被接合面上に形成する中間材の材料となるものである。
- [0197] この金属膜が接合部として、封止フィルム of ガスバリアー層と電子素子を取り囲む無機層とをより強固に接合することができる。ターゲットとしては、ガスバリアー層と無機層の両者に化学結合しやすいものを選ぶことができ

る。また、ターゲットを合金とすることにより、複数金属のスputタリングを容易にすることもできる。中間材の厚さは、1～100nmの厚さとすることができる。

[0198] 以下に、真空常温接合に用いられる真空常温接合装置を用いてさらに説明する。

[0199] 図4は、真空常温接合装置の一例を示す断面概略図である。真空常温接合装置130は、真空チャンバー131、イオンガン（スputタリング源）132、ターゲットステージ1（133）、及びターゲットステージ2（134）を有する。

[0200] 真空チャンバー131は、内部を環境から密閉する容器であり、さらに真空チャンバー131の内部から気体を排出するための真空ポンプ（図示せず）、及び真空チャンバー131の外部と内部とを接続するゲートを開閉するための蓋（図示せず）を備えている。真空ポンプとしては、内部の金属製の複数の羽根が気体分子を弾き飛ばすことにより排気するターボ分子ポンプが挙げられる。真空ポンプによって真空チャンバー131内の所定の真空度に調節することができる。

[0201] 金属放出体としてのターゲットステージ133及び134は、対向するように配置されている。それぞれの対向する面には、誘電層を有する。ターゲットステージ133は、誘電層と封止フィルム12との間に電圧を印加し、静電力によってその誘電層に封止フィルム12をガスバリアー層を外側にして吸着し固定する。同様に、ターゲットステージ134は、誘電層を介して有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24の接合面を外側にして吸着して固定する。

[0202] ターゲットステージ133は、円柱状又は立方体などの形に形成することができ、真空チャンバー131に対して鉛直方向に平行移動することができる。当該平行移動は、ターゲットステージ133に備えられている圧接機構（図示せず）によって行われる。

[0203] ターゲットステージ134は、真空チャンバー131に対して鉛直方向に

平行移動、鉛直方向に平行な回転軸を中心に回転することもできる。当該平行移動及び回転は、ターゲットステージ134に備えられている移送機構（図示せず）によって行われる。

[0204] イオンガン（「スパッタリング源」とも称する）132は、有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24と封止フィルム12とに向けられている。イオンガン132は、その向けられている方向に向けて加速された荷電粒子を放出する。荷電粒子としては、アルゴンイオンなどの希ガスイオンが挙げられる。さらに、イオンガン132により放出された荷電粒子により正に帯電している対象を中和するために、真空チャンバー131に電子銃を備えてもよい（図示せず）。

[0205] 荷電粒子の照射を受けて、装置内のターゲットステージ133及び134から、金属がスパッタにより放出され、有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24及び封止フィルム12にスパッタリングをし、金属膜を形成する。なお、スパッタリングの範囲は、公知の金属マスクの手法などにより決定することができる。

[0206] 金属スパッタリング後、イオンガン132の運転パラメーターを調節することによって荷電粒子の照射条件を変え、それぞれの接合面を接合するために活性化を行う。そして、荷電粒子の照射を終了させ、ターゲットステージ1の圧接機構を操作し、ターゲットステージ133を鉛直方向に下降させて、図5に示されるように、有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24と封止フィルム12とを接触させる。このように真空常温接合することによって、有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24と封止フィルム2と接合され、有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24と封止フィルム12との界面127には接合部25が形成される。これによって、電子素子を封止することができる。

[0207] なお、図6に示す真空常温接合装置140を用いると複数の金属を同時に又は連続的にスパッタすることができる。例えば、本発明に係る接合部が中間材としてケイ素をさらに含む場合には、図6に示す真空常温接合装置14

0がより好ましく用いられる。以下では、真空常温接合装置140について簡単に説明する。

- [0208] 真空常温接合装置140の真空チャンバー（図示せず）中に、スパッタリング源132、ターゲット基板136a、136b、及び136c、並びに有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24及び封止フィルム12を支持する圧接機構（図示せず）を有する。
- [0209] ターゲット基板136a、136b、及び136cにあらかじめスパッタリングしたい金属ターゲット135を設置する。例えば、本発明の一実施形態において、ターゲット基板136a及び136b、136cの金属ターゲットとして、ケイ素ターゲットを設置することができる。
- [0210] 接合する有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24及び封止フィルム12をあらかじめ金属マスクによって、それぞれの接合面を決定し、真空チャンバー内の圧接機構の基材ホルダー（図示せず）に固定する。なお、固定は、特に限定されず、上述した真空常温接合装置130の場合と同様に静電層を介して固定することができる。また、ここでの真空チャンバーは、上述した真空常温接合装置130の真空チャンバー131と同様であるため、説明を省略する。
- [0211] 真空チャンバー内に所定の真空度に調節できた後、スパッタリング源132を起動し、アルゴンイオンなどの希ガスイオンビーム（上述した真空常温接合装置130でいう「荷電粒子」と同様である。）を入射線137のように、ターゲット基板136a、136b、及び136c、有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24、又は封止フィルム12に入射（照射）することができる。具体的な例として、アルゴンイオンビームがターゲット基板136cに設置されるケイ素ターゲットを入射（照射）すると、ケイ素元素が出射され、出射線138に沿って、上述した有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24及び封止フィルム2の接合面に到達し堆積していくと、ケイ素膜を形成することができる。なお、当該ケイ素膜を形成する前に、有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24及び封止フィル

ム12のそれぞれの接合面に付着している不純物、吸着ガス、酸化膜などを除去するために、適当のアルゴンイオンビーム照射により、それぞれの接合面の清浄化（及び活性化）として逆スパッタリングを行うことが好ましい。逆スパッタリングとは、ある対象物に何らかのエネルギー線を照射することによってスパッタリングを生じさせ、その結果、照射された部分が物理的に削られることである。

[0212] その後、金属ターゲットに入射していないアルゴンイオンビームを用いて有機平坦化樹脂層と無機層で被覆された電子素子24及び封止フィルム12上に形成された金属膜の活性化として逆スパッタリングを行う。この際、前記金属原子の堆積と接合部の逆スパッタリングによる活性化が同時に行われることになる。なお、前記堆積と活性化との作用の大小は、金属ターゲットの配置、スパッタリング源132からのエネルギー線の強弱及び入射線137に垂直方向のエネルギー密度分布に依存するので、それらの設定によって調節することができる。もちろん、堆積を上回る逆スパッタリングの作用が生じるような調節は採用されない。

[0213] そして、金属マスクを取り除き、上述した真空常温接合装置130の説明と同様に、圧接機構を操作し、接合部25が形成される。これによって、電子素子を封止することができる。

[0214] 本発明において、接合面に凹凸があると、接合部の表面の平滑性が低下し、十分な接触が行えず不完全な接合になってしまう場合がある。このため、上記使用する基材の電子素子を有する面及び封止フィルム面を、鏡面研磨を行うことによって平坦化させることができる。又は、例えば基材及び封止フィルムの両方がガスバリアー性フィルムである場合、当該ガスバリアー層を上述した塗布法によって形成する際に、塗布液粘度を下げる（すなわち、塗布液中の固形分濃度を下げる）ことによって平坦化させることも可能である。ここで、それぞれの接合部の、前記基材面、及び前記封止フィルムの表面中心線平均粗さ（Ra）が、10nm以下であることが好ましく、5nm以下であることがより好ましく、2nm以下であることがさらに好ましく、0

、5 nm以下であることが特に好ましい。

- [0215] 表面に付着している不純物、吸着ガス、酸化膜などを除去する観点から、それぞれの接合面を清浄化することが好ましい。清浄化及び後作業については、封止された機能素子の内部に水分、酸素などが含まれないようにするために、真空中で行うことが好ましい。清浄化は、真空度が $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Paの環境下で行うことが好ましい。
- [0216] また清浄化は、公知の手法によって行うことができ、例えば、逆スパッタリング、イオンビーム、イオンビームスパッタリングなどが挙げられる。
- [0217] 清浄化を行うための一例としての逆スパッタリングは、以下のように行うことができる。アルゴンなどの不活性ガスを用いて、加速電圧を0.1～10 kV、好ましくは0.5～5 kVの範囲とし、電流値を10～1000 mA、好ましくは100～500 mAの範囲とし、1～30分間、好ましくは1～5分間の範囲、照射することによって行うことができる。
- [0218] また、密着性の観点から、前記金属ターゲットをスパッタリングする前に、基材と封止フィルムのそれぞれの接合面にケイ素膜、チタン膜、Al膜、又はMo膜などを形成することが好ましく、ケイ素膜を形成することがより好ましい。なお、ケイ素膜は、ケイ素ターゲットのスパッタリングによって形成されうる。
- [0219] ここで、ケイ素ターゲットのスパッタリングは、真空度が $10^{-4} \sim 10^{-7}$ Paの環境下で、加速電圧を0.1～10 kV、好ましくは0.5～5.0 kVとし、電流値を10～1000 mA、好ましくは100～500 mAとし、1～30分間、好ましくは1～5分間、照射することによって行うことができる。
- [0220] また、接合面に形成されるケイ素膜の厚さは、本発明の効果を損なわない限り特に限定されず、1～100 nmであることが好ましく、10～50 nmの範囲であることがより好ましい。
- [0221] その後、接合面は、さらに以下の金属ターゲットによるスパッタリングによって形成されることがより好ましい。ここでスパッタリングは、イオンビ

ーム照射によるもの、中性粒子ビーム照射によるもの、プラズマ照射によるもの、レーザビーム照射によるものなどが挙げられる。

- [0222] 本発明において、スパッタリングの金属ターゲットとしては、封止性及び繰り返し屈曲性を向上させる観点から、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金からなる群より選択される少なくとも1種を含み、好ましくは鉄、コバルト及びニッケルからなる群より選択される少なくとも1種を含む。
- [0223] 次に接合面同士を接触させ、真空常温接合によって、接合部を形成する工程を説明する。接触させる前に、それぞれの接合面の金属膜表面を活性化させる。活性化は、真空度が $10^{-4} \sim 10^{-7}$ Paの高真空環境下で、アルゴンなどの不活性ガスのイオンビームなどにより行い、加速電圧を0.1~10 kV、好ましくは0.5~5.0 kVの範囲とし、電流値を10~1000 mA、好ましくは100~500 mAの範囲とし、1~30分間、好ましくは1~5分間の範囲、照射することによって行うことができる。
- [0224] 次に、金属マスクを取り除き、活性化された接合面同士を、真空中の常温無加圧でも接合可能であるが、よりしっかり接合させる観点から、1~10分間、1~100 MPaの圧力を加えることが好ましい。
- [0225] 以上説明した工程(1)~(3)に基づき、電子素子が封止された機能素子を製造することができる。特に、接合面同士のそれぞれの、金属膜の表面層が活性化され、表面に露出した原子は、化学結合を形成する結合手の一部が結合相手を失った状態となり、相手の接合面の金属膜の原子に対して、強い結合力を持つと期待され、接合させると、金属結合が形成される。このように形成された接合部は、接合界面が存在せず、金属結合を有する金属そのものであり、封止性(密着性)及びフレキシブル性が高く、すなわち、封止性に優れ、かつ繰り返し屈曲耐性にも優れる機能素子を達成することができる。
- [0226] 本発明に係る第2の実施態様においては、フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子の製造方法であって、少なくとも以下の四つの

工程を経て製造する機能素子の製造方法を提供する。

(1) 電子素子を準備する工程

(2) 前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムを設ける工程

(3) 前記ダムで囲われた内部に電子素子を覆う有機平坦化樹脂層を設ける工程

(4) 前記ダム、又は前記ダム及び前記有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とを真空常温接合により接合する工程。

以下に工程を説明する。

[0227] (1) 電子素子を準備する工程

電子素子を準備する工程は第1の実施態様と同様にして実施することができる。

[0228] (2) 前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムを設ける工程

ダムは無機層で被覆された構造を有している。好ましくは有機層の上に無機層で被覆された構造を有している。有機層は例えば有機EL素子の場合、発光部を隔てるように区画形成した画素形成のために作製される有機物バンク層と同じアクリル樹脂、ポリイミド樹脂等の通常の感光性レジストから形成されてもよい。感光性レジストを塗布した後、パターンを有するフォトマスクを介して露光、現像して、目的とするダムのパターンを作製することが好ましい。感光性レジストはポジ型でも、ネガ型でも構わない。無機層は前述のものを用いることができる。ダムのパターンに無機層を被覆する方法は公知の凝着法、スパッタ法などを用いることができる。

[0229] (3) 該ダムで囲われた内部に電子素子を覆う有機平坦化樹脂層を設ける工程

有機平坦化樹脂層をダムの内部に形成する方法は、特に制限されない。公知のスクリーン印刷法、インクジェット法等種々の湿式塗布方式が利用できる。

[0230] (4) 該ダム、又は該ダム及び該有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー

層を有する封止フィルムのガスバリアー層とを真空常温接合により接合する工程。

- [0231] 第1の実施態様で説明したと同様な方法により、ダム、又はダム及びダムに囲まれた有機平坦化樹脂層とガスバリアー層を有する封止フィルムのガスバリアー層とを真空常温接合することにより接合することができる。またその後の圧着も第1の実施態様と同様にして、強固に接合することができる。

実施例

- [0232] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りが無い限り「質量部」又は「質量%」を表す。

- [0233] 〔実施例1〕

《封止フィルム1の製造》

株式会社きもと製のクリアハードコートを施した、厚さ50 μ mのPET支持体を株式会社アルバック製スパッタ装置（直流マグネトロンスパッタリング装置SRV150）の真空槽内にセットし、10⁻⁴Pa台まで真空引きし、放電ガスとしてアルゴンを分圧で0.5Pa導入した。雰囲気圧力が安定したところで放電を開始し酸化ケイ素（SiO_x）ターゲット上にプラズマを発生させ、スパッタリングプロセスを開始した。プロセスが安定したところでシャッターを開きフィルムへの酸化ケイ素膜（SiO_x）形成を開始した。300nmの膜が堆積したところでシャッターを閉じて成膜を終了した。

- [0234] 《封止フィルム2の製造》

株式会社きもと製のクリアハードコートを施した、厚さ50 μ mのPET支持体を、図3に示されるようなプラズマCVD装置31にセットして、搬送させた。次いで、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間に磁場を印加するとともに、成膜ローラー39と成膜ローラー40にそれぞれ電力を供給して、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間に放電してプラズマを発生させた。次いで、形成された放電領域に、成膜ガス（原料ガスとしてへ

キサメチルジシロキサン（HMDSO）と反応ガスとして酸素ガス（放電ガスとしても機能する）との混合ガスを供給し、支持体2上に、プラズマCVD法にて厚さ150nmのガスバリアー性の SiO_xC_y 膜層を形成した。

[0235] 成膜条件は、以下のとおりとした。

[0236] （成膜条件）

原料ガスの供給量：50sccm（Standard Cubic Centimeter per Minute、0℃、1気圧基準）

酸素ガスの供給量：500sccm（0℃、1気圧基準）

真空チャンバー内の真空度：3Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8kW

プラズマ発生用電源の周波数：70kHz

フィルムの搬送速度：1.0m/min。

[0237] 《封止フィルム3の製造》

〈ポリシラザン含有塗布液の調製〉

無触媒のパーヒドロポリシラザンを20質量%含むジブチルエーテル溶液（AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製、アクアミカ（登録商標）NN120-20）と、アミン触媒（N，N，N'，N'-テトラメチル-1，6-ジアミノヘキサン（TMDAH））5質量%を含むパーヒドロポリシラザン20質量%のジブチルエーテル溶液（AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製、アクアミカ（登録商標）NAX120-20）とを、4：1の割合で混合し、さらにジブチルエーテルと2，2，4-トリメチルペンタンとの質量比が65：35となるように混合した溶媒で、塗布液の固形分が5質量%になるように、塗布液を希釈調製した。

[0238] 上記で得られた塗布液を、スピナーにて封止フィルム2の SiO_xC_y 膜層上に厚さが300nmになるよう成膜し、2分間放置した後、80℃のホットプレートで1分間加熱処理を行い、ポリシラザン塗膜を形成した。ポリシラザン塗膜を形成した後、Xeエキシマランプにて6000mJ/cm²の照射処理を施してさらにガスバリアー層を形成した。

[0239] 《機能素子の作製》

機能素子の一例として有機EL素子を作製した。

[0240] [有機EL素子1の作製]

(第一電極の形成)

30 μm の厚さの薄膜ガラスと50 μm 厚のPETとを複合化させた基材201 (50 mm \times 100 mm) 上に、図7Aに示すように40 mm \times 30 mmの長方形の厚さ150 nmのITO (酸化インジウム・スズ (Indium Tin Oxide: ITO)) をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンングを行い、第一電極を形成した。

[0241] (正孔輸送層の形成)

正孔輸送層形成用塗布液を塗布する前に、第一電極が形成された基材の洗浄表面改質処理を、波長184.9 nmの低圧水銀ランプを使用し、照射強度15 mW/cm²、距離10 mmで実施した。帯電除去処理は、微弱X線による除電器を使用して行った。

[0242] 第一電極が形成された基材の第一電極の上に、以下に示す正孔輸送層形成用塗布液を、25 $^{\circ}\text{C}$ ・50%RHの環境下で、スピンコーターで塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理を行い、正孔輸送層を形成した。正孔輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚さが50 nmになるように塗布した。

[0243] 〈正孔輸送層形成用塗布液の準備〉

ポリエチレンジオキシチオフエン・ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS、Bayer社製 Bytron PAI 4083) を純水65%、メタノール5%で希釈した溶液を正孔輸送層形成用塗布液として準備した。

[0244] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

正孔輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ100 mm、吐出風速1 m/s、幅手の風速分布5%、温度100 $^{\circ}\text{C}$ で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理装置を用い温度150 $^{\circ}\text{C}$ で裏面伝熱方式の熱処理を行い、正孔輸送層を形成した。

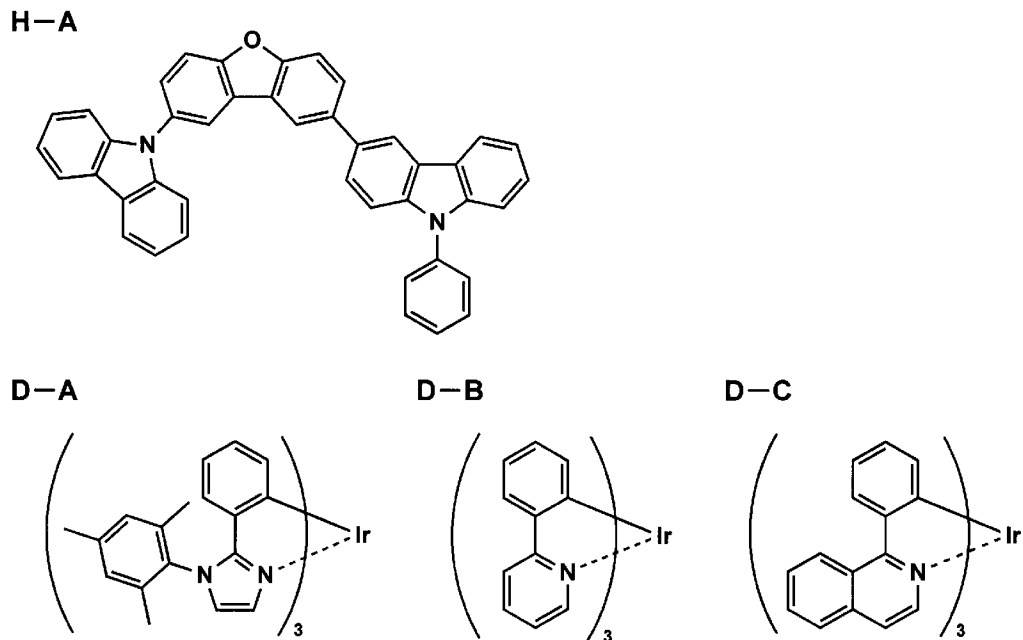
[0245] (発光層の形成)

上記で形成した正孔輸送層上に、以下に示す白色発光層形成用塗布液を、下記の条件によりスピコートで塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理を行い、発光層を形成した。白色発光層形成用塗布液は乾燥後の厚さが40nmになるように塗布した。

[0246] 〈白色発光層形成用塗布液〉

ホスト材として下記化学式H-Aで表される化合物1.0gと、ドーパント材として下記化学式D-Aで表される化合物を100mg、ドーパント材として下記化学式D-Bで表される化合物を0.2mg、ドーパント材として下記化学式D-Cで表される化合物を0.2mg、100gのトルエンに溶解し白色発光層形成用塗布液として準備した。

[0247] [化1]



[0248] 〈塗布条件〉

塗布工程を窒素ガス濃度99%以上の雰囲気中で、塗布温度を25℃とした。

[0249] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

白色発光層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60℃で溶媒を除去した後、引き続き、温度130℃で加熱処理を行い、発光層を形成した。

[0250] (電子輸送層の形成)

上記で形成した発光層の上に、以下に示す電子輸送層形成用塗布液を下記の条件によりスピンコーターで塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理し、電子輸送層を形成した。電子輸送層形成用塗布液は、乾燥後の厚さが30nmになるように塗布した。

[0251] <塗布条件>

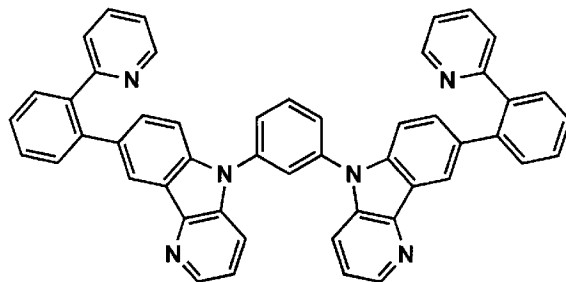
塗布工程は窒素ガス濃度99%以上の雰囲気中で、電子輸送層形成用塗布液の塗布温度を25℃とした。

[0252] <電子輸送層形成用塗布液>

電子輸送層は下記化学式E-Aで表される化合物を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール中に溶解し0.5質量%溶液とし電子輸送層形成用塗布液とした。

[0253] [化2]

E-A



[0254] <乾燥及び加熱処理条件>

電子輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60℃で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理部で、温度200℃で加熱処理を行い、電子輸送層を形成した。

[0255] (電子注入層の形成)

上記で形成した電子輸送層上に、電子注入層を形成した。まず、基板を減圧チャンバーに投入し、 5×10^{-4} Paまで減圧した。あらかじめ、真空チャンバーにタンタル製蒸着ボートに用意しておいたフッ化セシウムを加熱し、厚さ3 nmの電子注入層を形成した。

[0256] (第二電極の形成)

上記で形成した電子注入層の上であって、第一電極の取り出し電極になる部分を除く部分に、 5×10^{-4} Paの真空下で、第二電極形成材料としてアルミニウムを使用し、取り出し電極を有するように蒸着法にて、発光面積が40 mm×30 mmの長方形になるようにマスクパターン成膜し、厚さ100 nmの第二電極を積層し、電子素子202を作製した。

[0257] (封止)

封止フィルムとして、上記作製した封止フィルム1を50 mm×100 mmに切り出し使用した。この封止フィルムのガスバリアー層側に、熱硬化性接着剤を、ディスペンサーを使用して厚さ20 μmで均一に塗布し、接着剤層を形成した。

[0258] このとき、熱硬化性接着剤としては、下記の(A)～(C)を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

[0259] (A) ビスフェノールAジグリシジルエーテル (DGEBA)

(B) ジシアンジアミド (DICY)

(C) エポキシアダクト系硬化促進剤

封止フィルムを、取り出し電極及び電極リードの接合部を覆うようにして密着・配置して、圧着ローラーを用いて圧着条件、圧着ローラー温度120℃、圧力0.5 MPa、装置速度0.3 m/minで密着封止した。このようにして比較の有機EL素子1を作製した。

[0260] [有機EL素子2及び3の作製]

有機EL素子1の作製において、封止フィルムを封止フィルム1から上記作製した封止フィルム2及び3に変えて、有機EL素子1の作製と同様にして比較の有機EL素子2及び3を作製した。

[0261] [有機EL素子4の作製]

有機EL素子1の作製において、第二電極作製までは有機EL素子1と同様にして作製し、その後の工程を以下のように変えて有機EL素子4を作製した。

[0262] (有機平坦化樹脂層の形成)

有機EL素子1の作製において、第二電極まで形成した積層物の上に、以下に記載する有機平坦化樹脂組成物203を5 μ mの厚さでスクリーン印刷法によって第二電極上を被覆するように48mm \times 98mmの範囲(図7B)に形成されるように塗布し、80 $^{\circ}$ C60分で加熱硬化して封止した。

[0263] <有機平坦化樹脂組成物の調製>

エポキシ樹脂として「EP828」(三菱化学社製)100質量部、ポリチオール化合物として「TMT P」(トリメチロールプロパントリス(β -チオプロピオネート); 淀化学社製[K⁺; <0.5ppm、Na⁺; 2.9ppm])75質量部、硬化促進剤として「アミキュアPN23」(味の素ファインテクノ株式会社製)3質量部、及び、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)0.1質量部を混合し、粘度2800mPa \cdot sの有機平坦化樹脂組成物を調製した。

[0264] (無機層の形成)

さらにその上に酸化ケイ素膜(SiON)からなる無機層を、プラズマCVD法により200nmの厚さで形成した。

[0265] 次に上記で作製した封止用フィルム1を50mm \times 100mmの大きさに切りだし、封止フィルムとして、これらを真空常温接合した。

[0266] (真空常温接合)

図4に示すようなホットプレート(134に内蔵)を具えた接合装置に、基材をホットプレート上に載せ、有機平坦化樹脂組成物を形成した側と封止フィルムのガスバリアー層が形成された側とが対向するように設置した。その後、電子素子側の接合面及び封止フィルム全面を、 1×10^{-6} Paの真空下でそれぞれArイオンガンで逆スパッタリングを行って表面を清浄化した。

。逆スパッタリングは、加速電圧を0.1～2kVとし、電流値を1～20mAとして1～10分間の照射を行った。これにより、表面が活性化される。

[0267] 清浄化後、特開2008-62267号公報に記載される方法に準じて、Siを20nmの厚さでスパッタリング後、Si膜の上をArイオンガンで再度、加速電圧を0.1～2kVとし、電流値を1～20mAとして1～10分間、表面を逆スパッタリングして、表面を活性化させた。なお、Siのスパッタリングは、加速電圧1.5kV、電流値100mAで3分間行った。

[0268] 次いで真空度を 1×10^{-7} Paとして、ホットプレートを90℃に加熱し、電子素子側の接合面及び封止フィルムを接触させ、20MPaで3分間加圧して真空常温接合し封止した。その後、大気中に取り出した。このようにして有機EL素子4を作製した。

[0269] [有機EL素子5及び6の作製]

有機EL素子4の作製において、封止フィルムを封止フィルム1から封止フィルム2及び3にそれぞれ変えて、そのほかは有機EL素子4と同様にして有機EL素子5及び6を作製した。

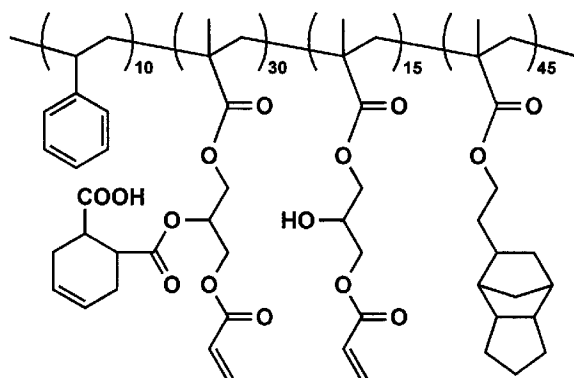
[0270] [有機EL素子7の作製]

(ダム形成用感光性組成物の調製)

バインダー樹脂-1を48質量部、エチレン性不飽和化合物-1を20質量部、エチレン性不飽和化合物-2を24質量部、エチレン性不飽和化合物-3を5質量部、光重合開始剤-1を3質量部、塗布性調製剤-1を0.1質量部、撥液性成分-1を0.6質量部、溶剤-1を110質量部混合することにより、ダム本体形成用の感光性組成物を調製した。

[0271] <バインダー樹脂-1>

[化3]



[0272] <エチレン性不飽和化合物-1>

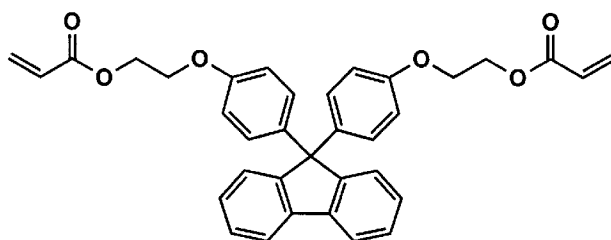
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) (日本化薬社製)

<エチレン性不飽和化合物-2>

デコナルアクリレートDA-314 (ナガセケムテックス社製)

<エチレン性不飽和化合物-3>

[化4]



[0273] <光重合開始剤-1>

イルガキュアー907 (BASFジャパン社製)

<塗布性調整剤-1>

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン BYK-330 (ビックケミー社製)

<撥液性成分-1>

メガファック RS-102 (DIC社製)

<溶剤-1>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(ダム形成)

30 μm の厚さの薄膜ガラスと50 μm 厚のPETとを複合させた基材201 (50 mm \times 100 mm)のガラス面上に上記感光性組成物を乾燥膜厚5 μm になるよう塗布して感光性組成物層を形成した。乾燥は10分間真空乾燥し、さらにホットプレートにて80 $^{\circ}\text{C}$ 、1分間の条件で実施した。

[0274] その後、感光性組成物層形成面に対して、線幅が60 μm で中心線が48 mm \times 98 mmの口の字になるように300 mJ/cm²の露光条件にてレーザー露光を施した。

[0275] 次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、5質量%と特級エタノール2質量%を含有する水溶液を現像液として、23 $^{\circ}\text{C}$ において水圧0.1 MPaのシャワー現像を30秒間実施したのち、水洗スプレーにて30秒間水洗し、圧空で水気を切った。

[0276] (無機層形成)

その後これを110 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンで60分間ポストバークし、感光性組成物層を用いて形成されたダムを有する基板を得た。さらにこのダム上に酸化ケイ素膜(SiON)からなる無機層を200 nmの厚さでプラズマCVD法により形成した。

[0277] 図7Cに示すように上記で得られたダム204を有する基板上に40 mm \times 30 mmの長方形に、実施例1と同様にして有機EL素子の第二電極まで積層した。

[0278] (有機平坦化樹脂層形成)

その後、有機EL素子4の製造で調製した有機平坦化樹脂組成物をダムの高さに対して同じ高さとなるように、スクリーン印刷法によって有機EL素子の第二電極まで積層した積層物を被覆するようにダムパターン内部に形成されるように塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ 60分で加熱硬化した。

[0279] (真空常温接合)

次に有機EL素子4の作製と同様にして封止フィルム1を真空常温接合し

て封止した。このようにして有機EL素子7を作製した。

[0280] [有機EL素子8～13の作製]

有機EL素子7の作製において、有機平坦化樹脂層とダムの高低差、及び封止フィルムの種類を表1のようにそれぞれ変えて、その他は有機EL素子7の作製と同様にして有機EL素子8～13を作製した。

[0281] 《評価》

(フレキシブル性の評価)

上記で作製した有機EL素子1～13のフレキシブル性をフレキシブルディスプレイ素子の機械的ストレステスト(IEC 62715-6-1 Ed. 1)に準じて評価した。具体的には、23℃・50%RHの環境下でユアサシステム機器株式会社製のU字折り返し試験機を用いて曲率半径2mm、封止フィルム側が外側になるようにセットし、屈曲速度60回/分で20万回繰り返して屈曲させた。

[0282] その後85℃・85%RHの環境に24時間放置して最大屈曲回数を出した。この評価により曲率半径2mm以下で折り曲げることが可能か否かの判定と、さらにフレキシブル性の耐久性を評価することができる。

[0283] 折り曲げることができるかどうかの判定と耐久性の判定は、ストレステスト前の、一定電圧(10V)における発光強度が、テスト後50%未満となったとき、フレキシブル性が失われたと判定した。

[0284] なお、1万回以上折り曲げ可能な場合は、1万回毎に発光強度を測定した。なお、有機EL素子1～3は、U字型に折り曲げて試験機にセットした段階で折れてしまい、曲率半径2mmの繰り返して試験に至らなかった。表では0回と記した。

[0285]

[表1]

有機EL素子 番号	ダム		封止フィルム 番号	封止フィルム の接合手段	折り曲げ回数 (万回)	備考
	有無	高低差 * 1 (μm)				
1	無し	—	1	接着剤	0	比較例
2	無し	—	2	接着剤	0	比較例
3	無し	—	3	接着剤	0	比較例
4	無し	—	1	真空常温接合	3	本発明
5	無し	—	2	真空常温接合	5	本発明
6	無し	—	3	真空常温接合	5	本発明
7	有り	0	1	真空常温接合	17	本発明
8	有り	-2	1	真空常温接合	15	本発明
9	有り	-4	1	真空常温接合	10	本発明
10	有り	2	1	真空常温接合	15	本発明
11	有り	4	1	真空常温接合	10	本発明
12	有り	0	2	真空常温接合	20	本発明
13	有り	0	3	真空常温接合	20	本発明

* 1 : 高低差 = ダムの高さ - 有機平坦化樹脂層の高さ

[0286] 表1から分かるように、従来の熱硬化性接着剤を用いた比較の有機EL素子1～3の場合、曲率半径2mmで折り曲げることはできないが、本発明の有機EL素子4～13はフレキシブル性が良好で、封止性とフレキシブル性が優れている。さらに、ダムを有する有機EL素子7～13が耐久性の良いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0287] 本発明の機能素子は、曲率半径2mm以下で折り曲げることができ、折りたたんだり、巻きつけたりして使用することができるフレキシブル性を有する機能素子として、有機EL素子や有機薄膜太陽電池等の機能素子に好ましく適用できる。

符号の説明

- [0288] 1 ガスバリアー性フィルム（封止フィルム）
 2 支持体
 3 ガスバリアー層
 10 機能素子

- 1 1 基材
- 1 2 封止フィルム
- 1 3 電子素子
- 1 4 電極（取り出し電極）
- 1 5 有機平坦化樹脂層
- 1 6 無機層
- 1 7 第一電極（陽極）
- 1 8 正孔輸送層
- 1 9 発光層
- 2 0 電子輸送層
- 2 1 第二電極（陰極）
- 2 2 有機層
- 2 3 ダム
- 2 4 電子素子
- 2 5 接合部
- 3 1 製造装置
- 3 2 送り出しローラー
- 3 3、3 4、3 5、3 6 搬送ローラー
- 3 9、4 0 成膜ローラー
- 4 1 ガス供給管
- 4 2 プラズマ発生用電源
- 4 3、4 4 磁場発生装置
- 4 5 巻取りローラー
- 5 1 プラズマCVD装置
- 5 2 チャンバー
- 5 3 上部電極
- 5 4 下部電極
- 5 5 電源装置

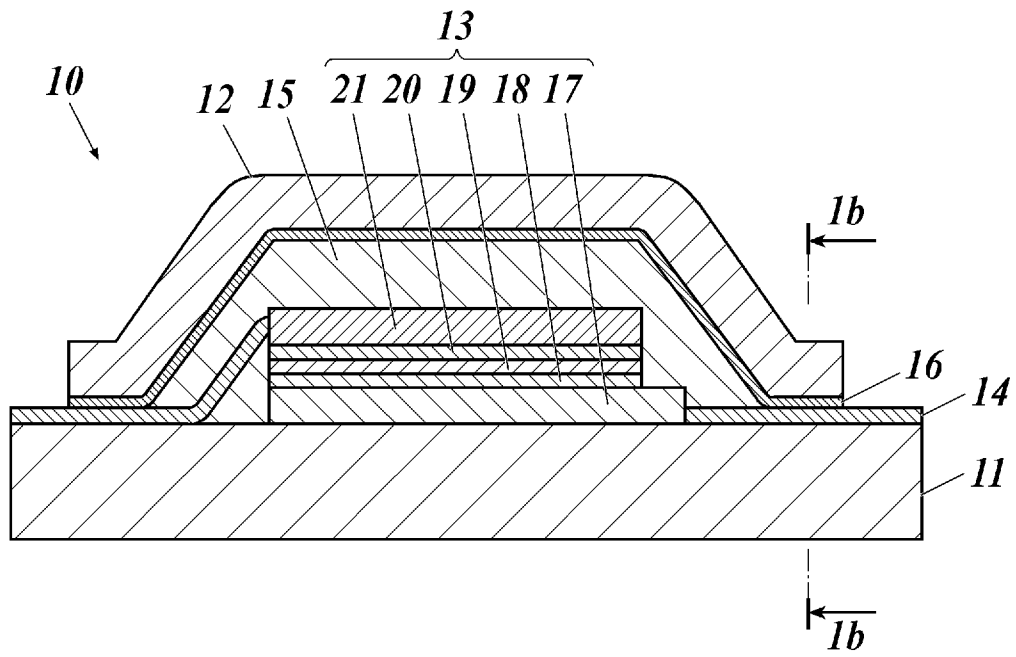
- 56 a、56 b、56 c 成膜ガス貯蔵部
- 57 配管
- 58 ガス導入口
- 60 a、60 b、60 c バルブ
- 61 真空ポンプ
- 127 接合界面
- 130 真空常温接合装置
- 131 真空チャンバー
- 132 イオンガン（スパッタリング源）
- 133 ターゲットステージ1
- 134 ターゲットステージ2
- 135 ターゲット
- 136 a、136 b、136 c ターゲット基板
- 137 入射線
- 138 出射線（スパッタ粒子）
- 201 基材
- 202 電子素子
- 203 有機平坦化樹脂組成物
- 204 ダム

請求の範囲

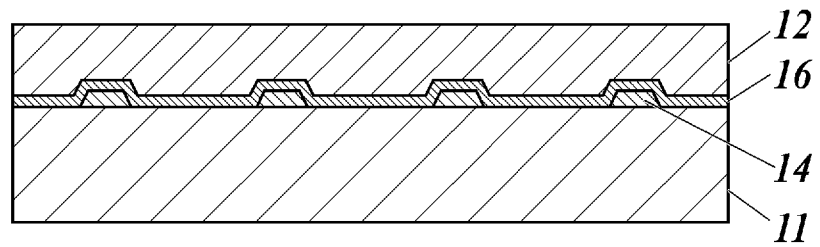
- [請求項1] フレキシブル性を有する基材上に電子素子を有する機能素子であって、該機能素子が、曲率半径2 mm以下で折り曲げることができることを特徴とする機能素子。
- [請求項2] 前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムが設けられ、該ダムで囲われた内部に前記電子素子を覆う有機平坦化樹脂層が設けられ、前記有機平坦化樹脂層の高さが、前記ダムの高さに対して0～±2 μmの範囲内にあり、さらに、該ダム、又は該ダム及び該有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とが接合された機能素子であることを特徴とする請求項1に記載の機能素子。
- [請求項3] 前記ガスバリアー層が、SiOCを含有することを特徴とする請求項2に記載の機能素子。
- [請求項4] 前記電子素子とその周囲の基材とが、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆され、さらに、SiOCを含有するガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とが、接合された機能素子であることを特徴とする請求項1に記載の機能素子。
- [請求項5] 請求項1又は請求項4に記載の機能素子を製造する機能素子の製造方法であって、少なくとも以下の三つの工程を経て製造することを特徴とする機能素子の製造方法。
- (1) 電子素子を準備する工程
 - (2) 前記電子素子とその周囲の基材とを、有機平坦化樹脂層と無機層とでこの順で被覆する工程
 - (3) ガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層と前記無機層とを真空常温接合により接合する工程
- [請求項6] 請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の機能素子を製造する機能素子の製造方法であって、少なくとも以下の四つの工程を経て製造することを特徴とする機能素子の製造方法。

- (1) 電子素子を準備する工程
- (2) 前記電子素子の周囲に、無機層で被覆されたダムを設ける工程
- (3) 前記ダムで囲われた内部に電子素子を覆う有機平坦化樹脂層を設ける工程
- (4) 前記ダム、又は前記ダム及び前記有機平坦化樹脂層の全面とガスバリアー層を有する封止フィルムの前記ガスバリアー層とを真空常温接合により接合する工程

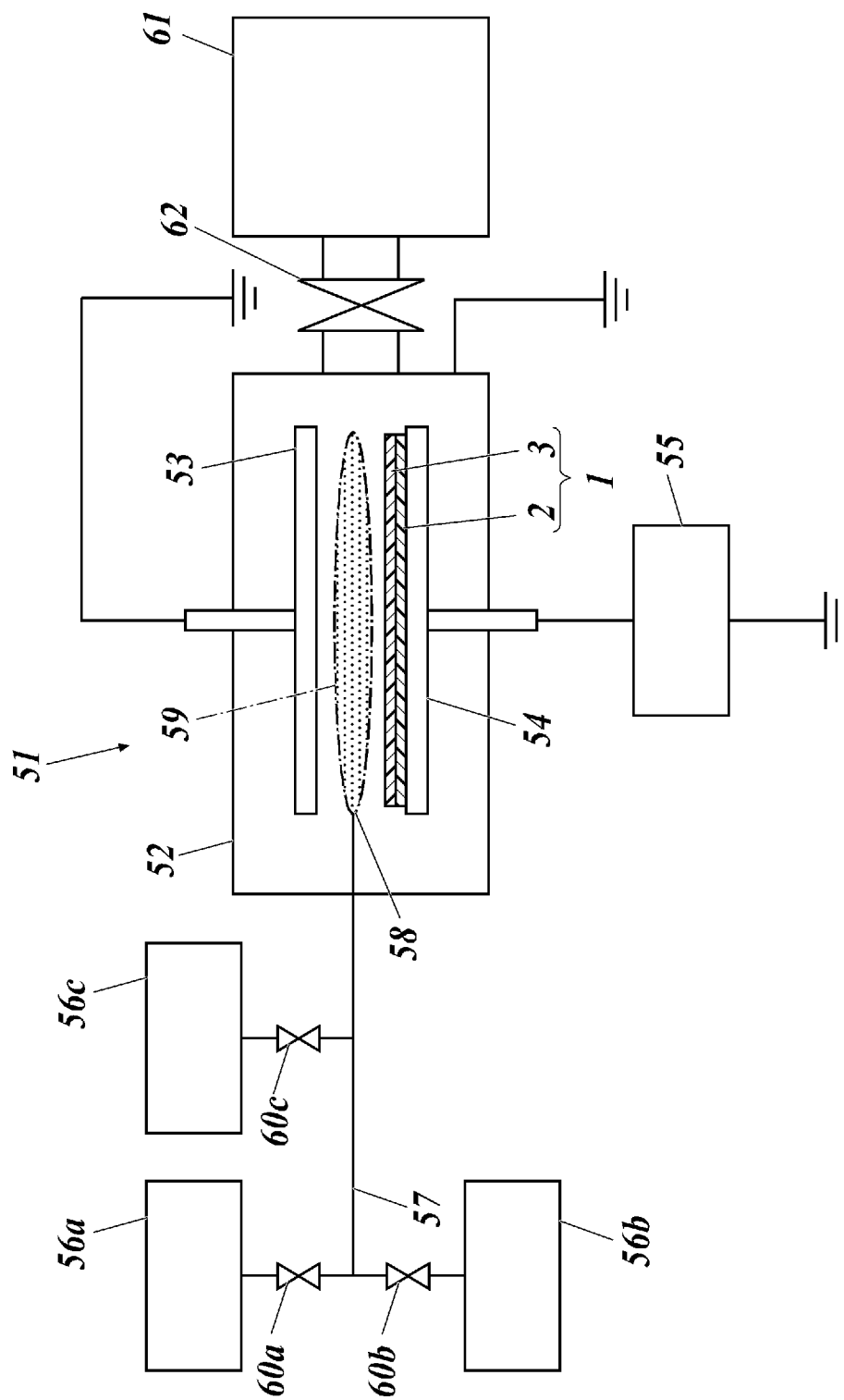
[図1A]



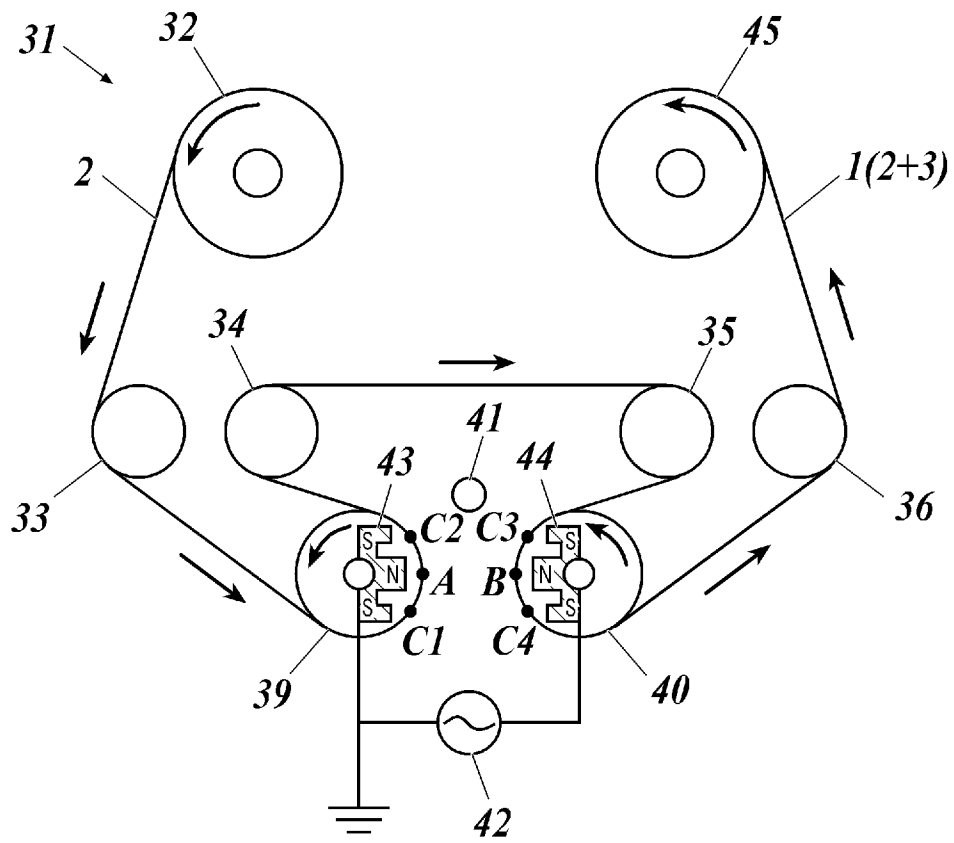
[図1B]



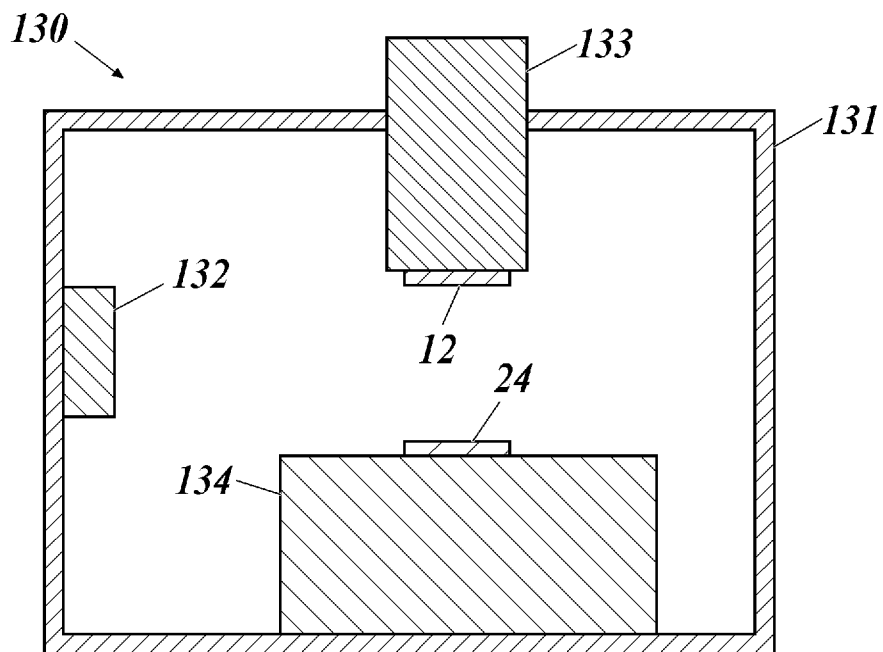
[図2]



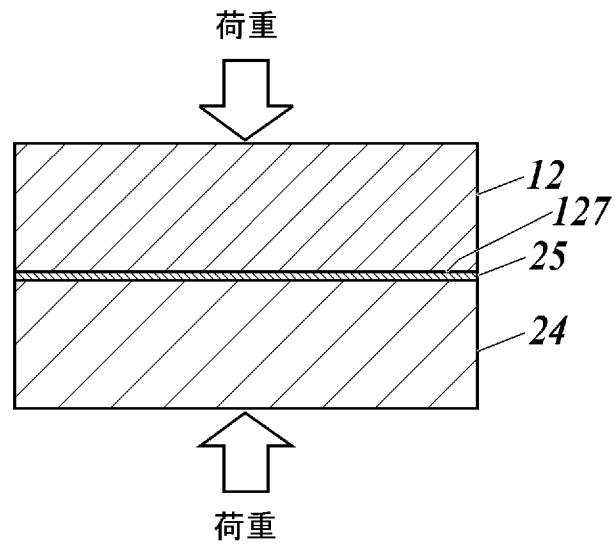
[図3]



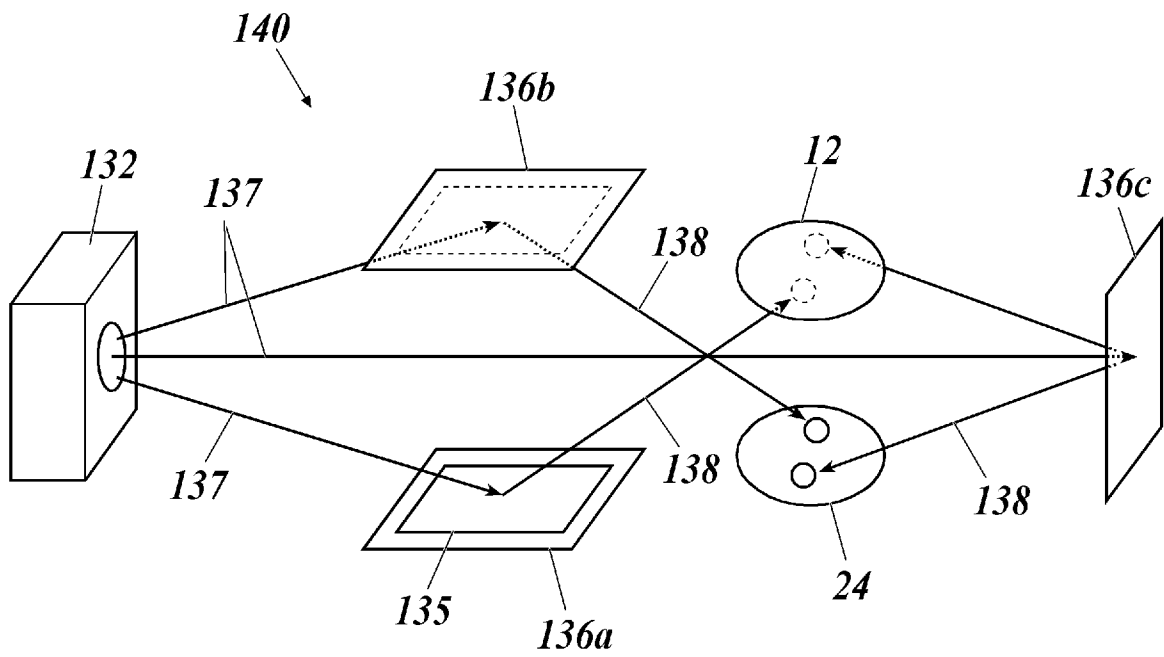
[図4]



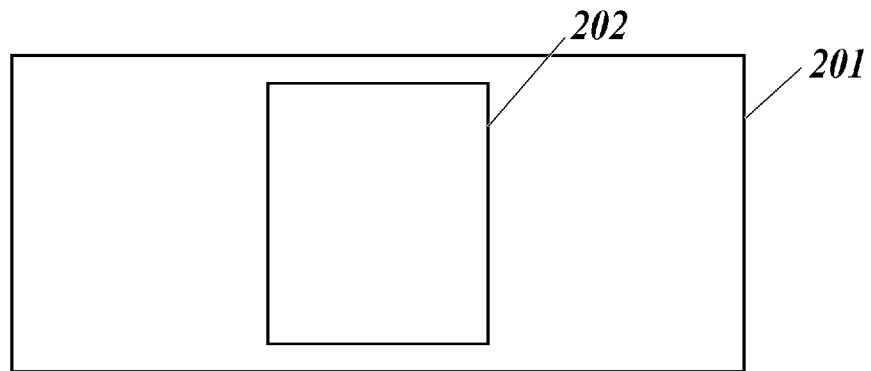
[図5]



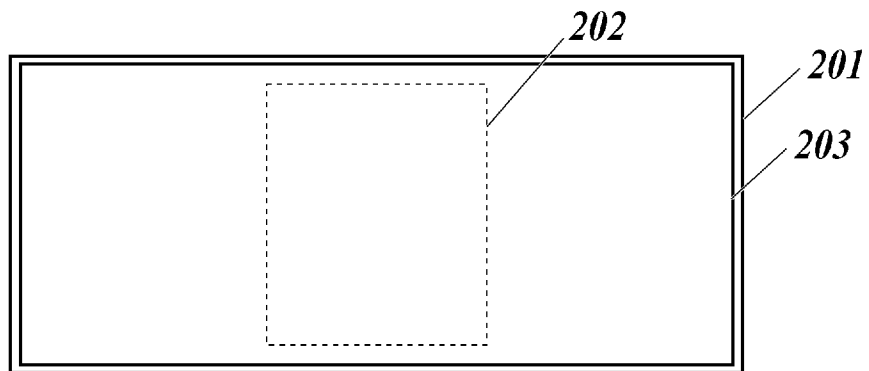
[図6]



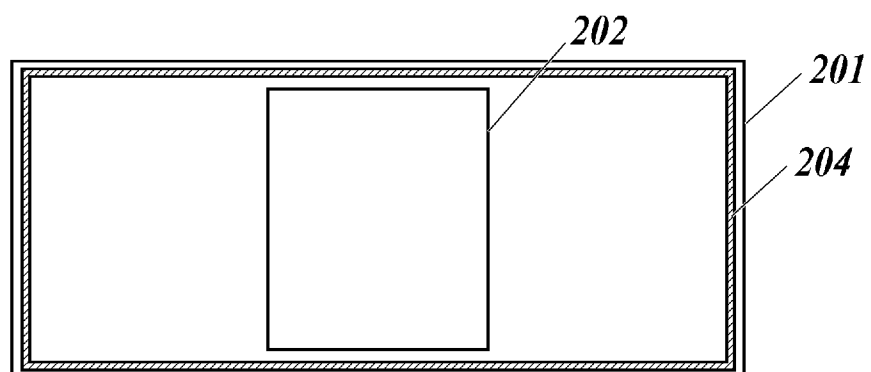
[図7A]



[図7B]



[図7C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/074965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H05B33/04, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-72087 A (Kyoto University), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0012], [0074] to [0078]; fig. 3, 4 & TW 200816461 A & WO 2008/020566 A1	1
A	Yoshiie MATSUMOTO, Tadatomo SUGA, "Atarashii Joon Setsugo Gijutsu -Muki no Secchakuzai to Iu Kangaekata- Glass Joon Setsugo, Film Joon Setsugo no Seiko", Converttech, 2012, vol.40, no.9, pages 66 to 69	2-6
A	Hideaki OTOMO, "Encapsulation Technology for OLED" Gekkan Display, 2012, The September issue, pages 70 to 76	2-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 November 2015 (17.11.15)	Date of mailing of the international search report 24 November 2015 (24.11.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-152663 A (Seiko Epson Corp.), 27 May 2004 (27.05.2004), paragraphs [0038] to [0041]; fig. 5 (Family: none)	2-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/04, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 2 0 0 8 - 7 2 0 8 7 A （国立大学法人京都大学） 2 0 0 8 . 0 3 . 2 7、段落 [0012]、[0074] - [0078]、図3、4 & TW 200816461 A & WO 2008/020566 A1	1
A	松本好家、須賀唯知、新しい常温接合技術—無機の接着剤という考え方— 硝子常温接合、フィルム常温接合の成功、コンバーテック、2012、Vo1. 40, No. 9, p. 66-69	2-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 11. 2015	国際調査報告の発送日 24. 11. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中山 佳美 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3911

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	大友秀彰 有機ELの封止技術 月刊ディスプレイ、2012、9月号、p.70-76	2-6
A	J P 2004-152663 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.05.27、段落[0038] - [0041]、図5 (ファミリーなし)	2-6