

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

民國 102 年 11 月 11 日修正頁

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：095130669

※申請日期：95 年 08 月 21 日

※IPC 分類：

B32B 9/00, 17/06.
C03C 3/14, 3/16, 3/247, 3/32

一、發明名稱：

(中) 具有膜之基體及形成膜用之玻璃
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 旭硝子股份有限公司
(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 門松 正宏
(英) 1. KADOMATSU, MASAHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內一丁目五番一號
(英) 1-5-1, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405 JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 永井研輔
(英) NAGAI, KENSUKE
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 前田敬
(英) MAEDA, KEI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/08/25 ; 2005-244332 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2005/09/12 ; 2005-263774 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：具有膜之基體及形成膜用之玻璃

本發明提供氣體阻障性高、在可見光領域中具有高度的穿透率，且由於即使單層仍能獲得有效的氣體阻障性之故生產性高的具有膜之基體及該形成膜用之玻璃。詳言之，

於基體的至少單面上，具有軟化溫度在 100 至 800℃ 之無機質非結晶質膜之具有膜之基體，或者，於基體的至少單面上，具有玻璃轉移溫度在 50 至 500℃ 之無機質非結晶質膜之具有膜之基體。再者，由作為主成分而含有 B_2O_3 之硼酸鹽玻璃、含有 P_2O_5 之磷酸酸玻璃、作為主成分而含有 TeO_2 之亞碲酸鹽系組成物，作為主成分而含有 Bi_2O_3 之氧化鉍系組成物、或者含有選自 S、Se 以及 Te 所成群之一種以上的元素之硫屬化物系組成物所成之形成膜用之玻璃。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：基體

3：無機質非晶質膜

10：具有膜之基板(密封基體)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關主要能適用於液晶顯示元件或有機 EL(electro-luminescence, 場致發光)等的顯示器等的顯示裝置之經被覆由軟化點低的玻璃所成膜之基體, 及形成該膜之用的玻璃。

【先前技術】

在來, 作為液晶顯示元件或有機 EL 等的顯示器用的基體, 由於能自由改變形狀、能作曲面的顯示、輕量等的理由, 有在使用各種薄膜基體之嘗試(例如, 參考非專利文獻 1 或 3)。

但, 薄膜卻具有較玻璃之氣體阻障(gas barrier)性為劣差之問題。如作為液晶顯示元件或有機 EL 等的顯示器用的基體使用時, 為防止元件之劣化起見, 需要高的氣體阻障性。特別是作為有機 EL 用的基板使用時, 則其基體的水蒸氣穿透率(steam permeability)需要低到 5×10^{-5} 克/m²/日以下之較包裝材料為更嚴格的性能。在來的氣體穿透性(gas permeability)測定裝置, 則僅能實施 5×10^{-3} 克/m²/日程度之定量性評價。相對於此, 在非專利文獻 4 中提案有採用金屬 Ca(鈣)的改質之新穎的氣體穿透性測定方法。

作為具有氣體阻障性之基體, 揭示有經於薄膜上設置特定樹脂者(例如, 參考專利文獻 1)、經於薄膜上設置由

氟化合物所構成之樹脂層者(例如，參考專利文獻 3)。
但，此等基體之氣體阻障性，尚不能實現足夠之程度。

又，提案有由無機化合物膜與經插入於無機化合物膜間之樹脂膜的交互層合所成之多層氣體阻障膜(例如，參考專利文獻 5)。但，第 1 層所產生之針孔(pin hole)等的缺陷會影響次層，以致難於降低對氣體阻礙性頗有影響的缺陷密度。加之，亦有在膜的邊緣處，對來自側面之氣體之阻障性不足夠之問題。

其他亦揭示有經於薄膜上設置由氮化氧化矽、氮化矽等無機化合物所成之多層膜者(例如，參考專利文獻 6)。但，由於需要將數種無機化合物的多層膜藉由幾種成膜法形成之故，有成膜速度緩慢、生產性不佳的問題。

又，近年來，大家期盼開發一種能替代陰極射線管(Braun tube)等在來的顯示裝置之新穎的顯示裝置。其中，有機 EL 顯示器，具有即使施加電壓在 10V 以下仍然能實現高亮度的發光、以單純的元件構造即能發光，如與液晶顯示元件比較時，亦能實現更單薄型的顯示器之優點。因而，可期待作為能使特定的固型發光顯示之廣告顯示用顯示器或低價格的簡易顯示之顯示器、全彩顯示器(full color display)的應用。

有機 EL 元件，係由依序層合有陽極、電洞注入層(hole injection layer)、電洞傳輸層(hole transfer layer)、發光層(light emitting layer)、陰極之構成所成，而一般形成於透明基板上。由於此種有機 EL 元件，係有機發光

層、陰極等材料會因大氣中的水分或氧氣等而劣化之故，被指摘為導致亮度劣化、黑斑(dark spot)等的缺陷發生的問題。因而，為防止元件的劣化起見，需要具有高度的氣體阻障性之密封(sealing)。特別是作為有機 EL 顯示器用的密封基體使用時，則對其密封基體內部的水蒸氣穿透率，需要 5×10^{-5} 克/m²/日以下之低之遠較包裝材料等為嚴格的性能。

於透明基板側存在有光學拾波面(light pick-up surface)之底端發射型(bottom emission type)的有機 EL 顯示器中，作為抑制因水分或氧氣所引起之性能之方法，揭示有使用由金屬或玻璃所成之密封蓋(sealing cap)將乾燥劑封入裝置內部之方法(例如，參考專利文獻 7)。又，揭示有其乾燥劑，係於氟代烴油(fluorocarbon oil)中含有合成沸石(synthetic zeolite)等的脫水劑之惰性液體較合適等事宜(例如，參考專利文獻 8)。但，在任一方法，其密封過程煩雜而生產性不佳。又，由於密封基體較厚之故，有顯示器的厚度會增厚之問題。因此，為克服此等課題起見，除吸收已進入元件中之水分之方法以外，盼望開發一種能防止水分的侵入之密封裝置。

作為上述密封裝置的發明，揭示有於透明基板上設置某種特定的樹脂者(例如，參考專利文獻 1。)或於透明基板上設置有由氟化合物所構成之樹脂層者(例如，參考專利文獻 3)。但，此等密封裝置之氣體阻障性並不足夠。

又，作為其他發明，揭示有於基板上形成有特定的無

機化合物膜者，具體而言，形成有由氧化鋁或氮化矽所成之膜者。但，此等膜之膜厚僅為數十 nm 之薄，又難於形成嚴密的膜之故，僅用單層時有難於抑制針孔的生成之問題。

為彌補此種缺點起見，提案有於無機化合物膜與無機化合物膜間插入樹脂膜而作成由使此等膜交互層合之多層膜所成之膜(例如，參考專利文獻 5)。但，由於無機化合物膜容易發生針孔等的缺陷，而此等針孔等會影響次層以致顯著影響氣體阻障性之故，有難於降低缺陷密度之問題。又，亦有生產性較劣之問題。

其他，亦揭示有經層合氮化氧化矽、氮化矽等無機化合物膜之多層膜(例如，參考專利文獻 6)。但，此種多層膜之氣體阻障性並不足夠。又，多層膜的形成係由於過程煩雜，生產性不佳之故，容易招致成本的高漲。再者，此等無機化合物膜之成膜速度緩慢，而有生產性不佳之問題。又，如欲形成多層膜時，需要依序將多層加以層合。如於有機 EL 元件上進行多層膜之層合時，由於元件的上表面可依序形成層之故較不易產生問題，惟卻難於有機 EL 元件的側面部分依序形成層之故，有對來自側面部分的氣體之阻障性不足夠之問題。

專利文獻 1：日本專利特開 2003-335820 號公報

專利文獻 2：國際公開第 03/094256 號小冊子

專利文獻 3：日本專利特開 2003-340955 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2003-340971 號公報

專利文獻 5：國際公開第 00/36665 號小冊子

專利文獻 6：日本專利特開 2004-119138 號公報

專利文獻 7：日本專利特開平 5-182759 號公報

專利文獻 8：日本專利特開平 5-41281 號公報

非專利文獻 1：扁馬列克，彈羅補著，「聚合物上之無機塗膜」，表面及塗膜技術，第 76 至 77 章，(1995 年)，第 821 至 826 頁。

非專利文獻 2：川本陽二，土橋正二著，「玻璃形成區域及在 Ge-S(鍺-硫)系統中之玻璃構造」，美國陶瓷學會會誌，第 52 卷，第 11 冊(1969 年)，第 626 至 627 頁。

非專利文獻 3：安德烈·韋法，希爾克·德意志扁，阿爾明·補利佳著，「作為顯示器用的彈性基板之薄玻璃-聚合物系統」，資訊顯示學會(SID)，2002 年摘錄，(2002 年)，第 53 至 55 頁。

非專利文獻 4：尼沙特，鮑登，思利卡非爾，編拿特，克拉福，盧莎福，威也色等人著，「高效能擴散阻障層之評價：鈣試驗」，亞洲顯示器/IDW，2001 年會報，(2001 年)，第 1435 頁至 1438 頁。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明之目的在於提供一種氣體阻障性高、在可見光領域中具有高度的穿透率，且由於即使單層仍能獲得有效

的氣體阻障性之故生產性高的具有膜之基體及形成該膜之形成膜用之玻璃。再者，以提供具有耐候性(weath ering)之具有膜之基體及形成該膜之膜形成用玻璃。

[用以解決課題之手段]

本發明，提供下列內容。

(1) 一種具有膜之基體，其特徵為：於基體的至少單面上，具有軟化溫度(softening temperature)在 100 至 800℃之無機質非結晶質膜。

(2) 一種具有膜之基體，其特徵為：於基體的至少單面上，具有玻璃轉移溫度(glass transition temperature)在 50 至 500℃之無機質非結晶質膜。

(3) 如上述(1)或(2)所記載之具有膜之基體，其中該無機質非結晶質膜，係經由氣相(gaseous phase)所形成者。

(4)如上述(3)所記載之具有膜之基體，其中構成該無機質非結晶質膜之所有成分在 1600℃下之蒸氣壓係在 $1 \times 10^{-7} \text{ atm} (1 \times 10^{-2} \text{ Pa})$ 以上。

(5) 如上述(1)至(4)的任一項所記載之具有膜之基體，其中在 400 至 700nm 的波長範圍(wave range)之最低穿透率係在 65%以上者。

(6)如上述(1)至(5)的任一項所記載之具有膜之基體，其中該無機質非結晶質膜的膜厚係在 0.1 至 5 μm 者。

(7)如上述(1)至(6)的任一項所記載之具有膜之基體，

其中該無機質非結晶質膜的材料，係含有選自 S(硫)、Se(硒)以及 Te(碲)所成群中之 1 種以上的元素之硫屬化物(chalcogenide)系組成物。

(8)如上述(7)所記載之具有膜之基體，其中該硫屬化物系組成物，係 GeS(硫化鍺)系組成物，而 GeS 系組成物膜中的 Ge 含量為 5 至 40 莫耳%，S 含量為 60 至 95 莫耳%。

(9)如上述(1)至(6)的任一項所記載之具有膜之基體，其中該無機質非結晶質膜的材料，係含有 P_2O_5 (五氧化二磷)之磷酸鹽玻璃。

(10)如上述(9)所記載之具有膜之基體，其中該 P_2O_5 的含量，係在無機質非結晶質膜中為 5 至 39 莫耳%。

(11)如上述(9)或(10)所記載之具有膜之基體，其中該磷酸鹽玻璃，再含有氟化物。

(12)如上述(10)或(11)所記載之具有膜之基體，其中該氟化物的含量，係在無機質非結晶質膜中為 1 至 70 莫耳%。

(13)如上述(11)或(12)所記載之具有膜之基體，其中該氟化物，係 SnF_2 (氟化錫)。

(14)如上述(9)至(13)的任一項所記載之具有膜之基體，其中該磷酸鹽玻璃，係再含有 SnO(氧化錫)者。

(15)如上述(14)所記載之具有膜之基體，其中該 SnO 的含量，係在無機質非結晶質膜中為 1 至 80 莫耳%。

(16)如上述(1)至(15)的任一項所記載之具有膜之基

體，其中該無機質非結晶質膜，係具有氣體阻障性者。

(17)如上述(1)至(16)的任一項所記載之具有膜之基體，其中該具有膜之基體，係密封基體(sealing substrat)。

(18)一種形成膜用之玻璃，其特徵為：由作為主成分而含有 B_2O_3 (氧化硼)之硼酸鹽玻璃，含有 P_2O_5 之磷酸鹽玻璃，作為主成分而含有 TeO_2 (氧化碲)之亞碲酸鹽(tellurite)系組成物，作為主成分而含有 Bi_2O_3 (氧化鉍)之氧化鉍系組成物，或者含有選自 S、Se 以及 Te 所成群之一種以上的元素之硫屬化物系組成物所成。

(19)如上述(18)所記載之形成膜用之玻璃，其中該磷酸鹽玻璃，再含有氟化物及/或 SnO 。

(20)如上述(18)或(19)所記載之形成膜用之玻璃，其中該氟化物係 SnF_2 (氟化錫)。

[發明之效果]

本發明之具有膜之基體，係由於使用有玻璃轉移溫度為 50 至 500℃ 或軟化溫度為 100 至 800℃ 之無機質非結晶質膜，且可見光領域的穿透率高，再者具有高度的氣體阻障性之故，可作為液晶顯示元件或有機 EL 等的顯示器的基體有用者。

特別是，由於由氟磷酸鹽玻璃(flurrrhosphate glass)所成之膜之氣體阻障性高，可見光領域的穿透率高，再具有優異的耐候性之故，有用。

[發明之最佳實施形態]

可用於本發明之具有膜之基體之基體而言，可例示薄膜基板或玻璃基板，如基體為薄膜基板時，薄膜基板的材料並不特別限制，可例舉：聚碳酸酯樹脂、PET(聚對苯二甲酸乙二醇酯)樹脂、丙烯酸樹脂等。從為能發揮輕量化以及優異的可撓性來看，薄膜基板厚度較佳為 50 至 500 μm 、特佳為 100 至 400 μm 。

如基板為玻璃基板時，玻璃組成並不特別限定。又，玻璃基板厚度亦可逕使用現在所生產之玻璃基板，玻璃基板的板厚較佳為 0.05 至 5mm。為作成能彎曲之形狀而使用玻璃基板時，則玻璃基板的板厚較佳為使用如 0.05 至 0.3mm 般的薄板。基體的形狀，可利用平面、擴散面、凹面、凸面等各種形狀。

又，基體在 400 至 700nm 的波長全範圍，從透明性來看，穿透率較佳為 65%以上、亦即，在 400 至 700nm 的波長全範圍之最低穿透率(以下，簡稱可見光穿透率)，為 65%以上、70%以上、特別是 75%以上、更在 80%以上、85%以上。在此，由於玻璃基板本身多具有氣體阻障性之故，作為基體而使用玻璃基板，係在玻璃基板上具有有機物元件的情形，亦即在後述之密封基體的情形。

本發明之具有膜之基體，當然指基板上直接具有無機質非晶質膜之情形，但亦包括基體上具有有機物元件等時在其上具有無機質非晶質膜的情形。

在基體上直接具有無機質非結晶質膜的情形，係指具體而言，如第 1 圖所示，可舉：基體 1 上直接具有無機質非晶質膜 3 之具有膜之基板 10。

又，在基體上具有有機物元件的情形，係指具體而言，如第 2 圖及第 3 圖所示，可舉：基體 1 上具有有機物元件 2，再在其上面具有無機質非晶質膜 3 之具有膜之基板 10。將基體上具有有機物元件，再在其上面具有無機質非晶質膜之具有膜之基板，簡稱為密封基體。

使用第 2 圖及第 3 圖，說明本發明之密封基體。第 2 圖係基體為薄膜時的密封基體的概略橫向剖面圖，而第 3 圖係基體為玻璃基板時的密封基體的概略橫向剖面圖。

第 2 圖中，當基體 1 為薄膜時，由於薄膜之氣體阻障性不足夠的情形較多之故，形成底基膜 4 之情形較多。底基膜 4 亦較佳為具有氣體阻障性者。底基膜 4 的製造方法並不特別限定，可藉由蒸鍍裝置或濺度裝置而使其成膜。接著，於膜 4 上面，形成具有電極及有機發光層等之有機物元件 2，有機物元件 2 的製造方法亦不特別限定，可藉由蒸鍍裝置或自旋塗佈機 (spin coater) 等成膜裝置使其成膜。然後，使無機質非晶質膜 3 成膜，以形成本發明之密封基體 10。然後，於密封基體 10 之上形成薄膜，以形成有機 EL 顯示器。

第 3 圖中，當基體 1 為玻璃基板時，由於玻璃之氣體阻障性足夠的情形較多之故，不需要如薄膜基板之方式形成底基膜 4。接著，於玻璃上形成具有電極及有機發光層

等之有機物元件 2。有機物元件 2 的製造方法並不特別限定，可藉由蒸鍍裝置或自旋塗佈機等的成膜裝置使其成膜。然後，使無機質非晶質膜 3 成膜，以形成本發明之密封基體 10。然後，於密封基體 10 之上形成薄膜，以形成有機 EL 顯示器。

在此，底基膜 4 的組成，並不特別限定。但，如考慮氣體阻障性或生產性時，較佳為形成與無機質非晶質膜 3 同樣組成之膜。

本身為有機物元件 2 的 1 種之有機 EL 元件，可逕使用通常所使用之元件。具體而言，係依序層合有陽極、電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、陰極之構成。陽極的材料而言，為功函數(work function)大的金屬，可例示：摻雜錫之氧化銦(以後簡稱 ITO)。電洞注入層的材料而言，為具有在施加電場時可從陽極或電洞傳輸層注入電洞之注入功能者，可例示：銅酞菁(copper phthalocyanine)(以下，簡稱 CuPc)。電洞傳輸層的材料而言，為具有能使所注入之電洞移動之傳輸功能者，可例示二苯基萘二胺(以下，簡稱 NPD)。發光層的材料而言，為能提供電子與電洞的再結合之場所，以形成具有使此發光之發光功能之層者，可例示：氧化鋁喹寧(以下，簡稱 Alq)。陰極的材料而言，為功函數小的金屬，可例示：鎂。

可用於本發明之具有膜之基體之無機質非結晶質膜，較佳為軟化溫度在 100 至 800℃ 者。如在 800℃ 以上時，在如 SiO₂ 膜般時，則難於製得緻密的膜且氣體阻障性有

劣化之傾向之故不宜。軟化溫度較佳為在 100 至 700℃。特佳為在 150 至 700℃、150 至 500℃。最佳為在 150 至 400℃。

無機質非結晶質膜之玻璃轉移溫度較佳為在 50 至 500℃。如在 500℃ 以上時，例如在 SiO_2 膜時，難於製得緻密的膜且氣體阻障性有劣化之傾向之故不宜。玻璃轉移溫度更佳為 50 至 400℃、100 至 400℃、特佳為 50 至 300℃、100 至 300℃。最佳為 100 至 200℃。更佳為軟化溫度及玻璃轉移溫度的兩者在上述範圍的情形。在此，玻璃轉移溫度，係指經 2 次的相轉移(phase transition)而比熱等的特性成為不連續之點之意。

本發明之無機質非結晶質膜，係由於膜構成材料容易成為非晶質者，且不會形成結晶質的粒子之故，優於氣體阻障性。如膜構成材料難於成為非晶質者，且會形成結晶質的粒子時(例如，在 Al_2O_3 (三氧化二鋁)膜的情形)，則膜中容易存在晶界(grain boundary)而成為產生針孔等缺陷之原因之故，有氣體阻障性不佳的傾向而不宜。

無機質非結晶質膜的材料而言，具體可例舉：以 B_2O_3 (三氧化二硼)作為主成分所含有之硼酸鹽玻璃，含有 P_2O_5 之磷酸鹽玻璃、以 TeO_2 作為主成分所含有之亞碲酸鹽系組成物、以 Bi_2O_3 (三氧化二鉍)作為主成分所含有之氧化鉍系組成物、或者含有選自 S、Se 以及 Te 所成群中之 1 種以上的元素之硫屬化物系組成物。

前述硫屬化物系組成物而言，可例示：經組合選自

As(砷)、Ge、P、Sb(銻)、Si(矽)、Sn、In(銦)、Ga(鎳)、Bi、Pb(鉛)、Zn(鋅)以及Ag(銀)所成群中之1種以上的元素、與選自S、Se以及Te所成群中之1種以上的元素之組成物。

前述硫屬化物系組成物而言，因能成為非晶質之組成範圍較廣之故特佳為GeS系組成物。如GeS系組成物膜中的Ge含量在5至40莫耳%、S含量在60至95莫耳%時因能維持所形成之膜的透明性之故較佳。

前述硫屬化物系組成物中，可含有鹵元素(Cl(氯)、Br(溴)、I(碘))。如含有所述鹵元素時因能降低非晶質膜的玻璃轉移溫度之故較佳。

無機質非結晶質膜的材料而言，如係含有 P_2O_5 之磷酸鹽玻璃時因氣體阻障性優異之故特佳。磷酸鹽玻璃之氣體阻障性優異的原因，可推測為因構成玻璃之原子配列中無間隙以致水蒸氣分子難於擴散之故。磷酸鹽玻璃中的 P_2O_5 含量，較佳為5莫耳%以上、30莫耳%以上、特佳為60莫耳%以上、70莫耳%以上、更在80莫耳%以上。

磷酸鹽玻璃中，如再含有SnO時因耐水性優異之故較佳。又，上述磷酸鹽玻璃，在不影響氣體阻障性之程度內，可含有 B_2O_3 、ZnO、PbO(氧化鉛)、 TeO_2 、鹼金屬酸(Li_2O (氧化鋰)、 Na_2O (氧化鈉)、 K_2O (氧化鉀)等)、鹼土類金屬酸(MgO(氧化鎂)、CaO(氧化鈣)等)、 BiO_2 等的化合物。

前述磷酸鹽玻璃而言，如係上述磷酸鹽玻璃中含有氟

化物、由含有氟化物及 P_2O_5 之氟磷酸玻璃所成之膜(以下，簡稱氟磷酸鹽玻璃膜。)時因容易成為非晶質、且即使膜厚為單薄時(0.1 至 0.5 μm 程度)氣體阻障性優異之故特佳。

本發明之氟磷酸鹽玻璃膜，係由於膜構成材料容易成為非晶質者，且難於形成結晶質的粒子之故，優於氣體阻障性。如膜構成材料難於成為非晶質者，且會形成結晶質的粒子時(例如，在 Al_2O_3 膜時的情形)，則膜中容易存在晶界而成為產生針孔等缺陷之原因之故，有氣體阻障性不佳的傾向而不宜。

氟磷酸鹽玻璃膜，係指含有氟化物及 P_2O_5 之玻璃膜。具體而言， P_2O_5 的含量較佳為在玻璃膜中有 5 至 39 莫耳%。如有 39%以上，則可能耐候性不佳、又在膜表面會產生變質層之故，可能會發生氣體阻障性不佳的問題而不宜。又，如氟化物的含量在玻璃膜中有 1 至 70 莫耳%時則由於耐候性優異，且容易玻璃化之故較佳。特佳為 1 至 55 莫耳%、更佳為 30 至 55 莫耳%。氟化物，係指化合物中含有氟之化合物，具體上可舉： SnF_2 (氟化錫)、 ZnF_2 (氟化鋅)、 PbF_2 (氟化鉛)、氟化鹼金屬等。

氟磷酸鹽玻璃膜中，作為氟化物及 P_2O_5 以外之成分，尚可含有 SnO (氧化錫)、 B_2O_3 (三氧化二硼)、 ZnO (氧化鋅)、 PbO (氧化鉛)、 TeO_2 (氧化碲)、鹼金屬酸(Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等)、 BiO_2 等。特別是如含有 SnO 、 ZnO 、 PbO 、 B_2O_3 ，則可形成耐候性高的膜之故較佳。如氟磷酸

鹽玻璃膜中含有 SnO 時， SnO 的含量較佳為 1 至 80 莫耳 %、特佳為 15 至 60 莫耳 %。

由於成為非晶質之組成範圍較廣且低熔點之故，較佳為在氟磷酸鹽玻璃膜中含有 SnO 及 SnF_2 ，亦即氟磷酸鹽玻璃膜更佳為氟氧化錫－磷玻璃膜。如氟磷酸鹽玻璃膜中含有具有耐水性之材料(例如， SnO)則可形成耐候性高的膜，且如含有 SnF_2 則有可形成緻密的膜之優點。如氟磷酸鹽玻璃膜中含有 SnO 及 SnF_2 時，較佳為 P_2O_5 的含量在 5 至 39 莫耳 %、 SnO 的含量在 1 至 80 莫耳 %，以及 SnF_2 的含量在 1 至 60 莫耳 %。如氟磷酸鹽玻璃的熔點，在 800°C 以下，特別是在 400°C 以下時由於可形成緻密的膜之故較佳。

無機質非結晶質膜的膜厚，較佳為 0.1 至 $5\ \mu\text{m}$ 、特佳為 0.1 至 $4\ \mu\text{m}$ 、更在 0.2 至 $3\ \mu\text{m}$ 、 0.2 至 $1\ \mu\text{m}$ 。如在 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下時則難於獲所期望之氣體阻障性且容易產生針孔等之故不宜。又，如在 $5\ \mu\text{m}$ 以上時則難於將基體撓曲為合適的形狀且撓曲時有膜上產生龜裂之可能性之故不佳。膜厚，係指在密封基體的情形，在被覆有有機物元件之無機質結晶質膜的元件上的膜厚之意。

本發明之無機質非結晶質膜，較佳為經由氣相後形成。「經由氣相後形成」係指「將成為原料之母料一旦作成氣體後作為膜而形成」之意。具體而言，無機質非結晶質膜，如藉由真空蒸鍍法、濺鍍法、CVD(化學蒸汽沈積)等方法。並使用無機質非結晶質膜的材料即可形成。特

別是由於能在短時間內於大面積的基板上形成具有所期望之膜厚的膜之故較佳為採用真空蒸鍍法。無機質非結晶質膜的材料而言，可例示：以 B_2O_3 作為主成分而含有之硼酸鹽玻璃、含有 P_2O_5 之磷酸鹽玻璃、以 TeO_2 作為主成分而含有之亞碲酸鹽系組成物、以 Bi_2O_3 作為主成分而含有之氧化鉍系組成物、或者含有選自 S、Se 以及 Te 所成群中之 1 種以上的元素之硫屬化物系組成物。

如依真空蒸鍍法形成無機質非結晶質膜時，在上升溫度之下使形成作為原料之無機質非結晶質膜之用的玻璃母材揮發，經由氣相後於基體上形成膜。或者，亦可使構成膜的玻璃之各成分分別作為原料並同時揮發，經由氣相後堆積於基體上。上述玻璃母材，如由蒸氣壓較高的成分所構成則可加快成膜速度之故較佳。

亦即，由於無機質非結晶質膜中含有蒸氣壓較高的物質，即可加快成膜時的成膜速度且容易調製成膜後的無機質非晶質膜的組成之故較佳。

前述蒸氣壓較高的物質而言，可具體例示：磷酸鹽、 SnO 、 SnF_2 等的氟化物、 $SnCl_2$ 等的氯化物、 B_2O_3 、鹼硼酸鹽、 Na_2O 、 K_2O 、 TeO_2 等。無機質非晶質膜中所含之蒸氣壓較高物質的蒸氣壓，在 1600°C 下較佳為 $1 \times 10^{-7} \text{ atm}$ ($1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$) 以上。例如， SnF_2 的蒸氣壓，在 1600°C 下為 249 atm 。相對於此， Al_2O_3 、 MgO 在 1600°C 下為 $1 \times 10^{-7} \text{ atm}$ ($1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) 以下。在此，蒸氣壓，可藉由熱力學計算軟體（歐特克恩佈・研究・OY 社製：HSC 化學），計算

SnO 、 SnF_2 、 B_2O_3 、 K_2O 、 TeO_2 、 Al_2O_3 以及 MgO 等的各化合物從 0°C 至 1600°C 止的蒸氣壓曲線後求出、或者可從各化合物的氣相與凝縮相的自由能力差計算求出。

由於無機質非結晶質膜的材料中，含有數種種類相異的物質之故，視前述相異的物質的蒸氣壓，有時無機質非結晶質膜的材料，與由此所形成之無機質非結晶質膜之間的組成會若干相異的情形。例如，磷酸鹽玻璃中含有蒸氣壓低的 MgO 的情形，如欲依真空蒸鍍法形成磷酸鹽玻璃膜時，則 MgO 不會蒸發以致磷酸鹽玻璃膜中不含 MgO ，結果不能形成所期望的組成的磷酸鹽玻璃膜。因而，構成無機質非結晶質膜之所有成分，較佳為上述蒸氣壓較高的物質，亦即如上述般蒸氣壓在 1600°C 下 $1 \times 10^{-7} (1 \times 10^{-2} \text{ Pa})$ atm 以上。例如，可含於磷酸鹽玻璃中之物質而言，可具體例示： SnO 、 SnF_2 等氟化物、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 TeO_2 等。

如無機質非結晶質膜之最低可見光穿透率在 65% 以上、特別是在 70% 以上時，由於亦可用於光學拾波面側，特別是可維持用於頂端發射 (top emission) 型的有機 EL 顯示器時的明亮度之故較佳。更佳為 80% 以上、最佳為 90% 以上。

本發明之具有膜之基體中，可將無機質非結晶質膜設置於基體的單面、亦可設置於兩面。又，形成於兩面之無機質非結晶質膜的構成，可為相同亦可為不相同。又，為加成其他特性起見，可於無機質非結晶質膜上設置反射防

止膜或絕緣膜等、於無機質非結晶質膜與基體之間設置底基膜等。但，生產性方面，較佳為以無機質非結晶質膜單層形成被覆氣體阻障層之基體。本發明之無機質非結晶質膜，係由於即使單層仍然可發揮很合適的氣體阻障性之故較優異。

本發明之具有膜之基體之最低可見光穿透率較佳為65%以上。特別是如在70%以上時由於能維持作為顯示器的基體用而使用時的透明性之故較佳。再者，75%以上、80%以上、特佳為90%以上。

又，本發明之具有膜之基體，係絕緣性者，因而不會妨礙經形成於薄膜表面之電子裝置的動作之故很合適。

又，無機質非結晶質膜的材料從50℃至350℃的平均膨脹係數，係在與基體或有機物元件等的顯示元件的膨脹係數的整合性方面，如基體為薄膜基板的情形，較佳為 100×10^{-7} 至 $500 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、特佳為 150×10^{-7} 至 $500 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。又，如基體為玻璃基板的情形，與上述者同樣理由，較佳為 20×10^{-7} 至 $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。再者，由於需要對基體上的導電膜施加蝕刻之故，較佳為化學耐久性優異者。

為加成其他特性起見，可於無機質非結晶質膜上設置反射防止膜或絕緣膜等，於無機質非結晶質膜與有機物元件之間設置底基膜等。但，生產性方面，較佳為以無機質非結晶質單層密封有機物元件。本發明之密封基體，係由於使用即使單層仍然具有很合適的氣體阻障性之無機質非結晶質膜之故，生產性優異者。

本發明之密封基體，如作為基體而使用薄膜基板時，則可採用捲式製程平台系統(roll toroll)方式連續形成。本發明之密封基體，亦可適用於能撓曲之顯示器。

本發明之有機物元件，係指由有機物所成之元件，換言之，為操作而需要某種程度的氣體阻障性之元件之意，具體而言，係指有機 EL 元件、有機記憶體(memory)元件、有機感測器(sensor)元件、有機太陽能電池元件等的有機半導體元件之意。

本發明之密封基體，係由於透明度高之故，特別是在需要氣體阻障性之顯示裝置有用者。顯示裝置而言，可例示：有機 EL(頂端發射型、底端發射型)、有機 TFT(薄膜電晶體等的顯示裝置)。

本發明之具有膜之基體，係作為有機 EL、液晶顯示元件、電子紙(electronic paper)等的顯示器用的基體有用者。又，亦作為太陽能電池等的電子裝置的基體有用者。本發明之氣體阻障性基體，在採用薄膜基板的情形，係輕量且薄型者，可加工為自由的形狀且具有可依捲式製程平台系統方式製造的特點。

【實施方式】

[實施例]

以下，就本發明之具有膜之基體的例 1 至 17，加以詳細說明。但，本發明並不因下述實施例而有所限定。

< 氣體阻障膜之形成 >

(例 1)

於真空蒸鍍裝置內，作為基板，分別設置聚碳酸酯(波利卡)薄膜及 PET 薄膜(最低可見光穿透率：波利卡薄膜 88%、PET 薄膜 89%)。薄膜的厚度為聚碳酸酯薄膜：250 μm 、PET 薄膜：80 μm 。

作為使其蒸鍍之材料而將 GeS 玻璃塊(Ge：20 莫耳%、S：80 莫耳%)置入以 Ta(鉭)作為材料之晶舟塑模(boat mold)中，將 30A(安培)的電流通入晶舟塑模中使玻璃成分在真空蒸鍍裝置內揮發，於 2 種薄膜上分別形成 GeS 膜。所形成之 GeS 膜的組成，係與作為材料之 GeS 玻璃塊同樣者。所形成之 GeS 膜之膜厚為 0.7 μm 。所形成之 GeS 膜的玻璃轉移溫度，依 DTA(差示熱分析法)的測定結果，為 250℃。所形成之 GeS 膜的軟化溫度，依 DTA 的測定結果，為 750℃。又，所形成之 GeS 膜，依 X 射線繞射法的測定結果，為非結晶質者。

所形成之氣體阻障膜，為具有高的阻障性者。

依下述方法評價所形成之具有 GeS 膜之薄膜的最低可見光穿透率，並將(1)的結果表示於第 4 圖(波利卡薄膜)及第 5 圖(PET 薄膜)中。

(1)最低可見光穿透率

使用光譜光度計(spectrophotometer)(U-3500 型自動記錄光譜光度計：日立製作所製)，測定所形成之具有 GeS 膜之薄膜的 400 至 700nm 的波長全範圍的穿透率。

由第 4 圖及第 5 圖可知，所形成之氣體阻障性薄膜，係具有最低可見光穿透率高到 70% 以上之穿透率，係透明性優異者。

(例 2)

於真空蒸鍍裝置內，作為基板，按與例 1 同樣方式分別設置聚碳酸酯(波利卡)薄膜及 PET 薄膜。

作為使其蒸鍍之材料而將玻璃轉移溫度為 310°C 、軟化溫度為 404°C 之 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ 玻璃塊(P_2O_5 ：31.3 莫耳 %、 SnO ：63.8 莫耳 %、 MgO ：4.9 莫耳 %)置入以 Ta 作為材料之晶舟塑模中，將 25A 的電流通入晶舟塑模中使玻璃成分在真空蒸鍍裝置內揮發，於 2 種薄膜上分別形成 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜(P_2O_5 ：44.0 莫耳 %、 SnO ：56.0 莫耳 %，以下簡稱 P_2O_5 系玻璃膜)。所形成之 P_2O_5 系玻璃膜的膜厚為 $0.45\mu\text{m}$ 。又，所形成之 P_2O_5 系玻璃膜，依 X 射線繞射法的測定結果，為非結晶質者。

在此，如爾後的例 10 中所述， MgO 之蒸氣壓較低，因而未經含於 P_2O_5 系玻璃膜中。

按與例 1 同樣方法評價所形成之 P_2O_5 系玻璃膜的最低可見光穿透率，並將其結果表示於第 7 圖(波利卡薄膜)及第 8 圖(PET 薄膜)中。

由第 7 圖及第 8 圖可知，所形成之氣體阻障性薄膜，係在 450 至 700nm 的波長全範圍具有穿透率高到 65% 以上之穿透率，係透明性優異者。

(例 3)

< 氣體阻障膜之評價 >

於真空蒸鍍裝置內，於玻璃基板上，將金屬 Ca 薄膜形成爲直徑 1cm 大的圓形。接著，在保留基板於真空蒸鍍裝置內之下，按與上述例 2 同樣方法將 P_2O_5 系玻璃膜形成爲 $0.45\mu m$ 的厚度。此時，於金屬 Ca 薄膜的一部分，按不致於形成 P_2O_5 系玻璃膜之方式，加以遮罩 (masking)。然後，將基板取出真空蒸鍍裝置並放置於常溫大氣中。以進行氣體阻障性的評價。

經過 0.5 小時之當時，並未確認 Ca 上有任何大變化 (如第 6 圖 (A))。但，經過 16.6 小時後，未經被覆 P_2O_5 系玻璃薄膜之金屬 Ca 薄膜 (如第 6 圖 (B) 中之右半圓部)，則與大氣中的水蒸氣反應而失去金屬光澤。另一方面，經以 P_2O_5 系玻璃薄膜被覆之金屬 Ca 薄膜 (如第 6 圖 (B) 中之左半圓部)，在經過 16.6 小時後仍然保持金屬光澤 (如第 6 圖 (B))。由此可知， P_2O_5 系玻璃膜具有優異的氣體阻障性之事實。

在此，利用上述之金屬 Ca 薄膜之評價方法，係下述文獻所記載之方法 (尼沙特，鮑登，思利卡非爾，編拿特，克拉福，盧莎福，威也色等人著，「高效能阻障層之評價：鈣試驗」，亞洲顯示器 / IDW，2001 年會報，(2001 年)，第 1435 至 1438 頁)。此種評價方法，係爲測定使用在來的氣體穿透性測定裝置之水蒸氣穿透率的檢測界限 (5

$\times 10^{-3}$ 克/ m^2 /日程度)以下的水蒸氣穿透率，而新穎所開發之評價方法。因而可充分推測為例 2 的 P_2O_5 系玻璃膜金屬 Ca 之水蒸氣穿透率係在 5×10^{-3} 克/ m^2 /日以下。

< 氣體阻障膜的形成 >

(例 4)

於真空蒸鍍裝置內，作為基板，設置聚碳酸酯(波利卡)薄膜(最低可見光穿透率：波利卡薄膜 88%)。薄膜的厚度為 $250\mu\text{m}$ 。作為使其蒸鍍之材料而將 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃塊(P_2O_5 ：25 莫耳%、 SnO ：30 莫耳%、 SnF_2 ：45 莫耳%、玻璃轉移溫度： 110°C)置入以 Ta 作為材料之晶舟塑模中，將 20A 的電流通入晶舟塑模中使玻璃成分在真空蒸鍍裝置內揮發，於薄膜上形成 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜。上述玻璃塊之從 50°C 至 300°C 的平均線膨脹係數，係使用 TMA(熱機分析器)(裝置名：TMA，布爾瓦·埃伊克斯埃社製)的測定結果，為 $185 \times 10^{-7}/\text{K}$ 。

所形成之 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜的膜厚為 $0.2\mu\text{m}$ 。 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜的組成為 P_2O_5 ：21 莫耳%、 SnO ：27 莫耳%、 SnF_2 ：52 莫耳%。另外， $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃塊的玻璃轉移溫度，係使用 DTA(裝置名：DTA，布爾瓦·埃伊克斯埃社製)的測定結果，為 110°C 。

使用光譜光度計(U-3500 型自動記錄光譜光度計：日立製作所製)，測定所形成之 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 被覆玻

璃膜之 400 至 700nm 的波長全範圍的穿透率。將結果表示於第 9 圖中。

(例 5)

除使用組成相異的 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃塊 (P_2O_5 : 25 莫耳 %、 SnO : 45 莫耳 %、 SnF_2 : 30 莫耳 %、玻璃轉移溫度 : 125°C 、平均線膨脹係數 (測定方法為與例 4 者相同) : $180 \times 10^{-7}/\text{K}$) 以外，其餘則按與例 4 同樣方式處理，製得 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜。所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜的膜厚為 $0.4\mu\text{m}$ 。

使用光譜光度計 (U-3500 型自動記錄光譜光度計 : 日立製作所製)，測定所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 被覆玻璃膜之薄膜的 400 至 700nm 的波長全範圍的穿透率。將結果表示於第 9 圖中。

(例 6)

不用波利卡薄膜而使用玻璃基板 (最低可見光穿透率 : 86 %、板厚 2.8mm) 以外，其餘則按與例 4 同樣方式處理，製得 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜。所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜的膜厚為 $0.4\mu\text{m}$ 。

使用光譜光度計 (U-3500 型自動記錄光譜光度計 : 日立製作所製)，測定所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 被覆玻璃膜之玻璃基板的 400 至 700nm 的波長全範圍的穿透率。將結果表示於第 10 圖中。

由第 10 圖可知，所形成之氣體阻障性基體，係具有最低可見光穿透率高到 65%以上之穿透率，係透明性優異者。

將例 1，2，4 至 6 中所形成之膜的組成及各種物性表示於表 1 中。

[表 1]

例	膜組成	膜厚	玻璃轉移溫度	軟化溫度	最低可見光穿透率(%)		
					聚碳酸酯	PET	玻璃
		μm	℃	℃			
1	Ge20%:S80%	0.7	250	750	80	77	—
2	P ₂ O ₅ 44%:SnO56%	0.45	310	404	69	68	—
4	P ₂ O ₅ 21%:SnO27%:SnF52%	0.2	110	140	82	—	—
5	P ₂ O ₅ 10%:SnO14%:SnF76%	0.4	125	157	69	—	—
6	P ₂ O ₅ 21%:SnO27%:SnF52%	0.4	113	140	—	—	74

< 氣體阻障性之評價 >

例 4 至例 6 中所形成之氣體阻障膜，具有高的氣體阻障性。為確認此種事實，實施下述實驗。

(例 7)

採用與例 3 同樣的評價方法，加以評價。

具體而言，於真空蒸鍍裝置內，首先於玻璃基板上將金屬 Ca 的薄膜形成為直徑 1cm 大的圓形。其次，將基板保留於真空蒸鍍裝置內之下，按與上述例 4 同樣方法使用 SnO—SnF₂—P₂O₅ 玻璃塊 (P₂O₅：25 莫耳 %、SnO：30 莫耳 %、SnF₂：45 莫耳 %)，將玻璃膜形成為 0.4μm 厚。此

時，於金屬 Ca 薄膜的一部分，按不致於形成玻璃膜之方式，加以遮罩。然後，將基板取出真空蒸鍍裝置並放置於大氣中。

結果，獲得與例 3 同樣之結果。經過 0.5 小時之當時，雖並未確認 Ca 上有任何大變化，惟經過 16.6 小時後，未經被覆玻璃膜之金屬 Ca 薄膜，則與大氣中的水蒸氣反應而失去金屬光澤。另一方面，經以玻璃膜被覆之金屬 Ca 薄膜，在經過 16.6 小時後仍然保持金屬光澤。如再繼續實驗時，在經過 2184 小時後，金屬 Ca 薄膜仍然保持金屬光澤。由此可知，例 4 的 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜具有優異的氣體阻障性之事實。

因而，可充分推測為例 4 至 6 的 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜之水蒸氣穿透率係在 5×10^{-3} 克/ m^2 /日以下。

(例 8)

與放置於大氣中之例 7 相異，將玻璃膜放置於 60°C 90%RH(相對濕度)的恆溫恆濕槽內。

具體而言，於真空蒸鍍裝置內，首先於玻璃基板上將金屬 Ca 的薄膜形成為直徑 1cm 大的圓形。其次，將基板保留於真空蒸鍍裝置內之下，按與上述例 4 同樣方法使用 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃塊 (P_2O_5 : 25 莫耳%、 SnO : 30 莫耳%、 SnF_2 : 45 莫耳%)，將玻璃膜形成為 $0.4\mu\text{m}$ 厚。此時，於金屬 Ca 薄膜的一部分，按不致於形成玻璃膜之方式，加以遮罩。然後，將基板取出真空蒸鍍裝置並靜置於

60℃ 90%RH 的恆溫恆濕槽內，並實施與例 7 者同樣之利用金屬 Ca 薄膜之評價。

經過 24 小時後，未經被覆玻璃膜之金屬 Ca 薄膜，則與大氣中的水蒸氣反應而失去金屬光澤。另一方面，經以玻璃膜被覆之金屬 Ca 薄膜，在經過 24 小時後仍然保持光澤。因而，可充分推測為例 4 至 6 的 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜之水蒸氣穿透率係在 5×10^{-3} 克/ m^2 /日以下。

另外，本例 8 的試驗，可定位為例 7 的加速試驗。

< 組成變化 >

(例 9)

於真空蒸鍍裝置內，作為基板，設置石英基板。作為使其蒸鍍之材料而將 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃塊 (P_2O_5 : 24.4 莫耳 %、 SnO : 51.4 莫耳 %、 SnF_2 : 24.2 莫耳 %) 置入以 Ta 作為材料所形成之晶舟塑模中，將 20A 的電流通入晶舟塑模中使玻璃成分在真空蒸鍍裝置內揮發，於石英基板上形成 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜。

將上述玻璃膜的組成，利用濕式分析(將試料 100 克溶解於 (1+1)鹽酸 110 ml 中，利用 ICP(感應式耦合電漿)發光分析定量溶液中的 Sn、P、Mg 的含量，並換算為氧化物的莫耳 %。就 F 而言，在中和該溶液之後利用氟離子電極定量並作為全量成為 SnF_2 而算出。)測定之結果，為 P_2O_5 : 21.1 莫耳 %、 SnO : 45.9 莫耳 %、 SnF_2 : 33 莫耳 %。

(例 10)

除不用 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃塊而使用 $\text{SnO} - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃塊 (P_2O_5 : 32.6 莫耳 %、 SnO : 66.4 莫耳 %、 MgO : 5.1 莫耳 %) 以外，其餘則按與例 9 者同樣方式處理，並在石英基板上形成 $\text{SnO} - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜。

將上述玻璃膜的組成，按與例 9 者同樣方式利用濕式分析測定之結果，為 P_2O_5 : 45.8 莫耳 %、 SnO : 58.2 莫耳 %、 MgO : 0 莫耳 %。

如上所述，如欲依真空蒸鍍法形成含有 MgO 之膜，由於 MgO 的蒸氣壓低，而玻璃膜中不含 MgO 之故，作為材料而言，並不合適。相對於此，由於 SnF_2 之蒸氣壓高，而膜中含有與作為原料之玻璃塊略同樣的量之故，很合適。

< 耐候性 >

例 4 至 6 中所形成之氣體阻障膜，係具有高的耐候性者。為確認此事，實施下述實驗。

(例 11)

將例 4，5 中所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 被覆玻璃膜之基體靜置於大氣氣氛下之結果，經過 624 小時後玻璃膜的狀態仍然未有變化。

將例 6 中所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 被覆玻璃膜之基

體靜置於大氣氣氛下之結果，經過 2100 小時後玻璃膜的狀態仍然未有變化。

由上述實驗，可認為例 4 至 6 中所形成之 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜具有高度耐候性。

< 變質層之生成 >

(例 12)

將在 500°C 下熔解所製成之氟磷酸鹽玻璃 (P_2O_5 : 25 莫耳 %、 SnO : 30 莫耳 %、 SnF_2 : 45 莫耳 %) 靜置於大氣氣氛下之結果，經過 1 星期後其表面仍然未產生變質層。

(例 13)

將在 500°C 下熔解所製成之氟磷酸鹽玻璃 (P_2O_5 : 45 莫耳 %、 SnO : 35 莫耳 %、 SnF_2 : 20 莫耳 %) 靜置於大氣氣氛下之結果吸收水分，在經過 1 星期後其表面產生變質層，惟實用上並不受影響。

(例 14)

將在 500°C 下熔解所製作之氟磷酸鹽玻璃 (P_2O_5 : 40 莫耳 %、 SnO : 50 莫耳 %、 SnF_2 : 10 莫耳 %) 靜置於大氣氣氛下之結果吸收水分，在經過 1 星期後其表面產生變質層，惟實用上並不受影響。

(例 15)

將在 500°C 下熔解所製作之氟磷酸鹽玻璃 (P_2O_5 : 45 莫耳 %、 SnF_2 : 55 莫耳 %) 靜置於大氣氣氛下之結果吸收水分，在經過 1 星期後其表面產生變質層，惟實用上並不受影響。

由例 12 至 15 的結果可知，如 P_2O_5 為 25 莫耳 %、亦即在 5 至 39 莫耳 % 的範圍內，則由於其表面不會產生變質層、玻璃膜不會因大氣中的水蒸氣而劣化、且優異的氣體阻障性能長時間發揮之故很合適。

(例 16) 使用 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之密封基體

(1) $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之形成

於真空蒸鍍裝置內，作為基板，設置聚碳酸酯(波利卡)薄膜(最低可見光穿透率：88%)。薄膜厚度為 $250\mu\text{m}$ 。

作為使其蒸鍍之材料而將 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃母材 (P_2O_5 : 24.4 莫耳 %、 SnO : 51.4 莫耳 %、 SnF_2 : 24.2 莫耳 %、軟化溫度： 200°C 、玻璃轉移溫度： 110°C) 置入以 Ta 作為材料所製成之晶舟塑模中，將 20A 的電流通入晶舟塑模中使玻璃成分在真空蒸鍍裝置內揮發，於薄膜上形成 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜。上述玻璃母材之從 50°C 至 300°C 的平均線膨脹係數，係使用 TMA(裝置名：TMA：布爾瓦，埃伊克斯埃社製)的測定結果，為 $185 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜的膜厚為 $0.2\mu\text{m}$ 。在此， $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃母材的玻璃轉移溫度，係使用 DTA(裝置名：DTA、布爾瓦·埃伊克斯埃社製)的測定

結果，為 110°C 。膜的軟化溫度係與母材相同者。

(2) 最低可見光穿透率

使用光譜光度計 (U-3500 型自動記錄光譜光度計：日立製作所製)，測定所形成之 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 被覆玻璃膜之薄膜的 400 至 700nm 的波長全範圍的穿透率。將結果表示於第 11 圖中。由第 11 圖可知，所形成之氣體阻障性薄膜，係在 400 至 700nm 的波長全範圍具有最低可見光穿透率高到 70% 以上之穿透率，係透明性優異者。

(3) 組成分析

除不用波利卡薄膜而使用石英玻璃基板以外，其餘則按與上述者同樣方式處理，製得 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜。將此 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜的組成，利用濕式分析 (將試料 100 克溶解於 (1+1) 鹽酸 110 ml 中，利用 ICP 發光分析定量溶液中的 Sn、P 的含量，並換算為氧化物的莫耳 %。就 F 而言，在中和該溶液之後利用氟離子電極定量並作為全量成為 SnF_2 而算出。) 測定之結果，為 P_2O_5 ：21.1 莫耳 %、SnO：45.9 莫耳 %、 SnF_2 ：33 莫耳 %。

(4) 氣體阻障性的評價 (1)

於真空蒸鍍裝置內，於玻璃基板 (旭硝子社製：PD200) 上，首先將金屬 Ca 的薄膜形成為直徑 1cm 大的圓形。所使用之玻璃基板的厚度為 2.8mm。接著，在保留基板於真空蒸鍍裝置內之下，按與上述 (1) 的同樣方法使用 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃母材 (P_2O_5 ：24.4 莫耳 %、SnO：51.4 莫耳 %、 SnF_2 ：24.2 莫耳 %)，於金屬 Ca 薄膜上，將 $\text{SnO}-$

$\text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜形成爲 $0.4\mu\text{m}$ 的厚度，製得具有膜之玻璃基板。此時，於金屬 Ca 薄膜的一部分，按不致於形成 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之方式，加以遮罩。然後，將具有膜之玻璃基板取出真空蒸鍍裝置並放置於大氣中。

經過 0.5 小時之當時，並未確認 Ca 上有任何大變化(如第 12 圖(A))。但，經過 16.6 小時後，未經被覆玻璃膜之金屬 Ca 薄膜(如第 12 圖(B)中之右半圓部)，則與大氣中的水蒸氣反應而失去金屬光澤。另一方面，經以玻璃膜被覆之金屬 Ca 薄膜(如第 12 圖(B)中之左半圓部)，在經過 16.6 小時後仍然保持金屬光澤(如第 12 圖(B))。如再繼續實驗時，在經過 2184 小時後，如第 12 圖(B)同樣，金屬 Ca 薄膜仍然保持金屬光澤。由此可知， $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜具有優異的氣體阻障性之事實。

在此，上述之利用金屬 Ca 薄膜之評價，係(例 3)中所舉之文獻中所記載之方法。

(5) 氣體阻障性的評價(2)

將按與(4)同樣方式所製作之具有膜之玻璃基板取出真空蒸鍍裝置後靜置於 60°C 90RH%的恆溫恆濕槽內，實施與(4)同樣方式之利用金屬 Ca 薄膜之評價。

經過 24 小時後，未經被覆玻璃膜之金屬 Ca 薄膜，則與大氣中的水蒸氣反應而失去金屬光澤。另一方面，經以玻璃膜被覆之金屬 Ca 薄膜，在經過 24 小時後仍然保持光澤。另外，本試驗，可定位爲上述的加速試驗。

(6) 耐候性

將上述中所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 被覆玻璃膜之基體靜置於大氣氣氛下之結果，經過 2100 小時後玻璃膜的狀態仍然未有變化。由此可知，所形成之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜具有優異的耐候性之事實。

(7) 密封基體之形成

於(1)所形成之被覆 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之薄膜上，形成依序層合有作為陽極之 ITO、作為電洞注入層之 CuPc、作為電洞傳輸層之 NPD 作為發光層之 Alq、作為陰極之鎂層之有機 EL 元件，並於其上面，依與(1)同樣方法形成 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜 $0.4\mu\text{m}$ ，製得密封基體。

所形成之密封基體，係經確認為透明性、氣體阻障性以及耐候性優異的事實。

(例 17)使用 $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之密封基體

(1) $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之形成

於真空蒸鍍裝置內，作為基板，分別設置聚碳酸酯(波利卡)薄膜及 PET 薄膜以及石英玻璃基板(最低可見光穿透率：波利卡薄膜 88%、PET 薄膜 89%)。薄膜的厚度為聚碳酸酯薄膜： $250\mu\text{m}$ 、PET 薄膜： $80\mu\text{m}$ 。

作為使其蒸鍍之材料而將玻璃轉移溫度為 310°C 、軟化溫度為 404°C 之 $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$ 玻璃母材(P_2O_5 ：31.3 莫耳 %、 SnO ：63.8 莫耳 %、 MgO ：4.9 莫耳 %)置入以 Ta 作為材料之晶舟塑模中，將 25A 的電流通入晶舟塑模中使玻璃成分在真空蒸鍍裝置內揮發，於 2 種薄膜上分別形

成 $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜。所形成之 P_2O_5 系玻璃膜的膜厚分別為 $0.45\mu\text{m}$ 。又，所形成之 P_2O_5 系玻璃膜，依 X 射線繞射法的測定結果，為非結晶質者。軟化溫度係在 100 至 800°C 的範圍內。

(2) 最低可見光穿透率

除不用例 16 的 (2) 中之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜而使用例 17 的 (1) 中所形成之 $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜以外，其餘則按同樣方式處理，並測定被覆 $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之薄膜在 400 至 700nm 波長全範圍之穿透率。將結果表示於第 13 圖 (波利卡薄膜) 及第 14 圖 (PET 薄膜) 中。

由第 13 圖及第 14 圖可知，所形成之被覆 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜之薄膜，係在 400 至 700nm 的波長全範圍具有最低可見光穿透率高到 65% 以上之穿透率，係透明性優異者。

(3) 組成分析

除不用例 16 的 (3) 中之 $\text{SnO} - \text{SnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜而使用例 17 的 (1) 中所形成之 $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜以外，其餘則按同樣方式處理，並評價 $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜的組成。其結果， $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 膜的組成為 P_2O_5 ：44.0 莫耳 %、 SnO ：56.0 莫耳 %、 MgO ：0 莫耳 %。

如上所述，如欲依真空蒸鍍法形成含有 MgO 之膜，惟因 MgO 的蒸氣壓低、以致玻璃膜中未能含有 MgO 之故材料而言，係不合適者。相對於此，例 16 中所例示之 SnF_2 ，係因蒸氣壓高，以致與作為原料之玻璃母材略同量

經含於膜中之故很合適。

(4) 氣體阻障性之評價

係按例 16 的 (4) 同樣方法加以評價。具體而言，於真空蒸鍍裝置內，於玻璃基板(旭硝子社製：PD200)上，首先將金屬 Ca 的薄膜形成為直徑 1cm 大的圓形。所使用之玻璃基板的厚度為 2.8mm。接著，在保持基板於真空蒸鍍裝置內之下，按與上述例 2 的 (1) 同樣方法使用 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ 玻璃母材 (P_2O_5 ：31.3 莫耳 %、 SnO ：63.8 莫耳 %、 MgO ：4.9 莫耳 %)，於金屬 Ca 薄膜上，將 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 薄膜形成為 $0.4\mu\text{m}$ 的厚度，製得具有膜之玻璃基板。此時，於金屬 Ca 薄膜的一部分，按不致於形成 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 膜之方式，加以遮罩。然後，將具有膜之玻璃基板取出真空蒸鍍裝置並放置大氣中。

其結果，成為與例 16 者同樣的結果。經過 0.5 小時之當時，並未確認 Ca 上有任何大變化，惟經過 16.6 小時後，未經被覆玻璃膜之金屬 Ca 薄膜，則與大氣中的水蒸氣反應而失去金屬光澤。另一方面，經以 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 膜被覆之金屬 Ca 薄膜，在經過 16.6 小時後仍然保持金屬光澤。如再繼續實驗時，在經過 2184 小時後，如第 12 圖 (B) 同樣，金屬 Ca 薄膜仍然保持金屬光澤。由此可知， $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜具有優異的氣體阻障性之事實。

由此，與例 16 的 (4) 同樣， $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 膜可充分推測為水蒸氣穿透率在 5×10^{-3} 克/ m^2 /日以下者。

(5) 密封基體的形成

於例 17 的 (1) 所形成之被覆 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 膜之薄膜上，形成依序層合有作為陽極之 ITO、作為電洞注入層之 CuPc、作為電洞傳輸層之 NPD、作為發光層之 Alq、作為陰極之鎂層之有機 EL 元件，並於其上面，依與例 17 的 (1) 同樣方法形成 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 膜 $0.4\mu\text{m}$ ，製得密封基體。

所形成之密封基體，係經確認為透明性及氣體阻障性優異之事實。

[產業上之利用可能性]

本發明之被覆氣體阻障膜之基體，係由於氣體阻障性高之故，可作為液晶顯示元件或有機 EL 等的顯示器的基體有用者。

本說明書係引用 2005 年 8 月 25 日所申請之日本專利申請案 2005-244332 號及 2005 年 9 月 12 日所申請之日本專利申請案 2005-263774 號的各說明書、申請專利範圍、圖面以及摘要的全部內容者，而作為本發明之說明書的揭示內容採用者。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：本發明之具有膜基體之概略橫向剖面圖。

第 2 圖：本發明之基體為薄膜時的密封基體的概略橫向剖面圖。

第 3 圖：本發明之基體為玻璃基板時的密封基體的概略橫向剖面圖。

第 4 圖：表示本發明之被覆 GeS (硫化銻) 膜之薄膜 (聚碳酸酯薄膜) 的穿透率之圖。

第 5 圖：表示本發明之被覆 GeS 膜之薄膜 (PET (聚對苯二甲酸乙二醇酯) 薄膜) 的穿透率之圖。

第 6 圖：表示本發明之氣體阻障性的評價結果之圖。

第 7 圖：表示本發明之被覆 P_2O_5 系玻璃膜之薄膜 (聚碳酸酯薄膜) 的穿透率之圖。

第 8 圖：表示本發明之被覆 P_2O_5 系玻璃膜之薄膜 (PET 薄膜) 的穿透率之圖。

第 9 圖：表示本發明之被覆 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜之薄膜的穿透率之圖。

第 10 圖：表示本發明之被覆 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜之玻璃基板的穿透率之圖。

第 11 圖：表示被覆有本發明之 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜之薄膜的穿透率之圖。

第 12 圖：表示本發明之 $\text{SnO}-\text{SnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜之氣體阻障性之評價結果之圖。

第 13 圖：表示被覆有本發明之 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜玻璃膜之薄膜的穿透率 (聚碳酸酯薄膜) 之圖。

第 14 圖：表示被覆有本發明之 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃膜玻璃膜之薄膜的穿透率 (PET 薄膜) 之圖。

【主要元件符號說明】

1：基體

2：有機物元件

3：無機質非晶質膜

4：底基層

10：具有膜之基板(密封基體)

十、申請專利範圍

1. 一種具有膜之基體，包含基體以及呈單層提供於該基體至少一個表面上的無機非晶形膜，該無機非晶形膜具有氣體阻障性且具有軟化溫度為 100 至 800°C，其中該無機非晶形膜的材料為磷酸鹽玻璃，此磷酸鹽玻璃含有至少 5 莫耳 % P_2O_5 ，選擇性含有 1 至 70 莫耳 % 之氟化物，1 至 80 莫耳 % 之 SnO ，且進一步選擇性含有量不致於妨礙氣體阻障性的 B_2O_3 、 ZnO 、 PbO 、 TeO_2 、鹼金屬酸、鹼土金屬酸、或 BiO_2 ，其中該具有膜之基體在 400 至 700 nm 之波長範圍的最低穿透率為至少 65%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之具有膜之基體，其中在該無機非晶形膜中，該 P_2O_5 的含量為 5 至 39 莫耳 %。

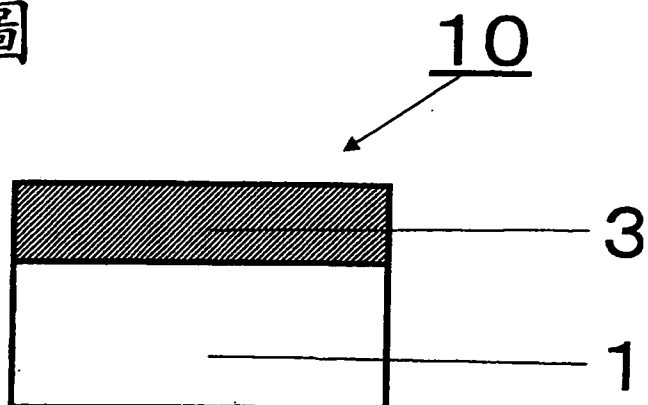
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有膜之基體，其中該氟化物為 SnF_2 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有膜之基體，其中該基體具有玻璃轉移溫度為 50 至 500°C。

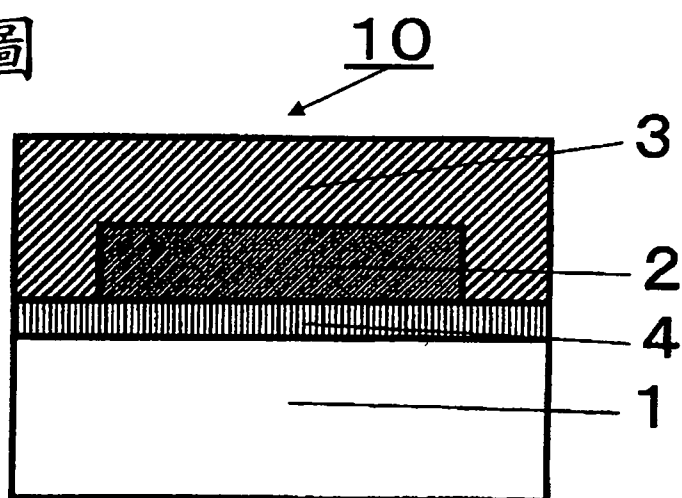
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有膜之基體，其中該無機非晶形膜的膜厚為 0.1 至 5 μm 。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有膜之基體，其中該具有膜之基體為密封基體。

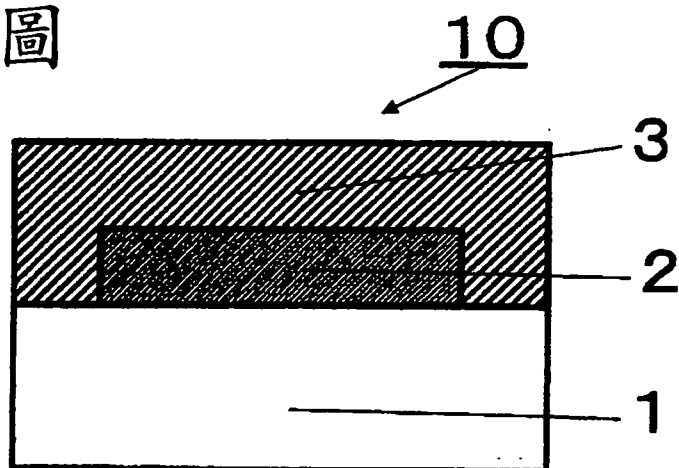
第1圖



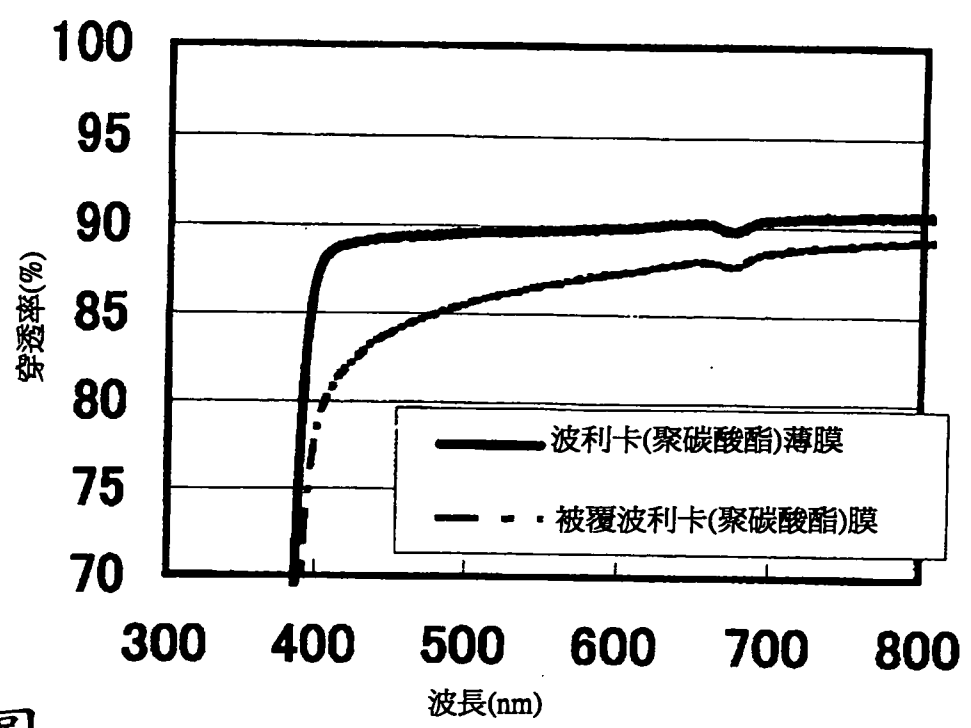
第2圖



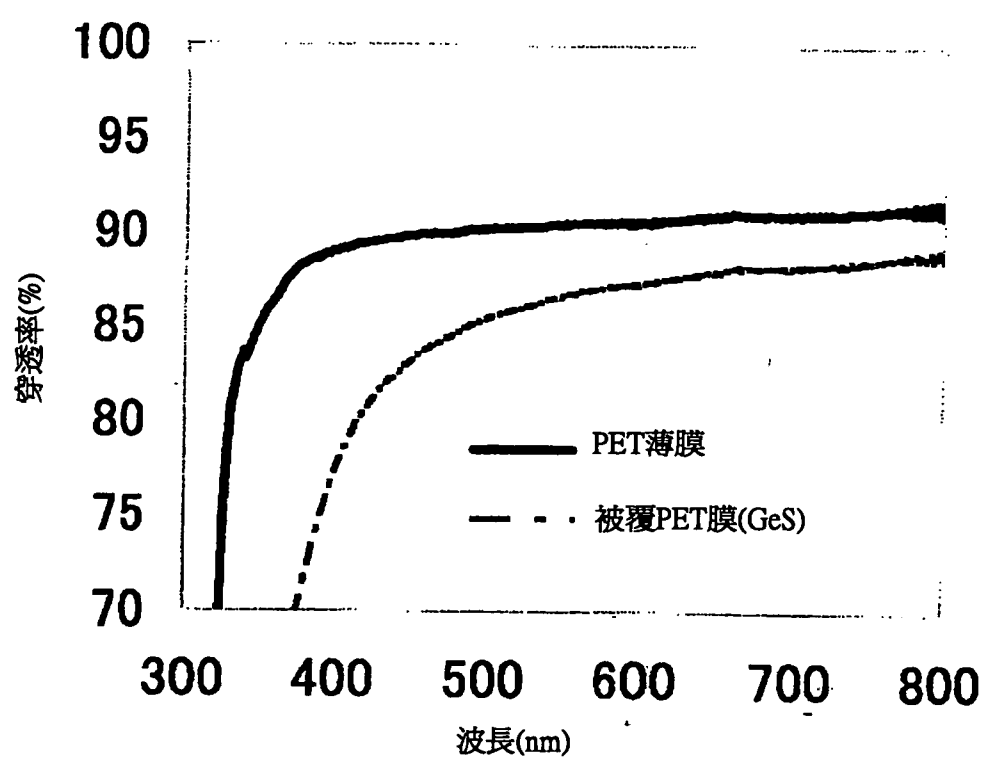
第3圖



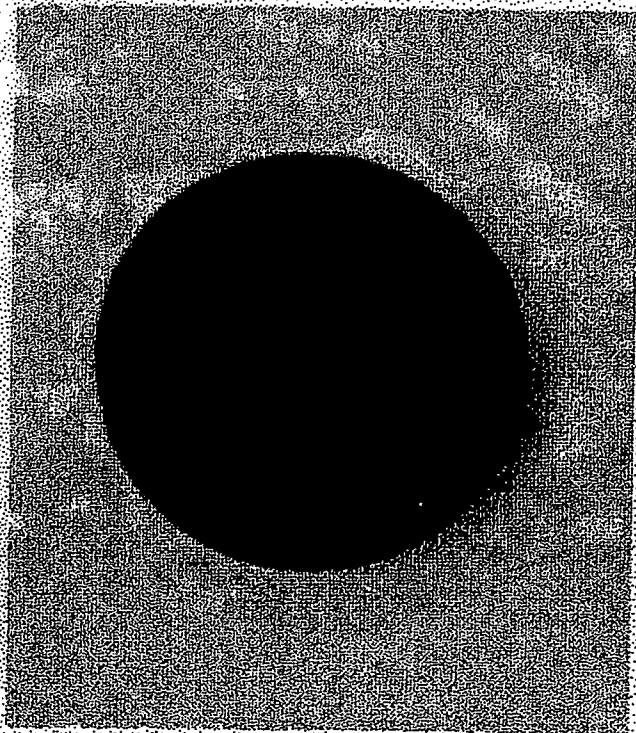
第4圖



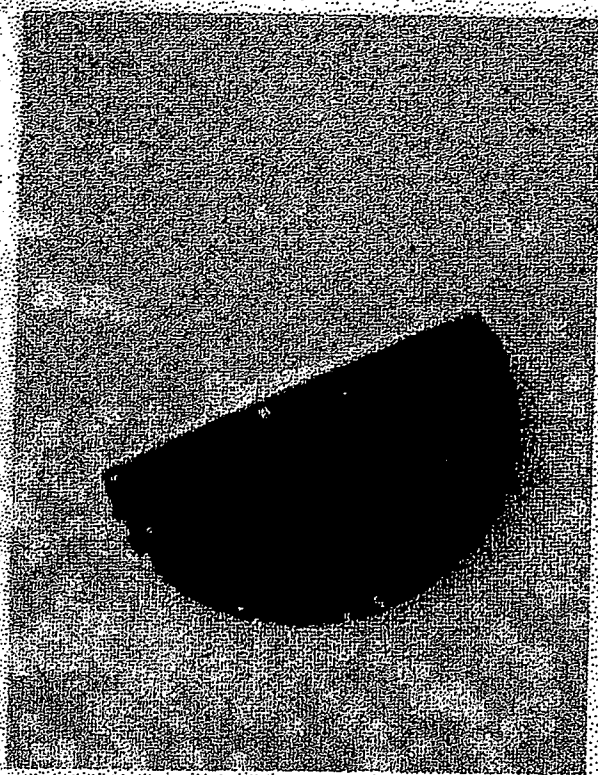
第5圖



第6圖

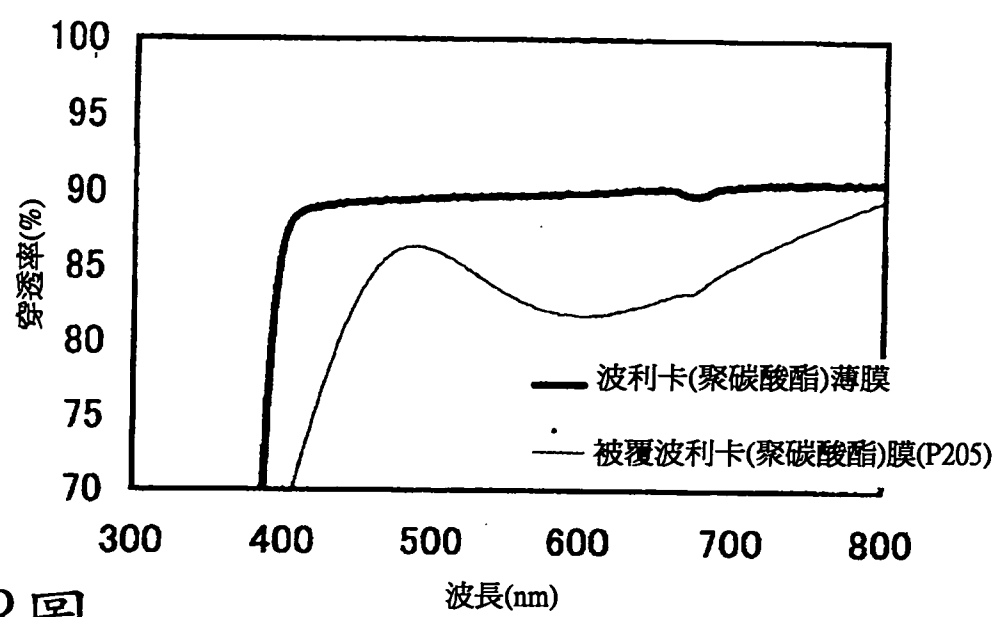


(A) 經過0.5小時後

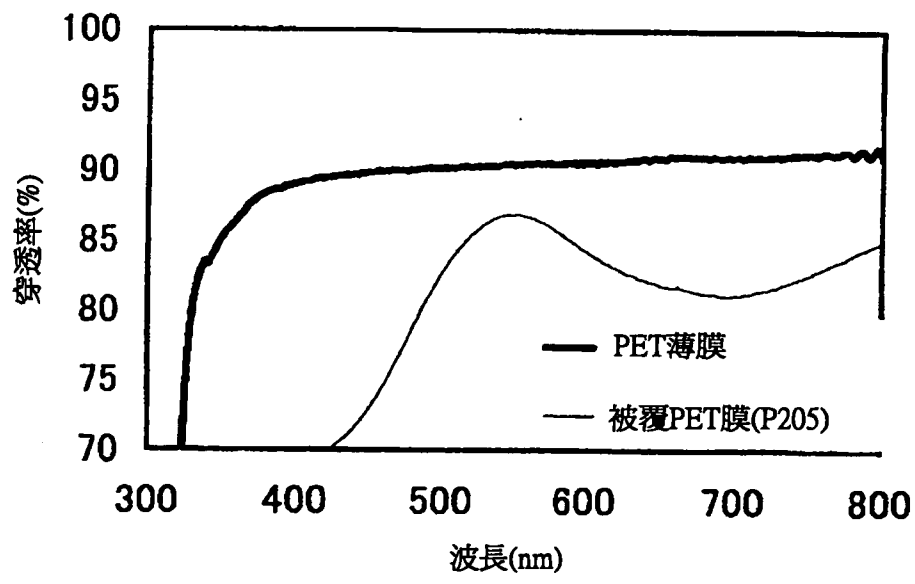


(B) 經過16.6小時後

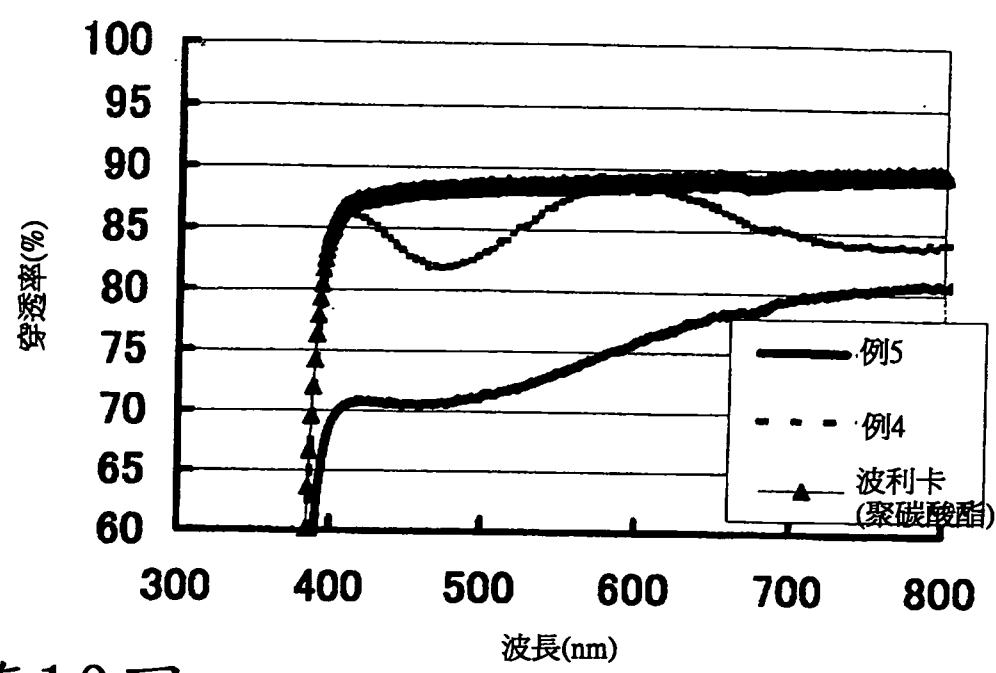
第7圖



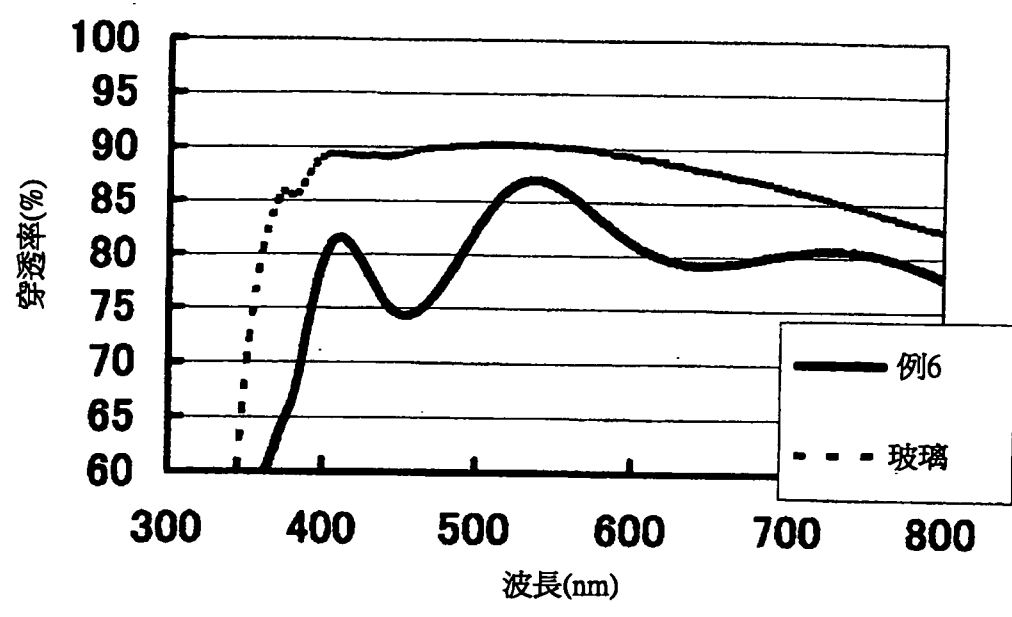
第8圖



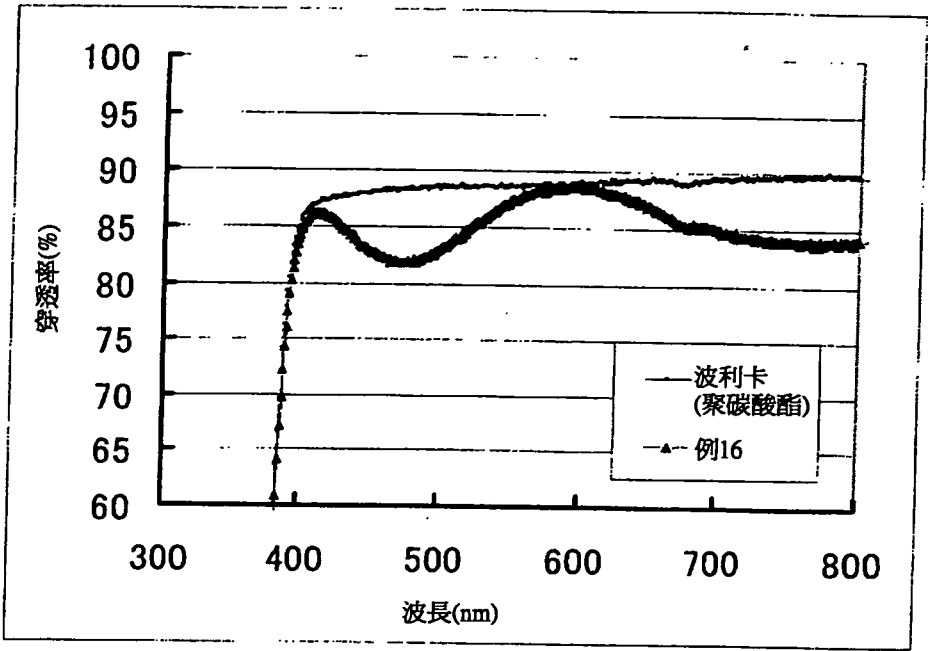
第9圖



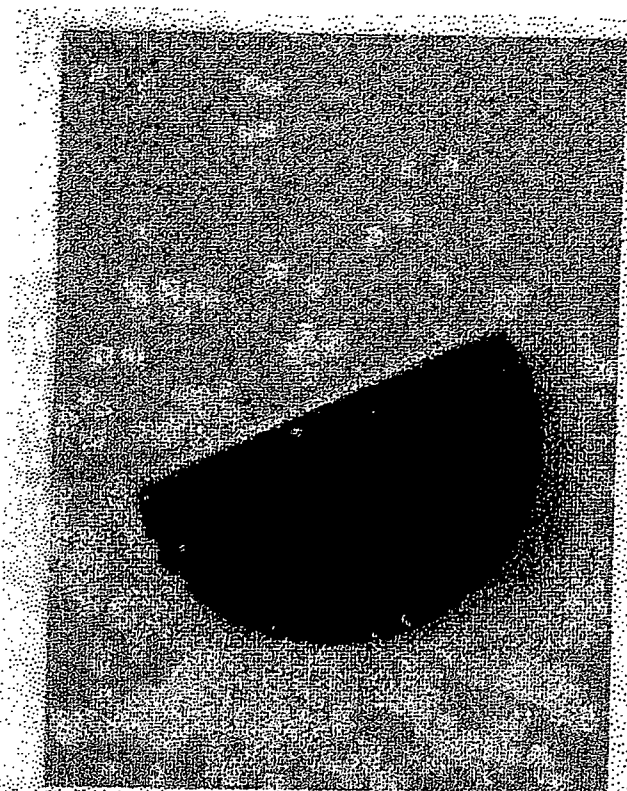
第10圖



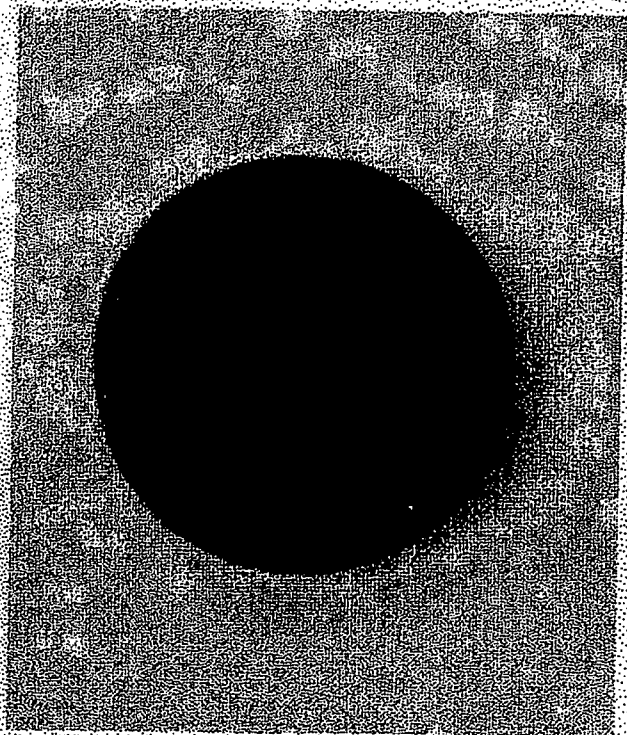
第11圖



第12圖

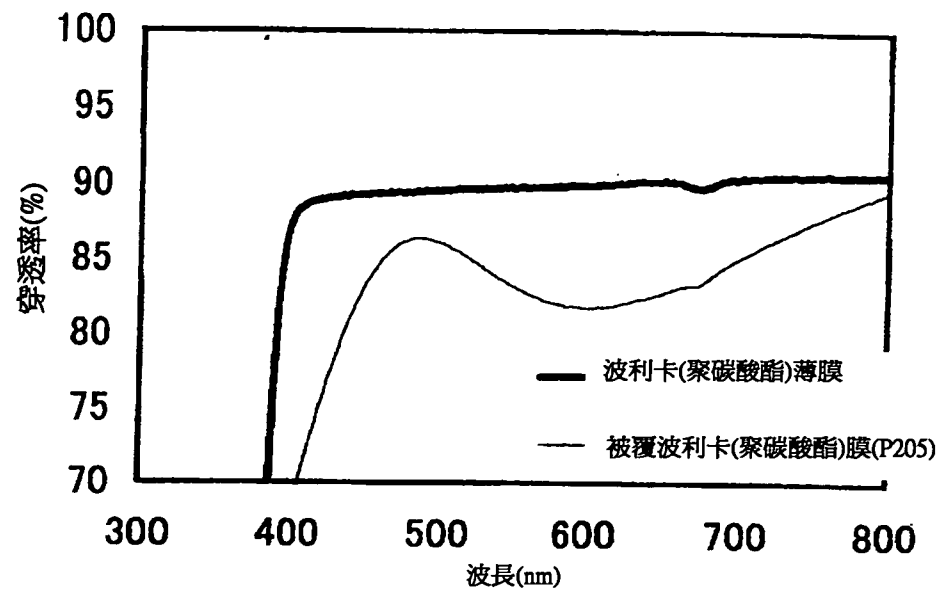


(B) 經過16.6小時後



(A) 經過0.5小時後

第13圖



第14圖

