

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-251500**(P2005-251500A)**

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/02	H05B 33/02	3K007
B32B 9/00	B32B 9/00	4F100
H05B 33/14	H05B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2004-58547 (P2004-58547)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成16年3月3日(2004.3.3)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	110000109
			特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	岩永 宏
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	3K007 AB11 BA07 CA06 DB03
			4F100 AA01B AA20 AH00C AK01C AK25
			AK52 AK54 AK55 AR00E AT00A
			BA04 BA05 BA07 BA08 BA10A
			DD07B EH66 GB41 JD02B JD02C
			JG01E JG04B JJ03 JK06 JK17
			JL00 JN30E YY00B

(54) 【発明の名称】 画像表示素子用基板および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 実用的な屈曲や温度履歴を与えても電極剥がれや積層部の破壊が起こりにくく、かつ優れたガスバリア性を維持できる画像表示素子用のガスバリア性積層基板、および画像表示素子用基板を用いた耐久性に優れた有機EL素子の提供。

【解決手段】 基材フィルム上に、無機層と有機層とを交互に少なくとも1層ずつ積層させたガスバリア層と、電極層とを積層してなる画像表示素子用基板において、前記電極層が前記ガスバリア層を構成する無機層と隣接させる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材フィルム上に、無機層と有機層とを交互に少なくとも 1 層ずつ積層させたガスバリア層と、電極層とを積層してなる画像表示素子用基板であって、前記電極層が前記ガスバリア層を構成する無機層と隣接していることを特徴とする画像表示素子用基板。

【請求項 2】

前記電極層と隣接している無機層の平均表面粗さが 0.5 nm 以下であり、かつ最大高低差が 5 nm 以下である請求項 1 に記載の画像表示素子用基板。

【請求項 3】

前記電極層と隣接している無機層の 50℃95%RH における表面抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega$ /□ 以上である請求項 1 または 2 に記載の画像表示素子用基板。 10

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか一項に記載の画像表示素子用基板上に、少なくとも有機発光層と第 2 電極層とを積層させてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記第 2 電極層を積層させた基材フィルム側とは反対側の基材フィルム上に、無機層と有機層とを交互に少なくとも 1 層ずつ積層させた第 2 ガスバリア層を有する請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記第 2 電極層が前記第 2 ガスバリア層を構成する無機層と隣接していることを特徴とする請求項 4 に記載のエレクトロルミネッセンス素子。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた耐久性を有する画像表示素子に用いられるガスバリア性積層基板に関する。特に本発明は、実用的な屈曲履歴を与えてもガスバリア性能を維持し得る優れた耐久性を有するフレキシブルな有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機 EL 素子」という）に用いられるガスバリア性積層基板および該基板を用いた有機 EL 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチック基板やフィルムの表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の金属酸化物の薄膜を形成したガスバリアフィルムは、現在、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品および医薬品等の変質を防止するための包装用途に広く用いられている。また、包装用途以外にも液晶表示素子、太陽電池、エレクトロルミネッセンス（EL）基板等で使用されている。

【0003】

近年、液晶表示素子、EL 素子などへの応用が進んでいる透明基材に対しては、軽量化、大型化というニーズに加えて、長期信頼性や形状の自由度が高いことや曲面表示が可能であること等の高度なニーズがある。このようなニーズに対し、重くて割れやすく、大面積化が困難であったガラス基板に代替する透明プラスチックフィルム基材の採用が検討されている。透明プラスチックフィルムは、上記ニーズに応えられるほか、さらにロールトゥロール方式によりガラスよりも生産性がよく、コストダウンを図れるというメリットを有する。しかし、透明プラスチック等のフィルム基材はガラスに対し、ガスバリア性が劣るという問題がある。ガスバリア性が劣る基材を用いると、水蒸気や空気が浸透し、例えば液晶セル内の液晶を劣化させ、表示欠陥となって表示品位を劣化させてしまう。このような問題を解決するため、従来、フィルム基板上に金属酸化物薄膜を形成したガスバリア性フィルム基材が知られている。 40

【0004】

包装材料や液晶表示素子に使用されるガスバリア性フィルムとしては、プラスチックフィ 50

ルム上に酸化珪素を蒸着したもの（例えば特許文献1参照）や酸化アルミニウムを蒸着したもの（例えば特許文献2参照）が知られており、いずれも $1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度の水蒸気透過率を有する。しかし、液晶ディスプレイの大型化、高精細ディスプレイ等の開発により、最近ではフィルム基板へのガスバリア性能は水蒸気透過率で $0.1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度まで要求されている。

【0005】

また、ごく最近においては、さらなるガスバリア性が要求される有機ELディスプレイや高精彩カラー液晶ディスプレイ等の開発が進み、これに使用可能な透明性を維持し、かつ高バリア性、特に水蒸気透過率で $0.1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満の性能をもつ基材が要求されるようになってきた。この要求に応えるため、より高いバリア性能が期待できる手段として、低圧条件下でグロー放電させて生じるプラズマを用いて薄膜を形成させるスパッタリング法やCVD法による成膜方法が検討されている。さらに、有機層／無機層の交互積層構造を有するバリア膜を真空蒸着法により作製する技術が特許文献3に提案されている。この技術により、ガスバリア性の改良が格段に進み、フレキシブルな有機ELディスプレイの実現の可能性は飛躍的に高まった。

10

【0006】

しかし、特許文献3に記載の方式では電極層の隣接層はポリマー層であるため、良好な画像形成に重要な役割を果たす電極層の支持層としては耐屈曲性や環境温度変化耐性において依然十分とはいえなかった。このため、特許文献3に記載の技術では、屈曲試験や環境試験（特に昇降温の繰り返し）において電極の剥がれやバリア層の破壊による画質劣化、発光不良の発生等の問題があり、さらなる改良が望まれていた。

20

【特許文献1】特公昭53-12953号公報（第1～3頁）

【特許文献2】特開昭58-217344号公報（特許請求の範囲、実施例1）

【特許文献3】米国特許第6,570,325号B1公報（第7頁[4-56]～11頁[12-9]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、実用的な屈曲や温度履歴を与えても電極剥がれや積層部の破壊が起こりにくく、かつ優れたガスバリア性を維持できる画像表示素子用のガスバリア性積層基板を提供することにある。また、本発明のもう一つの目的は、画像表示素子用基板を用いた耐久性に優れた有機EL素子を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、ガスバリア層と電極層との層構成を鋭意検討した結果、電極層と隣接するガスバリア層の層構成を所定の構成とすることにより、優れた耐久性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の目的は、以下の画像表示素子用基板により達成される。

40

(1) 基材フィルム上に、無機層と有機層とを交互に少なくとも1層ずつ積層されたガスバリア層と、電極層とを積層してなる画像表示素子用基板であって、前記電極層が前記ガスバリア層を構成する無機層と隣接していることを特徴とする画像表示素子用基板。

(2) 前記電極層と隣接している無機層の平均表面粗さが 0.5 nm 以下であり、かつ最大高低差が 5 nm 以下である(1)に記載の画像表示素子用基板。

(3) 前記電極層と隣接している無機層の 50°C 95%RH下における表面抵抗が $1 \times 10^{12}\Omega/\square$ 以上である請求項1または2に記載の画像表示素子用基板。

(4) (1)～(3)のいずれかの画像表示素子用基板上に、少なくとも有機発光層と第2電極層とを積層させてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 前記第2電極層を積層させた基材フィルム側とは反対側の基材フィルム上に、無

50

機層と有機層とを交互に少なくとも1層ずつ積層させた第2ガスバリア層を有する(4)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6) 前記第2電極層が前記第2ガスバリア層を構成する無機層と隣接していることを特徴とする(4)に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0010】

本発明の画像表示素子用基板は、無機層と有機層とが交互に少なくとも1層ずつ積層されたガスバリア層と電極層とを有し、電極層を前記ガスバリア層を構成する無機層と隣接させる。この構成により、本発明によれば実用的な屈曲や温度履歴を与えても電極剥がれや積層部の破壊が起こりにくく、かつ優れたガスバリア性を維持できる画像表示素子用の

10

【0011】

また、本発明の有機EL素子は、前記画像表示素子用基板を基板として用いる。このため、本発明によれば、フレキシブルな基板を有する、高精細および耐久性に優れた有機EL素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に本発明の画像表示素子用基板(以下「本発明の基板」ともいう)および該基板を用い有機EL素子について詳細に説明する。

20

なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味として使用される。

【0013】

〔画像表示素子用基板〕

本発明の画像表示素子用基板は、基材フィルム上に無機層と有機層とを交互に少なくとも1層ずつ積層させたガスバリア層に電極層を積層した基板である。

【0014】

<基材フィルム>

30

本発明において、使用される基材フィルム材料は、無機層、有機層および電極層の各層を保持し得るフィルムであれば特に制限はなく、ガスバリア性フィルムの使用目的等で使用され得る材料から適宜選択して用いることができる。そのような材料としては、例えば、メタクリル樹脂、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン、透明フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂などが挙げられる。

40

【0015】

上記のフィルム材料のうち、好ましい樹脂としては、ポリアリレート樹脂(PAr: Tg 210℃)、ポリエーテルスルホン樹脂(PES: Tg 220℃)、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂(BCF-PC: 特開2000-227603号公報の実施例-4の化合物)、脂環変性ポリカーボネート樹脂(IP-PC: 特開2000-227603号公報の実施例-5の化合物: Tg 225℃)、アクリロイル化合物(特開2002-80616号公報の実施例-1の化合物: Tg 300℃以上)が挙げられる。

【0016】

本発明において、使用される基材フィルム材料の最も好ましい例としては、下記一般式(1)で表されるスピロ構造を有するポリマー、または下記一般式(2)で表されるカル

50

ド構造を有するポリマーが挙げられる。これらのポリマーは、高耐熱性、高弾性率かつ高い引張り破壊応力を有するポリマーであり、製造プロセスにおいて種々の加熱操作が要求され、かつ屈曲させても破壊しにくい性能が要求される有機EL素子等の基板材料として好適である。

【0017】

【化1】

一般式(1)



10

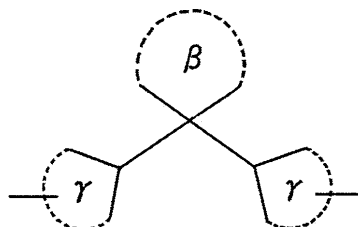
【0018】

一般式(1)中、環αは単環式または多環式の環を表し、2つの環はスピロ結合によって結合されている。

【0019】

【化2】

一般式(2)



20

【0020】

一般式(2)中、環βおよび環γは単環式または多環式の環を表し、2つの環γはそれぞれ同じであっても異なってもよく、環β上の1つの4級炭素に連結されている。

【0021】

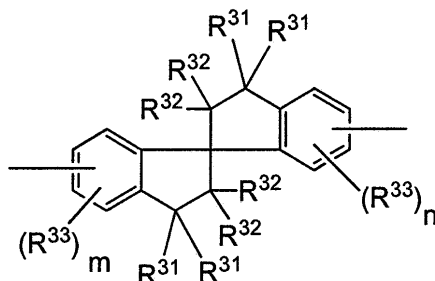
一般式(1)で表されるスピロ構造を有するポリマーの好ましい例として、下記一般式(3)で表されるスピロビインダン構造を繰り返し単位中に含むポリマー、下記一般式(4)で表されるスピロビクロマン構造を繰り返し単位中に含むポリマー、下記一般式(5)で表されるスピロビベンゾフラン構造を繰り返し単位中に含むポリマーを挙げることができる。

30

【0022】

【化3】

一般式(3)



40

【0023】

一般式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} および R^{33} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、それぞれが連結して環を形成してもよい。 m および n は1~3の整数を表す。置換基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。 R^{31} 、 R^{32} は、水素原子、メチル基またはフェニル基であり、 R^{33} は水素原子、塩素原子、臭素原子、メ

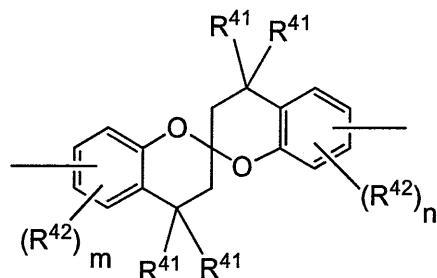
50

チル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはフェニル基であることが好ましい。

【0024】

【化4】

一般式(4)



10

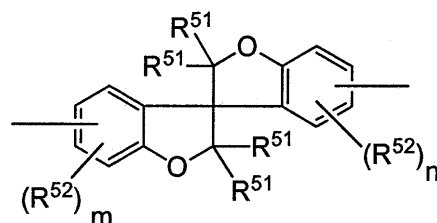
【0025】

一般式(4)中、 R^{41} 、 R^{42} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 R^{41} 、 R^{42} は連結して環を形成してもよい。 m および n は1~3の整数を表す。置換基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。 R^{41} は、水素原子、メチル基、またはフェニル基であることが好ましい。 R^{42} は、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはフェニル基であることが好ましい。

【0026】

【化5】

一般式(5)



20

【0027】

一般式(5)中、 R^{51} 、 R^{52} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、それぞれが連結して環を形成してもよい。 m および n は1~3の整数を表す。置換基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。 R^{51} は、水素原子、メチル基、フェニル基であることが好ましい。 R^{52} は水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはフェニル基であることが好ましい。

30

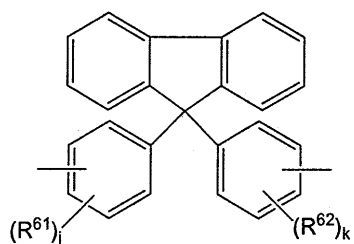
【0028】

また、一般式(2)で表されるカルド構造を有するポリマーの好ましい例として、下記一般式(6)で表されるフルオレン構造を繰り返し単位中に含むポリマーを挙げることができる。

【0029】

【化6】

一般式(6)



40

【0030】

一般式(6)中、 R^{61} 、 R^{62} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、それぞれが連結して環を形成してもよい。 j および k は1~4の整数を表す。置換基は、ハロゲン

50

ン原子、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。R⁶¹およびR⁶²は、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはフェニル基であることが好ましい。

【0031】

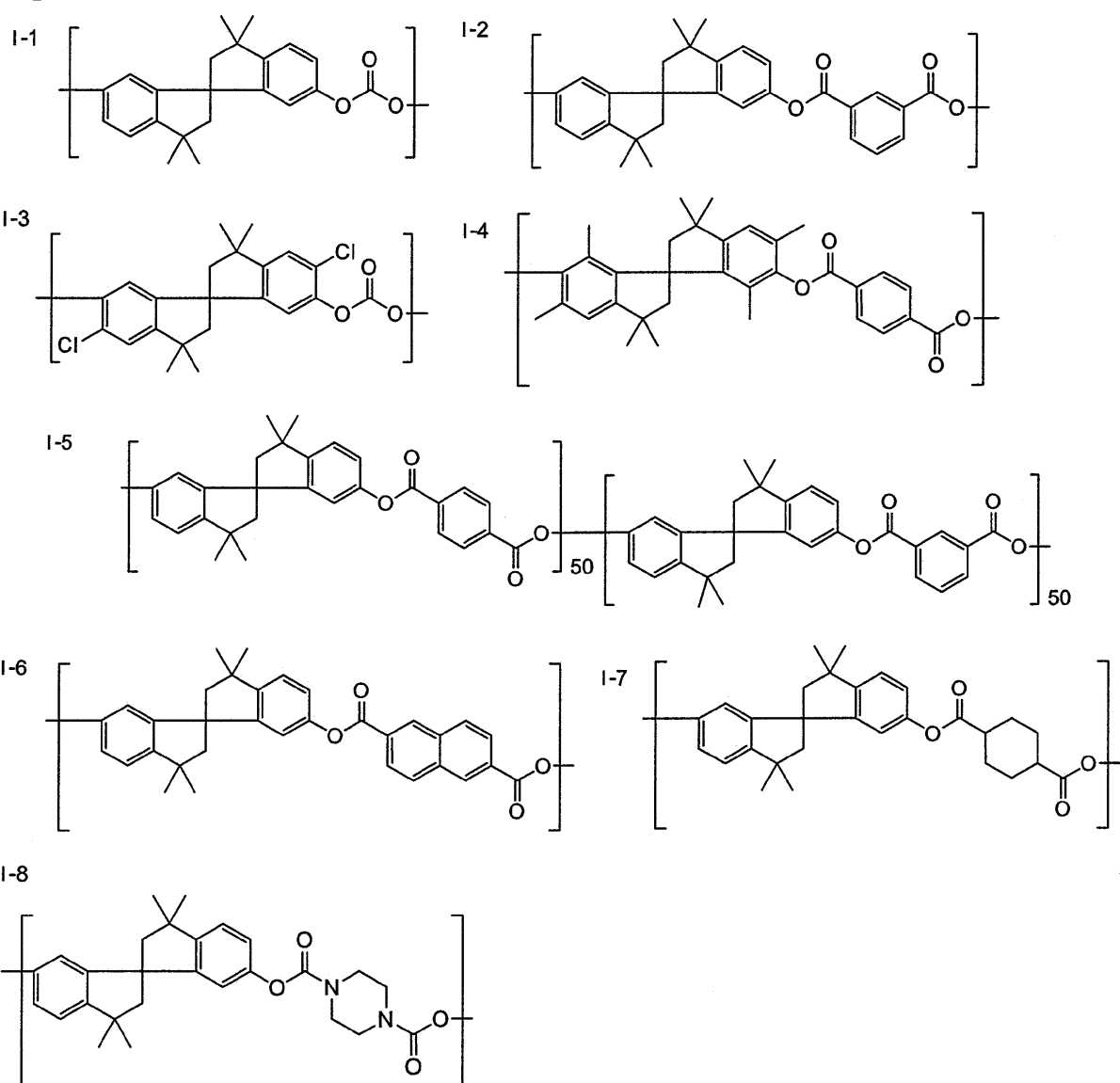
一般式(3)～(6)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーは、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタンなど種々の結合方式で連結されたポリマーであってもよいが、一般式(3)～(6)で表される構造を有するビスフェノール化合物から誘導されるポリカーボネート、ポリエステルまたはポリウレタンであることが好ましい。

【0032】

以下に一般式(1)および一般式(2)で表される構造を有するポリマーの好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

【化7】



【0034】

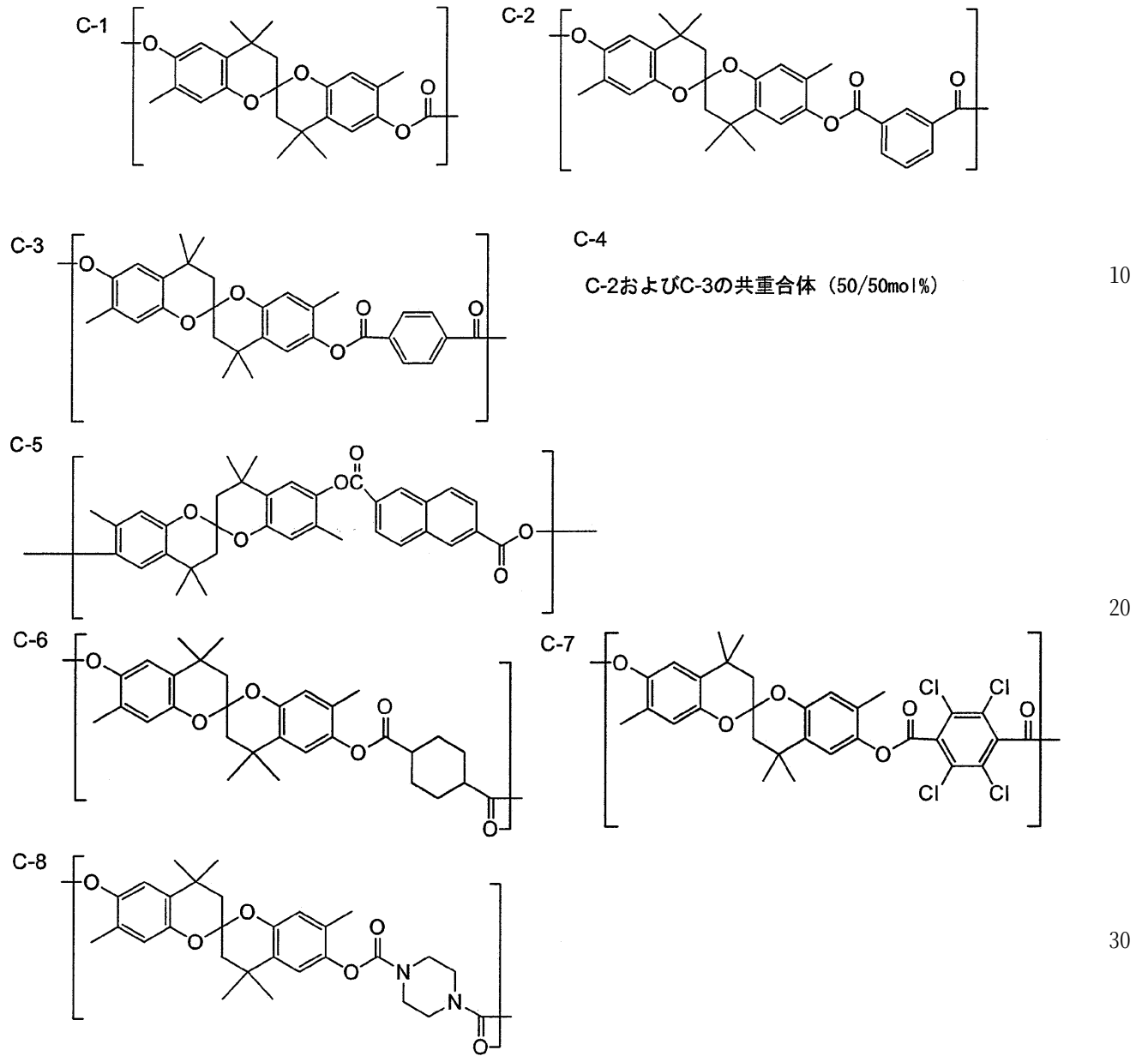
10

20

30

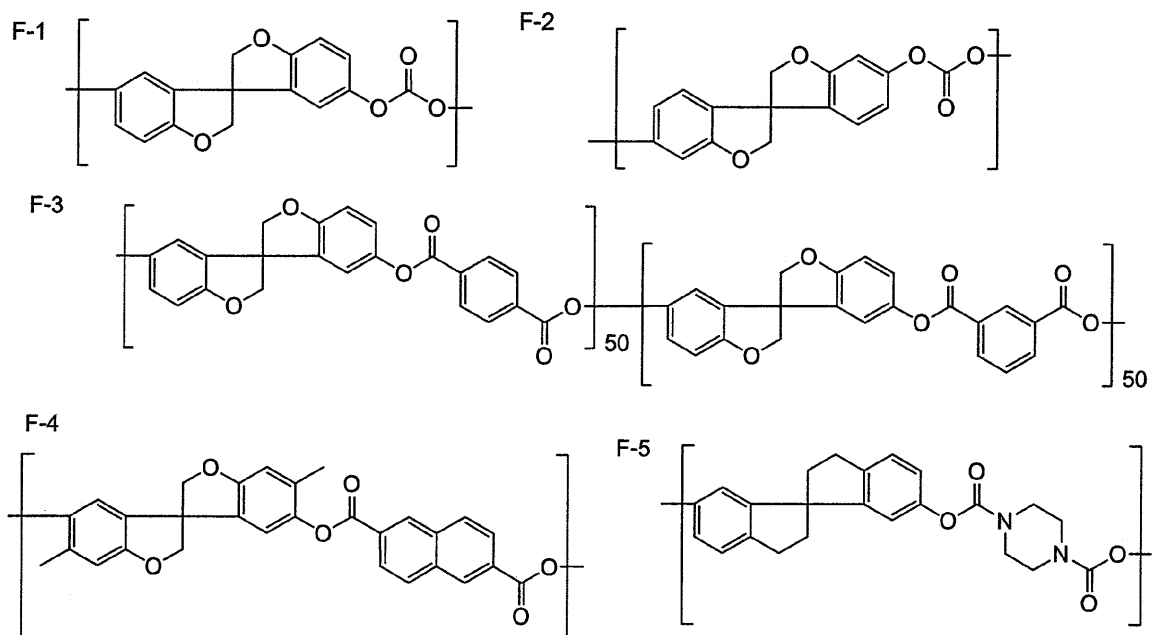
40

【化 8】



【 0 0 3 5 】

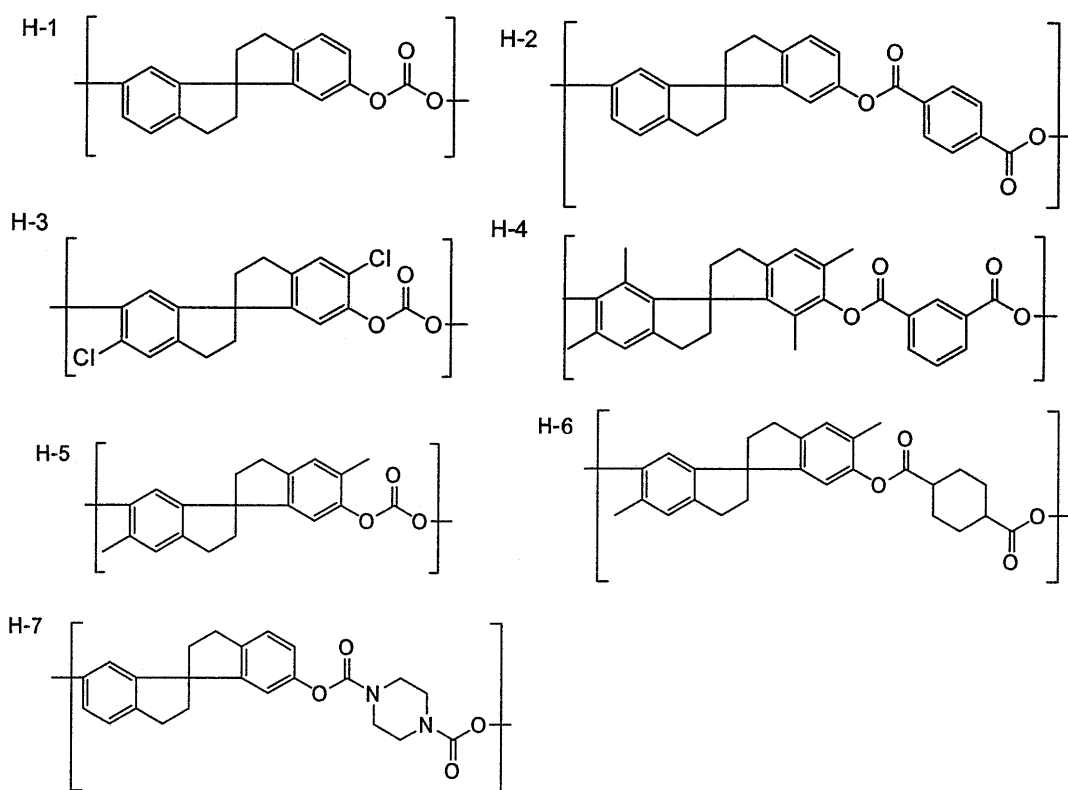
【化 9】



10

【 0 0 3 6 】

【化 1 0】



20

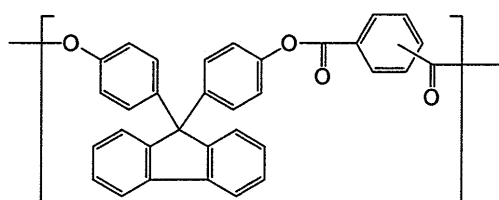
30

40

【 0 0 3 7 】

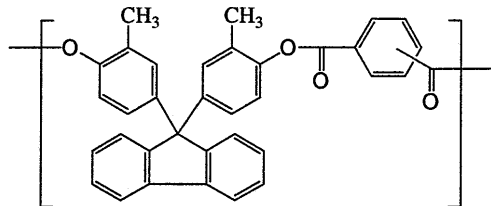
【化 1 1】

FL-1



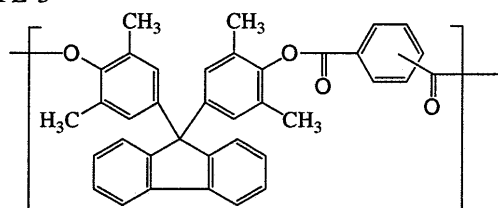
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合 : 50/50mol%)

FL-2



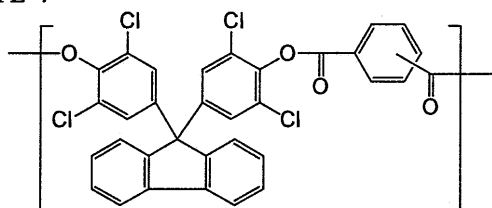
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合 : 50/50mol%)

FL-3



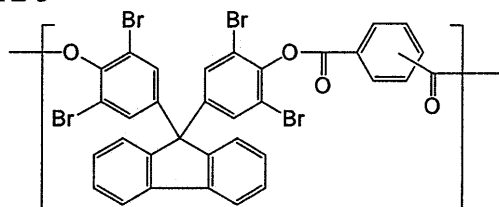
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合 : 50/50mol%)

FL-4



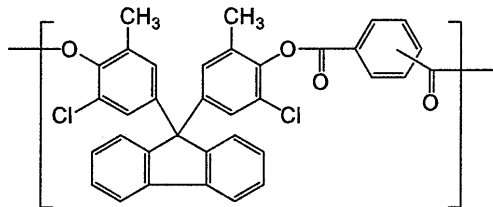
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合 : 50/50mol%)

FL-5

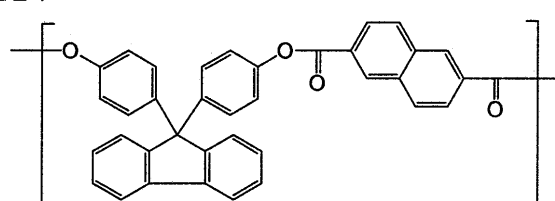


(イソフタロイル/テレフタロイル共重合 : 50/50mol%)

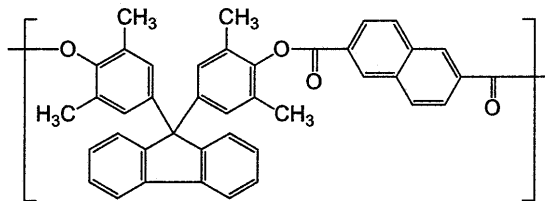
FL-6



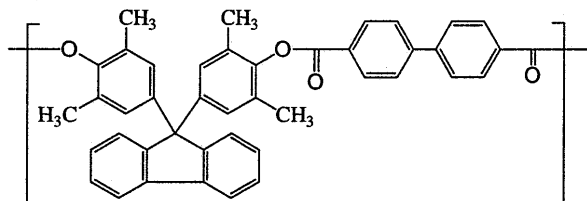
FL-7



FL-8



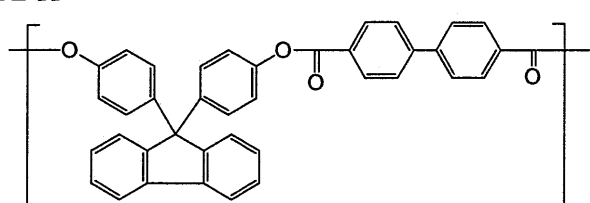
FL-9



FL-10

FL-8とFL-9の共重合体 (80/20mol%)

FL-11



FL-12

FL-7とFL-11の共重合体 (80/20mol%)

【0038】

基材フィルムに用いられる一般式(1)および(2)で表される構造を有するポリマーは、単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。また、ホモポリマーであってもよく、複数種構造を組み合わせたコポリマーであってもよい。コポリマーとする場合、本発明の効果を損ねない範囲であれば、一般式(1)または(2)で表される構造を繰り返し単位中に含まない公知の繰り返し単位を共重合してもよい。なお、ホモポリマーとし

10

20

30

40

50

て用いるよりもコポリマーとした方が溶解性、透明性の観点で改良される場合が多く、この場合好ましく使用できる。

【0039】

基材フィルムに用いることのできる一般式(1)および(2)で表される構造を有するポリマーの好ましい分子量は、重量平均分子量で10,000~500,000、より好ましくは20,000~300,000、特に好ましくは30,000~200,000である。分子量が10,000以上であれば、容易にフィルムを成形でき、良好な力学特性が得られる。一方、分子量が500,000以下であれば、合成上分子量のコントロールがしやすく、かつ適度な溶液の粘度が得られ、取扱いが容易である。なお、分子量は対応する粘度を目安にすることもできる。

10

【0040】

基板フィルムでは、耐溶剤性、耐熱性などの観点から架橋樹脂も好ましく用いることができる。架橋樹脂の種類としては熱硬化性樹脂、放射線硬化樹脂のいずれも種々の公知のものを特に制限なく用いることができる。

熱硬化性樹脂の例としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フラン樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂などが挙げられる。

【0041】

架橋方法としては共有結合を形成する反応であれば特に制限なく用いることができ、ポリアルコール化合物とポリイソシアネート化合物を用いて、ウレタン結合を形成するよう

20

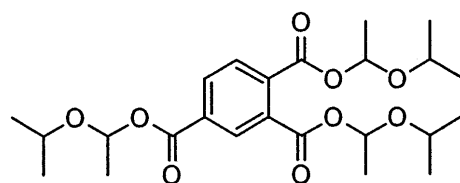
【0042】

一方、1液型として用いる場合、架橋反応に携わる官能基を保護しておくことが有効であり、ブロックタイプ硬化剤として市販もされている。市販されているブロックタイプ硬化剤として、三井武田ケミカル(株)製B-882N、日本ポリウレタン工業(株)製コロネート2513(以上ブロックポリイソシアネート)、三井サイテック(株)製サイメル303(メチル化メラミン樹脂)などが知られている。また、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることのできるポリカルボン酸を保護した下記B-1のようなブロック化カルボン酸も知られている。

30

【0043】

【化12】



B-1

40

【0044】

放射線硬化樹脂は、ラジカル硬化性樹脂とカチオン硬化性樹脂とに大別できる。ラジカル硬化性樹脂の硬化性成分としては分子内に複数個のラジカル重合性基を有する化合物が用いられ、代表的な例として分子内に2~6個のアクリル酸エステル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートと称される分子内に複数個のアクリル酸エステル基を有する化合物が用いられる。

【0045】

ラジカル硬化性樹脂の代表的な硬化方法として、電子線を照射する方法、紫外線を照射する方法が挙げられる。通常、紫外線を照射する方法においては紫外線照射によりラジカ

50

ルを発生する重合開始剤を添加する。なお、加熱によりラジカルを発生する重合開始剤を添加すれば、熱硬化性樹脂として用いることもできる。

【0046】

カチオン硬化性樹脂の硬化性成分としては分子内に複数個のカチオン重合性基を有する化合物が用いられ、代表的な硬化方法として紫外線の照射により酸を発生する光酸発生剤を添加し、紫外線を照射して硬化する方法が挙げられる。カチオン重合性化合物の例としては、エポキシ基などの開環重合性基を含む化合物やビニルエーテル基を含む化合物を挙げることができる。

【0047】

上記の熱硬化性樹脂、放射線硬化樹脂のそれぞれ複数種を混合して用いてもよく、熱硬化性樹脂と放射線硬化樹脂を併用してもよい。また、架橋性樹脂と架橋性基を有さないポリマーと混合して用いてもよい。

【0048】

さらに基材フィルムの原料として使用される樹脂にこれら架橋性樹脂を混合して用いた場合、得られた基材フィルムの耐溶剤性、耐熱性、光学特性、強靱性を両立でき好ましい。また、本発明の樹脂に架橋性基を導入することも可能であり、ポリマー主鎖末端、ポリマー側鎖、ポリマー主鎖中のいずれの部位に架橋性基を有していてもよい。この場合、上記で挙げた汎用の架橋性樹脂を併用せずにプラスチック基板を作製してもよい。

【0049】

本発明の基板を液晶表示用途などに使用する場合には、光学的均一性を達成するために非晶性ポリマーを用いることが好ましい。さらに、レタデーション (Re)、およびその波長分散を制御する目的で樹脂の固有複屈折の符号が異なる樹脂を組み合わせたり、波長分散の大きい (あるいは小さい) 樹脂を組み合わせたりすることができる。

【0050】

基材フィルムにはレタデーション (Re) の制御を行ったり、ガス透過性や力学特性の改良を行ったりする目的で異種樹脂の積層等を好適に用いることができる。異種樹脂の好ましい組み合わせとしては特に制限はなく、上述したいずれの樹脂も使用可能である。

【0051】

本発明の基板は延伸されていてもよい。延伸により耐折強度など機械的強度が改善され、取扱性が向上する利点がある。特に延伸方向のオリエンテーションリリースストレス (ASTM D1504、以下ORSと略記する) が0.3~3GPaであるものは機械的強度が改善され好ましい。なおORSは、延伸フィルムに内在する延伸により生じた内部応力である。

【0052】

延伸は、公知の方法が使用でき、例えば樹脂のTgより10℃高い温度から、50℃高い温度の間の温度で、ローラー軸延伸法、テンター軸延伸法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、インフレーション法などにより延伸できる。延伸倍率は1.1~3.5倍の範囲を好適に用いることができる。

【0053】

本発明において、基材フィルムの厚みは特に規定されないが、30~700μmであることが好ましく、40~200μmであることがより好ましく、50~150μmであることがさらに好ましい。さらにいずれの場合もヘイズは3%以下が好ましく、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下、全光透過率は70%以上が好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

【0054】

本発明において、基材フィルムには、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて可塑剤、染料、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、無機微粒子、剥離促進剤、レベリング剤、無機層状珪酸塩化合物および潤滑剤などの樹脂改質剤を添加できる。

【0055】

<無機層>

次に本発明における無機層について説明する。

無機層を構成する成分は特に限定されないが、例えば、Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ta等から選ばれる少なくとも一種を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等を用いることができる。また電極層と隣接する無機層を構成する成分は、上記の構成成分のうち特に酸化珪素であることが好ましい。無機層を2層以上形成する場合には、各々の無機層で同じ組成を用いても異なる組成を用いてもよい。

【0056】

水蒸気バリア性と高透明性を両立させるためには無機層として珪素酸化物や珪素酸化窒化物 (SiO_x) を使用することが好ましい。例えば、無機層として SiO_x を用いる場合、良好な水蒸気バリア性と高い光線透過率を両立させるためには、 $1.6 < x < 1.9$ であることが望ましい。珪素酸化窒化物は SiO_xN_y と表記でき、この x と y の比率は密着性向上を重視する場合、酸素リッチの膜とし、 $1 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ とすることが好ましく、水蒸気バリア性向上を重視する場合、窒素リッチの膜とし、 $0 < x < 0.8$ 、 $0.8 < y < 1.3$ とすることが好ましい。

【0057】

本発明における無機層の成膜方法は、目的の薄膜を形成できる方法であれば制限はなく、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法またはプラズマCVD法などを好適に用いることができる。電極層と隣接する無機層の成膜方法は、上記無機層の成膜方法で挙げた方法のうち、特に真空蒸着法またはイオンプレーティング法であることが好ましい。その他、特許第3400324号、特開2002-322561号または特開2002-361774号の各公報に記載された成膜方法を用いることもできる。

【0058】

無機層のうち、電極層と隣接する無機層は特に表面の性能が重要である。無機層表面は、電極の支持体面を形成して電極を保護すると同時に、電極厚の均一性とリーク電流発生を防止する目的で絶縁性が要求されるためである。特に表面平滑性と絶縁性が不十分であると、スポット上に非発光点が発生するなどの著しい画質劣化につながる場合がある。

【0059】

良好な画質を得るためには、電極層と隣接する無機層の表面は平均表面粗さを 0.5 nm 以下とし、かつ最大高低差を 5 nm 以下とすることが適当であり、平均表面粗さを 0.5 nm 以下とし、かつ最大高低差を 3 nm 以下とすることが好ましく、平均表面粗さを 0.4 nm 以下とし、かつ最大高低差を 2 nm 以下とすることが最も好ましい。

【0060】

無機層表面の平均表面粗さは、無機層の成膜条件により調整できるが、成膜終了後にプラズマ処理等の表面処理を行うことにより調整することもできる。無機層表面の平均表面粗さを成膜条件で調整する場合、一般に平均表面粗さを小さくするためには成膜速度を下げる必要があるため、生産効率が低下するという欠点がある。これに対し、成膜終了後にプラズマ処理等の表面処理を行う場合には、そのような欠点はない。さらにプラズマ表面処理であれば、その他、表面に付着した微量イオンや微量金属等の導電性物質を酸化させて絶縁性を向上させることもできる。したがって、本発明における無機層表面の平均表面粗さの調整は、成膜終了後にプラズマ表面処理等によって行うことが好ましい。

【0061】

電極層と隣接する無機層の表面抵抗は、 50°C $95\% \text{ RH}$ の環境下において $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 以上であることがさらに好ましい。一方、無機層の表面抵抗の上限は特に制限されないが、電界集中や部分的帯電による電界不均一化の影響を受けにくくする観点から $1 \times 10^{17} \Omega/\square$ 以下であることが適当であり、 $5 \times 10^{16} \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{16} \Omega/\square$ 以下であることがさらに好ましい。

【0062】

無機層の厚みは特に限定されないが、厚すぎると曲げ応力によるクラックのおそれがあり、薄すぎると膜が島状に分布するため、いずれの場合も水蒸気バリア性を劣化させるお

10

20

30

40

50

それがある。特に電極層と隣接する電極層の場合、適度な厚みが得られないと、電極層の均一性が悪くなり、画質を劣化させる傾向がある。したがって、各無機層の厚みは5～1000nmであることが好ましく、10～1000nmであることがより好ましく、10～200nmであることがさらに好ましい。特に電極層と隣接する無機層の場合、厚みは10～500nmであることが好ましく、10～200nmであることが好ましく、10～100nmであることがさらに好ましい。

【0063】

<有機層>

本発明では、無機層のガスバリア性を向上させ、応力緩和能による積層体のフレキシビリティを付与する目的で、前記無機層に隣接する有機層を形成する。なお、本明細書で用いられる有機層は、有機成分を有する化合物およびその反応生成物であれば、有機成分以外の成分すなわち無機物や無機元素、金属元素を含有していてもよい。

有機層を形成する方法には、(1)公知のポリマーを溶液または溶融して塗設する方法や、(2)モノマーまたはオリゴマーを真空蒸着、硬化させる方法がある。

【0064】

(1) 公知のポリマーを溶液または溶融して塗設する方法

ポリマー溶液を塗布して有機層を形成する塗設方法で用いるポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリオキサゾリン、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。また、ポリマーを溶融して塗設する方法で用いられるポリマーとしては、エチレンービニルアルコール共重合体やポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂、公知のシリコーン樹脂など熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0065】

ポリマー溶液を塗布する方法において、金属アルコキシドの加水分解、重縮合反応を併用して有機無機ハイブリッド材料からなる有機層を塗設することもできる。金属アルコキシドとしては、アルコキシシランおよび／またはアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを用いることができる。アルコキシシラン以外の金属アルコキシドとしては、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等を用いることが好ましい。また、必要に応じて有機層に公知の無機微粒子や層状ケイ酸塩等の無機フィラー、有機ラテックス等を混合したり、架橋剤を添加したりすることにより製膜後のガスバリア性、膜強度、密着性および耐熱性を改良することができる。

【0066】

ポリマー溶液またはポリマーを溶融して塗設する方法は、従来用いられる種々の塗設方法、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、カーテンフローコート、スプレーコート、バーコート等の方法を用いることができる。

【0067】

(2) モノマーまたはオリゴマーを真空蒸着、硬化させる方法

真空成膜法により有機層を成膜する場合、真空中で塗布する方法、または真空中でモノマーもしくはオリゴマーを蒸着して層を形成した後、活性エネルギー線で硬化(架橋)させる方法を用いることができる。

【0068】

本発明において、有機層に耐熱性を付与し、製造工程の簡素化や生産コストや使用エネルギーを低減可能な真空中で塗布、硬化させる方法を用いることが好ましい。特に真空中で塗布、硬化させる方法は、均一に蒸着成膜させることが困難である無機物との混合物や無機サイトを含有するモノマーまたはオリゴマーを用いる場合に有効である。

なお、無機物サイトを含有するモノマーまたはオリゴマーの例としては、例えば3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランや3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの加水分解縮合物やメタクリロキシ-POSS (Hybrid plastics社)のようなシルセスキオキサンを分子中に含むオリゴマーなどが挙げられる。

【0069】

真空中でモノマーまたはオリゴマーを蒸着し、硬化させる方法では、公知のアクリレー

10

20

30

40

50

ト系モノマーまたはオリゴマー、ビニルモノマーまたはオリゴマーなどのラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーやオキシラン系モノマーまたはオリゴマー、オキセタン系モノマーまたはオリゴマーなどのカチオン重合性モノマーまたはオリゴマーを用いることができる。製膜強度と耐熱性を向上させる観点からは多官能型のモノマーまたはオリゴマーを用いることが望ましい。

【0070】

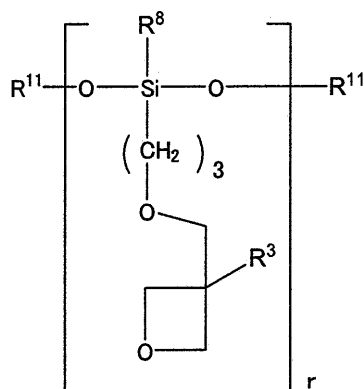
本発明では、硬化時の体積収縮が比較的小さく、ガスバリア性、密着不良防止、カール防止等の観点から、分子内に2個以上のオキセタニル基を有する化合物を用いることが好ましい。分子内に2個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、下記式(1)および式(2)で表わされる化合物を挙げることができる。

10

【0071】

【化13】

式(1)



20

【0072】

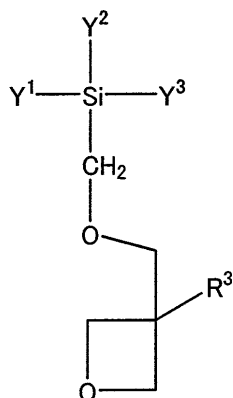
式(1)において、 r は2～100の整数であり、 R^3 は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基およびフリル基からなる群から選ばれる一種である。また、 R^{11} は炭素数1～4のアルキル基またはトリアルキルシリル基であり、 R^8 は1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり、メチル基、エチル基またはプロピル基であることが好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。さらに R^8 の最も好ましい例としては下記式(2)で表わされる置換基である。

30

【0073】

【化14】

式(2)



40

【0074】

式(2)中、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、各々、水酸基、炭素数1～4のアルキコキシ基を表わす。また、式(2)には Y^1 ～ Y^3 のいずれかを酸素原子とし、他の分子と $-O-Si-O-Si-$ で結合した下記式(2-2)で表されるようなオリゴマーも含まれる。この場

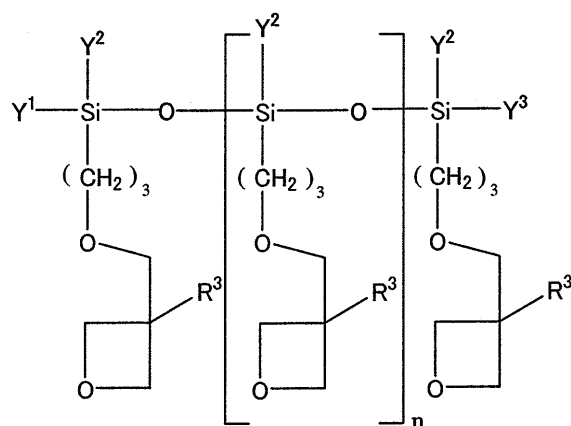
50

合、 n は特に制限はされないが、 $0 \sim 20$ であることが好ましく、 $0 \sim 5$ であることがさらに好ましい。

【0075】

【化15】

式(2-2)



10

【0076】

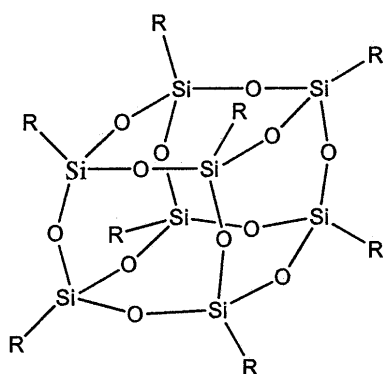
さらに、式(2)の具体例としては式(3)で表されるシルセスキオキサンを挙げることができる。

20

【0077】

【化16】

式(3)



30

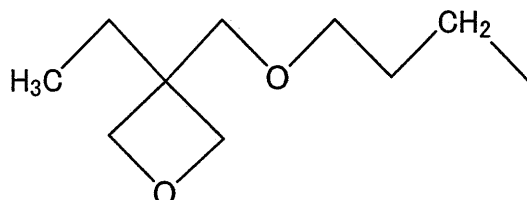
【0078】

式(3)中、 R は下記式(4)で表わされる置換基である。

【0079】

【化17】

式(4)



40

【0080】

本発明において、式(3)で表わされるシルセスキオキサン化合物は、無機層との接着性、硬化前後の低体積収縮率層の低熱変形性、耐熱性の観点から有機層を構成する材料として最も好ましく用いることができる。これらのモノマーは、適宜単独で用いても2種類以上のモノマーを任意に混合して用いてもよい。

【0081】

50

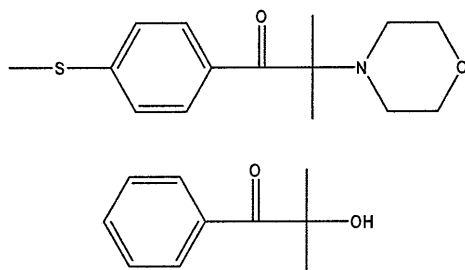
本発明において、有機層の形成材料としてシルセスキオキサン化合物を用いる場合、該化合物を開環重合させることが好ましい。開環重合における重合開始剤としては各種の公知の重合開始剤を用いることができる。

【0082】

ラジカル重合開始剤としては、市販の α -ヒドロキシアルキルフェノンやベンジルジメチルケタール、アシルホスフィンオキサイドなどが挙げられ、ベンジルジメチルケタールを好適に用いることができる。典型的なラジカル光重合開始剤を以下に例示する。

【0083】

【化18】



10

【0084】

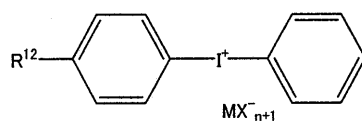
一方、カチオン重合開始剤としては、公知のカチオン系熱重合開始剤、カチオン系光重合開始剤を使用できるが、好ましくは光重合開始剤であるジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光重合開始剤を以下に例示する。

20

【0085】

【化19】

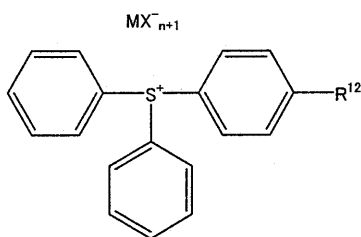
式(5)



【0086】

【化20】

式(6)

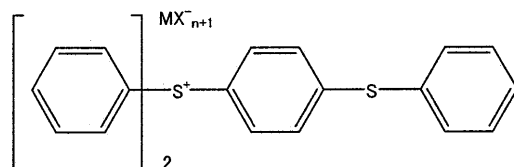


30

【0087】

【化21】

式(7)

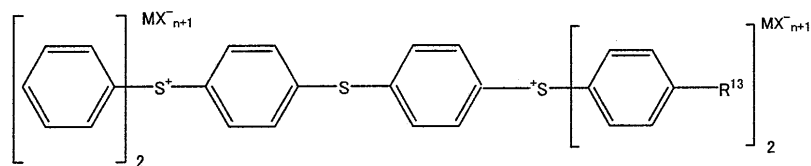


40

【0088】

【化 2 2】

式 (8)



【0089】

式 (5) および (6) 中、 R^{12} は水素原子、炭素数 1 ～ 18 の様々な長さのアルキル基または炭素数 1 ～ 18 のアルコキシ基等であり、M は金属、好ましくはアンチモンであり、X はハロゲン原子、好ましくはフッ素原子であり、n は金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は 5 である。また式 (8) 中、 R^{13} は水素原子、ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基であり、M および X は式 (5) および (6) の M および X と同一である。

10

【0090】

重合開始剤の好ましい添加量は、オキセタニル基を含むモノマー 100 質量部に対して 0.01 ～ 20 質量部、好ましくは 0.1 ～ 10 質量部である。添加量が 0.01 質量部に満たないものは十分に硬化せず所望のガスバリア性が得られなくなる場合がある。また添加量が 20 質量部を超えると、光透過性が不良となる上に有機層が不均一な硬化層となり、良好なガスバリア性が得られなくなる場合がある。

20

【0091】

真空蒸着方式は特に制限はないが、蒸着、プラズマ CVD 等の成膜方法を用いることが好ましく、有機物質モノマーの成膜速度を制御しやすい抵抗加熱蒸着法を用いることがさらに好ましい。

【0092】

本発明の有機物質モノマーまたはオリゴマーを硬化させる方法（架橋方法）は特に制限されないが、真空槽での取り付けやすさや架橋反応による高分子量化の迅速性を考慮すると電子線や紫外線等の活性エネルギー線照射による硬化（架橋）方法を用いることが望ましい。モノマーまたはオリゴマーを硬化（架橋）させるために用いられる活性エネルギー線は、マイクロ波等のエネルギーを伝播し得るエネルギー線であればよく、例えば、紫外線、X 線、電子線、赤外線などが挙げられ、その種類とエネルギーは用途に応じて任意に選択できる。

30

【0093】

本発明において、モノマーまたはオリゴマーの硬化反応は、前記モノマーまたはオリゴマーを含む組成物を塗布または蒸着した後、熱重合開始剤を用いた場合には、ヒーター等による接触加熱、赤外線、マイクロ波等の放射加熱により開始させることができ、光重合開始剤を用いた場合には、活性エネルギー線を照射して開始させることができる。

【0094】

前記硬化反応を紫外線を照射して行う場合、様々な光源を使用することができる。例えば、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステナーハロゲン輻射ランプおよび日光による照射光を照射してモノマーを硬化させることができる。紫外線の照射強度は、少なくとも 0.01 J/cm^2 である。硬化を連続的に行う場合、1 ～ 20 秒以内に組成物を硬化できるように照射速度を設定することが好ましい。一方、電子線によりモノマーまたはオリゴマーを硬化させる場合には 300 eV 以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1 ～ 5 Mrad の照射量で瞬時に硬化させることもできる。

40

【0095】

有機層は、上記モノマーを含有する組成物に、さらにエポキシ樹脂を混合することができる。エポキシ樹脂は、公知のものであればモノマー、オリゴマーおよびポリマーのいずれも使用可能である。好ましくは特開平 2003-48293 号公報の一般式 (1) ～ (

50

6) に記載された脂環式エポキシ樹脂を挙げることができる。エポキシ樹脂は、上記モノマー 100 質量部に対して 0 ~ 50 質量部の範囲で含有することが望ましく、硬化速度の観点から 20 ~ 40 質量部の範囲で含有することが好ましい。

【0096】

本発明で塗設される有機層の厚みは特に限定されないが、有機層の厚みが薄すぎると、厚みの均一性を得ることが困難となるため、無機層の構造欠陥を効率よく有機層で埋めることができずに、バリア性の向上は見られない。逆に有機層の厚みが厚すぎると、曲げ等の外力により有機層がクラックを発生し易くなるためバリア性が低下してしまう不具合が発生する。そこで、本発明において有機層の厚みは、10 ~ 5000 nm であることが好ましく、10 ~ 5000 nm であることが更に好ましく、10 ~ 2000 nm であることが最も好ましい。

10

【0097】

本発明における無機層と有機層の交互積層（以下「ガスバリア層」ともいう）は、基材フィルムの片面に設置されていても両面に設置されていてもよく、また電極層との隣接層が無機層である限り、無機層と有機層とを必要に応じて複数回繰り返して積層させてもよい。このように複数回積層する場合には、無機層と有機層は5組以下、好ましくは2組以下とすることがガスバリア性と製造効率等の観点から好ましい。また繰り返し形成する場合は各々の無機層、各々の有機層は同じ組成であっても、異なる組成であってもよい。

【0098】

<電極層>

本発明において、電極層は、公知の金属膜や金属酸化物膜を適用できるが、中でも透明性、導電性および機械的特性の観点から金属酸化物膜であることが好ましい。例えば、不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウムおよび酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。中でも酸化スズを2 ~ 15 質量% 含有した酸化インジウム (ITO) の薄膜が、透明性および導電性の点で優れており、好ましく用いられる。

20

【0099】

電極層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、プラズマ CVD 法等の気相中より材料を堆積させて膜形成する気相堆積法により作製することができる。中でも、特に優れた導電性及び透明性が得られるという観点からは、スパッタリング法を用いて作製することが好ましい。このようなスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ CVD 法の好ましい真空度は、 $1.33 \times 10^{-3} \sim 6.65 \text{ Pa}$ (0.01 ~ 50 mTorr) であり、より好ましくは $6.65 \times 10^{-3} \sim 1.33 \text{ Pa}$ (0.05 ~ 10 mTorr) である。

30

【0100】

電極層の膜厚は15 ~ 300 nm であることが好ましい。電極層の膜厚が15 ~ 300 nm であれば、連続した膜となり十分な導電性が得られ、かつ十分な透明性および耐屈曲性が得られる。

【0101】

電極層の光線透過率は、画像表示素子に適用することを考慮すれば、少なくとも80% であることが好ましく、83% 以上であることがより好ましく、85% 以上であることがさらに好ましい。光線透過率が80% 以上であれば、視認性の低下という問題も生じないため好ましい。

40

【0102】

電極層は、最外層であれば基材側でもガスバリア層側に設置してもよいが、基材にフィルムに含まれる微量水分の浸入を防ぐ観点からは、ガスバリア層側に形成することが好ましい。

【0103】

<プライマー層>

50

本発明の基板は、基材フィルムとガスバリア層との間に、公知のプライマー層を設置できる。プライマー層としては、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等を用いることが可能である。本発明の基板は、プライマー層として有機-無機ハイブリッド層、無機薄膜層として無機蒸着層またはゾルゲル法により形成された緻密な無機コーティング薄膜を有することが好ましい。無機蒸着層としては、シリカ、ジルコニア、アルミナ等の蒸着層であることが好ましい。なお、無機蒸着層は、真空蒸着法またはスパッタリング法等により形成できる。

【0104】

<機能層>

本発明の基板は、前記ガスバリア層上または最外層には必要に応じて、それぞれ種々の公知の機能層を形成してもよい。機能層の例としては、反射防止層、偏光層、カラーフィルター、紫外線吸収層、光取出効率向上層等の光学機能層や、ハードコート層、応力緩和層等の力学的機能層、帯電防止層、導電層などの電氣的機能層、防曇層、防汚層、被印刷層などが挙げられる。

【0105】

本発明の基板は、目的に応じて必要なガスバリア層を設置することにより酸素透過率および水蒸気透過率を調整できるが、40℃、90%RHにおける酸素透過率は0~0.1 ml/m²・day・atmであることが適当であり、0~0.05 ml/m²・day・atmであることが好ましく、0~0.01 ml/m²・day・atmであることがさらに好ましい。また、本発明の基板は、40℃、90%RHにおける水蒸気透過率が0~0.1 g/m²・dayであり、好ましくは0~0.05 g/m²・dayであり、さらに好ましくは、0~0.01 g/m²・dayである。

【0106】

本発明の基板は、屈曲処理後においても酸素透過率および水蒸気透過率を維持できることが好ましい。屈曲試験後の酸素透過率は、40℃、90%RHにおける酸素透過率が0~0.1 ml/m²・day・atmであることが適当であり、0~0.05 ml/m²・day・atmであることが好ましく、0~0.01 ml/m²・day・atmであることがさらに好ましい。また、屈曲試験後の水蒸気透過率は、40℃、90%RHにおける水蒸気透過率が0~0.1 g/m²・dayであることが適当であり、0~0.05 g/m²・dayであることが好ましく、0~0.01 g/m²・dayであることがさらに好ましい。

【0107】

[画像表示素子]

本発明の基板は光学特性と機械特性に優れているため、画像表示素子の透明電極用基板として好適に用いることができる。ここでいう「画像表示素子」とは、円偏光板・液晶表示素子、タッチパネル、有機EL素子などを意味する。

【0108】

<円偏光板>

本発明の基板にλ/4板と偏光板とを積層して円偏光板を作製することができる。この場合、λ/4の遅相軸と偏光板の吸収軸とが45°になるように積層する。このような偏光板は、長手方向(MD)に対し、45°方向に延伸されているものを用いることが好ましく、例えば、特開2002-865554号公報に記載のものを好適に用いることができる。

【0109】

<液晶表示素子>

反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、λ/4板、そして偏光膜からなる構成を有する。本発明の基板は、前記透明電極および上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

【0110】

透過型液晶表示装置は、下から順に、バックライト、偏光板、λ/4板、下透明電極、

下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、上基板、 $\lambda/4$ 板および偏光膜からなる構成を有する。このうち本発明の基板は、前記上透明電極および上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を下透明電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

【0111】

液晶セルは特に限定されないが、より好ましくはTN (Twisted Nematic) 型、STN (Supper Twisted Nematic) 型またはHAN (Hybrid Aligned Nematic) 型、VA (Vertically Alignment) 型、ECB型 (Electrically Controlled Birefringence)、OCB型 (Optically Compensatory Bend)、CPA型 (Continuous Pinwheel Alignment) の液晶セルである。

10

【0112】

<タッチパネル>

タッチパネルは、例えば、特開平5-127822号公報、特開2002-48913号公報等に記載されたものに应用することができる。

【0113】

<有機EL>

本発明の基板は、必要に応じてTFEを設けて透明電極付基板として有機EL表示用途に使用できる。有機EL表示素子としての具体的な層構成としては、陽極/有機発光層/透明陰極；陽極/有機発光層/電子輸送層/透明陰極；陽極/正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/透明陰極；陽極/正孔輸送層/有機発光層/透明陰極；陽極/有機発光層/電子輸送層/電子注入層/透明陰極；陽極/正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/電子注入層/透明陰極等が挙げられる。

20

【0114】

本発明の有機EL素子は、本発明の画像表示素子用基板上に、少なくとも有機発光層と第2電極層とを積層してなる。

本発明の有機発光層の材料としては、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入できると同時に、陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入できる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成できる発光材料を用いることができる。

【0115】

上記発光材料は、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物およびアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ジスチリルベンゼン化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セレナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニンレン化合物、キサンテン化合物およびチオキサンテン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、アクリドン化合物、キノリン化合物、8-ヒドロキシキノリン化合物の金属錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、2、2'-ビピリジン化合物の金属錯体、希土類錯体等が用いることができる。

30

40

【0116】

また、発光効率を向上させるために、有機発光層にはオルトメタル化錯体を含有させることが好ましい。オルトメタル化錯体とは、例えば、山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」150頁、232頁、裳華房社（1982年発行）や、H.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71～77頁、135～146頁、Springer-Verlag社（1987年発行）等に記載されている化合物群の総称である。オ

50

ルトメタル化錯体を形成する配位子としては種々のものがあり、上記文献中にも記載されている。好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。

【0117】

上記誘導体は必要に応じて置換基を有していてもよい。オルトメタル化錯体を形成する金属としては、Ir、Pd、Pt等が挙げられるが、イリジウム(Ir)錯体が特に好ましい。また、上記オルトメタル化錯体は、オルトメタル化錯体を形成するのに必要な配位子以外に他の配位子を有していてもよい。なお、ここでいうオルトメタル化錯体には、3重項励起子から発光する化合物も含まれており、発光効率を向上させるためにはこれら3重項励起子から発光する化合物を発光層に含有させることが特に好ましい。

10

【0118】

上記に例示した発光材料は、単独で用いても複数を併用してもよい。また、高分子発光材料を用いることもできる。高分子発光材料の例としては、ポリ-p-フェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリチオフェン誘導体等の π 共役系の他、低分子色素とテトラフェニルジアミンやトリフェニルアミンを主鎖や側鎖に導入したポリマー等が挙げられる。高分子発光材料に低分子発光材料を混合して使用することもできる。

【0119】

上記有機発光層の膜厚は特に限定されるものでないが、通常0.01~5 μ mの範囲のものが好ましく、0.05~2 μ mであることがより好ましく、0.1~1 μ mであることがさらに好ましい。

20

【0120】

本発明の基板において、第2電極層は、第1電極層と同様に公知の金属膜や金属酸化物膜を適用できる。第1電極層および第2電極層のいずれを陰極および陽極に設定するかは、有機EL素子の構成に基づいて適宜決定できるが、第2電極層を陰極に用いることが、電子注入性が高く外界の影響を受けやすい陰極設置後の製造プロセスを簡便にできる点で好ましい。

【0121】

陰極となる第2電極層の材料としては、仕事関数が4.5 eV以下の材料を用いることが好ましい。そのような材料の具体例としては、アルカリ金属(Li, Na, K, Cs等)、アルカリ土類金属(Mg, Ca等)、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、希土類金属(イットルビウム)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいが、安定性と電子注入性とを両立させるためには2種以上を併用することが好ましい。上記材料の中で、電子注入性の観点からはアルカリ金属およびアルカリ土類金属を用いることが好ましく、保存安定性の観点からはアルミニウムを主体とする材料を用いることが好ましい。ここで「アルミニウムを主体とする材料」とは、アルミニウム単独のみならず、アルミニウムと0.01~10質量%のアルカリ金属またはアルカリ土類金属との合金または混合物(リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金等)を指す。

30

【0122】

第2電極層の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、通常5 nm~10 μ mの範囲であることが好ましく、10 nm~1 μ mであることがより好ましく、20 nm~0.5 μ mであることがさらに好ましい。

40

【0123】

第2電極層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、プラズマCVD法等の気相中より材料を堆積させて膜形成する気相堆積法により作製することができる。中でも、特に優れた導電性及び透明性が得られるという観点からは、スパッタリング法を用いて作製することが好ましい。このようなスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法の好ましい真空度は、0.01~50 mTorrであり、より好ましくは0.05~10 mTorrである。

50

【0124】

本発明の有機EL素子は、第2電極層を積層させた基材フィルム側とは反対側の基材フィルム上に、無機層と有機層とを交互に少なくとも1層ずつ積層させた第2ガスバリア層を有することが好ましい。また、本発明の有機EL素子は、第2電極層が第2ガスバリア層を構成する無機層と隣接していることも好ましい。このような構成をとることにより無機層が第2電極層の保護層として作用し、屈曲耐性を付与すると共に良好な絶縁性が得られるためにリーク電流を抑え、また電極を酸化・腐食させる外界からのイオンの遮断するために、信頼性の高い安定な有機EL素子の提供が可能となる。

【0125】

本発明の有機EL素子は、前記陽極と前記陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2～40V）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。これら発光素子の駆動については、例えば、特開平2-148687号、特開平6-301355号、特開平5-29080号、特開平7-134558号、特開平8-234685号、特開平8-241047号等の各公報、米国特許5828429号、同6023308号の各明細書、日本特許第2784615号公報等に記載の方法を利用できる。

【0126】

本発明の有機ELは、その他、特開平11-335661号、特開平11-335368号、特開2001-192651号、特開2001-192652号、特開2001-192653号、特開2001-335776号、特開2001-247859号、特開2001-181616号、特開2001-181617号、特開2002-181816号、特開2002-181617号、特開2002-056976号の各公報に記載された内容、および特開2001-148291号、特開2001-221916号、特開2001-231443号の各公報と併せて用いることが好ましい。

【実施例】

【0127】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0128】

<実施例1>

(1) 第1無機層の形成

図1に示すように、ロールトゥロール方式のスパッタリング装置1を用いて第1無機層を作製した。この装置1は、真空槽2を有しており、その中央部には基材フィルム6を表面に接触させて冷却するためのドラム3が配置されている。また、上記真空槽2には基材フィルム6を巻くための送り出しロール4および巻き取りロール5が配置されている。送り出しロール4に巻かれた基材フィルム6はガイドロール7を介してドラム3に巻かれ、さらに基材フィルム6はガイドロール8を介してロール5に巻かれる。真空排気系としては排気口9から真空ポンプ10によって真空槽2内の排気が常に行われている。製膜系としてはパルス電力を印加できる直流方式の放電電源11に接続されたカソード12上にターゲット（図示せず）が装着されている。この放電電源11は制御器13に接続され、さらにこの制御器13は真空槽2へ配管15を介して反応ガス導入量を調整しつつ供給するガス流量調整ユニット14に接続されている。また、真空槽2には一定流量の放電ガスが供給できるように構成されている（図示せず）。以下、具体的な条件を示す。

【0129】

基材フィルムとして厚さ100 μ mのポリエーテルスルホンフィルムを用意した。またターゲットとしてSiをセットし、放電電源11としてパルス印加方式のDC電源を用意した。真空ポンプを起動し、真空槽2内を10⁻⁴Pa程度まで真空引きし、放電ガスとしてアルゴンを反応ガスとして酸素を導入した。雰囲気圧力が安定したところで放電電源を

ONし、放電電力5 kWでSiターゲット上にプラズマを発生させ、成膜圧力を0.030 Paまで下げてからスパッタリングプロセスを開始した。このときの電圧値は610 Vであった。この電圧値を設定値として、放電電圧が遷移領域において設定値よりも小さい場合は酸素流量を増加させ、放電電圧が遷移領域において設定値よりも大きい場合は酸素流量を減少させるように、制御器より圧電素子バルブユニットに指令を出すことで放電電圧を一定に保つように制御した。このようにして厚み50 nmのSiO_x層を基材フィルム上に形成した。

【0130】

(2) 第1有機層の形成

特開2000-264969号公報の記載の方法により合成した3-エチル-3-[3-10
(トリエトキシシリル)プロピルオキシメチル]オキセタン12.37 g、水酸化テトラメチルアンモニウムの10%水溶液1.05 g、水1.14 g、1,4-ジオキサン300 mlを仕込み、攪拌しながら16時間加熱還流させた。次に溶媒200 mlを減圧留去して反応系を濃縮し、6時間反応を続けた。その後溶媒等を減圧留去し、200 mlのトルエンで溶媒置換した後、水洗・脱水して目的物を得た。GPCとNMRにより重量平均分子量(Mn)約2000のオキセタニル基含有のシルセスキオキサン化合物が得られたことを確認した。

【0131】

得られたオキセタニル基含有のシルセスキオキサン化合物100部(質量部、以下同じ)20
)、重合開始剤としてジフェニル-4-チオフェノキシスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2部を添加混合した塗布用組成物を基材フィルム上に塗布厚約0.5 μmとなるようにバーコートした基材に、395 Wの高圧水銀灯を利用した紫外線照射装置[ハリソン東芝ライティング社製トスキュア401]を用い、組成物が十分反応する照射量(200 mJ/cm²、FT-IRにて確認)の紫外線を照射して硬化を行い、試料1Aを作製した。

【0132】

(3) 第2無機層の形成

(試料2Aの作製)

基材フィルムとしてPESのかわりに試料1Aを用いた以外は(1)と同一の方法により有機層上に第2無機層を形成して試料2Aを作製した。

【0133】

(試料2Bの作製)

試料2Aの塗布組成物を、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン100部30
に対して1 M(1 N)塩酸5部を室温で60分かけて混合した後、重合開始剤としてジフェニル-4-チオフェノキシスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2部を添加混合した塗布組成物に変更した以外は、試料2Aと全く同一の方法で試料2Bを作製した。

【0134】

(試料2Cの作製)

試料2Aの塗布組成物を、50 mlのテトラエチレングリコール・ジアクリレートと14.5 mlのトリプロピレングリコールモノアクリレートと7.25 mlのカプロラクトンアクリレートと10.15 mlのアクリル酸と10.15 mlのEZACURE(Sartomer社ベンゾフェノン混合物光重合開始剤)とのアクリルモノマー混合物に変更した以外は試料2Aと同一の方法で試料2Cを作製した。40

【0135】

(試料2Dの作製)

塗布組成物を、下記の方法により作製した組成物に変更した以外は試料2Aと同一の方法で試料2Dを作製した。

50 mlのテトラエチレングリコール・ジアクリレートと14.5 mlのトリプロピレングリコールモノアクリレートと7.25 mlのカプロラクトンアクリレートと10.15 mlのアクリル酸と10.15 mlのEZACURE(Sartomer社ベンゾフェノン混合物光重合開始剤)とのアクリルモノマー混合物を、非常に細かいサイズから砂の50

粒子のサイズまでの広い範囲の粒子サイズを有する固体のN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンの粒子36.25gと混合した。混合物をその後、20kHz超音波ティッシュ・ミンサー(tissue mincer)で約1時間攪拌し、固体粒子を微細なサスペンションを形成するために分解した。混合物を約20vol% (すなわち36.25g)まで薄め、約45℃に加熱し攪拌した。混合物を内径2.0mmで長さ610mmの毛管を通して1.30mmのスプレーノズルにポンプで送り込み、そこで混合物を25kHzの超音波噴霧器で小滴に噴霧し、約340℃に維持された表面に落とした。フラッシュ蒸発チャンバー壁を約290℃に維持し、フラッシュ蒸発チャンバー壁上のモノマークライオ凝縮を防いだ。約13℃の温度で導入した冷却水で低温に維持した試料1A上に蒸気をクライオ凝縮させた後、UV硬化させ、厚み約0.5μmのポリマー層を形成させた。フラッシュ蒸発を行う装置は特表2001-518530号公報に記載された装置を製作し、実施例1で用いた。

10

【0136】

<実施例2>

試料2Aに形成されている第2無機層の表面を市販のプラズマ処理装置を用いて表面処理(印加電力700W、搬送速度0.3m/分、圧力2.0Pa、ガス流量は2EがAr流量1600sccm+O₂流量400sccm、試料2FがO₂2000sccm)を施した以外は実施例1と同一の方法で第2無機層を形成した試料2Eおよび2Fを作製した。

第2無機層の表面粗さは、原子間力顕微鏡を用い、また表面抵抗は絶縁抵抗計を用いてそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

20

【0137】

<比較例1>

試料2A~2Dについて、さらに各々の第1有機層と全く同じ組成および方法で、第2の無機層上に第2有機層を形成し、電極層と第2有機層とが隣接する試料3A~3Dを作製した。

【0138】

<実施例3>

試料2A~2F、3A~3Dをそれぞれ真空チャンバー内に導入し、IXOターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリングにより、厚さ0.2μmのIXO薄膜からなる透明電極を形成した。透明電極(IXO)より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。

30

透明電極の表面に、ポリエチレンジオキシチオフエン・ポリスチレンスルホン酸の水性分散液(BAYER社製、Baytron P:固形分1.3質量%)をスピンコートした後、150℃で2時間真空乾燥し、厚さ100nmのホール輸送性有機薄膜層を形成した。これを基板Xとした。

一方、厚さ188μmのポリエーテルスルホン(住友ベークライト(株)製スミライトFS-1300)からなる仮支持体の片面上に、下記組成を有する発光性有機薄膜層用塗布液をスピンコーターを用いて塗布し、室温で乾燥することにより、厚さ13nmの発光性有機薄膜層を仮支持体上に形成した。これを転写材料Yとした。

ポリビニルカルバゾール(M_w=63000、アルドリッチ社製): 40質量部
 トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(オルトメタル化錯体): 1質量部
 ジクロロエタン: 3200質量部

40

【0139】

基板Xの有機薄膜層の上面に転写材料Yの発光性有機薄膜層側を重ね、一對の熱ローラーを用い160℃、0.3MPa、0.05m/minで加熱・加圧し、仮支持体を引き剥がすことにより、基板Xの上面に発光性有機薄膜層を形成した。これを基板XYとした。

【0140】

また、5cm角に裁断したアルミニウム箔(厚さ:30μm)の両面に25mm角に裁断した厚さ50μmのポリイミドフィルム(UPILLEX-50S、宇部興産製)を接着

50

剤を用いて貼り合せた基板支持体の片面上に、パターニングした蒸着用のマスク（発光面積が $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ となるマスク）を設置し、約 0.1 mPa の減圧雰囲気中でAlを蒸着し、膜厚 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の電極を形成した。LiFターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリングにより、LiFをAl層と同パターンで蒸着し、膜厚 3 nm とした。Al電極よりアルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。得られた積層構造体の上に下記組成を有する電子輸送性有機薄膜層用塗布液をスピンコーター塗布機で塗布し、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で2時間真空乾燥することにより、厚さ 15 nm の電子輸送性有機薄膜層をLiF上に形成した。これを基板Zとした。

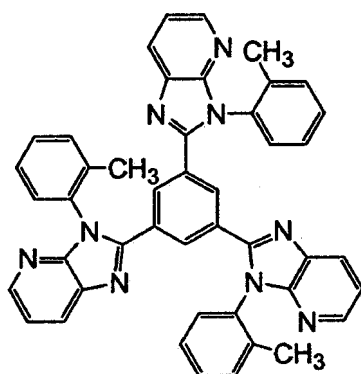
ポリビニルブチラール2000L（ $M_w=2000$ 、電気化学工業社製）： 10質量部

下記構造を有する電子輸送性化合物： 20質量部

10

【0141】

【化23】



20

【0142】

1-ブタノール：

3500質量部

【0143】

基板XYと基板Zを用い、電極同士が発光性有機薄膜層を挟んで対面するように重ね合せ、一對の熱ローラーを用い $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.3 MPa 、 0.05 m/min で加熱・加圧し、貼り合せて有機EL素子を得た。実施例の有機EL素子として、基板Xの作製において各々試料2A～2Fを用いた有機EL素子IIA～IIFを得た。一方、比較用の有機EL素子として、基板Xの作製において、支持体として各々試料3A～3Dを用いた、有機EL素子IIIA～IIIDを作製した。

30

【0144】

得られた各々の有機EL素子をソースメジャーユニット2400型（東洋テクニカ（株）製）を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し、発光させた。いずれの有機EL素子もともに良好に発光することが確認できた。

【0145】

次に、別に用意した上記と同じ試料を、基材フィルムとリード線部以外の部分をスパッタリング法により窒化珪素で覆って封止膜を形成した後、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $90\% \text{ RH}$ の環境下に10日間放置し、同様にして発光させた。初期の発光面積に対して観測された発光部の面積の割合を市販の画像処理ソフトを用いて定量化した。結果を表1に示す。

40

【0146】

さらに別に用意した有機EL素子の屈曲試験後の発光面積比を求めた。すなわち、発光有機EL素子の発光面を $12\text{ mm}\phi$ のローラーを用いて巻き付けと平面に伸ばす操作を100回繰り返した直後、同様にして発光させた場合の非発光部の観察を行った。結果を表1に示す。

【0147】

【表 1】

有機 EL 試料	40℃90%RH 10 日後の 発光面積率 (対初期) (%)	屈曲試験後の 発光面積率 (対初期) (%)	第 2 無機層 の表面粗さ (平均表面粗さ) (nm)	第 2 無機層 の表面粗さ (最大高低差) (nm)	表面抵抗 (50℃95% RH, Ω/□)	備考
IIA	100	90	1.70	8.6	2×10^{12}	本発明
IIB	100	88	1.72	8.6	2×10^{12}	本発明
IIC	100	85	1.73	8.5	2×10^{12}	本発明
IID	100	95	1.66	8.5	2×10^{12}	本発明
IIE	100	98	0.38	3.5	5×10^{12}	本発明
IIF	100	100	0.33	3.4	3×10^{13}	本発明
IIIA	95	52	—	—	—	比較例
IIIB	88	発光せず	—	—	—	比較例
IIIC	97	63	—	—	—	比較例
IIID	98	78	—	—	—	比較例

10

【0148】

有機 EL 素子 IIA～IIF は、有機 EL 素子 IIIA～IIID と比較して構成層数が少ないにもかかわらず、屈曲試験後の発光面積率が 85～100% と良好な発光面積を維持できた。

20

特に第 2 無機層の表面粗さが 0.5 nm 以下、最大高低差が 5 nm 以下である場合には、屈曲試験後において 98% 以上の高い発光面積を維持できることが明らかになった。

これより本発明の有機 EL 素子用基板を用いることにより、高い耐久性を有する有機 EL 素子が得られることが確認できた。

耐久性に差が生じた原因については未だ十分に解析できたわけではないが、電極層と接する層が平滑かつ絶縁性の高い無機層である方が、有機層である場合と比較して電極層との界面の密着性、支持強度が高められるとともに、電子輸送に關与する微量な不純物の影響を避けることができたためと推認できる。

30

【産業上の利用可能性】

【0149】

本発明の基板は、優れたガスバリア性と耐久性を併有するため、各種の画像表示素子用の基板として用いることができる。特に、本発明の基板は耐久性のあるフレキシブルな基板であるため、有機 EL 素子用基板として最適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0150】

【図 1】実施例 1 におけるロール・トゥ・ロール方式のスパッタリング装置の概略説明図である。

【符号の説明】

【0151】

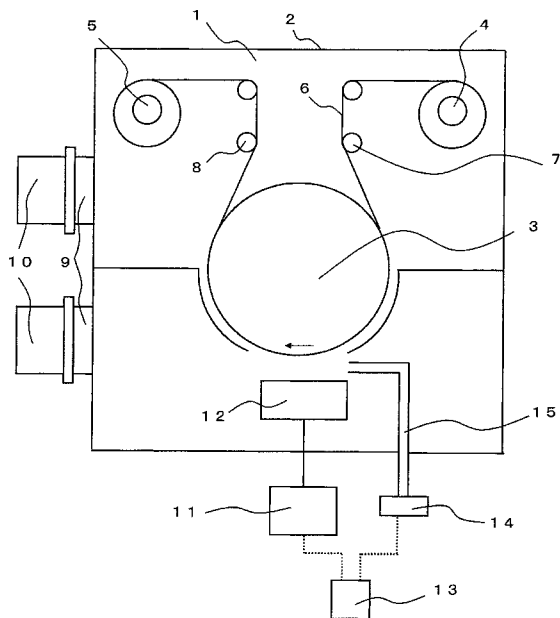
- 1 スパッタリング装置
- 2 真空槽
- 3 ドラム
- 4 送り出しロール
- 5 巻き取りロール
- 6 プラスチックフィルム
- 7 ガイドロール
- 8 ガイドロール
- 9 排気口
- 10 真空ポンプ

40

50

- 1 1 放電電源
- 1 2 カソード
- 1 3 制御器
- 1 4 ガス流量調整ユニット
- 1 5 反応ガス配管

【図 1】



专利名称(译)	用于图像显示元件和有机电致发光元件的基板		
公开(公告)号	JP2005251500A	公开(公告)日	2005-09-15
申请号	JP2004058547	申请日	2004-03-03
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	岩永宏		
发明人	岩永 宏		
IPC分类号	H05B33/02 B32B9/00 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/02 B32B9/00.A H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/BA07 3K007/CA06 3K007/DB03 4F100/AA01B 4F100/AA20 4F100/AH00C 4F100/AK01C 4F100/AK25 4F100/AK52 4F100/AK54 4F100/AK55 4F100/AR00E 4F100/AT00A 4F100/BA04 4F100/BA05 4F100/BA07 4F100/BA08 4F100/BA10A 4F100/DD07B 4F100/EH66 4F100/GB41 4F100/JD02B 4F100/JD02C 4F100/JG01E 4F100/JG04B 4F100/JJ03 4F100/JK06 4F100/JK17 4F100/JL00 4F100/JN30E 4F100/YY00B 3K107/AA01 3K107/CC21 3K107/DD19 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/EE50 3K107/FF04 3K107/FF08		
其他公开文献	JP4537093B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供用于图像显示元件的阻气性层压层，即使给出实际的弯曲和温度历史，也几乎不引起电极剥离和层压部分的破坏，并保持优异的阻气性；并且提供具有优异耐久性的有机电致发光（EL）元件并使用基板作为图像显示元件。ŽSOLUTION：在基材膜上层叠至少一层无机层和有机层的气体阻隔层和电极层的基材中，使电极层与构成该基材膜的无机层相邻。气体阻隔层。Ž

