

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 33/02 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810215973.1

[43] 公开日 2009年3月18日

[11] 公开号 CN 101389166A

[22] 申请日 2008.9.12

[21] 申请号 200810215973.1

[30] 优先权

[32] 2007.9.14 [33] JP [31] 238857/2007

[32] 2008.5.29 [33] JP [31] 140980/2008

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 绘场聪

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

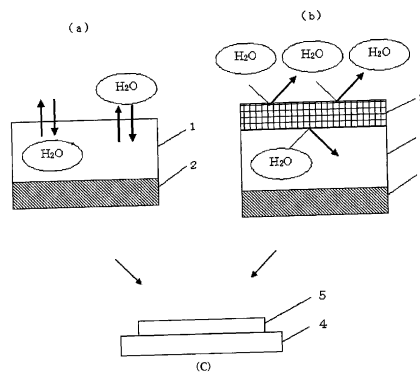
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

气体阻挡薄膜和采用了该薄膜的显示元件

## [57] 摘要

本发明涉及气体阻挡薄膜和采用了该薄膜的显示元件。本发明提供即使仅在单面上设有有机无机层叠型气体阻挡层也能有效地防止水分从未设有气体阻挡层的一侧渗入的气体阻挡薄膜。本发明公开的气体阻挡薄膜在基材薄膜的一个面上具有气体阻挡层，该气体阻挡层具有至少 1 个有机区域和至少 1 个无机区域，在上述基材薄膜的另一个面上仅具有以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层来作为具有阻挡性能的层。



1、一种气体阻挡薄膜，其在基材薄膜的一个面上具有气体阻挡层，该气体阻挡层具有至少 1 个有机区域和至少 1 个无机区域，在所述基材薄膜的另一个面上仅具有以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层来作为具有阻挡性能的层。

2、一种气体阻挡薄膜，其在基材薄膜的一个面上具有气体阻挡层，该气体阻挡层具有至少 1 层有机层和至少 1 层无机层，在所述基材薄膜的另一个面上仅具有以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层来作为具有阻挡性能的层。

3、如权利要求 2 所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层中的树脂是聚乙烯醇。

4、如权利要求 2 所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层中的树脂是多官能丙烯酸酯。

5、如权利要求 2 所述的气体阻挡薄膜，其中，有机层是通过使含有至少 1 种具有双酚骨架的（甲基）丙烯酸酯的组合物固化而形成的。

6、如权利要求 2~5 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层和有机层的主要成分相同。

7、如权利要求 2、4、5 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层和有机层的主要成分均为（甲基）丙烯酸酯衍生物。

8、如权利要求 1~5 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层的厚度为 0.5~30 $\mu\text{m}$ 。

9、如权利要求 1~5 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，气体阻挡薄膜的厚度为 10~300 $\mu\text{m}$ 。

10、如权利要求 1~5 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其用于显示元件。

11、权利要求 1~10 中任一项所述的气体阻挡薄膜的制造方法，其特征在于，在基材薄膜上设置气体阻挡层后，在所述基材薄膜的相反侧设置以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层。

12、显示元件，其采用了权利要求 1~10 中任一项所述的气体阻挡薄膜。

13、如权利要求 12 所述的显示元件，其特征在于，气体阻挡薄膜用作显示元件的基板。

14、如权利要求 12 所述的显示元件，其特征在于，气体阻挡薄膜用作显示元件的封固薄膜。

15、如权利要求 12~14 中任一项所述的显示元件，其中，在显示元件上按以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层位于外侧的方式设置气体阻挡薄膜。

## 气体阻挡薄膜和采用了该薄膜的显示元件

### 技术领域

本发明涉及气体阻挡薄膜及其制造方法以及采用了气体阻挡薄膜的显示元件。

### 背景技术

一直以来人们都在研究有机 EL 元件等显示元件中使用的气体阻挡薄膜。日本特开 2007-30451 号公报中公开了一种在基材薄膜的一个面上设有气体阻挡层、在另一个面上设有玻璃化转变温度为 60℃ 以上的树脂层的气体阻挡薄膜。另外，在日本特开平 9-254303 号公报中公开了一种在基材薄膜的一个面上设有气体阻挡层、在另一个面上设有耐溶剂层的气体阻挡薄膜。但是，这样的气体阻挡薄膜在未设置气体阻挡层的一面上缺乏水分遮蔽性。因此，在有机 EL 元件等的制造过程中，会受到因薄膜摄入水分等或摄入的成分释放等产生的影响。

另一方面，在日本特开 2006-35737 号公报中公开了一种在基材薄膜的两面均具有有机无机层叠型气体阻挡层的气体阻挡薄膜。但是，在日本特开 2006-35737 号公报中，由于在两面均设有有机无机层叠型气体阻挡层，因此其制造制造较为困难。

### 发明内容

本发明的目的在于解决上述课题，即提供即使仅在单面上设有有机无机层叠型气体阻挡层也能有效地防止水分从未设气体阻挡层的一侧渗入的气体阻挡薄膜。

基于上述课题，发明人进行了潜心研究，结果发现：通过在基材薄膜的单面上设置有机无机层叠型气体阻挡层，而在另一个面上仅设置以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层（以下有时称为“阻挡性树脂层”）来作为具有阻挡性能的层，能够解决上述课题。具体而言，通过以下方法来实现。

(1) 气体阻挡薄膜，其在基材薄膜的一个面上具有气体阻挡层，该气体阻挡层具有至少 1 个有机区域和至少 1 个无机区域，在上述基材薄膜的另一个面上仅具有以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层来作为具有阻挡性能的层。

(2) 如 (1) 所述的气体阻挡薄膜，其中，气体阻挡层具有至少 1 层有机层和至少 1 层无机层。

(3) 如 (1) 或 (2) 所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层中的树脂是聚乙烯醇。

(4) 如 (1) 或 (2) 所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层中的树脂是多官能丙烯酸酯。

(5) 如 (2) ~ (4) 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，有机层是通过使含有至少 1 种具有双酚骨架的 (甲基) 丙烯酸酯的组合物固化而形成的。

(6) 如 (2) ~ (5) 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层和有机层的主要成分相同。

(7) 如 (2)、(4) ~ (6) 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层和有机层的主要成分均为 (甲基) 丙烯酸酯衍生物。

(8) 如 (1) ~ (7) 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层的厚度为  $0.5\sim 30\mu\text{m}$ 。

(9) 如 (1) ~ (8) 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其中，气体阻挡薄膜的厚度为  $10\sim 300\mu\text{m}$ 。

(10) 如 (1) ~ (9) 中任一项所述的气体阻挡薄膜，其用于显示元件。

(11) (1) ~ (10) 中任一项所述的气体阻挡薄膜的制造方法，其特征在于，在基材薄膜上设置气体阻挡层后，在上述基材薄膜的相反侧设置以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层。

(12) 显示元件，其采用了 (1) ~ (10) 中任一项所述的气体阻挡薄膜。

(13) 如 (12) 所述的显示元件，其特征在于，气体阻挡薄膜用作显

示元件的基板。

(14) 如(12)所述的显示元件，其特征在于，气体阻挡薄膜用作显示元件的封固薄膜。

(15) 如(12)～(14)中任一项所述的显示元件，其中，在显示元件上按以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层位于外侧的方式设置气体阻挡薄膜。

根据本发明，即使仅在气体阻挡薄膜的单面上设置有机无机层叠型气体阻挡层，也能抑制基材薄膜摄入或释放水分或气体，其结果是，在制作有机 EL 元件等显示元件时，能减少该显示元件的劣化，从而稳定地制造显示元件。

## 附图说明

图 1 是表示将现有的气体阻挡薄膜和本发明的气体阻挡薄膜用作有机 EL 元件的封固薄膜时的概略图。

## 具体实施方式

下面对本发明的内容进行详细说明。另外，本说明书中“～”是指包含其前后记载的数值作为下限值和上限值。本发明中的有机 EL 元件指有机电致发光元件。

本发明的气体阻挡薄膜的特征在于，在基材薄膜的一个面上设有气体阻挡层，该气体阻挡层（本说明书中有时称为“有机无机层叠型气体阻挡层”）具有至少 1 个有机区域和至少 1 个无机区域，在基材薄膜的另一个面上仅设有以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层（阻挡性树脂层）来作为具有阻挡性能的层。

在此，关于阻挡性树脂层，构成该层的第一成分为具有阻挡性能的树脂，其通常含有 80 重量%以上具有阻挡性能的树脂。因此，在不脱离本发明主旨的范围内，并不排除含有其他的成分。“作为具有阻挡性能的层”是指，作为具有阻挡性能的层可以仅设有该阻挡性树脂层，也可设有具有其他功能的层。即，设有其他气体阻挡层的实施方式不属于本发明的范围，但设有用于使阻挡性树脂层与基材薄膜贴合的粘接层或其他功能层的实施

方式属于本发明的范围。

下面,以将本发明的气体阻挡薄膜用于有机 EL 元件的封固薄膜的情况为例进行说明。当然,本发明并不止限于这些实施方式。

图 1 为表示将现有的气体阻挡薄膜和本发明的气体阻挡薄膜用于有机 EL 元件的封固薄膜时的概略图,(a)表示现有的气体阻挡薄膜,(b)表示本发明的气体阻挡薄膜。这里分别用:1表示基材薄膜,2表示有机无机层叠型气体阻挡层,3表示阻挡性树脂层。另外,(c)是有机 EL 元件,在基板 4 上设有一对电极及该电极与设于该电极间的有机化合物层等的层叠体 5。

若采用现有的气体阻挡薄膜(a),则水分从基材薄膜 1 侧渗入,由于该渗有水分的状态的气体阻挡薄膜与有机 EL 元件贴合,因而有因水分导致元件劣化的问题。而若采用本发明的气体阻挡薄膜(b),则有机无机层叠型气体阻挡层 2 和阻挡性树脂层 3 能够防止水分渗入。

另外,在图 1 中,本发明的气体阻挡薄膜被作为有机 EL 元件的封固薄膜使用,但也可作为有机 EL 元件的基板使用,亦可作为两者使用。而且,还可在其他的显示元件中使用。在这些情况下,优选将阻挡性树脂层设在显示元件的外侧。

本发明的气体阻挡薄膜的厚度优选为 10~300 $\mu\text{m}$ ,更优选为 25~250 $\mu\text{m}$ 。

(以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层)

本发明的以具有阻挡性能的树脂为主要成分的层(阻挡性树脂层)中的具有阻挡性能的树脂是指,例如抑制对构成有机 EL 元件的材料产生影响的氧或水分等气体成分扩散的材料。具体而言,可列举出聚乙烯醇、聚偏氯乙烯类共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、含有合成云母的树脂层、有机无机层叠型气体阻挡层的有机层中使用的多官能丙烯酸酯,优选聚乙烯醇和多官能丙烯酸酯。

阻挡性树脂层的主要成分优选与构成气体阻挡层的有机层的主要成分相同。采用这样的构成具有易成膜的优点。

关于阻挡性树脂层的气体阻挡性,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 50%的条件下测

定时，优选水蒸气透过率为  $0.001\sim 10\text{g}/\text{m}^2$  天。

阻挡性树脂层的厚度优选为  $0.5\sim 30\mu\text{m}$ ，更优选为  $1\sim 20\mu\text{m}$ 。

阻挡性树脂层优选通过在基材薄膜上涂布树脂组合物来设置，也可采用使用粘接剂等粘贴树脂薄膜等方法。

#### （气体阻挡层）

本发明的气体阻挡层是具有遮断阻断大气中的氧、水分的功能的层，是将有机区域与无机区域或有机层与无机层层叠而成的有机无机层叠型。

有机区域与无机区域或有机层与无机层通常交替层叠。当由有机区域和无机区域构成时，可以是各区域沿膜厚方向连续变化的所谓的倾斜材料层。作为上述倾斜材料的例子，可列举出木村的论文“真空科学与技术学报 A 第 23 卷, 971 页~977 页(2005 年发行, 美国真空学会)(Journal of Vacuum Science and Technology A Vol. 23 p971—977 (2005 American Vacuum Society))”中记载的材料、美国公开专利 2004-46497 号说明书中公开的有机层和无机层为无界面的连续的层等。下面，为简略化起见，将有机层和有机区域记作“有机层”，将无机层和无机区域记作“无机层”。

对构成气体阻挡层的层数没有特殊限制，典型的优选 2 层~30 层，更优选 3 层~20 层。

气体阻挡层的厚度不受特殊限制，例如为  $0.2\sim 30\mu\text{m}$ ，优选为  $0.5\sim 15\mu\text{m}$ 。

#### （无机层）

无机层通常是由金属化合物形成的薄膜层。关于无机层的形成方法，只要是能形成目标薄膜的任何方法均可使用。例如涂布法、溅射法、真空蒸镀法、离子镀法、等离子体 CVD 法等均适用，具体而言，可采用日本特许第 3400324 号、日本特开 2002-322561 号、日本特开 2002-361774 号公报记载的形成方法。

上述无机层中含有的成分只要能满足上述性能即可，没有特殊限制，例如可使用含有选自 Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce 或 Ta 等中的 1 种以上的金属的氧化物、氮化物、碳化物、氧氮化物、氧碳化物、氮碳化物、



氧氮碳化物等。其中，优选选自 Si、Al、In、Sn、Zn、Ti 的金属的氧化物、氮化物或氧氮化物，特别优选 Si 或 Al 的金属氧化物、氮化物或氧氮化物。它们还可以含有其他元素作为次要成分。

对上述无机层的厚度没有特殊限制，优选在 5nm~500nm 的范围内，更优选 10nm~200nm。另外，也可层叠 2 层以上的无机层。此时，各层可以是相同组成，也可以是不同组成。另外，也可以是美国公开专利 2004-46497 号说明书中公开的与有机层的界面不明显且组成在膜厚方向上连续变化的层。

#### （有机层）

本发明的有机层由作为聚合物优选的自由基聚合性化合物和/或具有醚基这一官能团的阳离子聚合性化合物的聚合物形成。

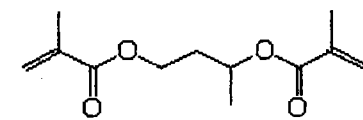
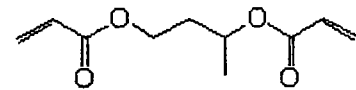
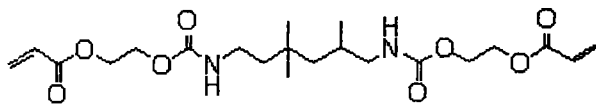
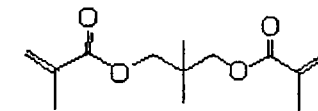
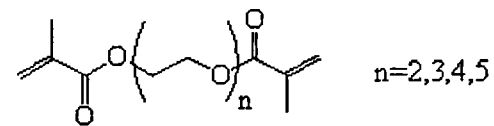
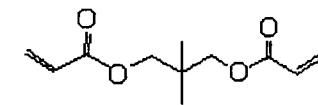
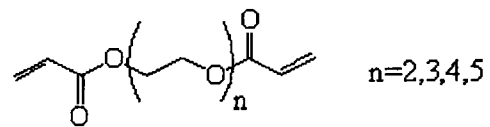
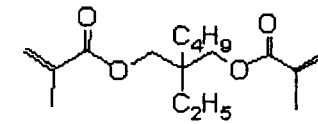
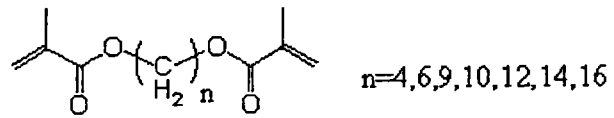
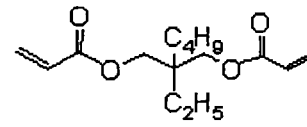
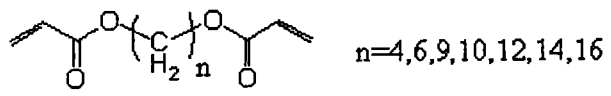
#### （聚合性化合物）

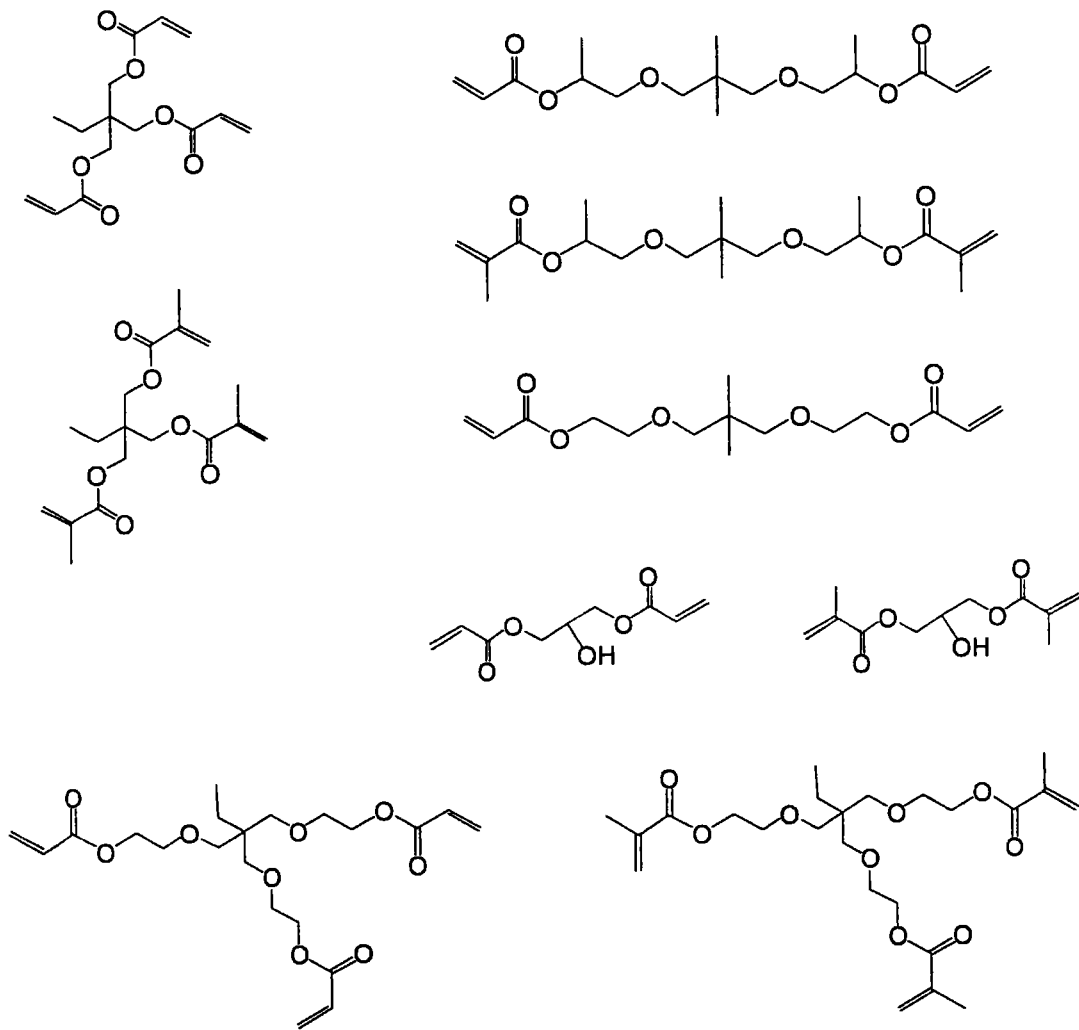
本发明使用的聚合性化合物是末端或侧链具有烯键式不饱和键的化合物和/或末端或侧链具有环氧基或氧杂环丁烷的化合物。其中，优选末端或侧链具有烯键式不饱和键的化合物。作为末端或侧链具有烯键式不饱和键的化合物的例子，可列举出（甲基）丙烯酸酯类化合物（将丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯合并表示为（甲基）丙烯酸酯）、丙烯酰胺类化合物、苯乙烯类化合物、马来酸酐等。

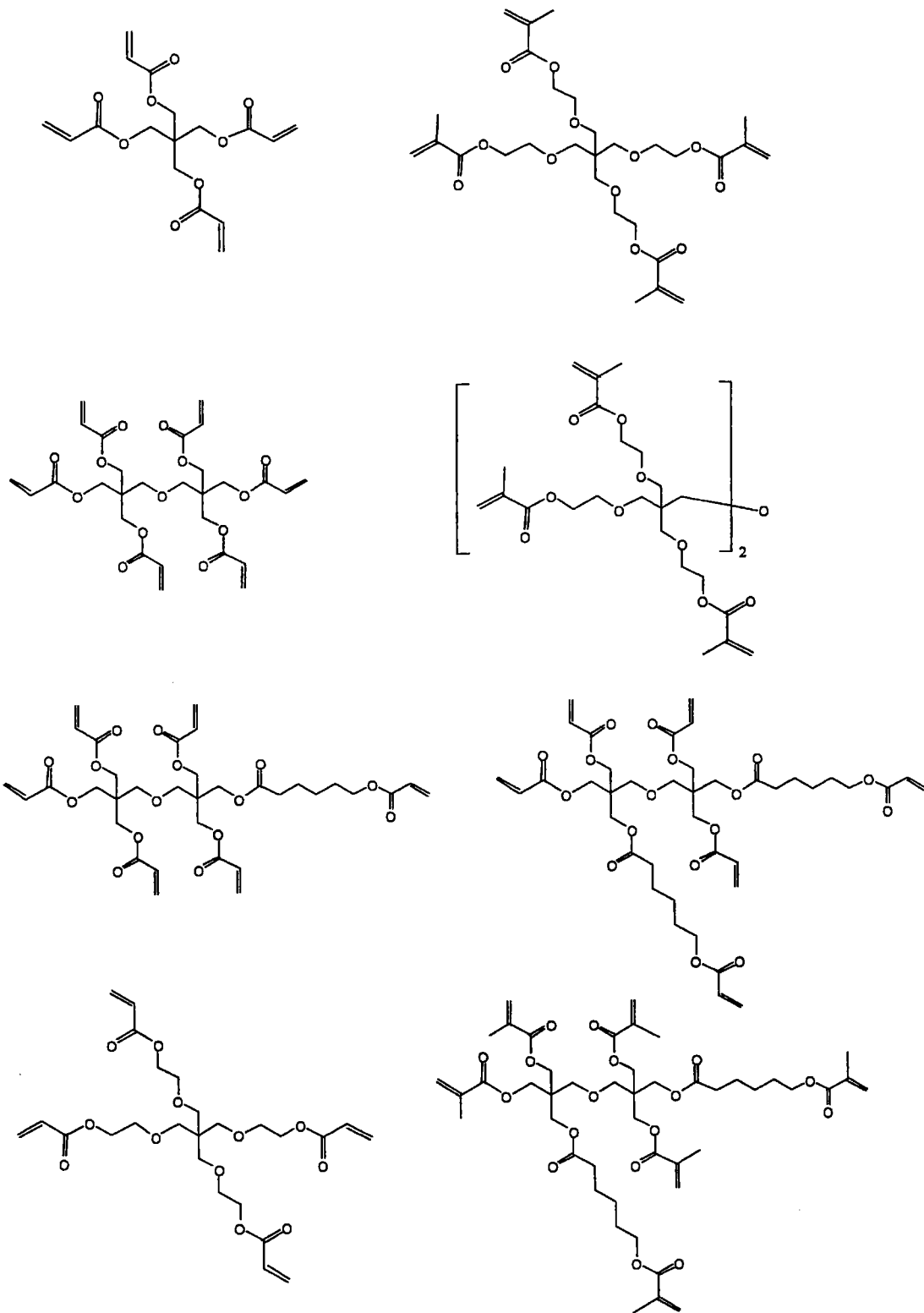
作为（甲基）丙烯酸酯类化合物，优选（甲基）丙烯酸酯、氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯或聚酯（甲基）丙烯酸酯、环氧（甲基）丙烯酸酯等。

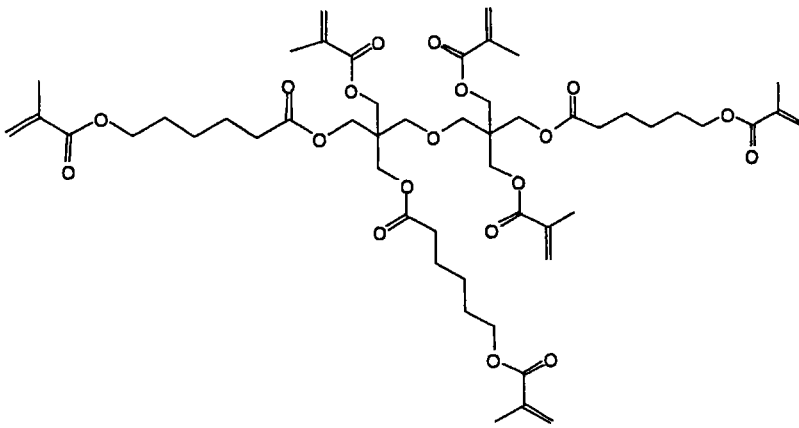
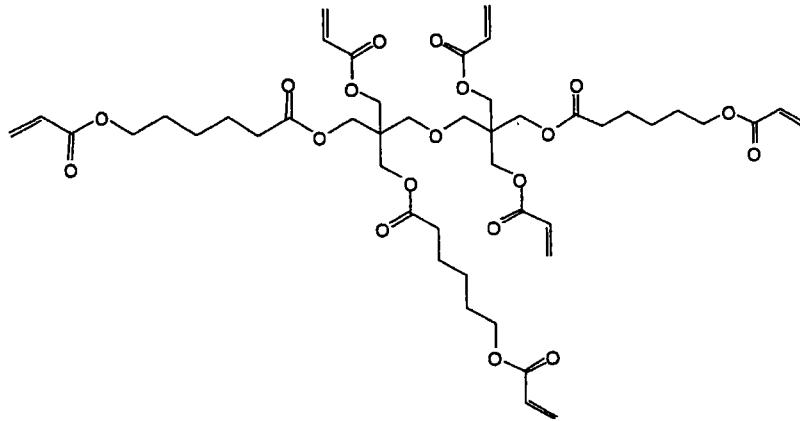
作为苯乙烯类化合物，优选苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、二乙烯基苯、4-羟基苯乙烯、4-羧基苯乙烯等。

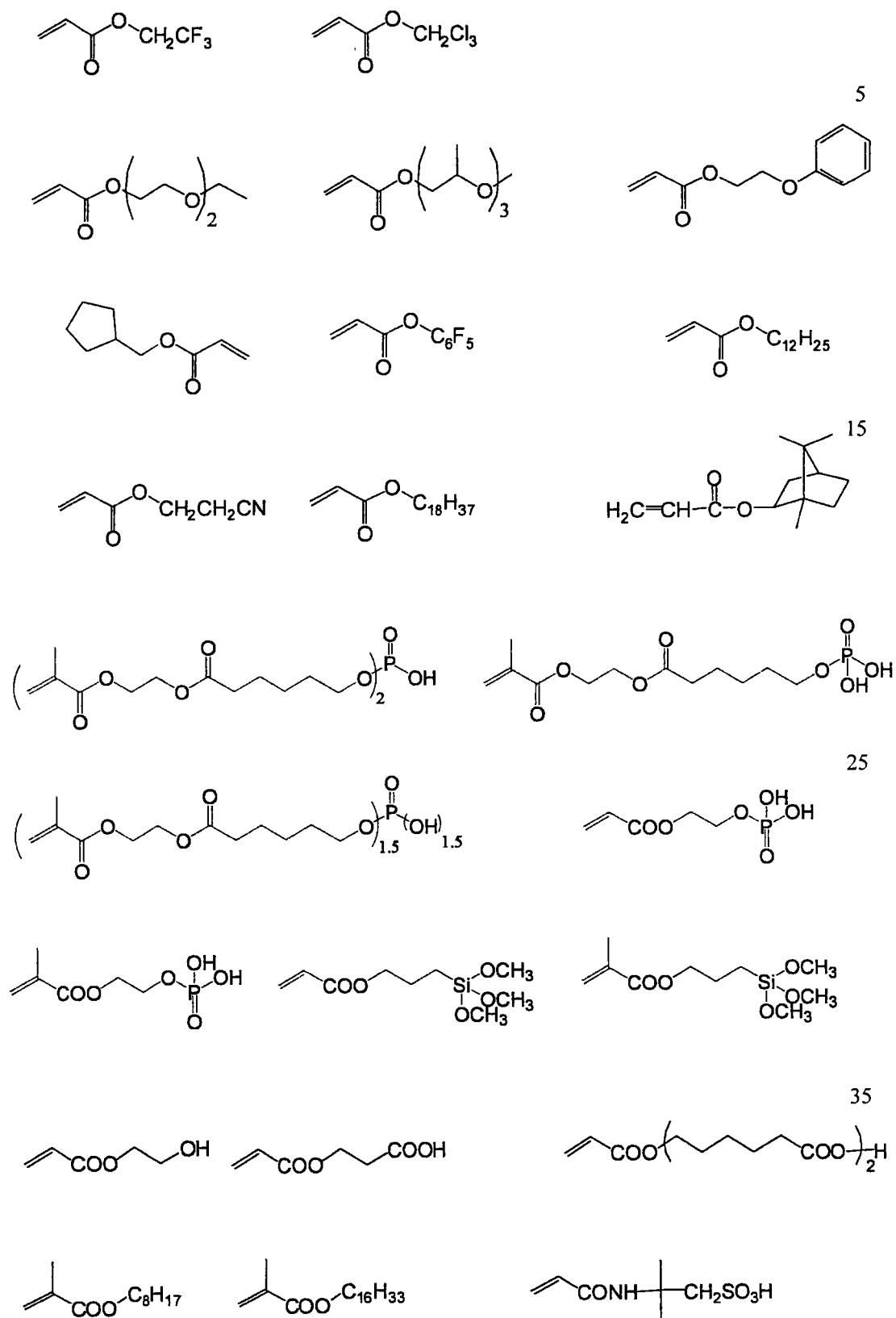
下面，列举（甲基）丙烯酸酯类化合物的具体例子，但本发明不限于这些。

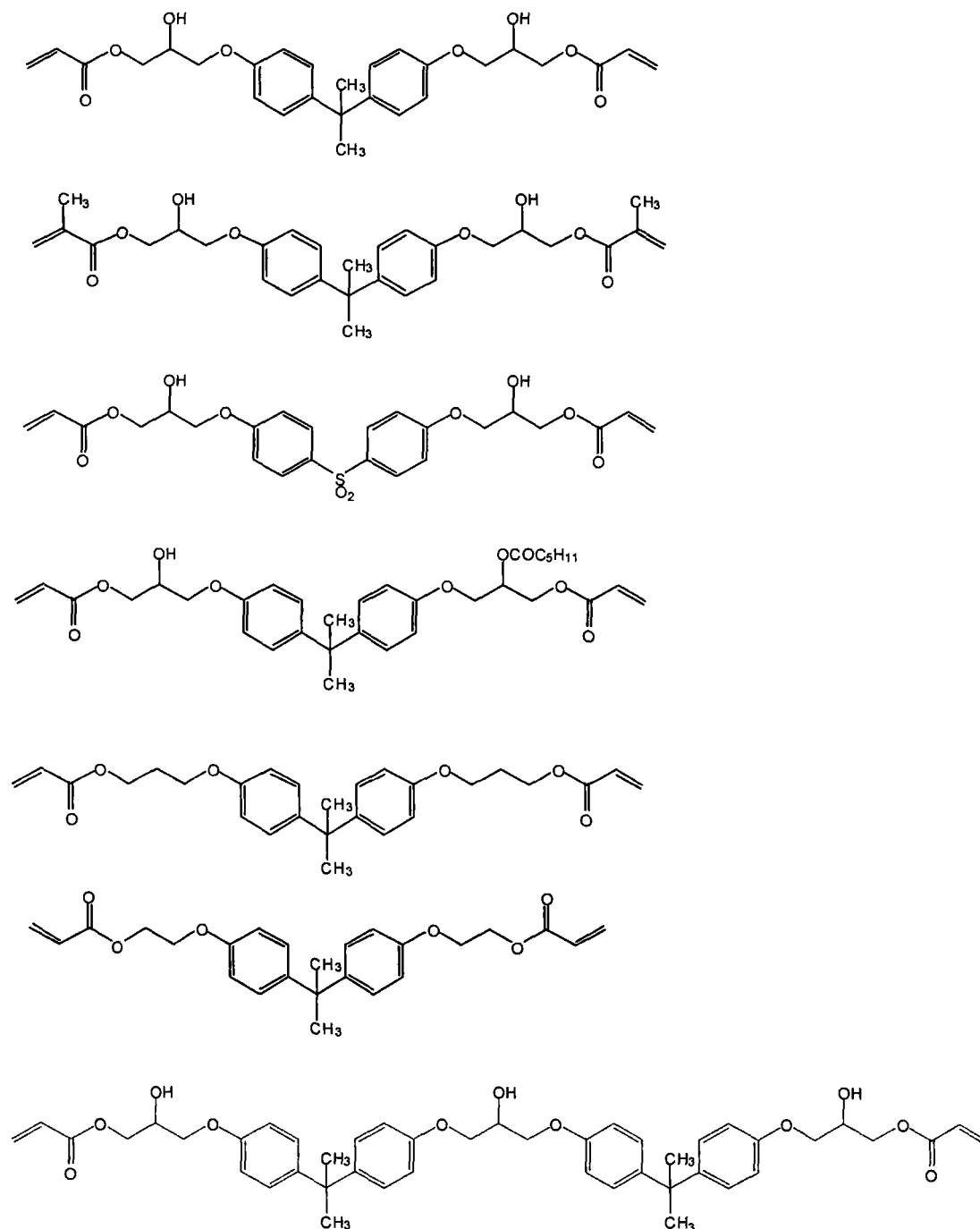












### (聚合引发剂)

本发明的有机层一般通过涂布聚合性组合物使其固化来获得，该聚合性组合物可以含有聚合引发剂。在使用光聚合引发剂的情况下，其含量优选为聚合性化合物总量的 0.1 摩尔%以上，更优选为 0.5~2 摩尔%。采用这样的组成能适当地控制历经活性成分生成反应的聚合反应。作为光聚合引发剂的例子，可列举出 Ciba Specialty Chemicals 出售的 Irgacure 系列（例如

Irgacure 651、Irgacure 754、Irgacure 184、Irgacure 2959、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 379、Irgacure 819 等)、Darocure 系列(例如 Darocure TPO、Darocure 1173 等)、Quantacure PDO, Sartomer 公司出售的 Ezacure 系列(例如 Ezacure TZM、Ezacure TZT 等)。

#### (有机层的形成方法)

作为有机层的形成方法,没有特殊限制,例如可采用溶液涂布法或真空成膜法来形成。作为溶液涂布法,例如可采用浸渍涂布法、气刀涂布法、帘式涂布法、辊涂法、绕线棒涂布法、凹版涂布法、坡流涂布法或者美国专利第 2681294 号说明书中记载的使用料斗的挤出涂布法来进行涂布。作为真空成膜法,没有特殊限制,优选蒸镀、等离子体 CVD 等成膜方法。在本发明中,可以将聚合物进行溶液涂布,也可以如日本特开 2000-323273 号公报、日本特开 2004-25732 号公报中公开的那样采用含有无机物的杂化涂布法。

#### (聚合性化合物的交联方法)

在本发明中,使上述聚合性化合物受热或照射各种能量射线来进行聚合、交联,从而形成以高分子为主要成分的有机层。作为能量射线的例子,可列举出紫外线、可见光、红外线、电子射线、X 射线、 $\gamma$  射线等。此时,若用热进行聚合则采用热聚合引发剂,若用紫外线进行聚合则采用光聚合引发剂,若用可见光进行聚合则采用光聚合引发剂和增感剂。其中,优选紫外线使含有光聚合引发剂的聚合性化合物聚合并交联。

在本发明中,通常对含有聚合性化合物的组合物进行光照射来使其固化,照射的光通常为高压汞灯或低压汞灯产生的紫外线。照射能量优选为  $0.5\text{J}/\text{cm}^2$  以上,更优选为  $2\text{J}/\text{cm}^2$  以上。若是(甲基)丙烯酸酯类化合物,因空气中的氧会阻碍其聚合,因此优选降低聚合时的氧浓度或氧分压。当用氮置换法来降低聚合时的氧浓度时,氧浓度优选为 2% 以下,更优选为 0.5% 以下。当用减压法来降低聚合时的氧分压时,总气压优选在 1000Pa 以下,更优选在 100Pa 以下。另外,特别优选在 100Pa 以下的减压条件下照射  $2\text{J}/\text{cm}^2$  以上的能量来进行紫外线聚合。



本发明的有机层以平滑且膜硬度高为宜。有机层的平滑性优选  $1\mu\text{m}$  见方的平均粗糙度 (Ra 值) 为低于  $1\text{nm}$ , 更优选为低于  $0.5\text{nm}$ 。单体的聚合率优选在 85% 以上, 更优选在 88% 以上, 进一步优选在 90% 以上, 特别优选在 92% 以上。这里所谓的聚合率是指单体混合物中总的聚合性基团 (丙烯酸基和甲基丙烯酸基) 中反应了的聚合性基团的比率。聚合率可通过红外线吸收法来测定。

对有机层的膜厚没有特殊限制, 若过薄, 则难以得到均一的膜厚, 若过厚, 则会在外力的作用下产生裂缝而降低阻挡性。基于此观点, 有机层的厚度优选为  $50\text{nm}\sim 2000\text{nm}$ , 更优选为  $200\text{nm}\sim 1500\text{nm}$ 。

如上所述, 有机层以平滑为宜。有机层的平滑性优选  $1\mu\text{m}$  见方的平均粗糙度 (Ra 值) 为低于  $1\text{nm}$ , 更优选为低于  $0.5\text{nm}$ 。要求有机层的表面没有颗粒等异物、突起。因此, 优选在洁净室内进行有机层的成膜。洁净度优选在 10000 级以下, 更优选在 1000 级以下。

有机层的硬度越高越好。若有机层的硬度高, 则无机层形成平滑的薄膜而提高阻挡能力。有机层的硬度可表示为基于纳米压痕法的微小硬度。有机层的微小硬度优选在  $150\text{N/mm}$  以上, 更优选在  $180\text{N/mm}$  以上, 特别优选在  $200\text{N/mm}$  以上。

有机层优选层叠 2 层以上。此时, 至少 1 层是上述有机层即可, 其他有机层可以是上述有机层, 也可以是其他组成的有机层。作为有机层的 1 层, 也可以是如美国公开专利 2004-46497 号说明书中公开的与无机层的界面不明显且组成在膜厚方向上连续变化的层。

#### (基材薄膜)

本发明的气体阻挡薄膜通常用塑料薄膜作为基材薄膜。所使用的塑料薄膜只要是能保持有机层、无机层等层叠体的薄膜即可, 对材质、厚度等没有特殊限制, 可根据使用目的等来适当选择。作为上述塑料薄膜, 具体可列举出聚酯树脂、甲基丙烯酸树脂、甲基丙烯酸-马来酸共聚物、聚苯乙烯树脂、透明氟树脂、聚酰亚胺、氟化聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、纤维素酰化物树脂、聚氨酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚碳酸酯树脂、脂环式聚烯烃树脂、聚芳酯、聚醚砜树脂、聚

砜树脂、环烯烃共聚物、苋环改性聚碳酸酯树脂、脂环改性聚碳酸酯树脂、苋环改性聚酯树脂、丙烯酰化合物等热塑性树脂。其中，优选聚酯树脂（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN））。

将本发明的气体阻挡薄膜作为后述的有机 EL 元件等元器件的基板使用时，塑料薄膜优选由具有耐热性的材料形成。具体而言，优选由玻璃化转变温度（ $T_g$ ）为  $100^\circ\text{C}$  以上和/或线热膨胀系数为  $40\text{ppm}/^\circ\text{C}$  以下的高耐热性透明材料形成。 $T_g$  和线热膨胀系数可用添加剂等来调节。作为这样的热塑性树脂，可列举出聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN:  $120^\circ\text{C}$ ）、聚碳酸酯（PC:  $140^\circ\text{C}$ ）、脂环式聚烯烃（例如日本 Zeon 株式会社制的 ZEONOR 160Q  $160^\circ\text{C}$ ）、聚芳酯（PAr:  $210^\circ\text{C}$ ）、聚醚砜（PES:  $220^\circ\text{C}$ ）、聚砜（PSF:  $190^\circ\text{C}$ ）、环烯烃共聚物（COC: 日本特开 2001-150584 号公报的化合物:  $162^\circ\text{C}$ ）、聚酰亚胺（例如三菱气体化学株式会社ネオプリム:  $260^\circ\text{C}$ ）、苋环改性聚碳酸酯（BCF-PC: 日本特开 2000-227603 号公报的化合物:  $225^\circ\text{C}$ ）、脂环改性聚碳酸酯（IP-PC: 日本特开 2000-227603 号公报的化合物:  $205^\circ\text{C}$ ）、丙烯酰化合物（日本特开 2002-80616 号公报的化合物:  $300^\circ\text{C}$  以上）（括号内表示  $T_g$ ）。特别是在要求具有透明性的情况下，优选使用脂环式聚烯烃等。

将本发明的气体阻挡薄膜与偏振片组合使用时，优选使气体阻挡薄膜的阻挡性层叠体面向单元的内侧来将气体阻挡薄膜配置在最内侧（与元件相邻）。此时，由于与偏振片相比气体阻挡薄膜配置在单元的内侧，因此气体阻挡薄膜的延迟值变得很重要。该种实施方式下的气体阻挡薄膜的使用方式优选将采用延迟值为  $10\text{nm}$  以下的基材薄膜的气体阻挡薄膜与圆偏振片（ $1/4$  波长片+（ $1/2$  波长片）+直线偏振片）层叠使用，或在采用能用作  $1/4$  波长片的延迟值为  $100\text{nm}\sim 180\text{nm}$  的基材薄膜的气体阻挡薄膜上组合直线偏振片来使用。

作为延迟在  $10\text{nm}$  以下的基材薄膜，可列举出纤维素三乙酸酯（富士胶片株式会社：富士タック）、聚碳酸酯（帝人化成株式会社：Pure-ace、Kaneka 株式会社：Elmec）、环烯烃聚合物（JSR 株式会社：Arton、日本 Zeon 株式会社：Zeonor）、环烯烃共聚物（三井化学株式会社：Apel（粒料）、Polyplastic 株式会社：Topas（粒料））、聚丙烯酸酯（Unitika 株式会社：U100（粒料））、透明聚酰亚胺（三菱气体化学株式会社：ネオプリム）等。

作为  $1/4$  波长片，可采用通过将上述薄膜适当延伸而调节至所需延迟值的薄膜。

由于本发明的气体阻挡薄膜作为有机 EL 元件等元器件使用，因此塑料薄膜为透明，即透光率通常为 80%以上，优选 85%以上，进一步优选为 90%以上。透光率可用 JIS-K7105 中记载的方法来求出，即用积分球式透光率测定装置来测定总透光率和散射光量，从总透光率减去扩散透过率即可求出。

即使将本发明的气体阻挡薄膜用于显示器用途，当不设置在观察侧等时不一定要有透明性。因此，在这样的情况下，塑料薄膜也可使用不透明的材料。作为不透明的材料，可列举出例如聚酰亚胺、聚丙烯腈、公知的液晶聚合物等。

在本发明的气体阻挡薄膜中使用的塑料薄膜的厚度可根据用途来适当选择，因此没有特殊限制，典型的为  $1\sim 800\mu\text{m}$ ，优选为  $10\sim 200\mu\text{m}$ 。这些塑料薄膜还可具有透明导电层、底漆层等功能层。关于功能层，在日本特开 2006-289627 号公报的段落编号 0036~0038 中有详细记载。作为上述功能层以外的功能层的例子，可列举出消光剂层、保护层、防静电层、平滑化层、防静电层、粘附改良层、遮光层、防反射层、硬涂层、应力缓和层、防雾层、防污层、被印刷层、易粘接层等。

#### （显示元件）

作为本发明中的显示元件，可列举出液晶显示元件、触摸面板、有机 EL 元件、薄膜晶体管（TFT）图像显示元件、电子纸等。

#### 液晶显示元件

反射型液晶显示装置的结构为从下到上依次为下基板、反射电极、下取向膜、液晶层、上取向膜、透明电极、上基板、 $\lambda/4$  板以及偏振膜。若是彩色显示，则优选进一步在反射电极与下取向膜之间或在上取向膜与透明电极之间设置滤色器层。

透射型液晶显示装置的结构为从下到上依次为背光、偏振片、 $\lambda/4$  板、下透明电极、下取向膜、液晶层、上取向膜、上透明电极、上基板、 $\lambda/4$  板

以及偏振膜。若是彩色显示，则优选进一步在下透明电极与下取向膜之间或在上取向膜与透明电极之间设置滤色器。

液晶单元的种类不受特殊限制，优选 TN（扭曲向列）型、STN（超扭曲向列）型或 HAN（混合取向向列）型、VA（垂直取向）型、ECB 型（电控双折射）、OCB 型（光学补偿弯曲）、IPS 型（面内切换）、CPA 型（Continuous Pinwheel Alignment：连续焰火状排列）。

### 触摸面板

触摸面板可在日本特开平 5-127822 号公报、日本特开 2002-48913 号公报等中记载的器件中应用。

### 有机 EL 元件

有机 EL 元件是指有机电致发光元件。有机 EL 元件在基板上具有阴极和阳极，在两电极之间具有含发光层的有机化合物层。发光元件的性质上，阳极和阴极中的至少一个的电极是透明的。

作为本发明的有机化合物层的层叠的实施方式，优选从阳极侧依次层叠空穴输送层、发光层、电子输送层的方式。在空穴输送层与发光层之间或在发光层与电子输送层之间还可以具有电荷屏蔽层等。在阳极与空穴输送层之间可具有空穴注入层，在阴极与电子输送层之间可具有电子注入层。作为发光层，可以仅是一层，也可以将发光层分为第一发光层、第二发光层、第三发光层等。此外，各层还可分成多层次级层。

下面，对构成有机 EL 元件的各要素进行详细说明。

### 基板

本发明的有机 EL 元件中使用的基板可以是本发明的气体阻挡薄膜，也可以是公知的在有机 EL 元件中使用的基板。当采用公知的基板时，可以是树脂薄膜，也可以是气体阻挡薄膜。若采用气体阻挡薄膜，则可优选使用日本特开 2004-136466 号公报、日本特开 2004-148566 号公报、日本特开 2005-246716 号公报、日本特开 2005-262529 号公报等中记载的气体阻挡薄膜。

当采用公知的基板时，其厚度不受特殊限制，优选  $30\mu\text{m}\sim 700\mu\text{m}$ ，更优选  $40\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ，进一步优选  $50\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。此外，无论在何种情况下，雾度均优选在 3% 以下，更优选在 2% 以下，进一步优选在 1% 以下，总透光率优选为 70% 以上，更优选在 80% 以上，进一步优选在 90% 以上。

## 阳极

通常，阳极只要具有作为向有机化合物层提供空穴的电极的功能即可，对其形状、结构、大小等没有特殊限制，可根据发光元件的用途、目的，从公知的电极材料中适当选择。如上所述，阳极通常作为透明阳极而设。关于透明阳极，在沢田丰主编的《透明电极膜的新进展》CMC 发行（1999）（沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊（1999））中有详细记载。当用耐热性低的塑料基材作为基板时，优选使用 ITO 或 IZO、在  $150^\circ\text{C}$  以下的低温下成膜得到的透明阳极。

## 阴极

通常，阴极只要具有作为向有机化合物层注入电子的电极的功能即可，对其形状、结构、大小等没有特殊限制，可根据发光元件的用途、目的，从公知的电极材料中适当选择。

作为构成阴极的材料，可列举出例如金属、合金、金属氧化物、导电性化合物、它们的混合物等。作为具体例子，可列举出第 2 族金属（例如 Mg、Ca 等）、金、银、铅、铝、锂-铝合金、镁-银合金、铟、镱等稀土类金属等。它们可以 1 种单独使用，但从兼顾稳定性和电子注入性的观点出发，也可以优选 2 种以上并用。

其中，作为构成阴极的材料，优选以铝为主体的材料。

以铝为主体的材料是指铝单独、铝与 0.01~10 质量%的碱金属或第 2 族金属的合金（例如锂-铝合金、镁-铝合金等）。另外，关于阴极的材料，在日本特开平 2-15595 号公报、日本特开平 5-121172 号公报中有详细记载。而且，在阴极与上述有机化合物层之间还可以插入厚 0.1~5nm 的由碱金属或第 2 族金属的氟化物、氧化物等形成的电介质层。该电介质层也可视为一种电子注入层。

阴极的厚度可根据构成阴极的材料来适当选择，无法一并规定，通常为 10nm~5 $\mu$ m 左右，优选 50nm~1 $\mu$ m。

阴极可以透明，也可以不透明。另外，透明的阴极可通过将阴极的材料形成厚 1~10nm 的薄膜后层叠 ITO 或 IZO 等透明导电性材料来形成。

## 发光层

有机 EL 元件具有至少一层含有发光层的有机化合物层，作为有机发光层以外的其他的有机化合物层，如上所述可列举出空穴输送层、电子输送层、电荷屏蔽层、空穴注入层、电子注入层等各层。

### -有机发光层-

有机发光层是具有如下功能的层，即当施加电场时，从阳极、空穴注入层或空穴输送层接收空穴，从阴极、电子注入层或电子输送层接收电子，提供空穴与电子再结合的场所并使其发光。发光层可仅由发光材料构成，也可以是基质材料与发光材料的混合层。发光材料可以是荧光发光材料，也可以是磷光发光材料，掺杂物可以是 1 种，也可以是 2 种以上。基质材料优选为电荷输送材料。基质材料可以是 1 种，也可以是 2 种以上，可列举出例如电子输送性的基质材料与空穴（ホール）输送性的基质材料混合而成的结构。此外，发光层中还可以含有不具有电荷输送性、不发光的材料。发光层可以是 1 层，也可以是 2 层以上，各层可按不同的发光色进行发光。

作为上述荧光发光材料的例子，可列举出例如苯并噁唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯乙烯基苯衍生物、聚苯衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、萘二甲酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、缩合芳香族化合物、紫环酮衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪衍生物、醛连氮衍生物、Pyraridine（ピラリジン）衍生物、环戊二烯衍生物、双苯乙烯基蒽衍生物、喹吖酮衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑吡啶衍生物、环戊二烯衍生物、苯乙烯胺衍生物、二酮吡咯并吡咯衍生物、芳香族二次甲基化合物、以 8-羟基喹啉衍生物的金属配位化合物或亚甲基吡咯衍生物的金属配位化合物为代表的各种金属配位化合物等、聚噻吩、聚亚苯基、

聚亚苯基亚乙烯基等聚合物化合物、有机硅烷衍生物等化合物等。

上述磷光发光材料可列举出例如含有过渡金属原子或镧系原子的配位化合物。作为上述过渡金属原子，没有特殊限制，优选钕、铈、钡、钨、镱、铟、铪及铂，更优选铈、铪及铂。

作为上述镧系原子，可列举出镧、铈、镨、钆、钇、铈、钐、钐、铽、镱、铟、铪、铪、铪、铪。这些镧系原子中优选钆、钐及钐。

作为配位化合物的配位体，可列举出例如 G.Wilkinson 等著，Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press 公司 1987 年发行；H.Yersin 著，« Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds » Springer-verlag 公司 1987 年发行；山本明夫著«有机金属化学—基础和应用—»裳华房社 1982 年（山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社 1982 年）发行等中记载的配位体等。

作为发光层中含有的基质材料，可列举出例如具有卟啉骨架的材料、具有二芳基胺骨架的材料、具有吡啶骨架的材料、具有吡嗪骨架的材料、具有三嗪骨架的材料以及具有芳基硅烷骨架的材料或在后述的空穴注入层、空穴输送层、电子注入层、电子输送层的项下例示的材料。

#### -空穴注入层、空穴输送层-

空穴注入层、空穴输送层是具有从阳极或阳极侧接收空穴并将其输送到阴极侧的功能的层。空穴注入层、空穴输送层具体优选含有卟啉衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腓衍生物、茈衍生物、硅氨烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯胺化合物、芳香族二次甲基类化合物、卟啉类化合物、有机硅烷衍生物、碳等的层。

#### -电子注入层、电子输送层-

电子注入层、电子输送层是具有从阴极或阴极侧接收电子并将其输送到阳极侧的功能的层。电子注入层、电子输送层具体优选含有三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、茚酮衍生物、蒽醌二甲烷衍生

物、蒽酮衍生物、二苯基苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺衍生物、亚苄基甲烷衍生物、二苯乙烯基哌嗪衍生物、萘、茚等芳香环四羧酸酐、酞菁衍生物、以 8-羟基喹啉衍生物的金属配位化合物或配位体是金属酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑的金属配位化合物为代表的各种金属配位化合物、有机硅烷衍生物等的层。

#### -空穴屏蔽层-

空穴屏蔽层是具有防止从阳极侧输送至发光层的空穴通过阴极侧的功能的层。在本发明中，作为在阴极侧与发光层邻接的有机化合物层，可设置空穴屏蔽层。另外，电子输送层·电子注入层也可兼具空穴屏蔽层的功能。

作为构成空穴屏蔽层的有机化合物的例子，可列举出 BAlq 等铝配位化合物、三唑衍生物、BCP 等菲绕啉衍生物等。

另外，也可以将具有防止从阴极侧输送至发光层的电子通过阳极侧的功能的层设在阳极侧与发光层邻接的位置上。空穴输送层·空穴注入层也可以兼具该功能。

#### (太阳能电池)

本发明的气体阻挡薄膜可作为太阳能电池元件的封固薄膜使用。这里，本发明的气体阻挡薄膜优选以粘接层位于靠近太阳能电池元件侧的方式进行封固。作为优选使用本发明的气体阻挡薄膜的太阳能电池元件，没有特殊限制，可列举出单晶硅类太阳能电池元件、多晶硅类太阳能电池元件、以单连接型（シングル接合型）或串联结构型（タンデム構造型）等构成的非结晶型硅类太阳能电池元件、镓砷（GaAs）或铟磷（InP）等III-V族化合物半导体太阳能电池元件、碲镉（CdTe）等II-VI族化合物半导体太阳能电池元件、铜/铟/硒类（所谓的 CIS 类）、铜/铟/镓/硒类（所谓的 CIGS 类）、铜/铟/镓/硒/硫类（所谓的 CIGSS 类）等 I-III-VI族化合物半导体太阳能电池元件、色素增感型太阳能电池元件、有机太阳能电池元件等。其中，本发明中的上述太阳能电池元件优选铜/铟/硒类（所谓的 CIS 类）、铜/铟/镓/硒类（所谓的 CIGS 类）、铜/铟/镓/硒/硫类（所谓的 CIGSS 类）等 I-III-VI族化合物半导体太阳能电池元件。



## 实施例

下面，列举实施例更具体地说明本发明。下述实施例中所示的材料、用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨，均可适当变更。因此，本发明的范围不限于以下所示的具体例子。

### [实施例 1]气体阻挡薄膜的制作和评价 (1)

按下述顺序制作在基材薄膜上设有无机层和有机层而成的气体阻挡薄膜 (样品 No.101~115)。各气体阻挡薄膜的详细结构如表 1 所述。基材薄膜采用聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN, 厚 100 $\mu$ m, 帝人杜邦株式会社制, Q65A) 薄膜。

#### [1]无机层 (x) 的形成

用反应溅射装置形成氧化铝的无机层。具体成膜条件如下所示。

将反应溅射装置的真空室用油旋转泵和涡轮分子泵减压至极限压力  $5 \times 10^{-4}$  Pa。然后导入氩气作为等离子体气体，由等离子体电源施加 2000W 电力。向室内导入高纯度氧气，将成膜压力调节到 0.3Pa 而进行一定时间的成膜，形成氧化铝的无机层。得到的氧化铝膜的膜厚为 40nm，膜密度为 3.01g/cm<sup>3</sup>。

#### [2]有机层 (Y、W、Z、V、U) 的形成

有机层采用常压下溶剂涂布的成膜方法 (有机层 Y、W、V、U) 和减压下闪光蒸镀法的成膜方法 (有机层 Z) 这 5 种方法来形成。具体的成膜内容如下所示。

##### [2-1]在常压下利用溶剂涂布进行有机层 (Y) 的成膜

将作为光聚合性丙烯酸酯的三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA、ダイセル・サイテック制)9g 和光聚合引发剂 (Ciba Specialty Chemicals、Irgacure 907) 0.1g 溶于甲乙酮 190g，制成涂布液。用绕线棒将该涂布液涂布于基材薄膜上，在氧浓度 0.1% 以下的氮吹扫下用 160W/cm 的气冷式金属卤素灯 (Eye Graphics 株式会社制)，照射照度为 350mW/cm<sup>2</sup>、照射量为 500mJ/cm<sup>2</sup> 的

紫外线，形成有机层（Y）。膜厚约为 500nm。

[2-2]在常压下利用溶剂涂布进行有机层（W）的成膜

除了用二季戊四醇六丙烯酸酯（DPHA：新中村化学工业制）代替三丙二醇二丙烯酸酯（TPGDA）作为光聚合性丙烯酸酯外，其它均依照有机层 Y 的成膜条件。膜厚约为 500nm。

[2-3]在减压下利用闪光蒸镀法进行有机层（Z）的成膜

将作为光聚合性丙烯酸酯的丁基乙基丙烷二醇二丙烯酸酯（BEPGA、共荣社化学制）9.7g 和光聚合引发剂（Lamberti spa 制、EZACURE-TZT）0.3g 混合，制成蒸镀液。在真空室的内压为 3Pa 的条件下用闪光蒸镀法将该蒸镀液蒸镀于基板。然后，在同一真空度的条件下，照射照射量为  $2\text{J}/\text{cm}^2$  的紫外线，形成有机层 Z。膜厚约为 1200nm。在有机层 Z 的形成中采用有机无机层成膜装置 Guardian200（Vitex Systems 公司制）来实施。

[2-4] 在常压下利用溶剂涂布进行有机层（V）的成膜

将作为光聚合性丙烯酸酯的双酚 A 型环氧丙烯酸酯（新中村化学制、NK オリゴ EA-1020）9g 以及光聚合引发剂（Ciba Specialty Chemicals、Irgacure 907）0.1g 溶于甲乙酮 190g，制成涂布液。用绕线棒将该涂布液涂布于基材薄膜上，在氧浓度 0.1%以下的氮吹扫下用  $160\text{W}/\text{cm}$  的气冷式金属卤素灯（Eye Graphics 株式会社制），照射照度为  $350\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量为  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  的紫外线，形成有机层（V）。膜厚约为 500nm。

[2-5] 在常压下利用溶剂涂布进行有机层（U）的成膜

除了用环氧丙烯酸酯（ダイセル・サイテック制、EB3702）代替双酚 A 型环氧丙烯酸酯（新中村化学制、NK オリゴ EA-1020）作为光聚合性丙烯酸酯外，其它均依照有机层 V 的成膜条件。膜厚约为 500nm。

[3]阻挡性树脂层（P）的形成

阻挡性树脂层用以下 6 种方法来形成。具体的成膜内容如下所示。

[3-1]阻挡性树脂层（P-1）的成膜

将聚乙烯醇（PVA117H、クラレ制）以 2 重量%溶解于纯水中，制成涂布液。用绕线棒将该涂布液涂布于基材薄膜上，在  $80^\circ\text{C}$  下干燥，形成阻挡性树脂层（P-1）。膜厚约为 700nm。

### [3-2]阻挡性树脂层 (P-2) 的成膜

将偏氯乙烯类共聚物 (サランレジン F216、旭化成工业制) 溶解在甲苯/四氢呋喃=1/2 (重量比) 的混合溶剂中使其为 15 重量%, 制成涂布液。用绕线棒将该涂布液涂布于基材薄膜上, 在 105℃ 下干燥, 形成阻挡性树脂层 (P-2)。膜厚约为 2.5μm。

### [3-3]阻挡性树脂层 (P-3) 的成膜

将乙烯-乙烯醇共聚物 (ソアノール 30L、日本合成化学工业制) 溶解在纯水/异丙醇=1/1 (重量比) 的混合溶剂中使其为 12 重量%, 制成涂布液。用绕线棒将该涂布液涂布于基材薄膜上, 在 110℃ 下干燥, 形成阻挡性树脂层 (P-3)。膜厚约 2μm。

### [3-4]阻挡性树脂层 (P-4) 的成膜

将合成云母 (テトラシリリックマイカ (Na-Ts)、TOPY 工业制) 分散在纯水中而得到的 0.65 重量%的分散液 (1) 和聚乙烯醇 (PVA210、クラレ制) 溶于纯水中而得到的 0.325 重量%的溶液 (2), 按照分散液 (1) 和溶液 (2) 的固体成分比 (体积比) (1) / (2) =3/7 的比例混合, 制成涂布液。用绕线棒将该涂布液涂布于基材薄膜上, 形成阻挡性树脂层 (P-4)。膜厚约为 1μm。

### [3-5]阻挡性树脂层 (P-5) 的成膜

除了用羟乙基纤维素 (和光纯药制) 代替上述溶液 (2) 的聚乙烯醇外, 其它均依照阻挡性树脂层 (P-4) 的成膜条件。膜厚约为 1μm。

### [3-6]阻挡性树脂层 (P-6) 的成膜

将作为光聚合性丙烯酸酯的二期戊四醇六丙烯酸酯 (DPAH、新中村化学工业制) 9g 和光聚合引发剂 (Ciba Specialty Chemicals、Irgacure 907) 0.1g 溶于甲乙酮 190g, 制成涂布液。用绕线棒将该涂布液涂布于基材薄膜上, 在氧浓度 0.1% 以下的氮吹扫下用 160W/cm 的气冷式金属卤素灯 (Eye Graphics 株式会社制), 照射照度为 350mW/cm<sup>2</sup>、照射量为 1J/cm<sup>2</sup> 的紫外线, 形成阻挡性树脂层 (P-6)。膜厚约为 1μm。

## [4]气体阻挡薄膜的制作

气体阻挡薄膜通过在基材薄膜上根据表 1 所述的各样品的构成依次形

成上述无机层和有机层来形成。制作方法按下述 3 种方法来进行。

[4-1]反复进行利用溶剂涂布形成有机层和在减压下形成无机层的方法（层叠 A）

在基板上交替层叠有机层和无机层。当在有机层上层叠无机层时，用溶剂涂布来成膜形成有机层后，置于真空室内进行减压，在真空度为  $10^{-3}$  Pa 以下的状态下保持一定时间来成膜无机层。当在无机层上层叠有机层时，在成膜无机层后立即通过溶剂涂布来成膜有机层。

[4-2]在减压下连续成膜有机层和无机层的方法（层叠 B）

用上述有机无机层叠成膜装置 Guardian 200，层叠有机层和无机层。该装置在减压环境下进行有机层和无机层的成膜，且有机层和无机层的成膜室相连，因此能在减压环境下连续成膜。因此，在形成阻挡层之前不需向大气开放。

[4-3]仅第一层用溶剂涂布来形成而其余有机层均在减压下连续成膜的方法（层叠 C）

在基板上用溶剂涂布法形成第 1 有机层。然后，将具有第 1 有机层的基板置于真空室内，减压，在真空度为  $10^{-3}$  以下的状态下保持一定时间后，交替成膜无机层和有机层。

[5]气体阻挡薄膜的物性评价

用下述装置评价气体阻挡薄膜的各种物性。

[层结构（膜厚）]

用日立株式会社制的扫描型电子显微镜“S-900 型”观察薄膜样品的超薄切片并进行测定。

[水蒸气透过率（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ ）]

用膜康（MOCON）公司制的“PERMATRAN-W3/31”（条件： $40^\circ\text{C}$ 、相对湿度 90%）进行测定。上述膜康装置的测定界限即  $0.01 \text{ g}/\text{m}^2/\text{天}$  以下的值用以下方法来补足。首先，在气体阻挡薄膜上直接蒸镀金属 Ca，用市售的有机 EL 用封固材料以蒸镀 Ca 位于内侧的方式将该薄膜与玻璃基板封固，制作测定样品。然后，在上述温湿度条件下保持该测定样品，由气体阻挡薄膜上的金属 Ca 的光学浓度变化（因氢氧化或氧化使金属光泽减少）来求

出水蒸气透过率。详细内容参见下述参考文献中记载的方法来测定。

<参考文献>

G.NISATO、P.C.P.BOUTEN、P.J.SLIKKERVEER 等 SID Conference Record of the International Display Research Conference 1435-1438 页

[X 射线反射率测定（无机层的膜密度）]

采用 Si 晶片上成膜无机层的评价用样品，用理学电气制 ATX-G 进行测定。由测定结果算出无机层薄膜的膜密度。

表 1

样品 No.	层结构	层叠方法	阻挡树脂层	水蒸气透过率(g/m <sup>2</sup> 天)
101	PEN/ Y/ X/ Y/ X	层叠 A	—	0.01
102	P-1/PEN/ Y/ X/ Y/ X	层叠 A	P-1	0.01
103	P-2/PEN/ Y/ X/ Y/ X	层叠 A	P-2	0.01
104	P-3/PEN/ Y/ X/ Y/ X	层叠 A	P-3	0.01
105	PEN/ Z/ X/ Z/ X	层叠 B	—	0.005
106	P-1/PEN/ Z/ X/ Z/ X	层叠 B	P-1	0.005
107	P-2/PEN/ Z/ X/ Z/ X	层叠 B	P-2	0.005
108	P-3/PEN/ Z/ X/ Z/ X	层叠 B	P-3	0.005
109	P-4/PEN/ Z/ X/ Z/ X	层叠 B	P-4	0.005
110	P-5/PEN/ Z/ X/ Z/ X	层叠 B	P-5	0.005
111	PEN/ Y/ X/ Z/ X	层叠 C	—	0.007
112	P-4/PEN/ Y/ X/ Z/ X	层叠 C	P-4	0.007
113	P-5/PEN/ Y/ X/ Z/ X	层叠 C	P-5	0.007
114	PEN/ W/ X/ W/ X	层叠 A	—	0.008
115	P-6/PEN/ W/ X/ W/ X	层叠 A	P-6	0.008
116	P-1/PEN/ V/ X/ V/ X	层叠 A	P-1	0.007
117	P-1/PEN/ U/ X/ U/ X	层叠 A	P-1	0.007

### [实施例 2]气体阻挡薄膜的制作和评价（2）

除了用聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET、厚 100 $\mu$ m、Toray 株式会社、ルミラーT60）作为基材薄膜外，与实施例 1 同样操作，按照表 2 制作气体阻挡薄膜（样品 No.201~208）。

表 2

样品 No.	层结构	层叠方法	阻挡树脂层	水蒸气透过率(g/m <sup>2</sup> 天)
201	PET/Y/X/Y/X	层叠A	—	0.011
202	P-1/PET/Y/X/Y/X	层叠A	P-1	0.011
203	P-2/PET/Y/X/Y/X	层叠A	P-2	0.011
204	P-3/PET/Y/X/Y/X	层叠A	P-3	0.011
205	PET/Z/X/Z/X	层叠B	—	0.006
206	P-1/PET/Z/X/Z/X	层叠B	P-1	0.006
207	P-2/PET/Z/X/Z/X	层叠B	P-2	0.006
208	P-3/PET/Z/X/Z/X	层叠B	P-3	0.006
209	P-1/PET/V/X/V/X	层叠A	P-1	0.008
210	P-1/PET/U/X/U/X	层叠A	P-1	0.008

### [实施例 3]有机 EL 元件的制作和评价 (1)

#### [1]有机 EL 元件基板的制作

将具有 ITO 膜的导电性玻璃基板 (表面电阻值 10Ω/□) 用 2-丙醇洗涤后, 进行 10 分钟 UV-臭氧处理。在该基板 (阳极) 上用真空蒸镀法依次蒸镀以下的有机化合物。

(第 1 空穴输送层)

铜酞菁: 膜厚 10nm

(第 2 空穴输送层)

N, N'-二苯基-N, N'-二萘基联苯胺: 膜厚 40nm

(发光层兼电子输送层)

三(8-羟基喹啉)铝: 膜厚 60nm

最后依次蒸镀氟化锂 1nm、金属铝 100nm, 制成阴极, 在其上用平行平板 CVD 法贴上厚 3μm 的氮化硅膜, 制作有机 EL 元件。

#### [2]有机 EL 元件上的气体阻挡层的设置

用热固型粘接剂 (エポテック 310、ダイゾーニチモリ株式会社), 将上述实施例 1 中制作的阻挡薄膜与有机 EL 元件基板以阻挡层位于有机 EL

元件侧的方式贴合，在 65℃下加热 3 小时使粘接剂固化。各制作 20 个按此方法封固得到的有机 EL 元件（样品 No.301~315）。

### [3]有机 EL 元件发光面情况的评价（1）

用源测量单元（SMU2400 型、Keithley 公司制）对刚制得的有机 EL 元件（样品 No.301~315）施加 7V 电压使其发光。用显微镜观察发光面情况后证实：每个元件均发出无暗点的均匀光。

然后将各元件在 60℃、相对湿度 90%的暗室内静置 24 小时后，观察发光面情况。将观察到直径大于 300 $\mu\text{m}$  的暗点的元件的比率定义为故障率，各元件的故障率如表 3 所示。

### [实施例 4]有机 EL 元件的制作和评价（2）

用实施例 2 中制作的气体阻挡薄膜作为封固薄膜，制作被封固的有机 EL 元件（样品 No.401~408）。在有机 EL 元件上设置气体阻挡层时，用紫外线固化型粘接剂（XNR5516HV、长瀬 Ciba 株式会社制）代替热固型粘接剂，在用氩气置换后的手套箱内照射紫外线使其固化、粘合。与实施例 3 同样，评价各元件在 60℃、相对湿度 90%、24 小时静置后的故障率。结果如表 4 所示。

### [实施例 5]将气体阻挡薄膜用作基板的有机 EL 元件的制作（1）

将实施例 1 中制作的气体阻挡薄膜导入真空室内，用 ITO 靶材，通过 DC 磁控溅射，形成由厚 0.2 $\mu\text{m}$  的 ITO 薄膜形成的透明电极。将具有 ITO 膜的气体阻挡薄膜置于清洗容器中，在 2-丙醇中进行超声波洗涤，然后进行 30 分钟 UV-臭氧处理。采用该基板，与实施例 3 同样地制作有机 EL 元件（样品 No.501~508）。该元件的基板和封固薄膜两者均以树脂为主体，因此具有挠性。与实施例 3 同样评价各元件在 60℃、相对湿度 90%、24 小时静置后的故障率。结果如表 5 所示。

表 3

样品 No.	气体阻挡薄膜的样品 No.	有机 EL 元件的故障率(%)	备注
301	101	20	比较例
302	102	11	本发明
303	103	5	本发明
304	104	9	本发明
305	105	11	比较例
306	106	4	本发明
307	107	1	本发明
308	108	3	本发明
309	109	6	本发明
310	110	9	本发明
311	111	16	比较例
312	112	11	本发明
313	113	14	本发明
314	114	18	比较例
315	115	17	本发明
316	116	8	本发明
317	117	8	本发明



表 4

样品 No.	气体阻挡薄膜的样品 No.	有机 EL 元件的故障率(%)	备注
401	201	22	比较例
402	202	14	本发明
403	203	8	本发明
404	204	13	本发明
405	205	12	比较例
406	206	6	本发明
407	207	3	本发明
408	208	5	本发明
409	209	10	本发明
410	210	10	本发明

表 5

样品 No.	气体阻挡薄膜的样品 No.	有机 EL 元件的故障率(%)	备注
501	101	30	比较例
502	102	16	本发明
503	103	9	本发明
504	105	17	比较例
505	106	7	本发明
506	107	3	本发明
507	109	10	本发明
508	110	11	本发明
509	116	14	本发明
510	117	14	本发明

由表 3~5 的结果可知,本发明的具有阻挡性树脂层的阻挡薄膜优于无阻挡性树脂层的阻挡薄膜,且有机 EL 元件的故障率低。另外,本发明的阻挡薄膜不管是用作封固薄膜,还是用作有机 EL 元件的基板,均很有效。

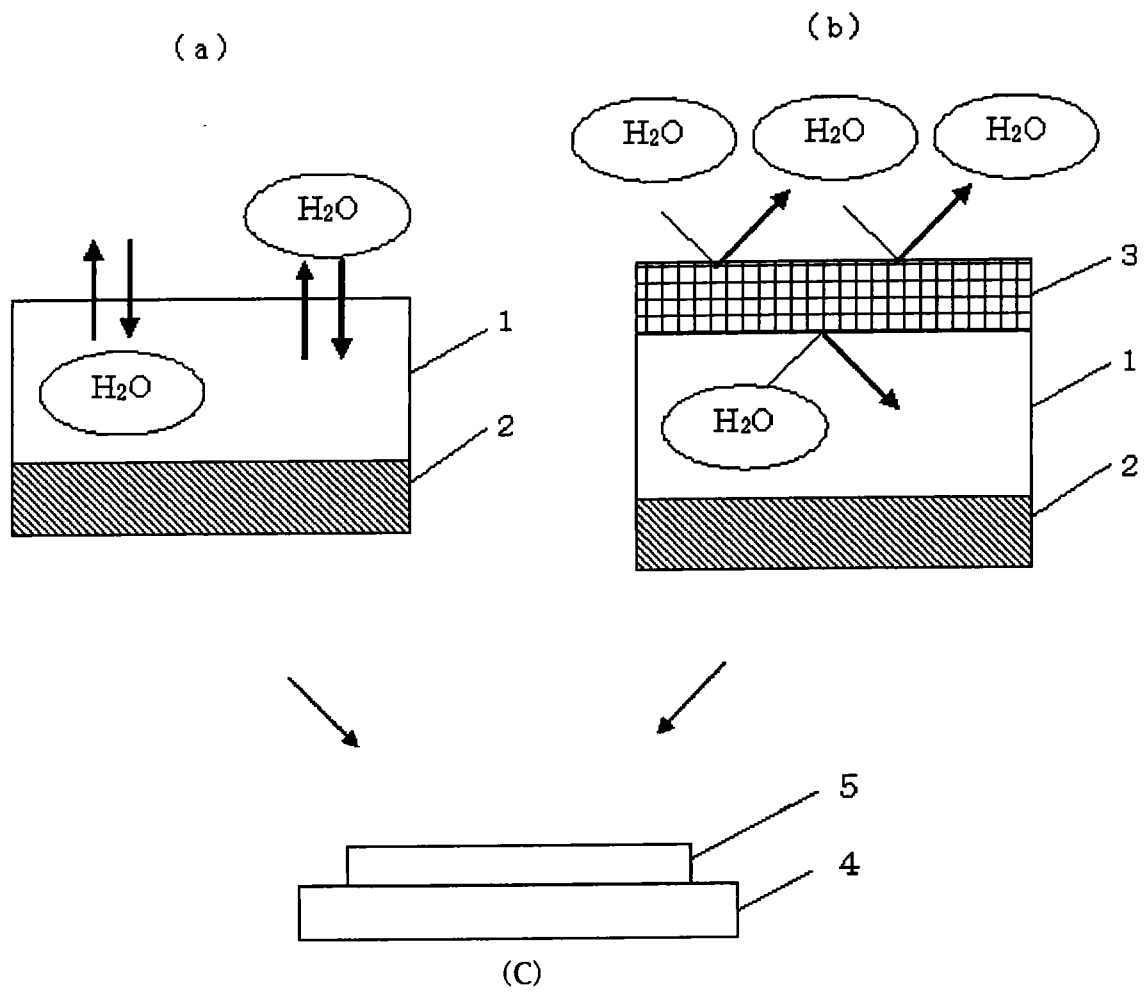


图1