

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101306589 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 22

(21) 申请号 200810097093. 9

(22) 申请日 2008. 05. 14

(30) 优先权数据

128389/2007 2007. 05. 14 JP

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 村上朝雄 小林孝史

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

CN 1810502 A, 2006. 08. 02,

US 2006/0251905 A1, 2006. 11. 09,

EP 0865907 A2, 1998. 09. 23,

JP 特开 2000-105537 A, 2000. 04. 11,

JP 特开 2002-36419 A, 2002. 02. 05,

审查员 胡阳光

(51) Int. Cl.

B32B 7/12 (2006. 01)

B32B 27/06 (2006. 01)

B32B 27/08 (2006. 01)

C08L 75/16 (2006. 01)

C08L 35/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1041909 A, 1990. 05. 09,

CN 2477727 Y, 2002. 02. 20,

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 1 页

(54) 发明名称

阻隔膜及元件

(57) 摘要

本发明提供即便弯曲也可以维持较高的水蒸汽阻隔性的阻隔膜。其特征在于,其具有在塑料薄膜的单面或两面上依次层叠有易粘接层、有机层和无机层的结构,所述有机层的无机层侧表面的粗糙度算术平均偏差值为 0.5nm 以下,且有机层含有以在同一分子内具有至少 2 个丙烯酰基和至少 2 个氨基甲酸酯基的丙烯酸系单体为聚合成分并使其固化而得到的树脂。

1. 阻隔膜,其具有在塑料薄膜的单面或两面上依次层叠有易粘接层、有机层和无机层的结构,所述有机层的无机层侧表面的粗糙度算术平均偏差值为 0.5nm 以下,且有机层含有以在同一分子内具有至少 2 个丙烯酰基和至少 2 个氨基甲酸酯基的丙烯酸系单体为聚合成分并使其固化而得到的树脂。

2. 权利要求 1 所述的阻隔膜,其特征在于,所述易粘接层含有聚酯树脂作为粘合剂。

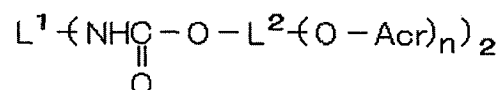
3. 权利要求 1 所述的阻隔膜,其特征在于,所述易粘接层由接触于所述塑料薄膜的第一层和形成于第一层之上的第二层构成。

4. 权利要求 1 所述的阻隔膜,其特征在于,所述易粘接层由接触于所述塑料薄膜的第一层和形成于第一层之上的第二层构成,所述第一层含有聚酯树脂作为粘合剂,所述第二层含有丙烯酸树脂或聚氨酯树脂作为粘合剂。

5. 权利要求 1 所述的阻隔膜,其特征在于,所述易粘接层含有碳化二亚胺化合物。

6. 权利要求 1 所述的阻隔膜,其特征在于,在将所述阻隔膜弯曲至曲率半径为 5mm 后的水蒸汽透过度为 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下。

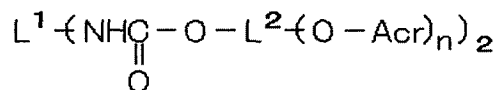
7. 权利要求 1 所述的阻隔膜,其中,所述丙烯酸系单体具有下述通式 (1) 所示的结构,通式 (1)



通式 (1) 中, Acr 表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基、n 表示 1 ~ 5 的整数、 L^1 表示 2 价的连接基团、 L^2 表示 (n+1) 价的连接基团。

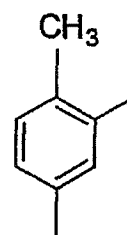
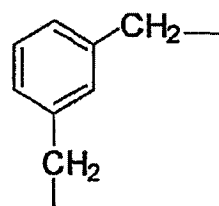
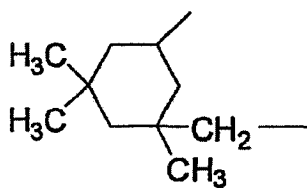
8. 权利要求 1 所述的阻隔膜,其中,所述丙烯酸系单体具有下述通式 (1) 所示的结构,该通式 (1) 中的 L^1 和 L^2 为选自下述基团的任一个,

通式 (1)

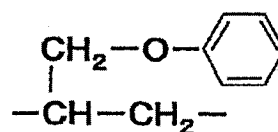
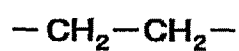
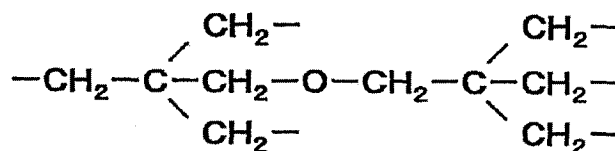
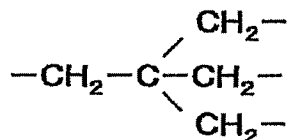


通式 (1) 中, Acr 表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基、n 表示 1 ~ 5 的整数、 L^1 表示 2 价的连接基团、 L^2 表示 (n+1) 价的连接基团,

L^1 :



L^2 :



9. 权利要求 1 所述的阻隔膜, 其中, 作为所述有机层的聚合成分, 还含有单官能单体。
10. 权利要求 1 所述的阻隔膜, 其中, 所述有机层的厚度为 50nm ~ 5000nm。
11. 权利要求 1 所述的阻隔膜, 其中, 所述无机层的厚度为 10 ~ 300nm。
12. 使用了权利要求 1 ~ 11 任一项所述的阻隔膜的元件。
13. 使用了权利要求 1 ~ 11 任一项所述的阻隔膜的有机 EL 元件。

阻隔膜及元件

技术领域

[0001] 本发明涉及具有可适用于电子设备材料、光学材料等用途的优异气体阻隔性能的气体阻隔性层叠膜（本申请中仅称作阻隔膜）及其制造方法。

背景技术

[0002] 以往，在塑料薄膜表面上形成有氧化铝、氧化镁、氧化硅等金属氧化物薄膜的阻隔性薄膜被广泛用于需要阻断水蒸气或氧等各种气体的物品的包装，或者用于防止食品、工业用品和药品等的变质的包装用途中。

[0003] 近年来，在液晶显示元件或有机 EL 元件等领域中，开始采用塑料薄膜基板来代替沉重、易于破碎的玻璃基板。塑料薄膜基板可以适用于辊对辊 (roll to roll) 方式，因此在成本方面有利。但是，塑料薄膜基板与玻璃基板相比，具有水蒸汽阻隔性差的问题。因此，在液晶显示元件中使用塑料薄膜基板时，水蒸汽侵入液晶单元内，发生显示缺陷。

[0004] 为了解决该问题，已知有使用在塑料薄膜上形成了有机无机层叠型的水蒸汽阻隔层的阻隔膜作为基板。

[0005] 例如日本特开 2003-53881 号公报中公开了在塑料薄膜上层叠有 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 厚度的有机层和无机层的阻隔膜。日本特开 2003-53881 号公报中列举了丙烯酸酯的聚合物作为有机层的材料，记载了有机层在真空内成膜。另外，日本特开 2003-53881 号公报记载了即便阻隔膜弯曲，阻隔性能也不会劣化。

[0006] 日本特开 2005-313560 号公报中公开了在挠性基材上层叠有 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 厚度的有机层和 $20 \sim 100\text{nm}$ 厚度的无机层的阻隔膜。日本特开 2005-313560 号公报中列举了丙烯酸酯的聚合物作为有机层的材料，记载了用 SiO 、 SiN 、 SiON 来构成无机层。

[0007] 日本特开 2005-279974 号公报中公开了在塑料薄膜上层叠了有机层和无机层的阻隔膜。日本特开 2005-279974 号公报中记载了使无机层表面和有机层表面的 R_a 为 0.7nm 以下，并在有机层中使用丙烯酸酯的聚合物。另外，日本特开 2005-279974 号公报中记载了阻隔膜具有耐弯曲性。

[0008] 但是，日本特开 2003-53881 号公报所记载的阻隔膜如果不在真空内形成有机层，则具有不仅无法达成 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下的高度阻隔性、而且弯曲至曲率半径为 15mm 以下时无法维持阻隔性的问题。另外，日本特开 2005-313560 号公报所记载的阻隔膜的水蒸汽透过度为 $0.09\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上，具有阻隔性不充分的问题。另外，日本特开 2005-279974 号公报所记载的阻隔膜具有无法达成 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下的高度阻隔性或充分耐弯曲性的问题。

发明内容

[0009] 因此，本发明人等为了解决这些现有技术的问题，将本发明的目的设定为提供一种即便弯曲也可以维持较高的水蒸汽阻隔性的阻隔膜。

[0010] 本发明人等进行深入研究的结果发现，通过在含有使聚氨酯丙烯酸酯聚合而成的

树脂的有机层和塑料薄膜之间设置易粘接层、并将有机层的无机层侧的粗糙度算术平均偏差值（日文原文为：中心線平均粗さ）抑制得较低，从而可以解决现有技术的问题。即，作为解决问题的方法，提供了以下的本发明。

[0011] (1) 阻隔膜，其具有在塑料薄膜的单面或两面上依次层叠有易粘接层、有机层和无机层的结构，所述有机层的无机层侧表面的粗糙度算术平均偏差值为 0.5nm 以下，且有机层含有以在同一分子内具有至少 2 个丙烯酰基和至少 2 个氨基甲酸酯基的丙烯酸系单体为聚合成分并使其固化而得到的树脂。

[0012] (2) 上述 (1) 所述的阻隔膜，其特征在于，所述易粘接层含有聚酯树脂作为粘合剂。

[0013] (3) 上述 (1) 所述的阻隔膜，其特征在于，所述易粘接层由接触于支撑体的第一层和形成于其上的第二层构成。

[0014] (4) 上述 (1) 所述的阻隔膜，其特征在于，所述易粘接层由接触于支撑体的第一层和形成于其上的第二层构成，所述第一层含有聚酯树脂作为粘合剂，所述第二层含有丙烯酸树脂或聚氨酯树脂作为粘合剂。

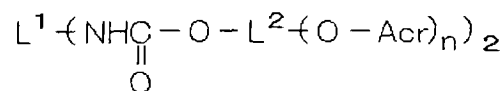
[0015] (5) 上述 (1) 所述的阻隔膜，其中，所述易粘接层含有碳化二亚胺化合物。

[0016] (6) 上述 (1) 所述的阻隔膜，其特征在于，将所述阻隔膜弯曲至曲率半径为 5mm 后的水蒸汽透过度为 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下。

[0017] (7) 上述 (1) 所述的阻隔膜，其中，所述丙烯酸系单体具有下述通式 (1) 所示的结构。

[0018] 通式 (1)

[0019]

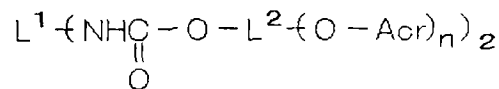


[0020] (通式 (1) 中，Acr 表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基、n 表示 1 ~ 5 的整数、 L^1 表示 2 价的连接基团、 L^2 表示 (n+1) 价的连接基团。)

[0021] (8) 上述 (1) 所述的阻隔膜，其中，所述丙烯酸系单体具有下述通式 (1) 所示的结构，且该通式 (1) 中的 L^1 和 L^2 为选自下述基团中的任一个。

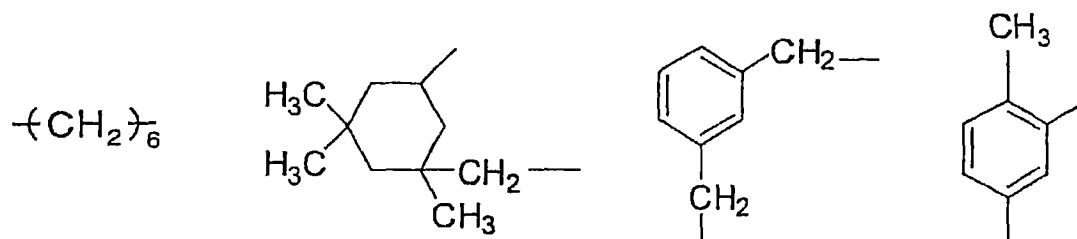
[0022] 通式 (1)

[0023]

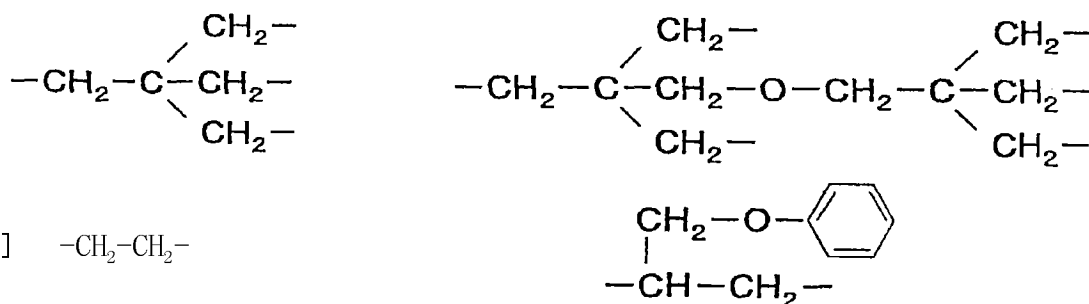


[0024] (通式 (1) 中，Acr 表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基、n 表示 1 ~ 5 的整数、 L^1 表示 2 价的连接基团、 L^2 表示 (n+1) 价的连接基团。) L^1 :

[0025]



[0026]

 L^2 :

[0027]

 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

[0028] (9) 上述 (1) 所述的阻隔膜, 其中, 作为所述有机层的聚合成分, 还含有单官能单体。

[0029] (10) 上述 (1) 所述的阻隔膜, 其中, 所述有机层的厚度为 50nm ~ 5000nm。

[0030] (11) 上述 (1) 所述的阻隔膜, 其中, 所述无机层的厚度为 10 ~ 300nm。

[0031] (12) 使用了上述 (1) ~ (11) 任一项所述的阻隔膜的元件。

[0032] (13) 使用了上述 (1) ~ (11) 任一项所述的阻隔膜的有机 EL 元件。

[0033] 本发明的阻隔膜即便弯曲也可以维持较高的水蒸汽阻隔性。另外, 本发明的元件的持久性高。

附图说明

[0034] 图 1 表示 CIGS 系薄膜太阳能电池单元的一般设备的截面图。

具体实施方式

[0035] 以下详细地说明本发明的阻隔膜和有机 EL 元件。以下所记载的构成要件的说明有时是依据本发明的代表实施方式, 但本发明并非局限于该实施方式。另外, 本说明书中使用“~”表示的数值范围是指将“~”前后所记载的树脂作为下限值和上限值而包括在内的范围。

[0036] < 阻隔膜及其制造方法 >

[0037] (特征)

[0038] 本发明的阻隔膜具有在塑料薄膜的单面或两面上依次层叠有易粘接层、有机层和无机层的结构, 所述有机层的无机层侧表面的粗糙度算术平均偏差值为 0.5nm 以下, 且有机层含有以在同一分子内具有至少 2 个丙烯酰基和至少 2 个氨基甲酸酯基的丙烯酸系单体作为聚合成分并使其固化而得到的树脂。

[0039] (塑料薄膜)

[0040] 本发明中的阻隔膜通常使用塑料薄膜作为支撑体。所用的塑料薄膜只要是可以保持易粘接层、有机层、无机层等的层叠体, 对其材质、厚度等就没有特别限制, 可以根据使用目的等适当选择。作为上述塑料薄膜, 具体地可以举出聚酯树脂、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、聚酰亚胺树脂、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、酰化纤维素树脂、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、聚芳酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、环烯烃共聚物、

芴环改性聚碳酸酯树脂、脂环改性聚碳酸酯树脂、芴环改性聚酯树脂、丙烯酰基化合物等热塑性树脂。

[0041] 将本发明的阻隔膜作为后述的有机 EL 元件等元件的基板使用时,优选塑料薄膜由具有耐热性的材料形成。具体来说,优选由玻璃化转变温度 (T_g) 为 100 以上及 / 或线热膨胀系数为 40ppm 以下、耐热性高的透明材料形成。 T_g 或线膨胀系数可以通过添加剂等来调节。作为这样的热塑性树脂,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PEN :120℃)、聚碳酸酯 (PC :140℃)、脂环式聚烯烃 (例如日本 ZEON 株式会社制 ZEONOR 1600 :160℃)、聚丙烯酸酯 (PAr :210℃)、聚醚砜 (PES :220℃)、聚砜 (PSF :190℃)、环烯烃共聚物 (COC :特开 2001-150584 号公报的化合物 :162℃)、聚酰亚胺 (例如三菱气体化学株式会社ネオプリム :260℃)、芴环改性聚碳酸酯 (BCF-PC :特开 2000-227603 号公报的化合物 :225℃)、脂环改性聚碳酸酯 (IP-PC :特开 2000-227603 号公报的化合物 :205℃)、丙烯酰基化合物 (特开 2002-80616 号公报的化合物 :300℃以上) (括号内表示 T_g)。在要求透明性的情况下,优选使用脂环式聚烯烃等。

[0042] 本发明的阻隔膜与偏振片组合使用时,优选使阻隔膜的阻隔层面 (形成了含有至少一层的无机层和至少一层的有机层的层叠体的面) 面向单元的内侧,并在最内侧 (与元件邻接) 配置。此时为了在比偏振片更靠单元的内侧配置阻隔膜,阻隔膜的延迟值变得重要。在这种形式下的阻隔膜的使用形式优选为将使用了延迟值在 10nm 以下的支持体的阻隔膜和圆偏振片 (1/4 波长板 + (1/2 波长板) + 直线偏振片) 进行层叠后来使用,或者将可用作 1/4 波长板、使用了延迟值 100nm ~ 180nm 的支持体的阻隔膜与直线偏振片组合使用。

[0043] 作为延迟为 10nm 以下的支撑体,可以列举出纤维素三醋酸酯 (富士胶片株式会社 :Fujitac)、聚碳酸酯 (帝人化成株式会社 :ピュアエース、株式会社 Kaneka :エルメック)、环烯烃共聚物 (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 :アペル (颗粒)、Polyplastics 株式会社 :トパス (颗粒))、聚芳酯 (Unitika 株式会社 :U100 (颗粒))、透明聚酰亚胺 (三菱气体化学株式会社 :ネオプリム) 等。

[0044] 另外,作为 1/4 波长板,可以使用通过适当拉伸上述薄膜而调节至所需的延迟值的薄膜。

[0045] 本发明的阻隔可以作为有机 EL 元件等的元件来利用,因此塑料薄膜是透明的,也就是说,光线透射率通常在 80% 以上,优选在 85% 以上,更优选在 90% 以上。通过 JIS-K7105 中记载的方法来计算光线透射率,即用积分球式光线透射率测定装置来测定总光线透射率和散射光量,从总光线透射率减去扩散透射率,从而可以算出光线透射率。

[0046] 即使将本发明的阻隔膜用于显示器用途的情况下,不设置在观察侧的情况等也未必要求透明性,因此,在这种情况下,也可以使用不透明的材料作为塑料薄膜。作为不透明的材料,可以举出例如聚酰亚胺、聚丙烯腈、公知的液晶聚合物等。

[0047] 本发明的阻隔膜中所用的塑料薄膜的厚度可以根据用途适当选择,没有特别的限制,但典型的为 1 ~ 800 μm , 优选为 10 ~ 200 μm 。这些塑料薄膜也可以具有透明导电层、底漆层等功能层。关于功能层,在特开 2006-289627 号公报的段落号 0036 ~ 0038 中有详细记载。作为除此以外的功能层的例子,可以举出消光剂层、保护层、防静电层、平滑化层、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、被印刷层等。

[0048] (易粘接层)

[0049] 本发明中易粘接层可以是单层构成,也可以是2层构成。即便是单层构成,粘附性也可以充分地达成,但通过制成2层结构,可以达成更为牢固的粘附性,且耐弯曲性提高。

[0050] (1) 单层易粘接层

[0051] 本发明的易粘接层为单层时,是直接层叠于塑料薄膜上的层。该层必须含有粘合剂,更优选含有在2层构成的易粘接层时所说明的碳化二亚胺系交联剂。该层还可以根据需要含有消光剂、表面活性剂、防静电剂、用于控制折射率的微粒等。

[0052] 本发明的单层易粘接层的粘合剂并无特别限定,可以使用丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、橡胶系树脂等。

[0053] 丙烯酸树脂是以丙烯酸、甲基丙烯酸及它们的衍生物为成分的聚合物。具体地例如是以丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酰胺、丙烯腈、羟基丙烯酸酯等为主成分、将能够与它们共聚的单体(例如苯乙烯、二乙烯基苯等)进行共聚而得到的聚合物。

[0054] 聚氨酯树脂是指主链上具有尿烷键的聚合物的总称,通常通过聚异氰酸酯与多元醇的反应而获得。聚异氰酸酯有TDI、MDI、NDI、TODI、HDI、IPDI等,多元醇有乙二醇、丙二醇、甘油、己三醇等。而且,本发明中还可以使用对通过聚异氰酸酯与多元醇的反应而获得的聚氨酯聚合物进行链延长处理、从而使分子量增大的聚合物。以上所述的聚异氰酸酯、多元醇和链延长处理例如记载于《聚氨酯树脂手册》(磐田经时编、日刊工业新闻社、昭和62年发行)中。

[0055] 聚酯树脂是指主链上具有酯键的聚合物的总称,通常通过聚羧酸与多元醇的反应而获得。聚羧酸例如有富马酸、衣康酸、己二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等,多元醇例如有上述多元醇。聚酯树脂及其原料例如记载于《聚酯树脂手册》(滝山荣一郎著、日刊工业新闻社、昭和63年发行)中。

[0056] 本发明的橡胶系树脂是指合成橡胶中的二烯系合成橡胶。具体例子有聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物、聚氯丙烯等。本发明的橡胶系树脂例如记载于《合成橡胶手册》(神原周等编、朝仓书店、昭和42年发行)中。

[0057] 从与聚酯支撑体的粘接性的方面出发,特别优选使用聚酯树脂作为本发明的单层易粘接层的粘合剂。

[0058] 作为本发明单层易粘接层的粘合剂使用的聚合物特别优选的是上述聚合物中分子内具有羧基的聚合物。

[0059] 使用本发明的单层易粘接层的粘合剂时,可以将上述聚合物溶解于有机溶剂中后使用,也可以使用水分散物。但是,由于环境负担小,因此优选使用水分散物来进行水系涂覆。水分散物可以使用下述市售聚合物。

[0060] Superflex 830、460、870、420、420NS(第一工业制药株式会社制聚氨酯)、ボンデイツク 1370NS、1320NS、Hydran APX-101H、AP40(F)(大日本油墨化学工业株式会社制聚氨酯)、JURYMER ET325、ET410、SEK301(日本纯药株式会社制丙烯酸)、ボンコート AN117、AN226(大日本油墨化学工业株式会社制丙烯酸)、ラツクスター DS616、DS807(大日本油墨化学工业株式会社制苯乙烯-丁二烯橡胶)、Nipol LX110、LX206、LX426、LX433(日本ZEON

株式会社制苯乙烯-丁二烯橡胶)、Nipol LX513、LX1551、LX550、LX1571(日本 ZEON 株式会社制丙烯腈-丁二烯橡胶)、ファインテックス Es650、Es2200(大日本油墨化学工业株式会社制聚酯)、Vylonal MD1400、MD1480(东洋纺株式会社制聚酯)。

[0061] 作为本发明单层易粘接层的粘合剂使用的聚合物可以单独使用 1 种,还可以根据需要混合 2 种以上使用。

[0062] 作为本发明单层易粘接层的粘合剂使用的聚合物的分子量并无特别限定,通常优选重均分子量为 3000 ~ 1000000 左右。当使用重均分子量为 3000 以上的聚合物时,有易于充分获得涂覆层的强度的倾向;使用重均分子量为 1000000 以下的聚合物时,有易于获得良好的涂覆面状的倾向。

[0063] 本发明的单层易粘接层中优选添加后述的碳化二亚胺系交联剂。碳化二亚胺交联剂在相对于单层易粘接层的粘合剂优选为 1 ~ 100 质量%、更优选为 5 ~ 50 质量%的范围内添加。添加量为 1 质量%以上时,有易于充分防止微粒剥落的倾向;为 100 质量%以下时,有易于获得良好的涂覆面状的倾向。

[0064] 作为可以在本发明的单层易粘接层中使用的消光剂,可以是有机或无机微粒的任一种。例如可以使用聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、有机硅树脂、苯并胍胺树脂等聚合物微粒、二氧化硅、碳酸钙、氧化镁、碳酸镁等无机微粒。其中,从润滑性改良效果、成本的观点出发,优选聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、二氧化硅。

[0065] 本发明所用消光剂的平均粒径优选为 0.3 ~ 12 μm 、更优选为 0.5 ~ 9 μm 的范围。使用平均粒径为 0.3 μm 以上者时,有易于获得充分的润滑性改良效果的倾向;使用 12 μm 以下者时,有易于获得显示品位优异的显示装置的倾向。

[0066] 本发明的消光剂的添加量根据平均粒径的不同而不同,优选为 0.1 ~ 30 mg/m^2 、更优选为 0.5 ~ 20 mg/m^2 的范围。添加量为 0.1 mg/m^2 以上时,有易于获得充分的润滑性改良效果的倾向,为 30 mg/m^2 以下时,有易于获得显示品位优异的显示装置的倾向。

[0067] 作为本发明的单层易粘接层中可以使用的表面活性剂,可以举出公知的阴离子系、非离子系、阳离子系的表面活性剂。表面活性剂例如记载于《表面活性剂便览》(西一郎、今井怡知郎、笠井正威编、产业图书株式会社、1960 年发行)中。表面活性剂的添加量优选为 0.1 ~ 30 mg/m^2 、更优选为 0.2 ~ 10 mg/m^2 的范围。添加量为 0.1 mg/m^2 以上时,有易于抑制涂膜凹陷发生的倾向;为 30 mg/m^2 以下时,有易于获得良好面状的倾向。

[0068] 本发明的单层易粘接层中有必要控制折射率时,根据需要可以添加用于控制折射率的微粒,例如添加以二氧化锡、氧化锆、氧化钛等为主成分的微粒。另外,还可以添加日本特开 2005-97571 号公报记载的钛螯合物等。

[0069] 氧化锡优选为具有 SnO_2 组成的氧化锡(IV)。特别优选掺杂有铟等的氧化锡,其原因在于其具有导电性、可以降低层叠薄膜的表面电阻率、且可以防止废料的附着。这种氧化锡微粒也可以使用 FS-10D、SN-38F、SN-100F、TDL-S、TDL-1(均为石原产业株式会社制铟掺杂氧化锡微粒)等市售的微粒。

[0070] 氧化锆可以使用具有 ZrO_2 的组成、例如 NZS-20A、NZS-30A(均为日产化学株式会社制)等。

[0071] 氧化钛优选为具有 TiO_2 组成的氧化钛(IV)。氧化钛可以是金红石型,也可以是锐钛矿型的任一种。另外还可以经过表面处理。氧化钛例如可以使用出光二氧化钛 IT-S、

IT-O、IT-W(均为出光兴产株式会社制)等。

[0072] 作为本发明的单层易粘接层中可以使用的防静电剂,可以举出聚苯胺、聚吡咯等电子传递系聚合物,分子链中具有羧基或磺酸基的离子传递系聚合物、导电性微粒等。其中,从导电性和透明性的观点出发,特别优选上述锑掺杂氧化锡微粒。防静电剂的添加量优选按照 25℃、相对湿度 30%的气氛下测定的表面电阻率达到 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{13}$ 左右的方式来添加。表面电阻率为 1×10^5 以上时,有易于避免防静电剂的添加量增大所导致的层叠薄膜的透明性降低的倾向;为 1×10^{13} 以下时,有难以发生废料附着等不良情况的倾向。

[0073] 本发明的单层易粘接层的厚度优选为 10 ~ 500nm、更优选为 30 ~ 150nm 的范围。膜厚为 10nm 以上时,有易于充分获得与聚酯支撑体的粘接性的倾向;为 500nm 以下时,有易于获得良好面状的倾向。

[0074] 涂覆设置本发明的单层易粘接层的方法并无特别限定,可以使用棒涂机涂布、滑动涂布机涂布等公知的方法。涂覆溶剂也可以使用水、甲苯、甲醇、异丙醇、丁酮等及它们的混合体系等的水系、有机溶剂系的涂覆溶剂。其中,使用水作为涂覆溶剂的方法在考虑到成本、制造的简便性时是优选的。

[0075] (2) 2 层构成易粘接层

[0076] 接着说明本发明的 2 层构成易粘接层。接近于 2 层构成的支撑体的层(第一层)与上述单层易粘接层相同。本发明的第二层为相比较于第一层涂设于更远离聚酯支撑体的位置上的层。该层除了粘合剂和交联剂之外,还可以根据需要含有消光剂、润滑剂、表面活性剂、防静电剂、用于控制折射率的微粒等。

[0077] 本发明的第二层的粘合剂可以使用丙烯酸树脂或聚氨酯树脂。作为粘合剂使用的聚合物特别优选分子内具有羧基。丙烯酸树脂或聚氨酯树脂可以使用在单层易粘接层中说明的树脂。

[0078] 使用本发明的第二层的粘合剂时,可以将上述聚合物溶解于有机溶剂中后使用,也可以使用水分散物。但是,由于环境负担小,因此优选使用水分散物来进行水系涂覆。水分散物可以使用上述的市售聚合物。

[0079] 作为本发明第二层的粘合剂使用的聚合物可以单独使用 1 种,也可以根据需要混合 2 种以上使用。

[0080] 作为粘合剂使用的聚合物的分子量并无特别限定,通常优选重均分子量为 3000 ~ 1000000 左右。使用重均分子量为 3000 以上者时,有易于获得涂覆层的强度的倾向;使用 1000000 以下者时,有易于获得良好的涂覆面状的倾向。

[0081] 可以添加于本发明第二层中的交联剂并无特别限定,优选为碳化二亚胺系或环氧系的交联剂。

[0082] 本发明中使用的“碳化二亚胺系交联剂(以下有时表示为碳化二亚胺化合物。)”只要是分子内具有碳化二亚胺基的化合物,则可以没有特别限定地使用。碳化二亚胺化合物通常通过有机二异氰酸酯的稠合反应来合成。这里,分子内用于碳化二亚胺化合物合成的有机二异氰酸酯的有机基团并无特别限定,也可以使用芳香族系、脂肪族系的任一种,或者它们的混合系,但从反应性的观点出发,特别优选脂肪族系。另外,本发明中可以使用碳化二亚胺系交联剂例如也可以以 Carbodilite V-02-L2(商品名,日清纺公司制)等市售品的形式获得。

[0083] 本发明中使用的“环氧系交联剂”只要是分子内具有 2 个以上环氧基的化合物,则可以没有特别限定地使用。环氧系交联剂的例子有ダイナコール EX614B、EX521、EX512、EX301、EX313、EX314、EX810、EX811 等。

[0084] 本发明的交联剂在相对于粘合剂优选为 1 ~ 100 质量%、更优选在 5 ~ 50 质量%的范围内添加。添加量为 1 质量%以上时,有易于充分获得与上层的粘接性的倾向;为 100 质量%以下时,有易于获得良好涂覆面状的倾向。

[0085] 本发明的第二层中可以使用的消光剂、表面活性剂、防静电剂、用于控制折射率的微粒的种类或它们的添加量与上述单层易粘接层相同。

[0086] 本发明的第二层的厚度并无特别限定,优选为 10 ~ 5000nm、更优选为 20 ~ 1500nm 的范围。膜厚为 10nm 以上时,有易于充分获得与上层的粘接性的倾向,为 5000nm 以下时,有易于获得良好面状的倾向。

[0087] 涂覆设置本发明的第二层的方法也并无特别限定,可以使用棒涂机涂布、滑动涂布机涂布等公知的方法。本发明的第二层可以通过与单层易粘接层相同的方法涂覆、也可以用不同的方法涂覆。本发明的第二层可以与单层易粘接层同时地涂覆并干燥,还可以在涂覆单层易粘接层并干燥之后进行涂覆。

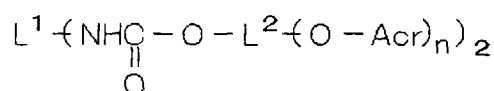
[0088] 用于涂覆本发明的第二层的涂覆溶剂也可以使用水、甲苯、甲醇、异丙醇、丁酮等及它们的混合系等水系、有机溶剂系的涂覆溶剂。涂覆溶剂可以与第一层相同,也可以不同。本发明的第二层的涂覆溶剂从成本、制造简便性的方面出发,也优选使用水的方法。

[0089] (有机层)

[0090] 有机层含有以在同一分子内具有至少 2 个(甲基)丙烯酰基和至少 2 个氨基甲酸酯基的丙烯酸系单体(以下称为本发明的丙烯酸系单体)为聚合成分并使其固化而得到的树脂。本发明的丙烯酸系单体例如可以举出具有下述通式(1)所示结构的单体。

[0091] 通式(1)

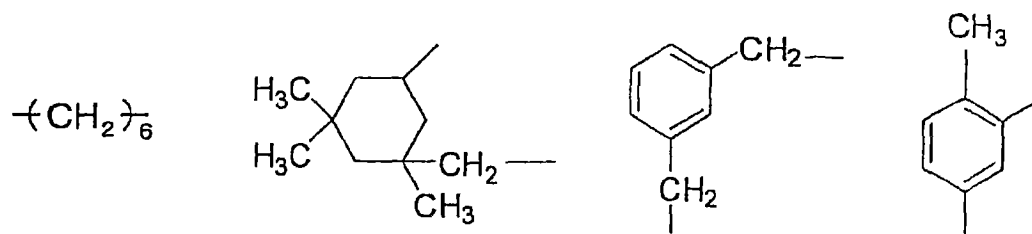
[0092]



[0093] 通式(1)中,Acr表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基、n表示1~5的整数、 L^1 表示2价的连接基团、 L^2 表示(n+1)价的连接基团。

[0094] L^1 的例子可以举出链状的亚烷基、脂环式亚烷基、亚芳基、亚芳烷基。以下举出 L^1 的具体例子,但本发明中可以采用的 L^1 并非局限于这些例子。

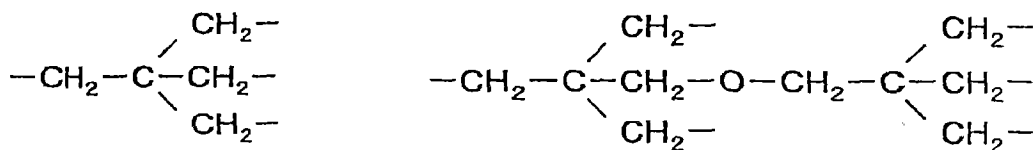
[0095]



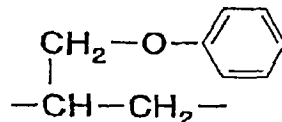
[0096] L^2 的例子可以举出链状亚烷基或从上述链状亚烷基除去1~4个任意氢原子而得到的3~6价基团、亚芳烷基。以下举出 L^2 的具体例子,但本发明中可以采用的 L^2 并非局限于这些例子。

[0097] 另外,通式(1)中的两个 L^2 可以相同也可以不同。

[0098]



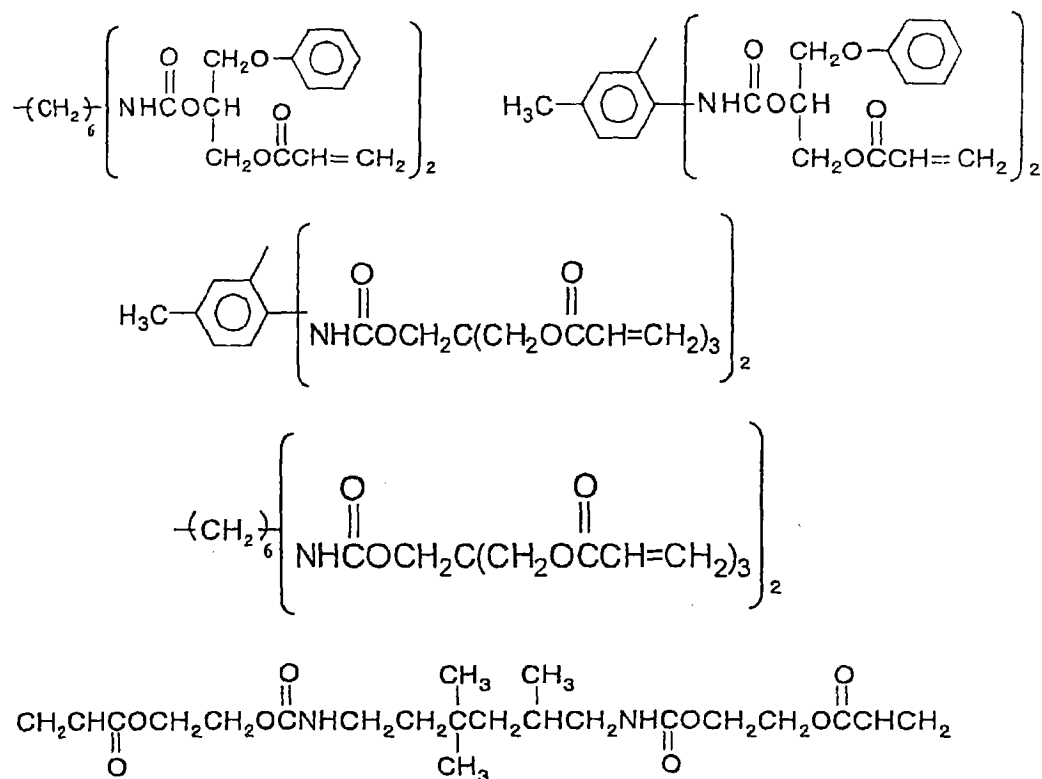
[0099] $-\text{CH}_2-\text{GH}_2-$



[0100] 通式(1)所示的丙烯酸系单体中,优选2官能~6官能的丙烯酸系单体。

[0101] 以下举出本发明中可以使用的丙烯酸系单体的具体例子,但本发明中可以使用的丙烯酸系单体并非局限于这些例子。

[0102]



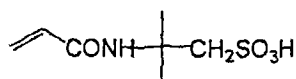
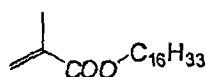
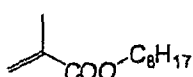
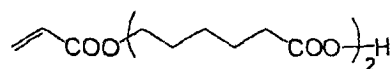
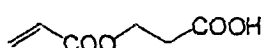
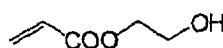
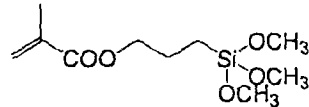
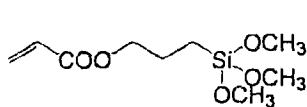
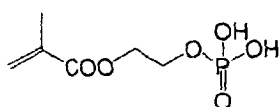
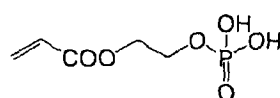
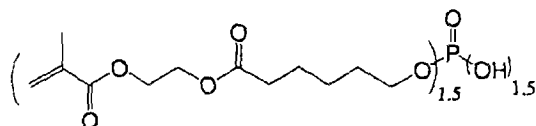
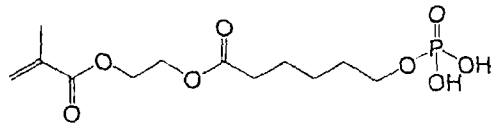
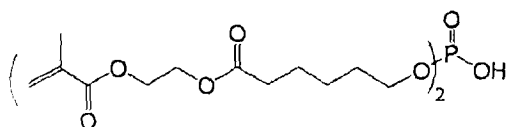
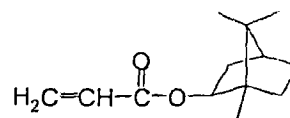
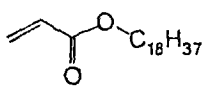
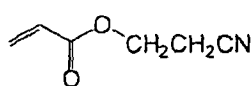
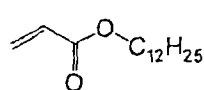
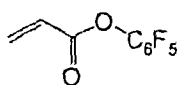
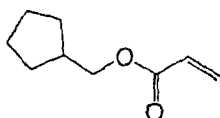
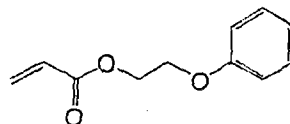
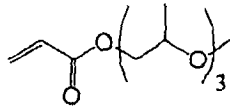
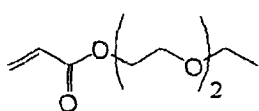
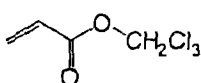
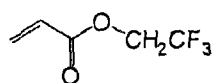
[0103] 本发明的丙烯酸系单体优选分子量为100~5000、更优选为200~2000、进一步优选为300~1000。本发明的丙烯酸系单体可以仅单独使用1种,还可以组合2种以上使用。

[0104] 本发明的阻隔膜的有机层中可以使用仅聚合本发明的丙烯酸系单体而得到的树脂,但优选使用将本发明的丙烯酸系单体和除此以外的单体进行共聚而得到的树脂。作为可以与本发明的丙烯酸系单体共聚的单体,可以举出本发明的丙烯酸系单体以外的丙烯酸系单体、苯乙烯系单体、乙烯酯系单体、丙烯酰胺系单体、马来酸系单体。优选单官能单体、更优选单官能的丙烯酸酯单体或单官能的甲基丙烯酸酯单体。单官能的丙烯酸酯单体或单官能的甲基丙烯酸酯单体的分子量并无特别限定,通常使用150~600的单体。共聚的单

体可以仅单独使用 1 种,也可以组合 2 种以上使用。

[0105] 以下举出单官能单体的优选具体例子,但本发明中可以使用的单官能单体并非局限于此。

[0106]



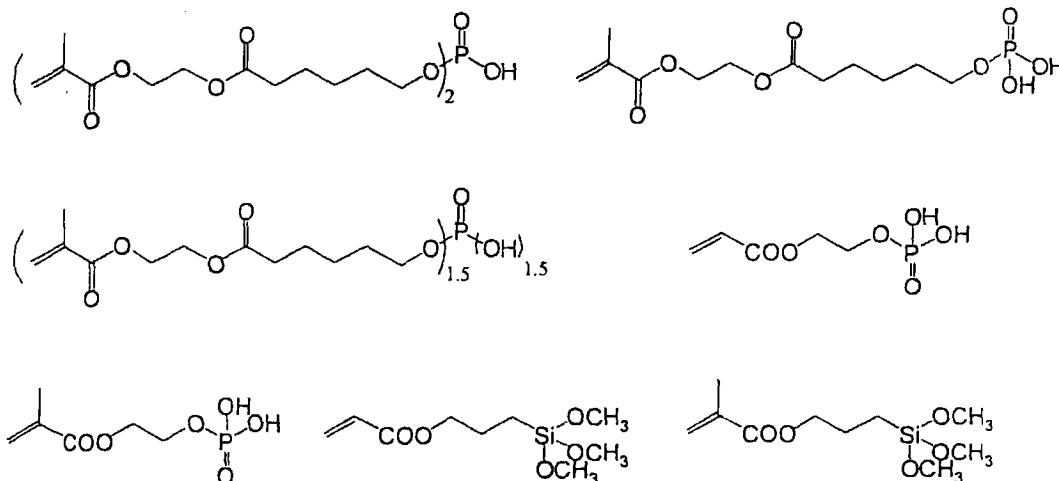
[0107] 本发明的丙烯酸系单体与本发明以外的单体的摩尔比并无特别限定。优选使相对于本发明的丙烯酸系单体 1 摩尔为 0 ~ 20 摩尔的除其以外的单体共聚、更优选共聚 0 ~ 10 摩尔, 进一步优选共聚 0 ~ 5 摩尔。

[0108] 本发明的丙烯酸系单体或含有本发明以外的单体的单体混合物中,为了改善粘附

性,也可以含有磷酸系的(甲基)丙烯酸酯单体或具有硅烷偶联基的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0109] 以下举出磷酸系单体或含硅烷偶联基的单体的优选具体例,但本发明中可以使用的并非局限于这些。

[0110]



[0111] 有机层的形成方法可以举出通常的溶液涂覆法或真空制膜法等。溶液涂覆法例如可以通过浸涂法、气刀涂覆法、帘式淋涂法、辊涂法、绕线棒涂覆法、凹版涂覆法、滑动涂覆法、或美国专利第 2681294 号说明书中记载的使用料斗的挤压涂覆法来进行涂覆。真空制膜法并无特别限定,优选美国专利 4842893 号、4954371 号、5032461 号各说明书所记载的闪蒸蒸镀法。

[0112] 单体聚合法并无特别限定,优选使用加热聚合、光(紫外线、可见光线)聚合、电子束聚合、等离子体聚合或它们的组合。其中,特别优选光聚合。进行光聚合时,并用光聚合引发剂。光聚合引发剂的例子可以举出由 Ciba Specialty Chemicals 公司出售的 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 TP0、Darocure 1173 等)、Quantacure PDO、由 Sartomer 公司出售的 Ezacure 系列(例如 Ezacure T2M、Ezacure T2T 等)等。

[0113] 照射的光通常为利用高压水银灯或低压水银灯照射的紫外线。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。丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯由于因空气中的氧而受到聚合阻碍,因此优选降低聚合时的氧浓度或氧分压。

[0114] 通过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。利用减压法来降低聚合时的氧分压时,优选总压为 1000Pa 以下、更优选为 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。单体的聚合优选在通过涂覆单体混合物等而配置在塑料薄膜上之后进行。

[0115] 有机层的无机层侧表面的粗糙度算术平均偏差值为 0.5nm 以下。优选为 0.4nm 以下、更优选为 0.3nm 以下。

[0116] 有机层的膜厚并无特别限定,过薄时则难以获得膜厚的均匀性;过厚时由于外力而发生裂缝、阻隔性易于降低。从此观点出发,有机层的厚度优选为 50 ~ 5000nm、更优选为 200 ~ 2000nm。

[0117] 本发明的阻隔膜由于具有在易粘接层上层叠了含有以具有氨基甲酸酯基的丙烯酸系单体为聚合成分并使其固化而得到的树脂的有机层的结构,因此粘附性有所改善,即便弯曲也难以剥离。因此,本发明的阻隔膜的水蒸汽阻隔性高、即便弯曲也可以维持其较高的阻隔性。

[0118] (无机层)

[0119] 无机层通常是由金属化合物构成的薄膜的层。无机层的形成方法只要是可以形成目标薄膜的方法,则可以使用任何方法。例如有蒸镀法、溅射法、离子镀法等物理气相生长法(PVD)、各种化学气相生长法(CVD)、镀覆或溶胶-凝胶法等液相生长法。其中,从可以避免无机层形成时热量对塑料薄膜的影响、生产速度快、易于获得均一薄膜层的方面出发,优选使用物理气相生长法(PVD)或化学气相生长法(CVD)。无机层所含的成分只要是能够满足上述性能则无特别限定,例如可以使用含有选自Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce或Ta等中的1种以上金属的氧化物、氮化物或氧氮化物等。其中,优选选自Si、Al、In、Sn、Zn、Ti中的金属的氧化物、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。这些成分也可以含有其它元素作为副成分。

[0120] 本发明中,由于在平滑的有机层上形成无机层,因此可以形成平滑性高的无机层。通过本发明形成的无机层的平滑性以10 μ m见方的平均粗糙度(Ra值)计,优选为0.5nm以下、更优选为0.3nm以下、进一步优选为0.1nm以下。

[0121] 无机层的厚度并无特别限定,优选为10~300nm的范围内、更优选为10~200nm、进一步优选为20~100nm、特别优选为30~70nm。

[0122] 无机层也可以2层以上层叠。此时,各层可以是相同组成也可以是不同的组成。另外,2层以上层叠时,优选按照各个无机层在上述优选范围内的方式来设计。

[0123] (有机层和无机层的层叠)

[0124] 本发明的阻隔膜只要具有在塑料薄膜上依次设有易粘接层、有机层、无机层的结构即可,也可以在无机层上形成任何层。例如,优选例子可以举出在无机层上交替层叠有机层和无机层的结构。最上层可以是无机层也可以是有有机层。

[0125] 有机层和无机层的层叠可以根据所需的层构成,通过将有机层和无机层依次反复制膜而进行。利用溅射法、真空蒸镀法、离子镀法、等离子体CVD法等真空制膜法形成无机层时,优选也通过上述闪蒸蒸镀法等真空制膜法来形成有机层。制作阻隔膜的期间,特别优选在过程中不返回至大气压、而是在1000Pa以下的真空中层叠有机层和无机层。压力更优选为100Pa以下、进一步优选为50Pa以下、特别优选为20Pa以下。

[0126] 本发明的阻隔膜可以优选作为各种元件的基板或密封薄膜来使用。例如还可以作为有机EL元件或太阳能电池元件的基板或密封薄膜来使用。这里,本发明的阻隔膜优选按照易粘接层侧接近元件侧的方式进行密封。另外,可以设置在元件的两面,也可以设置于单面。本发明的显示元件可以举出圆偏振片、液晶显示元件、接触面板、有机EL元件等。本发明中使用的太阳能电池元件可以使用作为太阳能电池元件而通常使用的元件。例如可以举出单晶硅系太阳能电池元件、多晶硅系太阳能电池元件、单接合型或串联结构型等所构成的非晶形硅系太阳能电池元件、砷化镓(GaAs)或磷化铟(InP)等III-V族化合物半导体太阳能电池元件、碲化镉(CdTe)等II-VI族化合物半导体太阳能电池元件、铜/铟/硒系(所谓的CIS系)、铜/铟/镓/硒系(所谓的CIGS系)、铜/铟/镓/硒/硫系(所谓的CIGSS系)等

I-III-VI 族化合物半导体太阳能电池元件、色素敏化型太阳能电池元件、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 / 硒系 (所谓的 CIS 系) 、铜 / 铟 / 镓 / 硒系 (所谓的 CIGS 系) 、铜 / 铟 / 镓 / 硒 / 硫系 (所谓的 CIGSS 系) 等 I-III-VI 族化合物半导体太阳能电池元件。

[0127] < 有机 EL 元件 >

[0128] 本发明的阻隔膜可以优选作为有机 EL 元件的基板来使用。因此,说明使用了本发明的阻隔膜的有机 EL 元件 (以下称为本发明的有机 EL 元件) 。

[0129] 本发明的有机 EL 元件在基板上具有阴极和阳极、在两电极间具有含有机发光层 (以下有时仅称作“发光层”。) 的有机化合物层。从发光元件的性质考虑,优选阳极和阴极中的至少一个电极为透明的。

[0130] 本发明的有机化合物层的层叠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。而且,还可以在空穴输送层和发光层之间、或者发光层和电子输送层之间具有电荷阻断层等。在阳极和空穴输送层之间还可以具有空穴注入层、在阴极和电子输送层之间还可以具有电子注入层。另外,各层也可以分为多个次生层 (日语原文为 : 二次層) 。

[0131] (阳极)

[0132] 阳极通常只要具有作为向有机化合物层供给空穴的电极的功能即可,其形状、结构、大小等并无特别限定,可以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设置。

[0133] 阳极的材料例如可以优选举出金属、合金、金属氧化物、导电性化合物、或它们的混合物。阳极材料的具体例子可以举出掺杂有铟或氟等的氧化锡 (ATO、FTO)、氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡 (ITO)、氧化锌铟 (IZO) 等导电性金属氧化物、金、银、铬、镍等金属、这些金属与导电性金属氧化物的混合物或层叠物、碘化铜、硫化铜等无机导电性物质、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等有机导电性材料、它们与 ITO 的层叠物等。其中优选导电性金属氧化物,从生产率、高导电性、透明性等方面出发,特别优选 ITO。

[0134] 阳极可以考虑到与构成阳极的材料适合性,按照从例如印刷方式、涂覆方式等湿式方式、真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等物理方式、CVD、等离子体 CVD 法等化学方式等中适当选择的方法而形成在上述基板上。例如,阳极的材料选择 ITO 时,阳极的形成可以按照直流或高频率溅射法、真空蒸镀法、离子镀法等进行。

[0135] 本发明的有机 EL 元件中,阳极的形成位置并无特别限定,可以根据发光元件的用途、目的来适当选择,但优选形成在上述基板上。此时,阳极可以形成在基板的整个一个表面上,还可以形成在其一部分上。另外,形成阳极时的布图可以通过利用光刻法等化学蚀刻来进行,还可以通过利用激光等的物理蚀刻来进行,另外还可以重叠掩模后进行真空蒸镀或溅射等来实施,还可以通过剥离法 (lift off) 或印刷法来进行。阳极的厚度可以根据构成阳极的材料适当选择,无法一概而论,但通常为 10nm ~ 50 μ m 左右、优选为 50nm ~ 20 μ m。

[0136] 阳极的电阻值优选为 $10^3 \Omega / \square$ 以下、更优选为 $10^2 \Omega / \square$ 以下。阳极为透明时,可以是无色透明,也可以是有色透明。为了获得来自透明阳极侧的发光,其透射率优选为 60% 以上、更优选为 70% 以上。另外,对于透明阳极,在泽田丰监修《透明电极膜的新进展》シ一

エムシー刊(1999)中有详细叙述,可以将其所记载的事项适用于本发明。使用耐热性低的塑料薄膜时,优选使用 ITO 或 IZO、并在 150℃ 以下的低温下制膜而成的透明阳极。

[0137] (阴极)

[0138] 阴极通常只要具有作为向有机化合物层注入电子的功能即可,其形状、结构、大小等并无特别限定,可以根据发光元件的用途、目的,从公知的电极材料中适当选择。构成阴极的材料例如可以举出金属、合金、金属氧化物、导电性化合物、它们的混合物等。具体例子可以举出碱金属(例如 Li、Na、K、Cs 等)、碱土类金属(例如 Mg、Ca 等)、金、银、铅、铝、钠-钾合金、锂-铝合金、镁-银合金、铟、镱等稀土类金属等。这些物质可以单独使用 1 种,但从兼顾稳定性和电子注入性的观点出发,可以优选并用 2 种以上。

[0139] 其中,从电子注入性的方面出发,构成阴极的材料优选碱金属或碱土类金属,从保存安定性优异的方面出发,优选以铝为主体的材料。

[0140] 以铝为主体的材料是指单独的铝、铝和 0.01 ~ 10 质量%的碱金属或碱土类金属的合金或它们的混合物(例如锂-铝合金、镁-铝合金等)。另外,阴极的材料详述于日本特开平 2-15595 号公报、日本特开平 5-121172 号公报中,记载于这些公报中的材料在本发明中也可以适用。

[0141] 阴极的形成方法并无特别限定,可以根据公知的方法进行。例如可以考虑与构成上述阴极的材料的适合性,按照从印刷方式、涂覆方式等湿式方式、真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等物理方式、CVD、等离子体 CVD 法等化学方式等中适当选择的方法来形成。例如,阴极的材料在选择金属等时,可以按照将其 1 种或 2 种以上同时或依次进行溅射的方法等进行。形成阴极时的布图可以通过利用光刻法等化学蚀刻来进行,也可以通过利用激光等的物理蚀刻来进行,还可以重叠掩模后进行真空蒸镀或溅射等来实施,还可以通过剥离法或印刷法来进行。

[0142] 本发明中,阴极形成位置并无特别限定,可以形成在整个有机化合物层上,还可以形成在其一部分上。另外,也可以在阴极和上述有机化合物层之间以 0.1 ~ 5nm 的厚度插入碱金属或碱土类金属的氟化物、氧化物等所形成的电介质层。该电介质层也可以看作一种电子注入层。电介质层例如可以通过真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等来形成。阴极的厚度可以根据构成阴极的材料来适当选择,不能一概而论,但通常为 10nm ~ 5 μm 左右、优选为 50nm ~ 1 μm。

[0143] 另外,阴极可以是透明的也可以是不透明的。透明的阴极可以如下形成:将阴极材料薄薄地制膜,达到 1 ~ 10nm 的厚度,进而层叠 ITO 或 IZO 等透明导电性材料,从而形成。

[0144] (有机化合物层)

[0145] 说明本发明的有机化合物层。

[0146] 本发明的有机 EL 元件具有含有发光层的至少一层有机化合物层,作为有机发光层以外的其它有机化合物层,可以举出如上所述的空穴输送层、电子输送层、电荷阻断层、空穴注入层、电子注入层等各层。

[0147] 本发明的有机 EL 元件中,构成有机化合物层的各层也优选可以通过蒸镀法、溅射法等干式制膜法、转印法、印刷法等任一个方法来形成。

[0148] (1) 有机发光层

[0149] 有机发光层具有下述功能:在施加电场时从阳极、空穴注入层或空穴输送层获取

空穴,从阴极、电子注入层或电子输送层获取电子,并提供空穴和电子的再结合场所,从而使其发光。本发明的发光层可以仅由发光材料构成,还可以是基质材料和发光材料的混合层的构成。发光材料可以是萤光发光材料也可以是磷光发光材料,掺杂剂可以是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,例如可以举出混合有电子输送性的基质材料和空穴输送性的基质材料的构成。而且,发光层中也可以含有没有电荷输送性、不发光的材料。另外,发光层可以是1层也可以是2层以上,各个层也可以以不同的发光色发光。

[0150] 作为本发明中可以使用的荧光发光材料的例子,例如可以举出苯并噁唑衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯乙烯基苯衍生物、聚苯基衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、萘酰亚胺衍生物、香豆素衍生物、稠合芳香族化合物、紫环酮衍生物、噁二唑衍生物、噁嗪衍生物、醛连氮衍生物、pyralidine 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、噻二唑并吡啶衍生物、环戊二烯衍生物、苯乙烯基胺衍生物、二氧代吡咯并吡咯衍生物、芳香族二次甲基化合物、以 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或甲撑吡咯衍生物的金属络合物为代表的各种金属络合物等,聚噻吩、聚苯撑、聚苯撑乙烯撑等聚合物化合物、有机硅烷衍生物等化合物等。

[0151] 另外,本发明中可以使用磷光发光材料例如可以举出含有过渡金属原子或镧系原子的络合物。过渡金属原子并无特别限定,优选钌、铈、钋、钨、铈、钼、铱和铂,更优选铈、铱和铂。镧系原子可以举出镧、铈、镨、钕、钐、钐、钐、铽、铽、铽、铽。这些镧系原子中优选铈、铱和钐。

[0152] 络合物的配体例如可以举出 G. Wilkinson 等著、Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press 社 1987 年发行, H. Yersin 著、[Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds] Springer-Verlag 社 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 年发行等所记载的配体等。具体的配体优选为卤素配体 (优选氯配体)、含氮杂环配体 (例如苯基吡啶、苯并喹啉、羟基喹啉、联二吡啶、菲绕啉等)、二酮配体 (例如乙酰丙酮等)、羧酸配体 (例如乙酸配体等)、一氧化碳配体、异腈配体、氰基配体, 更优选含氮杂环配体。上述络合物可以是化合物中具有一个过渡金属原子、也可以是化合物中具有 2 个以上过渡金属原子的所谓多核络合物。还可以同时含有不同种类的金属原子。

[0153] 磷光发光材料在发光层中优选含有 0.1 ~ 40 质量%、更优选含有 0.5 ~ 20 质量%。另外,本发明的发光层所含的基质材料例如可以举出具有咔唑骨架的材料、具有二芳胺骨架的材料、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和具有芳基硅烷骨架的材料、或者在后述的空穴注入层、空穴输送层、电子注入层、电子输送层的项中例示的材料。发光层的厚度并无特别限定,通常优选为 1nm ~ 500nm、更优选为 5nm ~ 200nm、进一步优选为 10nm ~ 100nm。

[0154] (2) 空穴注入层、空穴输送层

[0155] 空穴注入层、空穴输送层是具有从阳极或阳极侧获得空穴并输送至阴极侧的功能的层。空穴注入层、空穴输送层具体优选为含有唑啉衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、二苯

乙烯衍生物、硅氢烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基系化合物、卟啉系化合物、有机硅烷衍生物、碳等的层。从降低驱动电压的观点出发，空穴注入层、空穴输送层的厚度优选分别为 500nm 以下。

[0156] 空穴输送层的厚度优选为 1nm ~ 500nm、更优选为 5nm ~ 200nm、进一步优选为 10nm ~ 100nm。另外，空穴注入层的厚度优选为 0.1nm ~ 200nm、更优选为 0.5nm ~ 100nm、进一步优选为 1nm ~ 100nm。空穴注入层、空穴输送层可以是由上述材料的 1 种或 2 种以上所构成的单层结构、也可以是由相同组成或不同种类组成的多个层所构成的多层结构。

[0157] (3) 电子注入层、电子输送层

[0158] 电子注入层、电子输送层是具有从阴极或阴极侧获得电子并输送至阳极侧的功能的层。电子注入层、电子输送层具体地优选为含有三唑衍生物、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、二氧化噻喃衍生物、碳化二亚胺衍生物、亚茚基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘、茛等芳香环四羧酸酐、酞菁衍生物、以 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑为配体的金属络合物为代表的各种金属络合物、有机硅烷衍生物等的层。

[0159] 从降低驱动电压的观点出发，电子注入层、电子输送层的厚度优选分别为 50nm 以下。电子输送层的厚度优选为 1nm ~ 500nm、更优选为 5nm ~ 200nm、进一步优选为 10nm ~ 100nm。另外，电子注入层的厚度优选为 0.1nm ~ 200nm、更优选为 0.2nm ~ 100nm、进一步优选为 0.5nm ~ 50nm。电子注入层、电子输送层可以是由上述材料的 1 种或 2 种以上构成的单层结构，也可以是由相同组成或不同种类组成的多个层构成的多层结构。

[0160] (4) 空穴阻断层

[0161] 空穴阻断层是具有防止从阳极侧输送至发光层的空穴穿过阴极侧的功能的层。本发明中，可以设置空穴阻断层作为在发光层和阴极侧相邻接的有机化合物层。构成空穴阻断层的有机化合物的例子可以举出 BA1q 等铝络合物、三唑衍生物、BCP 等菲绕啉衍生物等。空穴阻断层的厚度优选为 1nm ~ 500nm、更优选为 5nm ~ 200nm、进一步优选为 10nm ~ 100nm。空穴阻断层可以是由上述材料的 1 种或 2 种以上构成的单层结构，也可以是由相同组成或不同种类组成的多个层构成的多层结构。

[0162] (保护层)

[0163] 本发明中，整个有机 EL 元件可以由保护层保护。

[0164] 保护层中所含的材料优选为具有平坦化作用的材料、具有抑制水分或氧进入元件内的功能的材料。具体例子可以举出 In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni 等金属，MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂ 等金属氧化物，SiN_x 等金属氮化物、SiN_xO_y 等金属氮氧化物，MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂ 等金属氟化物，聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚脲、聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚二氯二氟乙烯、氯三氟乙烯和二氯二氟乙烯的共聚物、将含有四氟乙烯和至少 1 种共聚用单体的单体混合物进行共聚而获得的共聚物、共聚主链上具有环状结构的含氟共聚物、吸水率为 1% 以上的吸水性物质、吸水率为 0.1% 以下的防湿性物质等。其中，优选金属的氧化物、氮化物、氮氧化物，特别优选硅的氧化物、氮化物、氮氧化物。

[0165] 保护层的形成方法并无特别限定，例如可以使用真空蒸镀法、溅射法、反应性溅射法、MBE (分子射线外延) 法、离子束法、离子镀法、等离子体聚合法 (高频激发离子镀法)、

等离子体 CVD 法、激光 CVD 法、热 CVD 法、气体源 CVD 法、真空紫外 CVD 法、涂覆法、印刷法、转印法。本发明中,保护层也可以作为导电性层使用。

[0166] (密封)

[0167] 另外,本发明的有机 EL 元件还可以使用密封容器来将整个元件密封。此外,还可以在密封容器和发光元件之间的空间中封入水分吸收剂或惰性液体。水分吸收剂并无特别限定,例如可以举出氧化钡、氧化钠、氧化钾、氧化钙、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、五氧化二磷、氯化钙、氯化镁、氯化铜、氟化铯、氟化铷、溴化钙、溴化钡、分子筛、沸石、氧化镁等。惰性液体并无特别限定,例如可以举出石蜡类、液体石蜡类、全氟烷烃或全氟胺、全氟醚等氟系溶剂、氯系溶剂、有机硅油类。

[0168] 作为其它的密封法,还可以使用所谓的固体密封法。固体密封法是在有机 EL 元件上形成保护层后,重叠粘接剂层、阻隔性支撑体层并将其固化的方法。粘接剂并无特别限定,可以举出热固化性环氧树脂、光固化性丙烯酸酯树脂等。阻隔性支撑体可以是玻璃,还可以是本发明的阻隔膜。

[0169] 进而,作为其它的密封法,还可以使用所谓的膜密封法。膜密封法是在有机 EL 元件上设置无机层、有机层的交替层叠体的方法。设置交替层叠体之前,可以用保护层覆盖有机 EL 元件。

[0170] 本发明的有机 EL 元件通过在阳极和阴极之间施加直流(根据需要也可以含有交流成分)电压(通常 2 伏特~15 伏特)或直流电流,可以获得发光。本发明的有机 EL 元件的驱动方法可以适用记载于日本特开平 2-148687 号、日本特开平 6-301355 号、日本特开平 5-29080 号、日本特开平 7-134558 号、日本特开平 8-234685 号、日本特开平 8-241047 号的各公报、日本专利第 2784615 号公报、美国专利 5828429 号、美国专利 6023308 号的各说明书等中的驱动方法。

[0171] < 太阳电池 >

[0172] 接着说明太阳电池元件。

[0173] 通过在干燥后的太阳电池用基板上形成优选由 Ib 族元素和 IIIb 族元素及 VIb 族元素构成的半导体(I-III-VI 族半导体)层的光电转换层,可以获得太阳电池单元。然后,粘贴在本发明的阻隔膜上而制成太阳电池模块。光电转换层优选为含有选自铜(Cu)、银(Ag)、镓(Ga)、铟(In)、硫(S)、硒(Se)和碲(Te)中的至少 1 个元素而成的半导体层。另外,光电转换层优选为使用硒化法、硒化流化法、3 阶段法等 CIGS 系半导体,但也可以是 Si 等 IVb 族元素所形成的半导体(IV 族半导体)、GaAs 等 IIIb 族元素和 Vb 族元素所形成的半导体(III-V 族半导体)、CdTe 等 IIb 族元素和 VIb 族元素所形成的半导体(II-VI 族半导体)或它们的组合。另外,本说明书中元素的族的记载基于短周期型周期表。

[0174] 由 Si 构成半导体的情况下,非晶硅、微晶硅薄膜层、它们中含有 Ge 的薄膜、以及它们的两层以上的串联结构可以作为光电转换层使用。成膜使用等离子体 CVD 等。

[0175] 以下举出一例表示 CIGS 的光电转换层。

[0176] 将由 Ib 族元素、IIIb 族元素、VIb 族元素构成的黄铜矿构造的半导体薄膜 CuInSe_2 (CIS 系薄膜)、或者将在其中固溶了 Ga 的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS 系薄膜)用于光吸收层的薄膜太阳电池具有显示高能量转换效率、光照射等导致的效率劣化少的优点。图 1(a)~(d) 是用于说明 CIGS 系薄膜太阳电池的单元的一般制造方法的设备的截面图。

[0177] 如图 1(a) 所示, 首先, 在基板 100 上形成作为正极侧下部电极的 Mo (钼) 电极层 200。然后, 如图 1(b) 所示, 在 Mo 电极层 200 上形成通过组成控制而显示 p^- 型、由 CIGS 系薄膜构成的光吸收层 300。然后, 如图 1(c) 所示, 在该光吸收层 300 上形成 CdS 等缓冲层 400, 在该缓冲层 400 上形成掺杂了杂质而显示 n^+ 型、由作为负极侧的上部电极的 ZnO (氧化锌) 构成的透光性电极层 500。接着, 如图 1(d) 所示, 通过机械划线装置, 从由 ZnO 构成的透光性电极层 500 至 Mo 电极层 200 集中地进行划线加工。由此, 薄膜太阳能电池的各单元被电分离 (即各单元被个别化)。用本实施方式的制造装置可以适宜地成膜的物质如下所示。

[0178] (1) 含有常温下是液态或者通过加热变为液态的元素、化合物或合金的物质

[0179] (2) 硫属化合物 (含有 S、Se、Te 的化合物)

[0180] II-VI 化合物 : ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe 等

[0181] I-III-VI₂ 族化合物 : CuInSe₂、CuGaSe₂、Cu(In,Ga)Se₂、CuInS₂、CuGaSe₂、Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 等

[0182] I-III₃-VI₅ 族化合物 : CuIn₃Se₅、CuGa₃Se₅、Cu(In,Ga)₃Se₅ 等

[0183] (3) 黄铜矿型构造的化合物以及缺陷 SutaKnight (日文原文为 : 欠陥スタナイト) 型构造的化合物

[0184] I-III-VI₂ 族化合物 : CuInSe₂、CuGaSe₂、Cu(In,Ga)Se₂、CuInS₂、CuGaSe₂、Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 等等

[0185] I-III₃-VI₅ 族化合物 : CuIn₃Se₅、CuGa₃Se₅、Cu(In,Ga)₃Se₅ 等

[0186] 但是, 在上述记载中, (In,Ga)、(S,Se) 分别表示 (In_{1-x}Ga_x)、(S_{1-y}Se_y) ($x = 0 \sim 1$ 、 $y = 0 \sim 1$)。

[0187] (光电转换层以外的构成)

[0188] 与 I-III-VI 族化合物半导体形成接合的 n 形半导体例如可以使用 CdS 和 ZnO、ZnS、Zn(O,S,OH) 等 II-VI 族化合物。这些化合物优选可以形成没有光电转换层和载体的再结合的接合界面。例如可参照特开 2002-343987 号公报。

[0189] 作为基板, 可以使用例如碱石灰玻璃等玻璃板, 聚酰亚胺等的薄膜, 以及不锈钢、钛、铝和铜等的金属板。在本发明中, 上述元件用基板特别优选薄膜状或者箔状。

[0190] 作为背面电极, 可以使用钼、铬、钨等金属, 这些金属材料即使进行热处理也难以与其他层混杂。使用含有由 I-III-VI 族化合物半导体构成的半导体层 (光吸收层) 的光电动势层时, 优选使用钼层。另外, 在背面电极中, 在光吸收层 CIGS 和背面电极的交界面上存在再结合中心。所以, 背面电极和光吸收层的连接面积存在电传导所需以上的面积时, 发电效率会降低。为了减少接触面积, 例如可以使用在电极层上绝缘材料和金属以条状并列的结构 (参见特开平 9-219530 号公报)。

[0191] 透明电极可以使用 IT0、Zno:Ga、Zno:Al、Zno:B、SnO₂ 等公知的材料。这些材料由于光透过性高、电阻低、载体移动度高, 因此优选作为电极材料。例如可参照特开平 11-284211 号公报。

[0192] 作为层构造, 可以列举出超直 (日文原文为 : スーパーストレート) 型, 衬底 (日文原文为 : サブストレート) 型。使用含有由 I-III-VI 族化合物半导体构成的半导体层 (光吸收层) 的光电动势层时, 使用衬底型构造的转换效率高, 从而优选。

[0193] (缓冲层、窗层、透明电极)

[0194] 作为缓冲层,可使用 CdS、ZnS、ZnS(O、OH)、ZnMgO。作为窗层,可使用 ZnO、ITO 等各种透明导电材料。例如提高 CIGS 的 Ga 浓度、扩大光吸收层的条带间隙时,由于使传导带过多地大于 ZnO 传导带,因此在缓冲层中优选使用传导带的能量大的 ZnMgO。通过 CIGS/缓冲层/窗层(ZnO)的条带构造,可以防止缓冲层的部分变为钉状(向上凸),饱和电流降低,或者防止变为悬崖(日语原文为:クリフ)状(凹状),开放电压、FF 降低,从而可以提高条带间隙大时的发电效率。

[0195] 实施例

[0196] 以下举出实施例和比较例,更具体地说明本发明的特征。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨就可以适当变更。因此,本发明的范围并非由以下具体例所限定。

[0197] 1. 阻隔膜的制造和评价

[0198] <实施例 1>

[0199] (1-1) 支撑体的制备

[0200] 将聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PEN 薄膜、帝人 Dupont 公司制、商品名:Teonex Q65FA)裁剪为 20cm 见方,制成支撑体。在该支撑体的一面上按照以下顺序形成各层。

[0201] (1-2) 易粘接层的形成

[0202] 在 $730\text{J}/\text{m}^2$ 的条件下对支撑体进行电晕放电处理,利用棒涂法涂覆下述组成所构成的第一层涂覆液 1。涂覆量为 $4.4\text{ml}/\text{m}^2$ 、在 180°C 下干燥 1 分钟,从而形成膜厚为 200nm 的易粘接层。

[0203] <第一层涂覆液 1>

[0204] • 聚酯树脂粘合剂 49.7 质量份

[0205] (大日本油墨化学工业株式会社制、ファインテックス ES-650、固体成分为 29%)

[0206] • 表面活性剂 A 11.4 质量份

[0207] (三洋化成工业株式会社、サンデット BL、固体成分为 10%、阴离子性)

[0208] • 表面活性剂 B 26.8 质量份

[0209] (三洋化成工业株式会社、ナロアクティール HN-100、固体成分为 5%、非离子性)

[0210] • 二氧化硅微粒分散液 C 2.4 质量份

[0211] (日本 Aerosil, ox-50, 20%水分散液)

[0212] • 胶体二氧化硅分散液 D 4.6 质量份

[0213] (日产化学, Snowtex XL 20%水分散液)

[0214] • 碳化二亚胺化合物 28.2 质量份

[0215] (日清纺株式会社制、Carbodilite V-02-L2、固体成分为 10%、碳化二亚胺当量 385)

[0216] • 蒸馏水 按照总量达到 1000 质量份来添加

[0217] (1-3) 有机层的形成

[0218] 通过棒涂法在上述制作的易粘接面上涂覆由下述组成构成的涂覆液。涂覆量为 $5\text{ml}/\text{m}^2$,在通过氮置换法使氧浓度为 0.1%的腔室内照射高压汞灯的紫外线(累积照射量约为 $2\text{J}/\text{cm}^2$)以使其固化,从而形成膜厚为 $500\text{nm}\pm 50\text{nm}$ 的有机层。

[0219] < 有机层涂覆液 >

[0220] • 2 官能聚氨酯丙烯酸单体 20g

[0221] (ダイセルサイテテック制、エベクリル 4858)

[0222] • 紫外线聚合引发剂 0.6g

[0223] (チバスペシヤリテーズ制、Irgacure 907)

[0224] • 2- 丁酮 190g

[0225] < 表面粗糙度的测定 >

[0226] 使用原子间力显微镜 (AFM) 测定表面粗糙度, 从而评价所得有机层的表面平滑性。此时, 平滑性以相对于 $1\ \mu\text{m}$ 见方的测定范围的平均粗糙度 Ra (单位为 nm) 来表示。装置使用 SPI3800N/SPA400 (SII NanoTechnology 株式会社制)、悬臂使用 SI-DF20、测定条件是操作频率为 1Hz、X、Y 数据数为 256 行。结果示于表 1。

[0227] (1-4) 无机层的形成

[0228] 使用溅射装置, 在上述有机层上形成无机层 (氧化铝层)。使用铝作为靶、使用氩作为放电气体、使用氧气作为反应气体。成膜压力为 0.1Pa、到达膜厚为 40nm。如此制作了有机无机层叠型的阻隔性薄膜。所得阻隔性薄膜的特性值 (平滑性、水蒸汽透过率) 示于表 2。

[0229] < 实施例 2 >

[0230] 形成 2 层结构的易粘接层来代替在实施例 1 的 (1-2) 中的单层结构的易粘接层。

[0231] 第一层通过与实施例 1 相同的方法和处方来制作。接着, 在该面上通过棒涂法涂覆下述的第二层涂覆液。涂覆量为 $4.4\text{ml}/\text{m}^2$ 、在 170°C 下干燥 1 分钟。如此获得了涂覆有第一层和第二层的层叠薄膜试样。除了改变 (1-2) 之外, 按照与实施例 1 相同的工序, 制造了具有 PEN 支撑体 / 易粘接层 (第一层) / 易粘接层 (第二层) / 有机层 / 无机层的构成的实施例 2 的阻隔膜。

[0232] < 第二层涂覆液 >

[0233] • 丙烯酸树脂粘合剂 62.7 质量份

[0234] ($\text{MMA}_{59}\text{-St}_9\text{-2EHA}_{26}\text{-HEMA}_5\text{-AA}_1$ 的胶乳、固体成分浓度为 28%)

[0235] • 二氧化硅微粒分散液 C 2.7 质量份

[0236] • 胶体二氧化硅分散液 D 4.6 质量份

[0237] • 表面活性剂 A 9.6 质量份

[0238] • 表面活性剂 B 26.8 质量份

[0239] • 碳化二亚胺化合物

[0240] 按照相对于粘合剂的添加量达到表 1 的量来添加

[0241] (日清纺株式会社制、Carbodilite V-02-L2、固体成分为 10%、碳化二亚胺当量 385)

[0242] • 蒸馏水 按照整体达到 1000 质量份来添加

[0243] 其中, 上述中 MMA 表示甲基丙烯酸甲酯、St 表示苯乙烯、2EHA 表示丙烯酸 2- 乙基己酯、HEMA 表示羟基甲基丙烯酸酯、AA 表示丙烯酸酸。另外, 数字表示重量比。

[0244] < 实施例 3 >

[0245] 除了使用由下述组成构成的第一层涂覆液 2 来代替实施例 1 的 (1-2) 中的第一层涂覆液 1 之外,按照与实施例 1 相同的工序,制造了具有 PEN 支撑体 / 易粘接层 (第一层) / 有机层 / 无机层的构成的实施例 3 的阻隔膜。

[0246] < 第一层涂覆液 2 >

[0247] • 丙烯酸树脂粘合剂 62.7 质量份

[0248] (MMA₅₉-St₉-2EHA₂₆-HEMA₅-AA₁ 的胶乳、固体成分浓度为 28%)

[0249] • 二氧化硅微粒分散液 C 2.7 质量份

[0250] • 胶体二氧化硅分散液 D 4.6 质量份

[0251] • 表面活性剂 A 9.6 质量份

[0252] • 表面活性剂 B 26.8 质量份

[0253] • 碳化二亚胺化合物

[0254] 按照相对于粘合剂的添加量达到表 1 的量来添加

[0255] (日清纺株式会社制、Carbodilite V-02-L2、固体成分为 10%、碳化二亚胺当量 385)

[0256] • 蒸馏水 按照整体达到 1000 质量份来添加

[0257] 其中,上述中 MMA 表示甲基丙烯酸甲酯、St 表示苯乙烯、2EHA 表示丙烯酸 2-乙基己酯、HEMA 表示羟基甲基丙烯酸酯、AA 表示丙烯酸酸。另外,数字表示重量比。

[0258] < 比较例 1 >

[0259] 在按照实施例 1 的 (1-1) 制备的支撑体上不形成易粘接层、而是形成了有机层。除了使用单官能丙烯酸酯 (ダイセルサイテック公司制、ODA-N) 来代替 2 官能聚氨酯丙烯酸酯之外,通过与实施例 1 的 (1-3) 相同的方法来形成有机层。在所形成的有机层上按照实施例 1 的 (1-4) 形成无机层,从而制造了具有 PEN 支撑体 / 有机层 / 无机层的构成的比较例 1 的阻隔膜。

[0260] < 比较例 2 >

[0261] 除了使用 2 官能聚氨酯丙烯酸酯 (ダイセルサイテック公司制、EB4858) 来代替单官能丙烯酸酯之外,按照与比较例 1 相同的方法,制造了具有 PEN 支撑体 / 有机层 / 无机层的构成的比较例 2 的阻隔膜。

[0262] < 比较例 3 >

[0263] 除了使用 2 官能丙烯酸酯 (ダイセルサイテック公司制、DPGDA) 来代替 2 官能聚氨酯丙烯酸酯之外,按照与实施例 1 相同的方法,制造了具有 PEN 支撑体 / 易粘接层 / 有机层 / 无机层的构成的比较例 3 的阻隔膜。

[0264] < 比较例 4 >

[0265] 除了将比较例 3 中的易粘接层制成与实施例 2 相同的 2 层结构之外,按照与比较例 3 相同的方法,制造了具有 PEN 支撑体 / 易粘接层 (第一层) / 易粘接层 (第二层) / 有机层 / 无机层的构成的比较例 4 的阻隔膜。

[0266] < 试验例 >

[0267] 使用水蒸汽透过率测定器 (MOCON 公司制、PERMATRAN-W3/31) 来测定上述实施例和比较例中制造的各阻隔膜在 40℃、相对湿度 90% 下的水蒸汽透过率。该测定的检测限值

为 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。

[0268] 将不弯曲各阻隔膜而测定时的结果、在以曲率半径为 20mm (20mmR) 弯曲后测定时的结果、在以曲率半径为 10mm (10mmR) 弯曲后测定时的结果、在以曲率半径为 5mm (5mmR) 弯曲后测定时的结果示于表 1 中。各阻隔膜的弯曲通过圆筒形心轴法 (JIS K5600-5-1) 来进行。

[0269] 表 1

[0270]

	易粘接层的有无	有机层中所使用的单体	有机层表面的 Ra (nm)	透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)			
				无弯曲	20mmR 弯曲后	10mmR 弯曲后	5mmR 弯曲后
实施例1	有	2官能聚氨酯丙烯酸酯	0.5	0.005	0.005	0.010	0.010
实施例2	有	2官能聚氨酯丙烯酸酯	0.3	0.005	0.005	0.005	0.005
实施例3	有	2官能聚氨酯丙烯酸酯	0.5	0.005	0.0065	0.010	0.010
比较例1	无	单官能丙烯酸酯	0.7	0.050	0.07	0.120	0.200
比较例2	无	2官能聚氨酯丙烯酸酯	0.5	0.010	0.020	0.050	0.090
比较例3	有	2官能丙烯酸酯	0.5	0.010	0.010	0.030	0.100
比较例4	有	2官能丙烯酸酯	0.3	0.005	0.010	0.020	0.045

[0271] 由表 1 可知,有机层的无机层侧表面的粗糙度算术平均偏差值为 0.5nm 以下、且有机层含有以 2 官能聚氨酯丙烯酸酯为聚合成分并使其固化而得到的树脂的实施例 1 ~ 3 的阻隔膜即便在弯曲后也显示出较高的水蒸汽阻隔性。特别是使用聚酯树脂作为易粘接层的粘合剂的实施例 1 和实施例 2,弯曲后的水蒸汽阻隔性显著地高。与此相对,有机层的表面的粗糙度算术平均偏差值超过 0.5nm 的比较例 1 的阻隔膜、不具有易粘接层的比较例 2 的阻隔膜、有机层中使用 2 官能丙烯酸酯来代替 2 官能聚氨酯丙烯酸酯的比较例 3 和比较例 4 的阻隔膜的弯曲后的水蒸汽阻隔性均很差。由以上可知,根据本发明,通过在有机层中选择使用以特定的聚氨酯丙烯酸酯为聚合成分并使其固化而得到的树脂、且使有机层的无机层侧的表面的粗糙度算术平均偏差值为 0.5nm 以下,即便在弯曲后也可以维持较高的水蒸汽阻隔性。

[0272] 2. 有机 EL 元件的制作及评价

[0273] (2-1) 有机 EL 元件的制作

[0274] 利用 2- 丙醇洗涤具有 ITO 膜的导电性玻璃基板 (表面电阻值为 $10\Omega/\square$) 后,进行 10 分钟的 UV- 臭氧处理。在该基板 (阳极) 上使用真空蒸镀法依次蒸镀以下的有机化合物层。

[0275] (第 1 空穴输送层)

[0276] 铜酞菁

膜厚为 10nm

[0277] (第 2 空穴输送层)

[0278] N, N' - 二苯基 -N, N' - 二萘基联苯胺

膜厚为 40nm

[0279] (发光层兼电子输送层)

[0280] 三 (8- 羟基喹啉) 铝

膜厚为 60nm

[0281] 最后,依次蒸镀氟化锂 1nm、金属铝 100nm,制成阴极,通过平行平板 CVD 法在其上施以厚度为 5 μ m 的氮化硅膜,制作了有机 EL 元件。

[0282] (2-2) 在有机 EL 元件上设置气体阻隔层

[0283] 使用热固化型的粘接剂 (Daizonichimoly 株式会社制、エポテック 310),粘贴实施例 1 或实施例 2 的阻隔膜,在 65℃ 下加热 3 小时以使粘接剂固化。如此分别制作了 20 个密封的有机 EL 元件。

[0284] (2-3) 有机 EL 元件发光面状的评价

[0285] 使用 Keithley 公司制 SMU2400 型源测量单元 (Source Measure Unit) 对刚制作后的有机 EL 元件施加 7V 的电压,从而使其发光。使用显微镜观察发光面状时,确认了各元件均可赋予没有黑斑的均匀发光。

[0286] 本发明的阻隔膜的水蒸汽阻隔性极高。另外,本发明的阻隔膜即便弯曲也可以维持较高的水蒸汽阻隔性。因此,本发明的阻隔膜可以有效地用于以挠性有机 EL 元件为代表的广泛用途中。

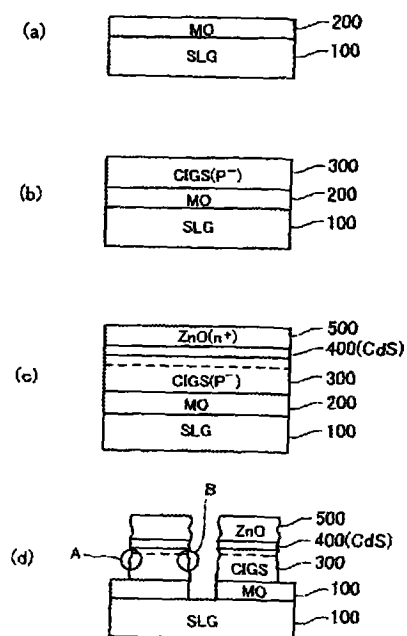


图 1