

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5914397号  
(P5914397)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

|                |              |                  |                |              |          |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|----------|
| (51) Int.Cl.   |              | F I              |                |              |          |
| <b>B 3 2 B</b> | <b>9/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>B 3 2 B</b> | <b>9/00</b>  | <b>A</b> |
| <b>H 0 5 B</b> | <b>33/04</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>H 0 5 B</b> | <b>33/04</b> |          |
| <b>H 0 1 L</b> | <b>51/50</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>H 0 5 B</b> | <b>33/14</b> | <b>A</b> |

請求項の数 9 (全 22 頁)

|           |                               |           |                    |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-56112 (P2013-56112)    | (73) 特許権者 | 306037311          |
| (22) 出願日  | 平成25年3月19日 (2013.3.19)        |           | 富士フイルム株式会社         |
| (65) 公開番号 | 特開2014-180794 (P2014-180794A) |           | 東京都港区西麻布2丁目26番30号  |
| (43) 公開日  | 平成26年9月29日 (2014.9.29)        | (74) 代理人  | 100080159          |
| 審査請求日     | 平成27年4月6日 (2015.4.6)          |           | 弁理士 渡辺 望穂          |
|           |                               | (74) 代理人  | 100090217          |
|           |                               |           | 弁理士 三和 晴子          |
|           |                               | (74) 代理人  | 100152984          |
|           |                               |           | 弁理士 伊東 秀明          |
|           |                               | (74) 代理人  | 100148080          |
|           |                               |           | 弁理士 三橋 史生          |
|           |                               | (72) 発明者  | 岩瀬 英二郎             |
|           |                               |           | 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 |
|           |                               |           | 富士フイルム株式会社内        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リタデーション値が50nm以下である支持体と、  
前記支持体の上に形成される保護無機膜と、  
前記保護無機膜の上に1以上形成される、無機膜、および、この無機膜の下地となる有機膜の組み合わせと、  
最も上の前記無機膜の上に、接着剤層によって接着される、リタデーション値が300nm以下で、ガラス転移温度が前記支持体よりも低いシーラント層とを有することを特徴とする機能性フィルム。

【請求項 2】

前記接着剤層とシーラント層との間に、前記接着剤層の成分とシーラント層の成分とが混合された混合層を有する請求項1に記載の機能性フィルム。

【請求項 3】

前記支持体と保護無機膜との間に、前記支持体の成分と保護無機膜の成分とが混合された第2混合層を有する請求項1または2に記載の機能性フィルム。

【請求項 4】

前記シーラント層のガラス転移温度が接着剤層よりも低く、前記接着剤層のガラス転移温度が支持体および有機膜よりも低い請求項1～3のいずれか1項に記載の機能性フィルム。

【請求項 5】

10

20

前記シーラント層の厚さが10～100 μmであり、かつ、前記接着剤層がシーラント層よりも薄い請求項1～4のいずれか1項に記載の機能性フィルム。

【請求項6】

前記支持体とシーラント層とが同一の材料で形成される請求項1～5のいずれか1項に記載の機能性フィルム。

【請求項7】

前記支持体およびシーラント層の少なくとも一方が、シクロオレフィンコポリマーで形成される請求項1～6のいずれか1項に記載の機能性フィルム。

【請求項8】

前記接着剤層がシランカップリング剤を有するものであり、

10

最も上の前記無機膜がケイ素化合物の膜であり、かつ、表面に-O基および-OH基の少なくとも一方が導入されたケイ素化合物を有する請求項1～7のいずれか1項に記載の機能性フィルム。

【請求項9】

前記保護無機膜および無機膜が窒化ケイ素の膜である請求項1～8のいずれか1項に記載の機能性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光素子をパッシベーション膜で保護する有機ELデバイスの封止基板として好適に用いられる機能性フィルムに関する。

20

【背景技術】

【0002】

有機EL(Electro Luminescence(エレクトロルミネッセンス))材料を用いた有機ELデバイス(OLEDデバイス)が、ディスプレイや照明装置等に利用されている。

【0003】

この有機ELデバイスに利用される有機EL材料は、非常に水分に弱い。そのため、有機ELデバイスでは、周辺部をガラス板や金属板で封止する構造を用いることで、水分による有機EL材料の劣化を防止している。

しかしながら、この方法では、金属やガラスによって装置全体を封止するので、有機ELデバイスが、重く、厚いものになってしまう。また、近年、有機ELディスプレイ等の有機ELデバイス利用する有機EL装置に要求されているフレキシブル化への対応も、困難である。

30

【0004】

これに対し、特許文献1や特許文献2に示されるように、有機EL材料を用いる発光素子(有機EL素子)、そのものにガスバリア性を付与することで、有機EL装置の軽量化や薄手化を図る方法が開発されている。

具体的には、素子基板の上に有機EL材料や電極等を有する発光素子を、ガスバリア性を有するパッシベーション膜(保護膜)で覆い、このパッシベーション膜の上に、接着剤を用いて封止基板を接着してなる積層体構造(有機EL積層体)とすることで、水分による発光素子の劣化を防止している。

40

【0005】

このような有機EL積層体において、パッシベーション膜の形成材料としては、ガスバリア性を発現する窒化ケイ素、酸化ケイ素および酸化窒化ケイ素等の無機材料が例示されている。

また、封止基板の形成材料としては、ガラス、プラスチック、石英、樹脂、金属等が例示されている。

【0006】

このパッシベーション膜および封止基板を用いる構成によれば、金属板やガラス板による周辺の封止が不要になるので、有機EL装置の軽量化や薄手化を図ることができる。

50

また、より良好に装置の軽量化や薄手化を図るためには、封止基板としてガラス等を用いるより、プラスチックフィルムを用いる方が有利である。

【0007】

このような封止基板を有する有機EL積層体において、封止基板は、通常、接着剤によって有機ELデバイス（パッシベーション膜）に接着される。

一方、特許文献3や特許文献4等にも示されるような、加熱されることで溶融して、部材同士等を接着する、いわゆる熱溶着を行うシーラント材も知られている。周知のように、有機ELデバイスの表面は、形成された発光素子に応じた凹凸を有する。このようなシーラント材を用いて、封止基板を熱溶着することにより、有機ELデバイスの表面の凹凸を溶融したシーラント剤で埋めつつ、有機ELデバイスを封止基板で封止できる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2010-198926号公報

【特許文献2】特許第5036628号公報

【特許文献3】特開2008-1760号公報

【特許文献4】特表2011-526052号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

前述のように、発光素子をパッシベーション膜で覆ってなる有機ELデバイスを、封止基板としてのプラスチックフィルムで封止すると、軽量化や薄手化は図れる。また、シーラント材を用いて封止を行うことにより、有機ELデバイス表面の凹凸を埋めて、プラスチックフィルムでの封止を行うことができる。

しかしながら、本発明者の検討によれば、シーラント材を用いてプラスチックフィルムによって有機ELデバイスを封止すると、シーラント材とプラスチックフィルムとの層間の剥離や、特にトップエミッション型の有機ELデバイスでは光学特性の劣化など、様々な問題が生じる。

【0010】

本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することにより、有機EL材料を用いる発光素子をパッシベーション膜で覆ってなる有機ELデバイスの封止基板として好適な機能性フィルムであって、光学特性の劣化等を招くことなく、水分による発光素子の劣化を好適に防止できる機能性フィルムを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

この課題を解決するために、本発明の機能性フィルムは、リタレーション値が50nm以下である支持体と、支持体の上に形成される保護無機膜と、保護無機膜の上に1以上形成される、無機膜、および、この無機膜の下地となる有機膜の組み合わせと、最も上の無機膜の上に、接着剤層によって接着される、リタレーション値が300nm以下で、ガラス転移温度が支持体よりも低いシーラント層とを有することを特徴とする機能性フィルムを提供する。

40

【0012】

このような本発明の機能性フィルムにおいて、接着剤層とシーラント層との間に、接着剤層の成分とシーラント層の成分とが混合された混合層を有するのが好ましい。

また、支持体と保護無機膜との間に、支持体の成分と保護無機膜の成分とが混合された第2混合層を有するのが好ましい。

また、シーラント層のガラス転移温度が接着剤層よりも低く、接着剤層のガラス転移温度が支持体および有機膜よりも低いのが好ましい。

また、シーラント層の厚さが10～100μmであり、かつ、接着剤層がシーラント層よりも薄いのが好ましい。

50

また、支持体とシーラント層とが、同系の材料で形成されるのが好ましい。

また、支持体およびシーラント層の少なくとも一方が、シクロオレフィンコポリマーで形成されるのが好ましい。

また、接着剤層がシランカップリング剤を有するものであり、最も上の無機膜がケイ素化合物の膜であり、かつ、表面に - O 基および - O H 基の少なくとも一方が導入されたケイ素化合物を有するのが好ましい。

さらに、保護無機膜および無機膜が窒化ケイ素の膜であるのが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

このような本発明の機能性フィルムによれば、層間の剥離や有機 E L デバイスの光学特性の劣化等を生じることなく、有機 E L 材料を用いる発光素子をパッシベーション膜で覆ってなる有機 E L デバイス、中でも特にトップエミッション型の有機 E L デバイスを封止して、水分による発光素子の劣化を、より好適に防止できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】( A ) および ( B ) は、本発明の機能性フィルムの一例を概念的に示す図である。

【図 2】図 1 ( A ) に示される機能性フィルムで有機 E L デバイスを封止してなる有機 E L 積層体の一例を概念的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の機能性フィルムについて、添付の図面に示される好適実施例を基に、詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

図 1 ( A ) に、本発明の機能性フィルムの一例を概念的に示す。

図示例の機能性フィルム 1 0 は、支持体 1 2 の上に、保護無機膜 1 4 を有し、この上に、無機膜 1 8 と、この無機膜 1 8 の下地となる有機膜 1 6 とを有し、さらに、接着剤層 2 0 によって、無機膜 1 8 と、シーラント層 2 4 とを接着してなるものである。また、図示例の機能性フィルム 1 0 は、好ましい態様として、接着剤層 2 0 とシーラント層 2 4 との間に、両層の成分が混合された、混合層 2 6 を有する。

【 0 0 1 7 】

なお、図示例の機能性フィルム 1 0 は、無機膜 1 8 と下地の有機膜 1 6 との組み合わせを、1 つのみ有するが、本発明の機能性フィルム 1 0 は、この組み合わせを、1 以上、有するものである。

従って、本発明の機能性フィルム 1 0 は、例えば図 1 ( B ) に示す機能性フィルム 1 0 b のように、無機膜 1 8 と下地の有機膜 1 6 との組み合わせを 2 つ有するものでもよく、あるいは、3 以上、有するものでもよい。なお、本発明の機能性フィルム 1 0 は、下地の有機膜 1 6 と無機膜 1 8 との組み合わせを 1 つ有する場合でも、複数有する場合でも、無機膜 1 8 と下地の有機膜 1 6 との積層構造の最上層 ( 支持体 1 2 と最も離間する膜 ) は、無機膜 1 8 であり、最上層の無機膜 1 8 とシーラント層 2 4 とが、接着剤層 2 0 によって

【 0 0 1 8 】

このような本発明の機能性フィルム 1 0 は、図 2 に概念的に示すように、ガラス板等の素子基板 3 0 の上に発光素子 3 2 を形成し、発光素子 3 2 ( および素子基板 3 0 ) を覆って窒化ケイ素等からなるパッシベーション膜 3 4 を形成してなる有機 E L デバイス 3 6 の封止基板として、好適に利用される。

具体的には、図 2 に示すように、機能性フィルム 1 0 は、パッシベーション膜 3 4 とシーラント層 2 4 とを対面して積層され、シーラント層 2 4 を熔融して、シーラント層 2 4 とパッシベーション膜 3 4 とを熱融着することで、有機 E L デバイス 3 6 を封止する。これにより、有機 E L デバイス 3 6 を機能性フィルム 1 0 で封止してなる有機 E L 積層体を

形成する。

中でも、本発明の機能性フィルム10は、素子基板30と逆側（パッシベーション膜34側）に光を発光する、トップエミッション型の有機ELデバイス（有機EL装置）の封止基板として、特に好適に利用される。

#### 【0019】

本発明の機能性フィルム10において、支持体12（基板・基材）は、リタデーション値(Retardation)が50nm以下の透明なシート状物である。

前述のように、本発明の機能性フィルム10は、トップエミッション型の有機ELデバイスの封止に好適に利用される。そのため、支持体12のリタデーション値が50nmを超えると、本発明の機能性フィルム10を封止基板としてトップエミッション型の有機ELデバイス36を封止した際に、光の利用効率が悪くなる、有機ELディスプレイに利用した場合に画質が劣化する、コントラストが低下する、干渉縞が視認され易くなる等の問題が生じる。

以上の点を考慮すると、支持体12のリタデーション値は、20nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましい。

#### 【0020】

支持体12は、リタデーション値が50nm以下で、透明なものであれば、公知のシート状物が、各種、利用可能である。

具体的には、ポリカーボネート（PC）、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、トリアセチルセルロース（TAC）、透明ポリイミドなどからなる、リタデーション値が50nm以下のプラスチックフィルムが、好適に例示される。

なお、以下の説明では、リタデーション値が50nm以下のプラスチックフィルムを、低リタデーションフィルムとも言う。

#### 【0021】

ここで、後述する無機膜18およびパッシベーション膜34の負荷を軽減し、水分等による発光素子32の劣化を、より好適に防止するためには、支持体12自身が、水分透過率が低く、かつ、含水分量が少ないのが好ましい。

加えて、フレキシブルな有機ELディスプレイや有機EL照明等の有機EL装置を製造するためには、支持体12も可撓性に優れるのが好ましい。

この点を考慮すると、支持体12は、特に、ポリカーボネート、シクロオレフィンポリマーおよびシクロオレフィンコポリマーからなる低リタデーションフィルムが好適である。その中でも、シクロオレフィンポリマーおよびシクロオレフィンコポリマーからなる低リタデーションフィルムは、支持体12として好適である。その中でも特に、シクロオレフィンコポリマーからなる低リタデーションフィルムは、支持体12として好適に例示される。

#### 【0022】

支持体12の厚さは、機能性フィルム10の用途や大きさに応じて、適宜、設定すればよい。ここで、本発明者の検討によれば、支持体12の厚さは、10～200μm程度が好ましい。

支持体12の厚さを、この範囲とすることにより、機能性フィルム10を封止基板とする有機EL積層体（有機EL装置）の軽量化や薄手化等の点で、好ましい結果を得る。

なお、支持体12は、例示した低リタデーションフィルムの表面に、反射防止膜などの必要な機能を発現する膜が形成されたものであってもよい。

#### 【0023】

本発明の機能性フィルム10において、支持体12の表面には、保護無機膜14が形成（成膜）される。保護無機膜14は、無機化合物からなる膜（無機化合物を主成分とする膜（層））で、有機膜16の形成時に、支持体12を保護するための膜である。

#### 【0024】

前述のように、本発明の機能性フィルム10は、リタデーション値が50nm以下の低

10

20

30

40

50

リタレーションフィルムを支持体 12 として用いる。

また、無機膜 18 の下地となる有機膜 16 は、通常、有機膜 16 となる有機化合物を溶剤に溶解してなる塗料を用いる、いわゆる塗布法やフラッシュ蒸着で形成される。さらに、これらの方法では、塗料の被覆性や、形成した膜の表面の平滑性を確保するために、有機膜 16 となる塗料は、メチルエチルケトン (MEK) やメチルイソブチルケトン (MIBK) などの低沸点の有機溶剤を用いるのが好ましい。

【0025】

ところが、低リタレーションフィルムは、一般的に、有機溶剤によって溶解や変質等が生じ易い傾向にある。そのため、低リタレーションフィルムである支持体 12 の表面に、塗布法等で有機膜 16 を形成すると、塗料を塗布した際に、溶剤によって、支持体 12 の表面の溶解や変質等が生じる場合がある。

支持体 12 の表面の溶解や変質等が生じると、支持体 12 のリタレーション値が変化する、光透過率が下がる、ヘイズが上がる等の不都合が生じ、機能性フィルム 10 の光学的な特性が低減する。すなわち、支持体 12 に低リタレーションフィルムを用いても、その効果を十分に発現することができない。その結果、機能性フィルム 10 を封止基板として用いる有機 EL 装置の性能が低下してしまう。

【0026】

これに対し、本発明の機能性フィルム 10 は、低リタレーションフィルムである支持体 12 の表面に保護無機膜 14 を形成し、その上に、下地となる有機膜 16 と無機膜 18 との組み合わせを形成する。

そのため、本発明によれば、低リタレーションフィルムを支持体 12 として用いて、塗布法で有機膜 16 を形成しても、支持体 12 の光学特性の低下や変動を防止できる。これにより、支持体 12 として低リタレーションフィルムを用いた効果を十分に発現して、支持体 12 のリタレーション値の変動が無く (極めて小さく)、また、リタレーション値が低く、かつ、全光線透過率等の透明性が高く、さらに、ヘイズも低い、光学特性に優れた機能性フィルム 10 を実現できる。

【0027】

保護無機膜 14 の形成材料は、有機溶剤が透過しない膜を形成できるものであれば、各種の無機化合物が利用可能である。

具体的には、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化インジウムスズ (ITO) などの金属酸化物； 窒化アルミニウムなどの金属窒化物； 炭化アルミニウムなどの金属炭化物； 酸化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸炭化ケイ素、酸化窒化炭化ケイ素などのケイ素酸化物； 窒化ケイ素、窒化炭化ケイ素などのケイ素窒化物； 炭化ケイ素等のケイ素炭化物； これらの水素化物； これら 2 種以上の混合物； および、これらの水素含有物等の、無機化合物が、好適に例示される。

特に、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化アルミニウムは、透明性が高く、かつ、緻密であるため、好適に利用される。中でも特に、窒化ケイ素は、より緻密で、透明性が高いので、好適に利用される。

【0028】

なお、ガスバリア性の高い機能性フィルム 10 を得るためには、後述する無機膜 18 と同様、保護無機膜 14 もガスバリア性を発現するのが好ましい。

従って、この点、および、生産性を考慮すると、保護無機膜 14 は、目的とするガスバリア性を主に発現する無機膜 18 と同じ材料で形成するのが好ましい。また、この点、および、支持体 12 の光学特性の確保という点でも、透明性が高く、かつ、高いガスバリア性が得られる窒化ケイ素は、保護無機膜 14 として、好適に用いられる。

【0029】

また、保護無機膜 14 をケイ素化合物で形成する際には、保護無機膜 14 の表面に、-O 基および / または -OH 基、特に -OH 基が導入されているのが好ましい。なお、保護無機膜 14 への -OH 基等の導入は、後述する無機膜 18 と同様に行えばよい。

表層の保護無機膜 14 の表面に - O 基や - O H 基が導入されており、かつ、後述する有機膜 16 がシランカップリング剤を含有することで、保護無機膜 14 と有機膜 16 との密着性を、より好適に確保できる。この点に関しては、後に無機膜 18 と接着剤層 20 とを例示して、詳述する

#### 【 0 0 3 0 】

本発明の機能性フィルム 10 において、保護無機膜 14 の厚さは、形成材料に応じて、有機膜 16 を形成する塗料（有機溶剤）が、支持体 12 に至ることを防止できる厚さを、適宜、設定すればよい。ここで、本発明者の検討によれば、保護無機膜 14 の厚さは、5 ~ 200 nm が好ましい。

保護無機膜 14 の厚さを 5 nm 以上とすることにより、より確実に、有機膜 16 を形成する塗料による支持体 12 の溶解を防止できる。また、保護無機膜 14 がガスバリア性を発現して、ガスバリア性の向上や、後述する有機膜 16 / 無機膜 18 の積層数の低減等を図ることができる。

また、保護無機膜 14 の厚さを 200 nm 以下とすることにより、保護無機膜 14 に割れやヒビが生じることを好適に防止でき、保護無機膜 14 によるガスバリア性の向上効果や、有機膜 16 の塗料による支持体 12 の溶解防止効果を、より確実に得られる。

以上の点を考慮すると、保護無機膜 14 の厚さは、10 ~ 100 nm が好ましい。

#### 【 0 0 3 1 】

本発明の機能性フィルム 10 において、支持体 12 と保護無機膜 14 との間には、両者の成分が混合されてなる、混合層 28（第 2 混合層）を有するのが好ましい。

前述のように、支持体 12 は低リタレーションフィルムである。また、支持体 12 と保護無機膜 14 とは、屈折率等の光学特性が全く異なる場合も多い。支持体 12 に、光学特性が全く異なる保護無機膜 14 が直接的に積層されると、両者の光学特性の違いによって、層間で光学特性が大きく変動してしまう可能性が有る。そのため、支持体 12 としてリタレーション値が 50 nm 以下の低リタレーションフィルムを用いても、その光学特性を十分に発現できなくなってしまう場合が有る。

#### 【 0 0 3 2 】

これに対し、支持体 12 の成分と保護無機膜 14 の成分とが混合された混合層 28 は、両者の中間的な光学特性を有する。従って、混合層 28 は、支持体 12 と保護無機膜 14 との間で、屈折率等の光学特性の急激な変化を押さえる、緩衝層のように作用する。そのため、支持体 12 と保護無機膜 14 との間に、このような混合層 28 を有することにより、低リタレーションフィルムである支持体 12 の光学特性を十分に発現した、優れた光学特性を有する機能性フィルム 10 を得ることができる。

しかも、支持体 12 と保護無機膜 14 との間に、このような混合層 28 を有することにより、温度や湿度の変化に起因する機能性フィルム 10（特に無機膜 18）の損傷を、好適に防止でき、さらに、支持体 12 と保護無機膜 14 との密着性を、向上できる。

#### 【 0 0 3 3 】

窒化ケイ素等の無機化合物からなる保護無機膜 14 は、通常、後述する無機膜 18 と同様にプラズマ CVD やスパッタリング等の気相堆積法で形成する。

支持体 12 と保護無機膜 14 との成分が混合されてなる混合層 28 は、気相堆積法による保護無機膜 14 の形成の際に、プラズマによる支持体 12 のエッチングや、支持体 12 にかかるバイアスによるイオン等の引き込みを制御することで、形成できる。

#### 【 0 0 3 4 】

支持体 12 と保護無機膜 14 との成分が混合されてなる混合層 28 の厚さは、1 ~ 100 nm が好ましい。

混合層 28 の厚さが 1 nm 未満では、混合層 28 を形成する効果を十分に得ることができない場合が有る。逆に、混合層 28 の厚さが 100 nm を超えると、混合層 28 が厚すぎて、機能性フィルム 10 の光学特性が低下する懸念が有る。さらに、混合層 28 の厚さが 100 nm を超えると、混合層 28 に割れやヒビ等を生じ、これに起因して、ガスバリア性が低下する可能性が有る。

10

20

30

40

50

以上の点を考慮すると、混合層 28 の厚さは、2 ~ 30 nm が好ましく、特に、5 ~ 15 nm が好ましい。

【0035】

なお、支持体 12 と保護無機膜 14 との成分が混合されてなる混合層 28 の厚さは、一例として、支持体 12 の表面に保護無機膜 14 が形成された積層体の断面を、走査型電子顕微鏡等で観察して、混合層 28 の下端（支持体 12 側）と上端との距離（厚さ方向の距離）を測定することで、この断面における混合層 28 の厚さを測定する。この断面の厚さ測定を、任意に選択した 10 カ所（10 の断面）で行い、10 カ所の断面における混合層 28 の厚さの平均を、混合層 28 全体の厚さとするればよい。

【0036】

保護無機膜 14 の上には、有機膜 16 が形成される。有機膜 16 は、有機化合物からなる膜（有機化合物を主成分とする膜（層））で、基本的に、モノマーおよび/またはオリゴマを、架橋（重合）したものである。

有機膜 16 は、機能性フィルム 10 において主にガスバリア性を発現する無機膜 18 の下地層となるものである。

【0037】

機能性フィルム 10 は、無機膜 18 の下地となる有機膜 16 を有することにより、支持体 12 の表面の凹凸や、表面に付着している異物等を包埋して、無機膜 18 の形成面（成膜面）を適正にできる。その結果、形成面の全面に、隙間無く、割れやヒビ等の無い適正な無機膜 18 を形成できる。

本発明の機能性フィルム 10 は、このような有機/無機の積層構造を有することにより、水蒸気透過率が  $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$  未満となるような、高いガスバリア性能を得ることができる。すなわち、有機/無機の積層構造を有する、高いガスバリア性能を有する機能性フィルム 10 を有機 EL デバイスの封止基板として用いることにより、好適に、水分等による発光素子 32 の劣化を防止できる。

【0038】

加えて、機能性フィルム 10 は、この下地となる有機膜 16 を有することにより、この有機膜 16 が、無機膜 18 のクッションとしても作用する。そのため、有機 EL デバイス 36 と機能性フィルム 10 とを接着する際の押圧時や、有機 EL デバイス 36 が外部から衝撃を受けた場合などに、この有機膜 16 のクッション効果によって、無機膜 18 の損傷を防止できる。

これにより、図 2 に示すような有機 EL 積層体において、機能性フィルム 10 が適正にガスバリア性能を発現して、水分による発光素子 32 の劣化を、好適に防止できる。

【0039】

機能性フィルム 10 において、有機膜 16 の形成材料としては、各種の有機化合物（樹脂/高分子化合物）が、利用可能である。

具体的には、ポリエステル、アクリル樹脂、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、フッ素化ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、セルロースアシレート、ポリウレタン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、フルオレン環変性ポリエステル、アクリロイル化合物、などの熱可塑性樹脂、あるいはポリシロキサン、その他の有機ケイ素化合物の膜が好適に例示される。これらは、複数を併用してもよい。

【0040】

中でも、ガラス転移温度や強度に優れる等の点で、ラジカル重合性化合物および/またはエーテル基を官能基に有するカチオン重合性化合物の重合体から構成された有機膜 16 は、好適である。

中でも特に、上記強度に加え、屈折率が低い、透明性が高く光学特性に優れる等の点で、アクリレートおよび/またはメタクリレートのモノマーやオリゴマの重合体を主成分と

10

20

30

40

50



する、ガラス転移温度が120以上のアクリル樹脂やメタクリル樹脂は、有機膜16として好適に例示される。

その中でも特に、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(DPGDA)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(TMPTA)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(DPHA)などの、2官能以上、特に3官能以上のアクリレートおよび/またはメタクリレートのモノマーやオリゴマの重合体を主成分とする、アクリル樹脂やメタクリル樹脂は、好適に例示される。また、これらのアクリル樹脂やメタクリル樹脂を、複数、用いるのも好ましい。

有機膜16を、このようなアクリル樹脂やメタクリル樹脂で形成することにより、骨格がしっかりした下地の上に無機膜18を形成できるので、より緻密でガスバリア性が高い無機膜18を形成できる。

10

#### 【0041】

有機膜16の厚さは、0.5~5μmが好ましい。

有機膜16の厚さを0.5μm以上とすることにより、より好適に無機膜18の形成面を適正にして、割れやヒビ等の無い適正な無機膜18を、形成面の全面に渡って形成できる。また、有機膜16の厚さを0.5μm以上とすることにより、有機ELデバイス36と機能性フィルム10とを接着する際の押圧時などにおける、クッションとしての効果を十分に発揮して、無機膜18の損傷を、より確実に防止できる。

また、有機膜16の厚さを5μm以下とすることにより、有機膜16が厚すぎることに起因する、有機膜16のクラックや、機能性フィルム10のカール等の問題の発生を、好適に防止することができる。

20

以上の点を考慮すると、有機膜16の厚さは、1~3μmとするのが、より好ましい。

#### 【0042】

なお、図1(B)に示すガスバリアフィルムのように、複数の有機膜16を有する場合には、各有機膜16の厚さは、同じでも、互いに異なってもよい。

また、複数の有機膜16を有する場合には、各有機膜16の形成材料は、同じでも異なってもよい。しかしながら、生産性等の点からは、全ての有機膜16を、同じ材料で形成するのが好ましい。

#### 【0043】

有機膜16は、塗布法やフラッシュ蒸着等の公知の方法で形成すればよい。

30

また、保護無機膜14との密着性を向上するために、有機膜16は、シランカップリング剤を含有するのが好ましい。前述のように保護無機膜14をケイ素化合物で形成し、かつ、保護無機膜14の表面に-OH基等が導入され、さらに、有機膜16がシランカップリング剤を含有することにより、後述する無機膜18と接着剤層20との密着性と同様の作用で、保護無機膜14と有機膜16との密着性を確保できる。

#### 【0044】

有機膜16の上には、この有機膜16を下地として、無機膜18が形成される。

無機膜18は、無機化合物からなる膜(無機化合物を主成分とする膜(層))で、機能性フィルム10において、ガスバリア性を主に発現するものである。

また、本発明の機能性フィルム10においては、この有機膜16と無機膜18との積層構造において、最上層は無機膜18となり、この最上層の無機膜18とシーラント層24とが、接着剤層20によって接着される。

40

#### 【0045】

無機膜18としては、ガスバリア性を発現する無機化合物からなる膜が、各種、利用可能である。

具体的には、前述の保護無機膜14において例示した無機化合物からなる膜が、好適に例示される。特に、透明性が高く、かつ、優れたガスバリア性を発現できる点で、ケイ素化合物からなる膜は、好適に例示される。その中でも特に、窒化ケイ素からなる膜は、より優れたガスバリア性に加え、透明性も高く、好適に例示される。

#### 【0046】

50

なお、図１（Ｂ）に示す機能性フィルム１０ｂのように、複数の無機膜１８を有する場合には、各無機膜１８の形成材料は、互いに異なってもよい。しかしながら、生産性等を考慮すれば、全ての無機膜１８を、同じ材料で形成するのが好ましい。

また、無機膜１８と保護無機膜１４も、異なる材料で形成してもよいが、同様の理由で、同じ材料で形成するのが好ましい。

【００４７】

また、無機膜１８をケイ素化合物で形成する際には、最上層の無機膜１８の表面に、－Ｏ基および／または－ＯＨ基、特に－ＯＨ基が導入されているのが好ましい。特に、最上層の無機膜１８が窒化ケイ素で形成され、その表面に、－Ｏ基および／または－ＯＨ基、特に－ＯＨ基が導入されているのが好ましい。

10

表層の無機膜１８の表面に－Ｏ基や－ＯＨ基が導入されており、かつ、後述する接着剤層２０がシランカップリング剤を含有することで、無機膜１８と接着剤層２０との密着性を、より好適に確保できる。この点に関しては、後に詳述する。

【００４８】

無機膜１８の厚さは、形成材料に応じて、目的とするガスバリア性を発現できる厚さを、適宜、決定すればよい。なお、本発明者の検討によれば、無機膜１８の厚さは、１０～２００ｎｍとするのが好ましい。

無機膜１８の厚さを１０ｎｍ以上とすることにより、十分なガスバリア性能を安定して発現する無機膜１８が形成できる。また、無機膜１８は、一般的に脆く、厚過ぎると、割れやヒビ、剥がれ等を生じる可能性が有るが、無機膜１８の厚さを２００ｎｍ以下とすることにより、割れが発生することを防止できる。

20

また、このような点を考慮すると、無機膜１８の厚さは、１０～１００ｎｍにするのが好ましく、特に、２０～７５ｎｍとするのが好ましい。

なお、図１（Ｂ）に示す機能性フィルム１０ｂのように、複数の無機膜１８を有する場合には、各無機膜１８の厚さは、同じでも異なってもよい。

【００４９】

また、本発明の機能性フィルム１０は、後述する接着剤層２０およびシーラント層２４を形成する前の状態で、水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であるのが好ましい。

このような構成を有することにより、本発明の機能性フィルム１０を封止基板として用いる有機ＥＬデバイス３６の発光素子３２の水分による劣化を、より好適に防止できる。

30

【００５０】

無機膜１８は、公知の方法で形成すればよい。具体的には、ＣＣＰ－ＣＶＤやＩＣＰ－ＣＶＤ等のプラズマＣＶＤ、マグネトロンスパッタリングや反応性スパッタリング等のスパッタリング、真空蒸着など、気相堆積法（気相成膜法）が好適に例示される。

【００５１】

ここで、気相堆積法によって形成されるケイ素化合物からなる膜では、全てのケイ素が例えば窒化ケイ素などの目的とする化合物となっているわけではなく、未結合の結合手を有するケイ素も存在する。特に、膜の表面では、未結合の結合手を有するケイ素が多量に存在している。

そのため、無機膜１８を形成した後、膜の表面を空気（大気）に曝せば、この未結合の結合手に－Ｏ基や－ＯＨ基が結合して、無機膜１８の表面に、前述のように－Ｏ基や－ＯＨ基、特に、－ＯＨ基を導入できる。

40

【００５２】

無機膜１８の上には、接着剤層２０によって、シーラント層（熱溶着層）２４が接着される。

前述のように、本発明の機能性フィルム１０は、有機ＥＬデバイス３６の封止基板として好適に用いられる。シーラント層２４は、本発明の機能性フィルム１０を有機ＥＬデバイス３６（パッシベーション膜３４）等に熱溶着（ヒートシール／熱シール）するための層である。

ここで、本発明の機能性フィルム１０においては、シーラント層２４は、リタデーショ

50

ン値が300nm以下で、かつ、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、支持体12よりも低い材料で形成される。

【0053】

本発明の機能性フィルム10は、前述のように、低リタレーションフィルムである支持体12の上に保護無機膜14を有し、その上に、無機膜18と下地の有機膜16とを有する有機/無機の積層体構造を有する。すなわち、本発明の機能性フィルム10は、低リタレーションで、光学特性に優れ、しかもガスバリア性に優れた、有機/無機の積層構造を有するガスバリアフィルムの上に、接着剤層20によって、低リタレーションのシーラント層24を接着してなる構成を有する。

【0054】

前述のように、近年では、有機EL装置に対して、薄手化や軽量化の要求が高くなっている。加えて、用途によっては、有機EL装置には、折り曲げ等が可能なフレキシブル性を有することも、求められている。この軽量化および薄手化を考慮すると、有機ELデバイス36を封止する封止基板としては、プラスチックフィルムを用いるのが有利である。

これに対して、図2に示すように、本発明の機能性フィルム10を封止基板として、有機ELデバイス36を封止することにより、封止基板としてプラスチックフィルムを用いた場合と同様に、封止基板としてガラス板等を用いている従来の有機EL積層体に比して、軽量化および薄手化を図ることができる。

【0055】

また、シーラント層24による熱溶着によって、有機ELデバイス36に接着するので、溶融したシーラント層24が、有機ELデバイス36(パッシベーション膜34)の凹凸に追従して、好適に、この凹凸を埋めて封止を行うことができる。さらに、有機ELデバイス36の表面の凹凸によるアンカリング効果によって、機能性フィルム10と有機ELデバイス36との密着性も確保できる。

また、本発明の機能性フィルム10は、支持体12およびシーラント層24が低リタレーションであり、かつ、保護無機膜14を有するので、有機ELデバイス36を封止した際に、機能性フィルム10が有機ELデバイス36の光学特性に悪影響を与えることが無く、高画質な有機ELディスプレイなど、光学特性に優れた有機EL装置を製造することができる。

しかも、本発明の機能性フィルム10は、有機ELデバイス等に熱溶着されるので、この時にシーラント層24が溶融し、再度、固化する。この際に、シーラント層24は、T<sub>g</sub>以上になって、延伸することなく接着が行われると考えられ、その結果、リタレーション値が低下するので、より、光学特性に優れた有機EL積層体を形成できる。

【0056】

また、前述のように、本発明の機能性フィルム10は、有機/無機の積層構造を有する、水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満となるような、高いガスバリア性能を有する。そのため、本発明の機能性フィルム10を封止基板として用いることにより、有機ELデバイス36の発光素子32の水分による劣化を、より好適に防止できる。

また、シーラント層24のT<sub>g</sub>が支持体12のT<sub>g</sub>よりも低いので、熱溶着する際に、支持体12は自身の強度を保つことができる。そのため、支持体12の変形等によって無機膜18等が損傷することを防止して、機能性フィルム10が、優れたガスバリア性能を適正に発現できる。加えて、シーラント層24のT<sub>g</sub>を支持体12のT<sub>g</sub>よりも低くすることで、より低温で機能性フィルム10を有機ELデバイス36に熱溶着できる。

【0057】

本発明の機能性フィルム10において、シーラント層24は、リタレーション値が300nm以下で、T<sub>g</sub>が支持体12よりも低いシート状物である。

前述のように、本発明の機能性フィルム10は、トップエミッション型の有機ELデバイスの封止に好適に利用される。そのため、シーラント層24のリタレーション値が300nmを超えると、前述の支持体12において例示した、光の利用効率の低下や有機ELディスプレイの画質劣化などと同様の問題が生じる。

10

20

30

40

50

この点を考慮すると、シーラント層 24 のリタデーション値は、100 nm 以下が好ましく、50 nm 以下がより好ましい。

【0058】

シーラント層 24 は、上記リタデーション値を有し、Tg が支持体 12 よりも低いものであれば、公知のシート状物が、各種、利用可能である。

具体的には、先に支持体 12 において例示した低リタデーションフィルムを形成する材料のうちの Tg が低い材料で形成される、リタデーション値が 300 nm 以下のプラスチックフィルムが好適に例示される。また、これらの材料と各種の成分（例えば、ポリエチレン（PE）等）とを配合してなる Tg が低い材料で形成される、リタデーション値が 300 nm 以下のプラスチックフィルムも好適に例示される。

以下、便宜的に、リタデーション値が 300 nm 以下のプラスチックフィルムも、低リタデーションフィルムとも言う。

また、支持体 12 と同様の理由で、シーラント層 24 は、特に、低 Tg のポリカーボネート、シクロオレフィンポリマーおよびシクロオレフィンコポリマーからなる低リタデーションフィルム、ならびに、これらの材料を配合した低 Tg の材料からなる低リタデーションフィルムが好適である。その中でも、低 Tg のシクロオレフィンポリマーおよびシクロオレフィンコポリマーからなる低リタデーションフィルム、ならびに、これらの材料を配合した低 Tg の材料からなる低リタデーションフィルムは、シーラント層 24 として好適である。その中でも特に、低 Tg のシクロオレフィンコポリマーからなる低リタデーションフィルムおよび低 Tg のシクロオレフィンコポリマーを配合した低 Tg の材料からなる低リタデーションフィルムは、シーラント層 24 として好適に例示される。

【0059】

ここで、本発明の機能性フィルム 10 においては、支持体 12 とシーラント層 24 とは、同系の材料で形成するのが好ましい。例えば、支持体 12 の形成材料がシクロオレフィンコポリマーである場合には、シーラント層 24 の形成材料もシクロオレフィンコポリマーであるのが好ましい。

これにより、機能性フィルム 10 内において、透湿による各層（膜）の変形量の違いを抑制することができ、湿熱環境下における、変形による無機膜 18（保護無機膜 14）の破壊を好適に防止できる等の点で好ましい結果を得ることができる。

【0060】

また、シーラント層 24 の Tg は、支持体 12 の Tg よりも低ければ良いが、両者の Tg の差は、大きい方が好ましい。具体的には、シーラント層 24 の Tg は、支持体 12 の Tg よりも 50 以上低いのが好ましく、特に、80 以上低いのが好ましい。

これにより、有機 EL デバイス 36 を本発明の機能性フィルム 10 で封止する際に、より確実に、支持体 12 が、加熱による変形に対して強度を保つことができ、支持体 12 の変形に起因する無機膜 18 の損傷等を、より好適に防止でき、さらに、熱溶着の温度を低下できる。

【0061】

また、シーラント層 24 は、例えば JIS Z 0208 に準拠して測定した水蒸気透過率が、60、90% RH の環境下、厚さ 100  $\mu$ m 換算で、50 [g/(m<sup>2</sup>・day)] 未満のガスバリア性を有するのが好ましい。

有機 EL デバイス 36 を本発明の機能性フィルム 10 で封止した際における、発光素子 32 の劣化の原因として、シーラント層 24 の端部から侵入した水分、および、接着剤層 20 および後述する混合層 26 からのアウトガスが例示される。特に、接着剤層 20 等からのアウトガスは、ガスバリア性を有する無機膜 18 とパッシベーション膜 34 との間の空間に存在するガスであるので、加熱溶着時等に逃げ場が無く、発光素子 32 に大きな悪影響を与える可能性が有る。

これに対し、シーラント層 24 の水蒸気透過率が 50 [g/(m<sup>2</sup>・day)] 未満であることにより、シーラント層 24 の端部から侵入した水分や、接着剤層 20 等からのアウトガスによる発光素子 32 の劣化を、好適に防止できる。

## 【 0 0 6 2 】

シーラント層 2 4 は、厚すぎると、シーラント層 2 4 の端部からの水分の侵入が多くなって、この水分が、発光素子 3 2 の劣化を招く可能性が有る。その反面、シーラント層 2 4 は、有機 E L デバイス 3 6 を本発明の機能性フィルム 1 0 で封止する際に、有機 E L デバイス 3 6 の表面の凹凸を十分に埋めて、かつ、この凹凸によって無機膜 1 8 が損傷することを防止するクッションとしての作用も有する必要がある。

以上の点を考慮すると、シーラント層 2 4 の厚さは、5 ~ 1 0 0  $\mu$ m が好ましく、1 0 ~ 7 0  $\mu$ m が、より好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

接着剤層 2 0 は、無機膜 1 8 とシーラント層 2 4 とを接着可能で、かつ、機能性フィルム 1 0 の光学特性に悪影響を与えないものであれば、各種の接着剤が利用可能である。

具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、および、ウレタン樹脂等の接着剤等が例示される。中でも、光学特性等の点で、アクリル樹脂の接着剤は、好適に用いられる。

また、接着剤層 2 0 は、アウトガスが少ない物を用いるのが好ましく、アウトガスを放出しない物を用いるのが、より好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

ここで、本発明の機能性フィルム 1 0 においては、接着剤層 2 0 は、シランカップリング剤を含有するのが好ましい。また、前述のように、接着剤層 2 0 でシーラント層 2 4 と接着される無機膜 1 8 は、表面に - O 基および / または - O H 基が導入されているのが好ましい。

これにより、接着剤層 2 0 と無機膜 1 8 との密着力を、より高くできる。

## 【 0 0 6 5 】

周知のように、シランカップリング剤は、ケイ素に、アルコキシ基等の加水分解性基と、アミノ基などの有機物との反応や相互作用とが期待できる有機官能基とを、結合させるものである。

シランカップリング剤は、加水分解性基が加水分解することにより - O H 基となり、この - O H 基と無機化合物表面の - O H 基とが脱水縮合することにより、無機化合物表面との間で、強い共有結合を生じる。また、シランカップリング剤は、有機性官能基と有機化合物との共重合等によって、有機化合物とも強固に結び着く。シランカップリング剤は、これにより、有機物と無機物との密着性を向上する。

## 【 0 0 6 6 】

ここで、本発明者の検討によれば、無機膜 1 8 がケイ素化合物である場合には、その表面に - O 基、好ましくは - O H 基を導入して『 S i O H 』のような状態にしておくことにより、接着剤層 2 0 が含有するシランカップリング剤の加水分解反応、および、脱水縮合が、好適に発生する。

すなわち、無機膜 1 8 の表面に - O H 基等を導入することにより、無機膜 1 8 の表面から - O H 基等が放出されてシランカップリング剤の加水分解反応が生じ、ケイ素化合物とシランカップリング剤とが脱水縮合による共有結合によって結合され、より高い、接着剤層 2 0 と無機膜 1 8 との密着力が得られる。

## 【 0 0 6 7 】

また、一般的に、シランカップリング剤を用いる場合には、p H 調整剤を添加して（酸やアルカリを添加して）、p H 調整を行う。ところが、シランカップリング剤を含有する接着剤に p H 調整剤を添加すると、雰囲気湿度や、有機溶剤からの給水によって、前述の加水分解が進行して、接着剤の粘度上昇等の不都合が生じる。

これに対し、本発明者の検討によれば、接着剤層 2 0 がシランカップリング剤を含有し、かつ、ケイ素化合物からなる無機膜 1 8 の表面に - O 基や O H 基を導入しておけば、p H 調整剤を添加して p H 調整を行わなくても、高い密着力が得られる。すなわち、この構成によれば、接着剤層 2 0 から、不都合の原因ともなり得る p H 調整剤を無くすことも可能である。

## 【 0 0 6 8 】

前述のシーラント層 24 と同様、接着剤層 20 が厚すぎると、端部から水分が侵入し、この水分によって発光素子 32 が劣化する可能性が有る。さらに、接着剤層 20 が厚くなると、接着剤層 20 から排出される水分等のガス（アウトガス）が多くなり、このアウトガスが有機 EL デバイスを劣化させる可能性が有る。従って、接着剤層 20 は、無機膜 18 とシーラント層 24 とを接着可能であれば、薄い方が好ましい。

具体的には、接着剤層 20 は、シーラント層 24 よりも薄くするのが好ましい。従って、接着剤層 20 の厚さは、10  $\mu\text{m}$  以下、特に、5  $\mu\text{m}$  以下とするのが好ましい。

#### 【0069】

前述のように、本発明の機能性フィルム 10 は、シーラント層 24 の Tg が支持体 12 の Tg よりも低い。ここで、好ましくは、シーラント層 24 の Tg は接着剤層 20 の Tg よりも低く、さらに、接着剤層 20 の Tg は、支持体 12 および有機膜 16 よりも低いのが好ましい。

10

このような構成を有することにより、機能性フィルム 10 を熱融着する際に、シーラント層 24 が変形しても、この変形が無機膜 18 に伝わるのを、接着剤層 20 で抑制することができる。さらに、機能性フィルム 10 を熱融着する際に、シーラント層 24（接着剤層 20）が変形しても、有機膜 16 および支持体 12 によって、無機膜 18（保護無機膜 14）を支えることができる。そのため、この構成を有することにより、機能性フィルム 10 を熱融着する際に、無機膜 18 がシーラント層 24 の変形に追従して損傷することを、好適に防止できる。

#### 【0070】

20

さらに、接着剤層 20 は、柔軟性が高いのが好ましい。具体的には、接着剤層 20 は、鉛筆硬度が 3H 以下であり、かつ、有機膜 16 の鉛筆硬度よりも低いのが好ましい。

このような構成を有することにより、機能性フィルム 10 を熱融着する際に、接着剤層 20 がシーラント層 24 の流動を阻害することを防止して、より確実な熱溶着が可能となる。また、熱溶着の際に接着剤層 20 が変形しても、有機膜 16 が無機膜 18 を支えることができるので、無機膜 18 の損傷を、より確実に防止できる。

#### 【0071】

図示例の機能性フィルム 10 は、好ましい態様として、接着剤層 20 とシーラント層 24 との間に、接着剤層 20 の成分とシーラント層 24 の成分とが混合された、混合層 26 を有する。

30

前述のように、シーラント層 24 は、低リタレーションフィルムである。また、シーラント層 24 と接着剤層 20 とは、屈折率等の光学特性が全く異なる場合も多い。シーラント層 24 に、光学特性が全く異なる接着剤層 20 が直接的に積層されると、この光学特性の差等によって、層間で光学特性が大きく変動してしまう可能性が有る。そのため、シーラント層 24 としてリタレーション値が 300 nm 以下の低リタレーションフィルムを用いても、その光学特性を十分に発現できなくなってしまう場合が有る。

#### 【0072】

これに対し、接着剤層 20 の成分とシーラント層 24 の成分とが混合された混合層 26 は、両者の中間的な光学特性を有する。従って、混合層 26 は、接着剤層 20 とシーラント層 24 との間で、屈折率等の光学特性の急激な変化を押さえる、緩衝層のように作用する。そのため、接着剤層 20 とシーラント層 24 との間に、このような混合層 26 を有することにより、低リタレーションフィルムであるシーラント層 24 の光学特性を、十分に発現した、優れた光学特性を有する機能性フィルム 10 を得ることができる。

40

しかも、接着剤層 20 とシーラント層 24 との間に、このような混合層 26 を有することにより、接着剤層 20 とシーラント層 24 との密着力を高くして、両層の層間での剥離を、より好適に防止できる。さらに、混合層 26 を有することにより、接着剤層 20 が、熱溶着を行う際におけるシーラント層 24 の変形にも好適に追従して、密着力を維持できると共に、無機膜 18 がシーラント層 24 の変形に追従して損傷することも防止できる。

#### 【0073】

このような混合層 26 は、一例として、接着剤層 20 となる接着剤（塗料）を塗布して

50

、シーラント層 2 4（シーラント層 2 4 となる低リタレーションフィルム）を積層した後、接着剤が硬化する前に、シーラント層 2 4 の T g よりも高い温度にシーラント層 2 4 を加熱して、シーラント層 2 4 を熔融させながら、接着剤の硬化を行う方法が例示される。

この混合層 2 6 を形成するためのシーラント層 2 4 の熔融は、短時間で十分であり、例えば、1 ~ 6 0 秒程度で良い。

また、混合層 2 6 は、極薄くても十分に前述の効果を発現するが、機能性フィルム 1 0 の光学特性に影響を及ぼさない厚さとするのが好ましく、5 ~ 1 0 0 n m 程度の厚さ、特に、1 0 ~ 5 0 n m 程度の厚さとするのが好ましい。

なお、このシーラント層 2 4 と接着剤層 2 0 との成分が混合された混合層 2 6 の厚さは、先の支持体 1 2 と保護無機膜 1 4 との成分が混合されてなる混合層 2 8 と、同様に測定すればよい。

10

このような本発明の機能性フィルム 1 0 は、シーラント層 2 4 を積層した全積層体として、リタレーション値が 3 0 0 n m 以下であるのが好ましく、1 0 0 n m 以下であるのがより好ましく、5 0 n m 以下であるのが特に好ましい。

このような構成を有することにより、本発明の機能性フィルム 1 0 で、トップエミッション型の有機 E L デバイス 3 6 を封止した際に、光の利用効率の低下や画質劣化などのない、高品質な有機 E L ディスプレイ等を、より安定して作製できる。

#### 【 0 0 7 4 】

このような本発明の機能性フィルム 1 0 は、公知の成膜方法等を利用して製造できる。

一例として、まず、支持体 1 2 となる低リタレーションフィルムの表面に、プラズマ C V D によって保護無機膜 1 4 を形成し、次いで、保護無機膜 1 4 の上に塗布法によって有機膜 1 6 を形成し、さらに、有機膜 1 6 の上にプラズマ C V D によって無機膜 1 8 を形成する。この保護無機膜 1 4 の形成の際に、支持体 1 2 の成分と保護無機膜 1 4 の成分とが混合された混合層 2 8（第 2 混合層）を形成するのが好ましいのは前述のとおりである。

20

次いで、無機膜 1 8 の表面に接着剤を塗布して、シーラント層 2 4 となる低リタレーションフィルムを積層して、必要に応じて積層体を押圧した状態で、紫外線の照射や加熱等によって、接着剤を硬化して、接着剤層 2 0 によって、無機膜 1 8 とシーラント層 2 4 とを接着して、本発明の機能性フィルム 1 0 とする。

ここで、この無機膜 1 8 とシーラント層 2 4 との接着を行う際に、接着剤が未硬化の時に、シーラント層 2 4 の T g 以上の温度に、シーラント層 2 4 を加熱して、シーラント層 2 4 を熔融しつつ、接着を行うことにより、接着剤層 2 0 とシーラント層 2 4 との間に、混合層 2 6 を形成できる。

30

#### 【 0 0 7 5 】

このような本発明の機能性フィルム 1 0 の製造において、保護無機膜 1 4 の形成、有機膜 1 6 の形成、無機膜 1 8 の形成、接着剤層 2 0 の形成、シーラント層 2 4 の積層の少なくとも 1 以上を、いわゆるロール・トゥ・ロール（R t o R）を利用して行ってもよい。また、R t o R によるシーラント層 2 4 の積層には、接着剤層 2 0 となる接着剤の塗布、この接着剤の硬化、および、混合層 2 6 の形成の 1 以上を含めてもよい。

周知のように、R t o R とは、長尺な被処理基板をロール状に巻回してなる基板ロールから、被処理基板を連続的に送り出し、長手方向に搬送しつつ、各膜の成膜、シーラント層 2 4 の貼り合わせ等を行い、処理済の被処理基板を、再度、ロール状に巻回する製造方法である。この R t o R を利用することにより、本発明の機能性フィルム 1 0 を、良好な生産効率で製造することができる。

40

なお、R t o R を利用して本発明の機能性フィルム 1 0 を製造する場合には、1 回の被処理基板の送り出しおよび巻取りで、全ての処理を行ってもよい。あるいは、各膜の成膜や、シーラント層 2 4 の貼り合わせ等を、全て、別々の被処理基板の送り出しおよび巻取りで行ってもよい。あるいは、有機膜 1 6 の成膜と無機膜 1 8 の成膜を 1 回の被処理基板の送り出しおよび巻取りで行う等、適宜選択した 1 以上の処理を 1 回の被処理基板の送り出しおよび巻取りで行うようにしてもよい。

なお、本発明の機能性フィルム 1 0 は、カットシート状の支持体 1 2 に、R t o R のみ

50

ならず、各膜の成膜等を行う、いわゆる枚様式（バッチ式）の製造方法で製造してもよいのは、もちろんである。

【0076】

また、このような本発明の機能性フィルム10を封止基板として、有機ELデバイス36を封止する際には、まず、バッシベーション膜34とシーラント層24とを対面した状態で、有機ELデバイス36に機能性フィルム10を積層する。

次いで、支持体12側から機能性フィルム10を加熱して、シーラント層24をTg以上の温度にして、シーラント層24を熔融し、機能性フィルム10を有機ELデバイス36に押圧して、機能性フィルム10と有機ELデバイス36とを熱溶着して、有機EL積層体とする。

10

ここで、本発明の機能性フィルム10は、支持体12の表面に保護無機膜14を有し、支持体12のリタレーション値が50nm以下で、また、シーラント層24のリタレーション値が300nm以下で、かつ、支持体12のTgがシーラント層24のTgよりも高いので、熱溶着の際にシーラント層24の流動で無機膜18が損傷することが無く、かつ、封止後の有機EL積層体は、有機ELデバイス36の光学特性が損なわれることも防止できる。

【0077】

以上、本発明の機能性フィルムについて詳細に説明したが、本発明は、上記実施例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行なってもよいのは、もちろんである。

20

【実施例】

【0078】

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明を、より詳細に説明する。

【0079】

[実施例1]

支持体12として、厚さが100μmで、幅が1000mmで長さが50mのCOPフィルム（JSR社製 アートンフィルム）を用意した。

この支持体12は、リタレーション値が3nmで、Tgが135のものである。

【0080】

この支持体12を一般的なプラズマCVD装置に装填して、プラズマCVD（CCP-CVD）によって、窒化ケイ素からなる、厚さ25nmの保護無機膜14を形成した。

30

原料ガスは、シランガス（SiH<sub>4</sub>）、アンモニアガス（NH<sub>3</sub>）、窒素ガス（N<sub>2</sub>）および水素ガス（H<sub>2</sub>）を用いた。各ガスの供給量は、シランガスが100sccm、アンモニアガスが200sccm、窒素ガスが500sccm、水素ガスが500sccmとした。また、形成圧力（成膜圧力）は50Paとした。

さらに、供給するプラズマ励起電力は、周波数13.56MHzで3000Wとした。また、成膜中は、支持体12側（基板ホルダ）に、周波数400kHzで500Wのバイアス電力を供給した。

【0081】

室温まで冷却した後、保護無機膜14を形成した支持体12をプラズマCVD装置から取り出し、保護無機膜14の表面に、塗布法によって、厚さ2μmの有機膜16を形成した。

40

有機膜16を形成する塗料は、MEK（メチルエチルケトン）に、TMPTA（ダイセル・サイテック社製）、界面活性剤（ビックケミージャパン社製 BYK378）、光重合開始剤（チバケミカルズ社製 Irg184）、および、シランカップリング剤（信越シリコン社製 KBM5103）を添加して、調製した。

界面活性剤の添加量は、MEKを除いた濃度で1質量%、光重合開始剤の添加量は、MEKを除いた濃度で2質量%、シランカップリング剤の添加量は、MEKを除いた濃度で10質量%とした。また、これらの比率で配合した成分をMEKに希釈した塗料の固形分濃度は、15質量%とした。

50



この塗料を、ダイコータを用いて支持体 12 の表面に塗布した。次いで、80 の乾燥風で、塗料の乾燥を行った。さらに、乾燥した塗料に紫外線を照射して重合を行い、有機膜 16 を形成した。

#### 【0082】

有機膜 16 を形成した支持体 12 を、再度、先のプラズマ CVD 装置に装填して、プラズマ CVD (CCP-CVD) によって、窒化ケイ素からなる、厚さ 50 nm の無機膜 18 を形成した。

無機膜 18 は、前述の保護無機膜 14 と、同じ原料ガスを用い、同じ条件で形成した。

#### 【0083】

このようにして作製した、支持体 12 の上に、保護無機膜 14、有機膜 16 および無機膜 18 を形成した積層体を、100×100 mm のシート状に切り出した。

10

#### 【0084】

MEK に、2 種のエポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製 JER1001 および JER152)、光重合開始剤 (チバケミカルズ社製 Irg184)、および、シランカップリング剤 (信越シリコン社製 KBM502) を添加して、接着剤 (接着剤層 20 となる塗料) を調製した。

両エポキシ樹脂の添加量は、共に、MEK を除いた濃度で 47 質量%、光重合開始剤の添加量は、MEK を除いた濃度で 2 質量%、シランカップリング剤の添加量は、MEK を除いた濃度で 4 質量%とした。また、これらの比率で配合した成分を MEK に希釈した塗料の固形分濃度は、50 質量%とした。

20

#### 【0085】

さらに、シーラント層 24 として、COC と PE (LLDPE) とを配合して、厚さが 50 μm で、100×100 mm のフィルムを作製した。

このシーラント層 24 は、リタレーション値が 100 nm で、Tg が 50 のものである。

#### 【0086】

カットシート状にした積層体の無機膜 18 の表面に、バーコータを用いて、先に調製した接着剤を塗布した。なお、接着剤は、接着剤層 20 の厚さが 10 μm となるように塗布した。次いで、100 のオーブンで 1 分間、塗料の乾燥を行った。

#### 【0087】

30

乾燥した塗料の上に、シーラント層 24 を積層し、紫外線を照射して接着剤を硬化させて、接着剤層 20 によって無機膜 18 とシーラント層 24 とを接着して、機能性フィルム 10 を作製した。

なお、接着剤の硬化と同時に、ホットプレートで支持体 12 側から加熱して、30 秒間、支持体 12 の温度を 80 に保った。

作製した機能性フィルム 10 の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって確認したところ、支持体 12 と保護無機膜 14 との間に、両者の成分が混合された厚さが 25 nm の混合層 28 が形成され、また、接着剤層 20 とシーラント層 24 との間に、両層の成分が混合された厚さが 30 nm の混合層 26 が形成されていた。なお、混合層の厚さの測定方法は、前述の通りである。

40

#### 【0088】

##### [実施例 2]

保護無機膜 14 を形成する際に、支持体 12 側にバイアス電力を供給しない以外は、実施例 1 と同様にして機能性フィルム 10 を作製した。

実施例 1 と同様に、機能性フィルム 10 の断面を確認したところ、支持体 12 と保護無機膜 14 との間に、両者の成分が混合された領域が散見されたが、明らかな混合層 28 は形成されていなかった。

#### 【0089】

##### [実施例 3]

保護無機膜 14 を形成する際に支持体 12 側に供給するバイアス電力を 300 W とした

50

以外は、実施例 1 と同様にして機能性フィルム 10 を作製した。

実施例 1 と同様に確認したところ、支持体 12 と保護無機膜 14 との間に、両者の成分が混合された厚さが 10 nm の混合層 28 が形成されていた。

【0090】

[ 実施例 4 ]

接着剤層 20 となる塗料（接着剤）の硬化と同時に行った加熱を行わない以外は、実施例 1 と同様にして機能性フィルム 10 を作製した。

実施例 1 と同様に、機能性フィルム 10 の断面を確認したところ、接着剤層 20 とシーラント層 24 との間に、両層の成分が混合された混合層 26 は形成されていなかった。

【0091】

[ 実施例 5 ]

接着剤層 20 となる塗料（接着剤）の硬化と同時に行った加熱を 60 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして機能性フィルム 10 を作製した。

実施例 1 と同様に、機能性フィルム 10 の断面を確認したところ、接着剤層 20 とシーラント層 24 との間に、両層の成分が混合された厚さが 20 nm の混合層 26 が形成されていた。

【0092】

[ 比較例 1 ]

シーラント層 24 を、厚さが 100  $\mu\text{m}$  の COP フィルム（JSR 社製 アートンフィルム）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、機能性フィルムを作製した。

このシーラント層 24 は、リタデーション値が 5 nm で、Tg が 142 のものである。

【0093】

[ 比較例 2 ]

実施例 1 よりも PE の配合量を多くして COC と PE（LLDPE）とを配合して、シーラント層 24 となるフィルムを作製した以外は、実施例 1 と同様にして、機能性フィルムを作製した。

なお、このシーラント層 24 は、リタデーション値が 500 nm で、Tg が 40 のものである。

【0094】

[ 比較例 3 ]

支持体 12 を、厚さが 100  $\mu\text{m}$  で、幅が 1000 mm で長さが 50 m のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡社製 コスモシャイン）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、機能性フィルムを作製した。

この支持体 12 は、リタデーション値が 306 nm で、Tg が 90 のものである。

【0095】

[ 比較例 4 ]

支持体 12 を、厚さが 100  $\mu\text{m}$  で、幅が 1000 mm で長さが 50 m の COC フィルム（三井化学社製 アペル）に変更し、さらに、シーラント層 24 を、厚さが 50  $\mu\text{m}$  の COC フィルム（恵和社製 オブコン）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、機能性フィルムを作製した。

この支持体 12 は、リタデーション値が 5 nm で、Tg が 125 のもので、他方、このシーラント層 24 は、リタデーション値が 5 nm で、Tg が 130 のものである。

【0096】

< 有機 EL デバイスの作製 >

厚さ 500  $\mu\text{m}$ 、20 × 20 mm のガラス板を素子基板 30 として用意した。

この素子基板 30 の周辺 2 mm を、セラミックによってマスキングした。さらに、マスキングを施した素子基板 30 を一般的な真空蒸着装置に装填して、真空蒸着によって、厚さ 100 nm の金属アルミニウムからなる電極を形成し、さらに、厚さ 1 nm のフッ化リチウム層を形成した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 7 】

次いで、電極およびフッ化リチウム層を形成した素子基板 3 0 に、真空蒸着によって、以下の有機化合物層を、順次、形成した。

( 発光層兼電子輸送層 )      トリス ( 8 - ヒドロキシキノリナト ) アルミニウム :    膜厚 6 0 n m

( 第 2 正孔輸送層 )      N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ジナフチルベンジジン :  
膜厚 4 0 n m

( 第 1 正孔輸送層 )      銅フタロシアニン :    膜厚 1 0 n m

## 【 0 0 9 8 】

さらに、これらの層を形成した素子基板 3 0 を、一般的なスパッタリング装置に装填して、ITO ( Indium Tin Oxide 酸化インジウム錫 ) をターゲットとして用いて、DC マグネトロンスパッタリングによって、厚さ 0 . 2  $\mu$  m の ITO 薄膜からなる透明電極を形成して、有機 EL 材料を用いる発光素子 3 2 を形成した。

## 【 0 0 9 9 】

次いで、発光素子 3 2 を形成した素子基板 3 0 から、マスキングを除去した。

マスキングを除去した素子基板 3 0 を、一般的なプラズマ CVD 装置に装填して、プラズマ CVD ( CCP - CVD ) によって、窒化ケイ素からなる、厚さ 1 5 0 0 n m のパッシベーション膜 3 4 を形成して、有機 EL デバイス 3 6 を作製した。

すなわち、この有機 EL デバイス 3 6 は、中央に 1 個の発光素子 3 2 が形成され、発光素子 3 2 および素子基板 3 0 の全面を覆って、窒化ケイ素からなるパッシベーション膜 3 4 を形成してなる構成を有する。

## 【 0 1 0 0 】

パッシベーション膜 3 4 を形成するための原料ガスは、シランガス ( Si H<sub>4</sub> ) 、アンモニアガス ( NH<sub>3</sub> ) 、窒素ガス ( N<sub>2</sub> ) および水素ガス ( H<sub>2</sub> ) を用いた。各ガスの供給量は、シランガスが 1 0 0 sccm、アンモニアガスが 2 0 0 sccm、窒素ガスが 5 0 0 sccm、水素ガスが 5 0 0 sccm とした。また、形成圧力 ( 成膜圧力 ) は 5 0 Pa とした。

さらに、供給するプラズマ励起電力は、周波数 1 3 . 5 6 MHz で 3 0 0 0 W とした。

## 【 0 1 0 1 】

< ガスバリア性の評価 >

実施例および比較例の機能性フィルムを 2 0 × 2 0 mm に切断した。

このように作製した有機 EL デバイス 3 6 と、切断した機能性フィルムとを、パッシベーション膜 3 4 とシーラント層 2 4 とを対面させて積層した。

この積層体を、シーラント層 2 4 の温度が T<sub>g</sub> + 3 0 となるように、支持体 1 2 側からホットプレートによって加熱した。シーラント層 2 4 の温度が、目的とする温度となった時点で機能性フィルムを有機 EL デバイス 3 6 に押圧して、機能性フィルムと有機 EL デバイス 3 6 とを熱溶着して、図 2 に示すような、機能性フィルムで有機 EL デバイス 3 6 を封止してなる有機 EL 積層体を作製した。

## 【 0 1 0 2 】

作製した有機 EL 積層体を、温度 6 0 、湿度 9 0 % RH の環境下に、2 0 0 時間、放置した。

## 【 0 1 0 3 】

放置後、各有機 EL 積層体を、Keithley 社製の SMU 2 4 0 0 型ソースメジャーユニットを用いて 7 V の電圧を印加して発光させた。

顕微鏡によって、機能性フィルムの支持体 1 2 側から観測して、ダークスポットの発生の有無を確認した。

ダークスポット部の面積が発光素子 3 2 の面積の 0 . 1 % 以下の物を A A ;

ダークスポット部の面積が発光素子 3 2 の面積の 0 . 1 % 超 1 % 以下の物を A ;

ダークスポット部の面積が発光素子 3 2 の面積の 1 % 超 3 % 以下の物を B ;

ダークスポット部の面積が発光素子 3 2 の面積の 3 % 超の物を C ;    と評価した。

## 【 0 1 0 4 】

# < 全光線透過率 >

作製した機能性フィルムの全光線透過率を、日本電色工業社製のNDH5000を用いて、JIS K 7361に準拠して測定した。

## 【0105】

### < ヘイズ >

作製した機能性フィルムのヘイズを、日本電色工業社製のNDH5000を用いて、JIS K 7136に準拠して測定した。

## 【0106】

### < リタデーション >

作製した機能性フィルムのリタデーション値を、王子計測機器社製のKOBRAを用いて、入射角度0°、測定波長500nmで測定した。

以上の結果を、下記表に示す。

## 【0107】

### 【表1】

|      | 支持体   |      | シーラント層 |      | 混合層厚さ  |          | ガスバリア性 | 全光線透過率 | ヘイズ  | Re       |
|------|-------|------|--------|------|--------|----------|--------|--------|------|----------|
|      | Re    | Tg   | Re     | Tg   | 支持体/無機 | 接着/シーラント |        |        |      |          |
| 実施例1 | 3nm   | 135℃ | 100nm  | 50℃  | 25nm   | 30nm     | AA     | 90%    | 0.5% | 80nm     |
| 実施例2 | 3nm   | 135℃ | 100nm  | 50℃  | なし     | 30nm     | B      | 86%    | 0.9% | 105nm    |
| 実施例3 | 3nm   | 135℃ | 100nm  | 50℃  | 10nm   | 30nm     | A      | 88%    | 0.7% | 90nm     |
| 実施例4 | 3nm   | 135℃ | 100nm  | 50℃  | 25nm   | なし       | B      | 87%    | 0.8% | 90nm     |
| 実施例5 | 3nm   | 135℃ | 100nm  | 50℃  | 25nm   | 20nm     | A      | 88%    | 0.6% | 85nm     |
| 比較例1 | 3nm   | 135℃ | 5nm    | 142℃ | 25nm   | 5nm      | C      | 87%    | 0.7% | 5nm      |
| 比較例2 | 3nm   | 135℃ | 500nm  | 40℃  | 25nm   | 40nm     | AA     | 78%    | 1.5% | 500nm以上  |
| 比較例3 | 306nm | 90℃  | 100nm  | 50℃  | 40nm   | 30nm     | AA     | 75%    | 1.9% | 1000nm以上 |
| 比較例4 | 5nm   | 125℃ | 5nm    | 130℃ | 30nm   | 10nm     | C      | 87%    | 0.7% | 5nm      |

## 【0108】

上記表に示されるように、本発明の機能性フィルム10は、有機EL素子を封止した際に、良好なガスバリア性を発現し、かつ、全光線透過率、ヘイズ、リタデーション値(Re)などの光学特性にも優れている。

なお、実施例2は、支持体12と保護無機膜14との間の混合層28が無く、また、実施例3は、同混合層28が薄いため、実施例1に比して、ガスバリア性および光学特性が低くなったと考えられる。さらに、実施例4は接着剤層20とシーラント層24との間の混合層26が無く、実施例5は、同混合層26が薄いため、両層間の未着性が、若干、弱く、両層の間から若干の水分が侵入したと考えられ、実施例1に比してガスバリア性が低く、また、光学特性も低下したと考えられる。

## 【0109】

これに対し、比較例1は、シーラント層24のTgが支持体12のTgよりも高いため、有機ELデバイス36を封止する際に、支持体12の変形等によって無機膜18等が破壊され、ガスバリア性が低下したと考えられる。

また、比較例2は、シーラント層24のリタデーション値が高く、比較例3は、支持体12のリタデーション値が高いため、共に、機能性フィルムの光学特性が低くなってしまったと考えられる。

さらに、比較例4は、シーラント層24のTgが支持体12のTgよりも高いため、有機ELデバイス36を封止する際に、支持体12の変形等によって無機膜18等が破壊され、ガスバリア性が低下したと考えられる。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0110】

有機ELディスプレイや有機EL照明装置などに、好適に利用可能である。

## 【符号の説明】

## 【0111】

- 10 機能性フィルム
- 12 支持体
- 14 保護無機膜

10

20

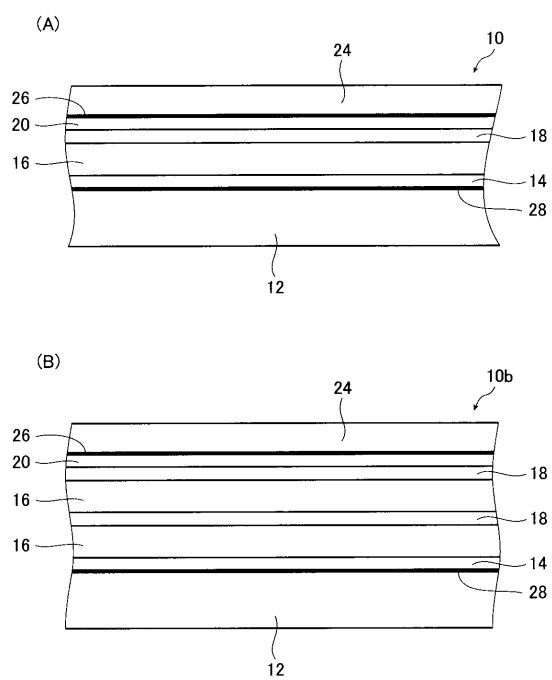
30

40

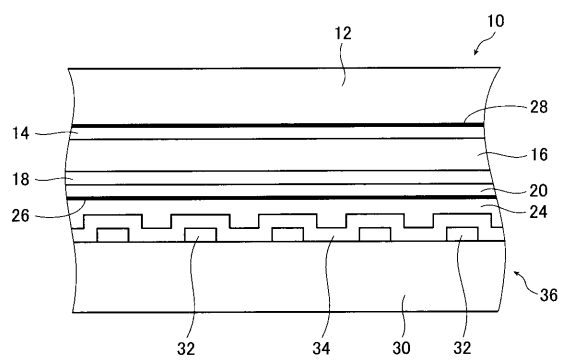
50

- 16 有機膜
- 18 無機膜
- 20 接着剤層
- 24 シーラント層
- 26, 28 混合層
- 30 素子基板
- 32 発光素子
- 34 パッシベーション膜
- 36 有機ELデバイス

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

審査官 中山 基志

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 7 6 2 9 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

H 0 1 L 3 1 / 0 4 - 3 1 / 0 7 8

H 0 1 L 5 1 / 4 2 - 5 1 / 4 8

H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8