



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201722201 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：105129834

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 13 日

(51) Int. Cl. : *H05B33/04 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)*

(30) 優先權：2015/09/16 日本

2015-182543

2015/09/16 日本

2015-182549

(71) 申請人：柯尼卡美能達股份有限公司 (日本) KONICA MINOLTA, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：奧山真人 OKUYAMA, MASATO (JP)；小淵礼子 OBUCHI, REIKO (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 88 頁

(54) 名稱

電子裝置及電子裝置之密封方法

(57) 摘要

本發明之課題，為提供具備具有高氣體障壁性能之密封層的電子裝置、及使用該密封層的電子裝置之密封方法。

本發明之電子裝置，係於基材上具有功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置，其特徵為，前述密封層，為含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之區域。

發明摘要

※申請案號：105129834

※申請日：105年09月13日

※IPC分類：*H05B 33/04* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電子裝置及電子裝置之密封方法

【中文】

本發明之課題，為提供具備具有高氣體障壁性能之密封層的電子裝置、及使用該密封層的電子裝置之密封方法。

本發明之電子裝置，係於基材上具有功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置，其特徵為，前述密封層，為含有第12~14族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第1氣體障壁層與鄰接於該第1氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第2氣體障壁層的層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之區域。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電子裝置及電子裝置之密封方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於電子裝置及電子裝置之密封方法。更詳而言之，係關於具備具有高氣體障壁性能之密封層的電子裝置、及使用該密封層之電子裝置之密封方法。

【先前技術】

[0002] 電子裝置，特別是有機電致發光裝置(以下亦稱為有機 EL 裝置或有機 EL 元件)，為了防止所使用之有機材料或電極的水分所致之劣化，而形成被覆元件之密封層。對於有機 EL 元件用之密封層，以於 $25\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、 $90\pm 2\%\text{RH}$ 之環境下的水蒸氣透過度(WVTR)計算，被認為必須有 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 等級之非常高的氣體障壁性。

[0003] 以往，作為氣體障壁性基材，係製造使用氣相成膜裝置之氣體障壁薄膜。特別是對於 $10^{-3}\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 等級之氣體障壁薄膜，係藉由濺鍍法等之物理蒸鍍(PVD)成膜裝置製造。

[0004] 又，為了得到水蒸氣透過度低、光線透過率高之透明氣體障壁基材，有探討層合氣體障壁膜。例如，專利文獻 1 中，揭示藉由將 A 群(包含鉭(Ta)或鈮(Nb)等)

氧化物、氮化物、氧化氮化物及 B 群(包含硼(B)、鋁(Al)、矽(Si)、鈦(Ti)、鉭(Ta)等)氧化物、氮化物、氧化氮化物等以濺鍍法等予以層合成膜，而得到層合氣體障壁膜之技術，但氣體障壁性能不充分，僅得到 $10^{-2}\text{g/m}^2\cdot 24\text{h}$ 等級之氣體障壁膜。

[0005] 又，例如專利文獻 2 中，提出組合了以 CVD(chemical vapor deposition：亦稱為化學氣相蒸鍍)成膜法而得的氮化矽(SiN)膜(厚度 $2\mu\text{m}$)、與聚矽氮烷塗佈膜(厚度 500nm)之密封膜。惟，聚矽氮烷塗佈膜係僅以塗佈乾燥形成，其係僅利用吸濕能力者，因此就初期性能而言，因吸濕能力而雖具有表觀上之水蒸氣阻斷功能，但吸濕能力飽和之後，水蒸氣阻斷功能會失去，僅能得到限定的效果。又，欲形成厚度 $2\mu\text{m}$ 之 SiN 膜，亦必需要需長的成膜時間之步驟，且僅以厚度 $2\mu\text{m}$ 之 SiN 膜，無法滿足所要求的氣體障壁性。

[0006] 又，以如上述之方法，裝置係長時間曝露於高溫下或強的紫外線(UV)，因此亦有元件性能顯著劣化的問題。因此，將曝露於高溫或紫外線(UV)之時間最小化，具備具有滿足要求性能之氣體障壁性的密封層之電子裝置、及使用該密封層的電子裝置之密封方法係為必要。

[0007] 進一步地，有探討將有機化合物及無機化合物(金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物、金屬碳化物等)之層合膜均以蒸鍍法來形成之方法，但水蒸氣透過度低，並非滿足有機 EL 元件之密封者。

[0008] 因此，作為有機 EL 元件用之密封層，係要求生產性高、且氣體障壁性能高之密封層。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0009]

[專利文獻 1]日本特開 2005-035128 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2013-200985 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0010] 本發明係有鑑於上述問題/狀況而為者，其解決課題為提供具備具有高氣體障壁性能之密封層的電子裝置、及使用該密封層的電子裝置之密封方法。

[用以解決課題之手段]

[0011] 本發明者為了解決上述課題，於針對上述問題之原因等進行探討的過程中，發現藉由使電子裝置之密封層，為含有特定之金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與含有特定之金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的層合體；或為含有前述金屬(M1)及前述金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之區域，可得到具備具有高氣體障壁性能之密封層的電子裝置。

[0012] 亦即，本發明之上述課題，係藉由以下手段

解決。

[0013] 1.一種電子裝置，其係於基材上具有功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置，其特徵在於，前述密封層，為含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層之層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之區域。

[0014] 2.如第 1 項之電子裝置，其中於前述第 1 氣體障壁層及第 2 氣體障壁層之層合體的厚度方向之一部分，存在有含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的區域。

[0015] 3.如第 1 項或第 2 項之電子裝置，其中前述含有複合氧化物之氣體障壁層或區域，當以非過渡金屬為 M1、過渡金屬為 M2、氧為 O、及氮為 N 時，係含有以 $(M1)(M2)_xO_yN_z$ 表示之複合氧化物，且該複合氧化物之組成，係滿足下述關係式(1)。

[0016]

$$\text{關係式(1)} \quad (2y+3z)/(a+bx) < 1.0$$

(惟，M1：非過渡金屬、M2：過渡金屬、O：氧、N：氮、x、y、z：化學計量係數、 $0.02 \leq x \leq 49$ 、 $0 < y$ 、 0

$\leq z$ 、 a ：M1 之最大價數、 b ：M2 之最大價數)。

4.如第 1 項至第 3 項中任一項之電子裝置，其中前述含有非過渡金屬(M1)之層，含有聚矽氮烷及聚矽氮烷之改質體。

[0017] 5.如第 1 項至第 4 項中任一項之電子裝置，其中前述過渡金屬(M2)，係由鈮(Nb)、鉭(Ta)、及釩(V)中選擇。

[0018] 6.如第 1 項至第 5 項中任一項之電子裝置，其中於前述功能性元件上係層合有至少 1 層之有機聚合物層。

[0019] 7.如第 1 項至第 6 項中任一項之電子裝置，其中前述功能性元件，具有一對電極與於該電極間包含至少 1 層發光層之有機功能層。

[0020] 8.一種電子裝置之密封方法，其係於基材上形成功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置之密封方法，其特徵在於，藉由氣相成膜法或塗佈法，形成至少 1 層之含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層之層合體；或含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或含有該複合氧化物之區域，以作為該密封層。

[0021] 9.如第 8 項之電子裝置之密封方法，其中於前述功能性元件側，形成前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物

之第 1 氣體障壁層，以作為前述密封層。

[0022] 10.如第 8 項或第 9 項之電子裝置之密封方法，其中於前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層之上，以氣相成膜法形成前述含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層。

[0023] 11.如第 8 項至第 10 項中任一項之電子裝置之密封方法，其中前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層，含有聚矽氮烷及聚矽氮烷之改質體，且係藉由塗佈含有聚矽氮烷的塗佈液，且照射真空紫外光，來形成該聚矽氮烷之改質體。

[發明之效果]

[0024] 藉由本發明之上述手段，可提供具備具有高氣體障壁性能之密封層的電子裝置、及使用該密封層的電子裝置之密封方法。

[0025] 關於本發明之效果的展現機構或作用機構，雖尚非明確，但係如以下般推測。

[0026] 本發明為具備具有可適用於有機 EL 元件之高氣體障壁性的密封層之電子裝置，其特徵為，該密封層，為含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層之層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或為含有該複合氧化物之區域。

[0027] 前述氣體障壁層為前述層合體時，使前述第 1 氣體障壁層與第 2 氣體障壁層氣相成膜時，於層合界面會形成前述非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)作為組成而同時存在的區域，該區域相對於化學計量上的組成而言，成為含有具有缺氧組成之金屬氧化物的區域時，可認為會形成具有金屬氧化物之高密度的鍵結之區域，而展現高的氣體障壁性。

[0028] 前述含有非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層、或含有該複合氧化物之區域的情況時，例如，以 Si(或 SiO_x)與 Nb(或 NbO_x)為濺鍍靶材，同時進行濺鍍(亦稱為共蒸鍍、共濺鍍)，導入氧作為反應性氣體，使 Si 與 Nb 之複合氧化物成膜時，若以相較於化學計量組成而言氧為不足之條件成膜，所得到之複合氧化物可認為係採取具有 Si-Nb 鍵結之構造者。藉此，推測當以相對於化學計量的組成之複合氧化物而言，滿足前述關係式(1)的方式，而成為缺氧組成時，係成為含有具有金屬彼此之高密度的鍵結之複合氧化物的氣體障壁層或含有該複合氧化物之區域，而展現高的氣體障壁性者。

【圖式簡單說明】

[0029]

[圖 1A] 顯示具備本發明之一實施形態的密封層之電子裝置的截面示意圖。

[圖 1B] 顯示具備本發明之一實施形態的密封層之電

子裝置的截面示意圖。

[圖 1C] 顯示具備本發明之一實施形態的密封層之電子裝置的截面示意圖。

[圖 2A] 顯示具備具有本發明之別的實施形態之有機聚合物層與氣體障壁層的密封層之電子裝置的截面示意圖。

[圖 2B] 顯示具備具有本發明之別的實施形態之有機聚合物層與氣體障壁層的密封層之電子裝置的截面示意圖。

[圖 3] 用以說明以 XPS 法來分析於密封層之厚度方向的非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)之組成分布時的元素分析與複合組成區域之圖。

[圖 4] 用於 WVTR 之測定的評估用裝置之示意圖。

[圖 5] 顯示可適用於形成本發明之密封層的真空紫外光照射裝置之一例的概略截面圖。

【實施方式】

[0030] 本發明之電子裝置，為於基材上具有功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置，其特徵為，前述密封層，為含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層之層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之

區域。該特徵係各請求項之發明所共通的技術特徵。

[0031] 作為本發明之實施態樣，由展現本發明之效果的觀點而言，於前述第 1 氣體障壁層及第 2 氣體障壁層之層合體的厚度方向之一部分，存在有含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的區域，就形成氣體障壁性高之密封層的觀點而言較佳。

[0032] 又，前述含有複合氧化物之氣體障壁層或區域，當以非過渡金屬為 M1、過渡金屬為 M2、氧為 O、及氮為 N 時，係以含有以 $(M1)(M2)_xO_yN_z$ 表示之複合氧化物，且該複合氧化物之組成滿足前述關係式(1)，就於該區域形成金屬化合物之高密度的構造之觀點而言為較佳態樣。前述關係式(1)，係表示前述含有複合氧化物之區域，相對於化學計量上的組成而言，係具有缺氧組成者。

[0033] 又，前述含有非過渡金屬(M1)之層，由將前述功能性元件均勻地密封之觀點而言，較佳為含有聚矽氮烷或聚矽氮烷之改質體之層，前述過渡金屬(M2)，就形成前述複合氧化物，更加提高氣體障壁性之觀點而言，較佳為由鈮(Nb)、鉭(Ta)、及釩(V)中選擇。

[0034] 又，就提高基材與氣體障壁層、有機功能層與氣體障壁層之密合性，防止使用環境變動中對氣體障壁層之機械或熱壓力所致的層之損傷或缺陷，抑制氣體障壁性之劣化的觀點而言，於基材及有機功能層上層合有至少 1 層之有機聚合物層、及前述第 1 氣體障壁層及第 2 氣體障壁層之層合體、或前述含有複合氧化物之氣體障壁層、

或者區域，為較佳之態樣。

[0035] 又，前述功能性元件，具有一對電極與於該電極間包含至少 1 層發光層之有機功能層，係本發明中較佳之電子裝置的態樣。

[0036] 本發明之電子裝置之密封方法，係於基材上形成功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置之密封方法，其特徵為，藉由氣相成膜法或塗佈法，形成至少 1 層之含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層之層合體；或含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或含有該複合氧化物之區域，以作為該密封層。

[0037] 於前述功能性元件側，形成前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層，以作為前述密封層，就效率良好地形成前述含有複合氧化物之氣體障壁層、或區域的觀點而言較佳。

[0038] 又，於前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層之上，以氣相成膜法形成前述含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層，就生產性良好地且有效率地形成前述含有複合氧化物之氣體障壁層、或區域的觀點而言較佳。

[0039] 進一步地，前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層，含有聚矽氮烷及聚矽氮烷之改質

體，且係藉由塗佈含有聚矽氮烷的塗佈液，且照射真空紫外光，來形成該聚矽氮烷之改質體，就精度良好地且安定地形成前述含有複合氧化物之氣體障壁層、或區域，可得到透過率等之光學特性優良之氣體障壁性高的密封層之觀點而言，為較佳之態樣。

[0040] 以下詳細說明本發明與其構成要素、及用以實施本發明之形態/態樣。再者，本案中，「~」係以包含其前後記載之數值作為下限值及上限值的意義使用。

[0041]

《本發明之電子裝置之概要》

本發明之電子裝置，為於基材上具有功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置，其特徵為，前述密封層，為含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層之層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之區域。

[0042] 再者，本案中，有將「密封層」稱為「氣體障壁層」的情況者，此時實質上係相同之層。

[0043] 本發明之前述功能性元件，並無特殊限定，較佳為有機 EL 元件或有機薄膜太陽能電池、液晶顯示裝置、觸控式面板等之由有機材料所成之元件，本發明之功能性元件特佳為有機 EL 元件。

[0044] 本發明之前述功能性元件之較佳一例的有機

EL 元件，較佳為藉由一對電極與該電極間具有至少 1 層之發光層之有機功能層所構成。密封該有機 EL 元件之密封層之氣體障壁性，以於 $25\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、 $90\pm 2\%\text{RH}$ 之環境下的水蒸氣透過度(WVTR)計，必須為 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 等級之非常高的氣體障壁性。

[0045] 本發明係藉由含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的層合體；或含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之區域的密封層，來實現前述高的氣體障壁性者。

[0046] 再者，本發明中所稱之「非過渡金屬(M1)」，係指過渡金屬以外之金屬且屬於長週期型週期表之第 12~14 族的金屬，「過渡金屬(M2)」係指屬於第 3~11 族之金屬。

[0047] 圖 1 為顯示具備本發明之一實施形態的密封層之電子裝置的截面示意圖。

[0048] 圖 1A 所示之電子裝置 10，於基材 1 上，係形成作為功能性元件的一對電極 2 與於該電極間具有至少 1 層發光層之有機功能層 3 而成。再者，不僅於基材之一面上配置有機功能層 3 的形態，亦可於基材之兩面上形成電極 2 與有機功能層 3。於前述有機功能層 3 上，係以被覆該有機功能層 3 及基材 1 之一部分的方式形成密封層 4。密封層 4 係具有含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1

氣體障壁層 5、含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層 6，且於該氣體障壁層 5 及氣體障壁層 6 之界面，係存在有含有非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之複合氧化物的區域 7A(以下亦稱為複合組成區域)。圖 1A 中密封層 4 係顯示前述氣體障壁層 5、氣體障壁層 6 及區域 7A 之 3 層構成，但亦可進一步具有複數個複合組成區域的區域 7A。又，第 1 氣體障壁層 5 與第 2 氣體障壁層 6 之層順序可為不同順序。

[0049] 圖 1B 所示之電子裝置 10，於基材 1 上係形成一對電極 2 與於該電極間具有至少 1 層發光層之有機功能層 3，作為密封層 4，係具有以前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物所構成的氣體障壁層 7B(本案中亦稱為複合組成氣體障壁層)。此處所示之氣體障壁層 7B，為藉由後述之共蒸鍍，將非過渡金屬(M1)之氧化物及前述過渡金屬(M2)之氧化物作為濺鍍靶材同時進行濺鍍，導入氧作為反應性氣體，而使前述非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之複合氧化物成膜時，以相較於化學計量的組成而言氧為不足的條件成膜之氣體障壁層。

[0050] 圖 1C 所示之電子裝置 10，為顯示於圖 1C 所示之電子裝置的構成中，基材 1 為如樹脂薄膜般之水分透過性的基材時，於基材之至少一面、或較佳為兩面上具有氣體障壁層 8 的實施形態。

[0051] 圖 2 為顯示具備本發明之別的實施形態之有機聚合物層及密封層的電子裝置之截面示意圖。

[0052] 圖 2A 所示之電子裝置 10，為於基材 1 上形成一對電極 2 與於該電極間具有至少 1 層發光層之有機功能層 3 而成，於該有機功能層 3 上，以被覆該有機功能層 3 之全部及基材 1 之一部分的方式形成有機聚合物層 9 後，藉由密封層 4 而密封的態樣。密封層 4，具有含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層 5、含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層 6，且於該層 5 及層 6 之界面存在有含有非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之複合氧化物的區域 7A(複合組成區域)。

[0053] 圖 2A 中，進一步地，層合形成有有機聚合物層 9 及密封層 4，作為上層。

[0054] 圖 2B 所示之電子裝置 10，為密封層 4 具有以前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物所構成的氣體障壁層 7B(複合組成氣體障壁層)之態樣，同樣地層合形成有有機聚合物層 9 及密封層 4。

[0055] 又，雖未圖示，但於基材與有機功能層之間、有機功能層與密封層之間、及基材之另一方的表面上，亦可適當地形成其他功能性層或中間層。

[0056]

[複合組成區域]

將本發明之「前述含有非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的區域 7A」作為「複合組成區域」，而於以下說明。

[0057] 本發明所稱之「複合組成區域」，可藉由如

以下之 XPS 進行組成分析，來求得組成內容與層厚。

[0058]

<XPS 之組成分析與複合組成區域之厚度的測定>

本發明所稱之複合組成區域，係定義為藉由 XPS 法分析密封層之厚度方向的組成分布時，於前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層與含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的界面區域，共存有非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)，且後述之過渡金屬(M2)/非過渡金屬(M1)的原子數比率之值為於 0.02~49 之範圍內，厚度為 5nm 以上的區域。

[0059] 以下說明以 XPS 分析法所進行的複合組成區域之測定方法。

[0060] 於本發明之密封層之厚度方向的元素濃度分布(以下稱為縱深分析)，具體而言，可藉由合併使用 X 射線光電子分光法(XPS: Xray Photoelectron Spectroscopy)之測定與氫等之稀有氣體離子濺鍍，藉以一邊自密封層之表面使內部露出一邊依次進行表面組成分析之所謂 XPS 縱深分析測定，藉以製成非過渡金屬(M1)分布曲線(例如矽分布曲線)、過渡金屬(M2)分布曲線(例如鈮分布曲線)、氧(O)、氮(N)、碳(C)分布曲線等。藉由該 XPS 縱深分析測定所得之分布曲線，例如能夠以縱軸為各元素之原子比(單位: atom%)、橫軸為蝕刻時間(濺鍍時間)來製成。再者，如此地以橫軸為蝕刻時間的元素分布曲線中，由於蝕刻時間與層厚方向中之前述密封層之厚度方向中距

離密封層表面的距離大致相關，故作為「密封層之厚度方向中距離密封層表面的距離」，可採用 XPS 縱深分析測定時採用之由蝕刻速度與蝕刻時間之關係所算出之距離密封層表面的距離。又，該 XPS 縱深分析測定時所採用的濺鍍法，較佳為採用使用氬(Ar^+)為蝕刻離子物種的稀有氣體離子濺鍍法，且以其蝕刻速度(蝕刻率)為 $0.05\text{nm}/\text{sec}$ (SiO_2 熱氧化膜換算之值)。

[0061] 以下顯示可適用於本發明之 XPS 分析的具體條件之一例。

[0062]

·分析裝置：ULVAC-PHI 公司製 QUANTERA SXM

·X 射線源：單色化 $\text{Al-K}\alpha$

·濺鍍離子： $\text{Ar}(2\text{keV})$

·縱深分析：於 SiO_2 換算之濺鍍厚度，以特定之厚度間隔重複測定，求得深度方向之縱深分析。該厚度間隔係設為 1nm (可得到於深度方向每 1nm 的數據)。

[0063] ·定量：以 Shirley 法求出背景，由所得之波峰面積使用相對感度係數法來定量。數據處理係使用 ULVAC-PHI 公司製之 MultiPak。再者，所分析之元素係非過渡金屬 M1(例如矽(Si))、過渡金屬 M2(例如鈮(Nb))、氧(O)、氮(N)、碳(C)。

[0064] 由所得到之數據計算組成比，求得共存有非過渡金屬 M1 與過渡金屬 M2、且過渡金屬 M2/非過渡金屬 M1 之原子數比率的值成為 $0.02\sim 49$ 之範圍，將其定義

為複合組成區域，求得其厚度。複合組成區域之厚度，係將 XPS 分析中之濺鍍深度以 SiO_2 換算所表示者。

[0065] 本發明中，複合組成區域之厚度為 5nm 以上時，判定為「複合組成區域」。由氣體障壁性之觀點而言，複合組成區域之厚度雖無上限，但就光學特性之觀點、或生產性之觀點而言，較佳為 5~200nm 之範圍內、更佳為 8~100nm 之範圍內、又更佳為 10~60nm 之範圍內。

[0066] 圖 3 係顯示將包含複合組成區域的密封層之厚度方向的非過渡金屬 M1 及過渡金屬 M2 之組成分布，以 XPS 法分析時的元素分析之示意圖。

[0067] 圖 3 係自密封層之表面(圖之左端部)朝深度方向進行 M1、M2、O、N、C 之元素分析，橫軸顯示濺鍍之深度(膜厚：nm)、縱軸顯示 M1 與 M2 之含有率(atom%)的圖。

[0068] 圖 3 中，自左側起係顯示含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的元素組成、複合組成區域的元素組成、含有非過渡金屬(M1：圖中為 Si)的氧化物之第 1 氣體障壁層中之元素組成分析，複合組成區域，係 M2/M1 之原子數比率的值為 0.02~49 之範圍內，且厚度 5nm 以上之區域。

[0069]

<本發明之電子裝置之構成>

{ 1 } 基材

本發明之基材，具體而言，較佳為應用玻璃或樹脂薄膜，要求可撓性時，較佳為樹脂薄膜。

[0070] 較佳之樹脂，可列舉含有聚酯樹脂、甲基丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸-馬來酸共聚物、聚苯乙烯樹脂、透明氟樹脂、聚醯亞胺、氟化聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、醯化纖維素樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醚醯酮樹脂、聚碳酸酯樹脂、脂環式聚烯烴樹脂、聚芳香酯樹脂、聚醚砜樹脂、聚砜樹脂、環烯烴共聚物、萘環改質聚碳酸酯樹脂、脂環改質聚碳酸酯樹脂、萘環改質聚酯樹脂、丙烯醯基化合物等之熱可塑性樹脂之基材。該樹脂可單獨或亦可組合 2 種以上使用。

[0071] 基材較佳為由具有耐熱性之素材所構成。具體而言，係使用線膨脹係數 15ppm/K 以上、 100ppm/K 以下，且玻璃轉移溫度(T_g)為 100°C 以上、 300°C 以下之基材。該基材係滿足電子零件用途、作為顯示器用層合薄膜之必要條件。亦即，將本發明之密封層使用於此等用途時，基材會有曝露於 150°C 以上之步驟的情況。此時，基材之線膨脹係數若超過 100ppm/K ，進入如前述溫度的步驟時基板尺寸不安定，伴隨著熱膨脹及收縮，容易產生阻斷性性能劣化之不良狀況、或無法耐受熱步驟之不良狀況。未達 15ppm/K 時，薄膜可能有如玻璃般破裂而使可撓性劣化的情況。

[0072] 基材之 T_g 或線膨脹係數，可藉由添加劑等調

整。可作為基材使用之熱可塑性樹脂的更佳具體例子，可列舉例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET：70℃)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN：120℃)、聚碳酸酯(PC：140℃)、脂環式聚烯烴(例如日本 Zeon 股份有限公司製、ZEONOR(註冊商標)1600：160℃)、聚芳香酯(PAr：210℃)、聚醚砜(PES：220℃)、聚砜(PSF：190℃)、環烯烴共聚物(COC：日本特開 2001-150584 號公報記載之化合物：162℃)、聚醯亞胺(例如三菱瓦斯化學股份有限公司製、Neopulim(註冊商標)：260℃)、萘環改質聚碳酸酯(BCF-PC：日本特開 2000-227603 號公報記載之化合物：225℃)、脂環改質聚碳酸酯(IP-PC：日本特開 2000-227603 號公報記載之化合物：205℃)、丙烯醯基化合物(日本特開 2002-80616 號公報記載之化合物：300℃以上)等(括弧內表示 Tg)。

[0073] 本發明之電子裝置，適合於有機 EL 元件等之電子裝置，因此基材較佳為透明。亦即，光線透過率通常為 80%以上、較佳為 85%以上、更佳為 90%以上。光線透過率可由 JIS K7105：1981 記載之方法，亦即使用積分球式光線透過率測定裝置測定全光線透過率及散射光量，再由全光線透過率減去擴散透過率而算出。

[0074] 又，上述所列舉的基材，可為未延伸薄膜、亦可為延伸薄膜。該基材可藉由以往公知之一般方法製造。關於此等基材之製造方法，可適當採用國際公開第 2013/002026 號之段落「0051」~「0055」所記載的事項。

[0075] 基材之表面，亦可進行用以提高密合性之公

知的各種處理，例如電暈放電處理、火焰處理、氧化處理、或電漿處理等，亦可依需要組合上述處理來進行。又，亦可對基材進行易接著處理。

[0076] 該基材，可為單層亦可為 2 層以上之層合構造。該基材為 2 層以上之層合構造時，各基材可為相同種類亦可為不同種類。

[0077] 本發明之基材的厚度(2 層以上之層合構造時為其總厚度)，較佳為 10~200 μm 、更佳為 20~150 μm 。

[0078] 又，為樹脂薄膜的情況時，較佳為附有氣體障壁層之樹脂薄膜基材(圖 1C)。

[0079] 前述氣體障壁層，於薄膜基材之表面亦可形成無機物、有機物之被膜或其兩者的混成被膜，較佳為以根據 JIS K 7129-1992 之方法所測定，於 25 \pm 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 、90 \pm 2%RH 之環境下的水蒸氣透過度為 0.01 $\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 以下的氣體障壁性薄膜；更佳為以根據 JIS K 7126-2006 之方法所測定，於 85 $^{\circ}\text{C}$ ·85%RH 環境下的氧透過度為 1 $\times 10^{-3}\text{mL}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 以下、水蒸氣透過度為 1 $\times 10^{-3}\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 以下之高氣體障壁性薄膜。

[0080] 形成前述氣體障壁層之材料，只要係具有抑制水分或氧等會造成元件劣化者之侵入的功能之材料即可，例如可使用氧化矽、二氧化矽、氮化矽等。進而，更佳為為了改良該層之脆弱性，而使其具備由此等無機層與有機材料所成之層的層合構造。關於無機層與有機層之層合順序並無特殊限制，較佳為使兩者交互地層合複數次。

[0081] 該氣體障壁層並無特殊限定，例如，氧化矽、二氧化矽或氮化矽等之無機氣體障壁層的情況時，較佳為將無機材料以濺鍍法(例如包含磁控管陰極濺鍍、平板磁控管濺鍍、2極 AC 平板磁控管濺鍍、2極 AC 旋轉磁控管濺鍍等、反應性濺鍍法)、蒸鍍法(例如、電阻加熱蒸鍍、電子束蒸鍍、離子束蒸鍍、電漿支援蒸鍍等)、熱 CVD 法、觸媒化學氣相沈積法(Cat-CVD)、電容偶合電漿 CVD 法(CCP-CVD)、光 CVD 法、電漿 CVD 法(PECVD)、磊晶沈積法、原子層沈積法等之化學蒸鍍法等來形成層。

[0082] 進一步地，亦可藉由將含有聚矽氮烷、原矽酸四乙酯(TEOS)等之無機前驅物的塗佈液塗佈於支撐體上後，藉由真空紫外光之照射等進行改質處理，形成無機氣體障壁層之方法，或對樹脂基材鍍敷金屬、使金屬箔與樹脂基材接著等之薄膜金屬化技術等，來形成無機氣體障壁層。

[0083] 又，無機氣體障壁層亦可含有包含有機聚合物之有機層。亦即，無機氣體障壁層，亦可為包含無機材料之無機層與有機層的層合體。

[0084] 有機層可藉由例如將有機單體或有機寡聚物塗佈於樹脂基材上，形成層，接著例如使用電子束裝置、UV 光源、放電裝置、或其他適合的裝置進行聚合及依需要進行交聯來形成。又，例如亦可將能夠急速蒸發及放射線交聯之有機單體或有機寡聚物予以蒸鍍後，由有機單體

或有機寡聚物形成聚合物來藉以形成。塗覆效率可藉由將樹脂基材冷卻來改善。

[0085] 有機單體或有機寡聚物之塗佈方法，可列舉例如輥塗覆(例如凹版輥塗覆)、噴霧塗覆(例如靜電噴霧塗覆)等。又，無機層與有機層的層合體之例子，可列舉例如國際公開第 2012/003198 號、國際公開第 2011/013341 號記載之層合體等。

[0086] 無機層與有機層之層合體的情況時，各層之厚度可為相同、亦可為相異。無機層之層厚，較佳為 3~1000nm 之範圍內、更佳為 10~300nm 之範圍內。有機層之層厚，較佳為 100nm~100 μ m 之範圍內、更佳為 1~50 μ m 之範圍內。

[0087]

〔2〕有機功能層

本發明之密封層，較佳可適用於因空氣中之化學成分(氧、水、氮氧化物、硫氧化物、臭氧等)性能會劣化之功能性元件。

[0088] 本發明之功能性元件之例子，可列舉例如有機 EL 元件、液晶顯示元件(LCD)、薄膜電晶體、觸控式面板、電子紙、太陽能電池(PV)等。由更有效率地得到本發明之效果的觀點而言，較佳為有機 EL 元件或太陽能電池；特佳為有機 EL 元件。

[0089] 前述功能性元件，較佳為於基材上具有一對電極與於該電極間至少 1 層發光層之有機功能層，其係構

成有機 EL 元件。

[0090]

〔 2.1 〕 有機 EL 元件

本發明之具備具有一對電極與於該電極間至少 1 層發光層之有機功能層之有機 EL 元件，例如係於透明基材上，層合陽極、第 1 有機功能層群、發光層、第 2 有機功能層群、陰極所構成。第 1 有機功能層群，例如係由電洞注入層、電洞傳輸層、電子阻擋層等所構成，第 2 有機功能層群，例如係由電洞阻擋層、電氣傳輸層、電子注入層等所構成。第 1 有機功能層群及第 2 有機功能層群可分別僅以 1 層構成，亦可分別不設置第 1 有機功能層群及第 2 有機功能層群。

[0091] 以下顯示有機 EL 元件之構成的代表例子。

[0092]

(i)陽極/電洞注入傳輸層/發光層/電子注入傳輸層/陰極

(ii)陽極/電洞注入傳輸層/發光層/電洞阻擋層/電子注入傳輸層/陰極

(iii)陽極/電洞注入傳輸層/電子阻擋層/發光層/電洞阻擋層/電子注入傳輸層/陰極

(iv)陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層/電子注入層/陰極

(v)陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電洞阻擋層/電子傳輸層/電子注入層/陰極

(vi)陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/電子阻擋層/發光層/電洞阻擋層/電子傳輸層/電子注入層/陰極

進一步地，有機 EL 元件，亦可具有非發光性之中間層。中間層可為電荷產生層、亦可為多光子單元 (multiphoton unit)構成。

[0093] 關於可適用於本發明之有機 EL 元件的概要，可列舉例如日本特開 2013-157634 號公報、日本特開 2013-168552 號公報、日本特開 2013-177361 號公報、日本特開 2013-187211 號公報、日本特開 2013-191644 號公報、日本特開 2013-191804 號公報、日本特開 2013-225678 號公報、日本特開 2013-235994 號公報、日本特開 2013-243234 號公報、日本特開 2013-243236 號公報、日本特開 2013-242366 號公報、日本特開 2013-243371 號公報、日本特開 2013-245179 號公報、日本特開 2014-003249 號公報、日本特開 2014-003299 號公報、日本特開 2014-013910 號公報、日本特開 2014-017493 號公報、日本特開 2014-017494 號公報等所記載之構成。

[0094]

[3] 密封層

[3.1] 密封層之概要及複合組成區域

本發明之密封層，係展現氣體障壁性之層，且為與基材一起夾持本發明之功能性元件，予以密封之層，其特徵為，係為含有由長週期型週期表之第 12 族~第 14 族金屬中選擇的非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層及含

有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或為含有該複合氧化物之區域。

[0095] 密封層之氣體障壁性，較佳為，以於基材上形成有該密封層之層合體來算出時，以根據 JIS K 7126-2006 之方法所測定的氧透過度為 $1 \times 10^{-3} \text{ mL/m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下，以根據 JIS K 7129-1992 之方法所測定的於 25 ± 0.5 °C、 $90 \pm 2\% \text{ RH}$ 之環境下的水蒸氣透過度為 $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下之高氣體障壁性；特佳為 $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下。

[0096] 為第 1 氣體障壁層及第 2 氣體障壁層之層合體的情況時，較佳係構成為前述由第 12 族~第 14 族之金屬中選擇的非過渡金屬(M1)之氧化物及過渡金屬(M2)之氧化物的缺氧區域於密封層之厚度方向連續地以特定值以上(具體而言為 5nm 以上)之厚度存在(本說明書中將其稱為「複合組成區域」)。關於該特徵之詳細係如後述，只要滿足該特徵，則密封層之複合組成區域以外之區域，例如可為不相當於複合組成區域的非過渡金屬(M1)之氧化物及過渡金屬(M2)之氧化物(可為缺氧區域、亦可為化學計量上之組成的區域)的層。

[0097] 前述由第 12 族~第 14 族之金屬中選擇的非過渡金屬(M1)並無特殊限制，可單獨或組合使用第 12~第 14 族之任意金屬，可列舉例如 Si、Al、Zn、In 及 Sn 等。其中，非過渡金屬(M1)尤以包含 Si、Sn 或 Zn 為佳、更佳為包含 Si、特佳為 Si 單獨。

[0098] 過渡金屬(M2)並無特殊限制，可單獨或組合使用任意過渡金屬。此處，過渡金屬係指長週期型週期表之第 3 族元素至第 11 族元素，過渡金屬可列舉 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Pd、Ag、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及 Au 等。

[0099] 其中，作為可得到良好氣體障壁性之過渡金屬(M2)，尤可列舉 Nb、Ta、V、Zr、Ti、Hf、Y、La、Ce 等。此等之中，由各種探討結果，特別以第 5 族元素之 Nb、Ta、V，可認為容易對密封層中含有的非過渡金屬(M1)產生鍵結，故可較佳地使用。

[0100] 特別是若過渡金屬(M2)為第 5 族元素(特別是 Nb)、且上述之非過渡金屬(M1)為 Si 時，可得到顯著之氣體障壁性提高效果。此可認為是因為 Si 與第 5 族元素(特別是 Nb)的鍵結特別容易產生之故。進一步由光學特性之觀點而言，過渡金屬(M2)特佳為透明性良好的化合物之 Nb 及 Ta。

[0101] 密封層所用之該氣體障壁層，可將含有非過渡金屬(M1)或過渡金屬(M2)之無機材料藉由濺鍍法(例如包含磁控管陰極濺鍍、平板磁控管濺鍍、2 極 AC 平板磁控管濺鍍、2 極 AC 旋轉磁控管濺鍍等、反應性濺鍍法)、蒸鍍法(例如電阻加熱蒸鍍、電子束蒸鍍、離子束蒸鍍、電漿支援蒸鍍等)、熱 CVD 法、觸媒化學氣相沈積法(Cat-

CVD)、電容偶合電漿 CVD 法(CCP-CVD)、光 CVD 法、電漿 CVD 法(PE-CVD)、磊晶沈積法、原子層沈積法等之氣相成膜法等來形成。本發明中，較佳為使用濺鍍法或蒸鍍法、特佳為使用濺鍍法。

[0102] 又，形成含有非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層之方法，較佳為使用公知之共蒸鍍法。如此之共蒸鍍法，較佳可列舉共濺鍍法。本發明中採用之共濺鍍法，例如可為使用由含有非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)雙方之合金所成的複合靶材、或由金屬(M1)及過渡金屬(M2)之複合氧化物所成的複合靶材來作為濺鍍靶材的 1 元濺鍍。又，本發明中之共濺鍍法，亦可為使用包含金屬(M1)之單質或其氧化物、與過渡金屬(M2)之單質或其氧化物的複數種濺鍍靶材之多元同時濺鍍。關於製作此等濺鍍靶材之方法、或使用此等濺鍍靶材製作由複合氧化物所成的薄膜之方法，例如可適當參照日本特開 2000-160331 號公報、日本特開 2004-068109 號公報、日本特開 2013-047361 號公報等之記載。此外，實施共蒸鍍法時的成膜條件，可例示選自由成膜原料中之前述過渡金屬(M2)與氧的比率、成膜時之惰性氣體與反應性氣體的比率、成膜時之氣體供給量、成膜時之真空度、及成膜時之電力所成之群的 1 種或 2 種以上之條件，藉由調節此等之成膜條件(較佳為氧分壓)，可形成由具有缺氧組成之複合氧化物所成的薄膜。亦即，藉由使用如上述之共蒸鍍法來形成氣體障壁層，可使所形成之氣體障壁層之厚度方向的

絕大部分區域成為複合組成區域。因此，依照如此手法，可藉由控制複合組成區域之厚度的極簡便之操作，實現所期望之氣體障壁性。再者，欲控制複合組成區域之厚度，例如只要調節實施共蒸鍍法時的成膜時間即可。

[0103]

[缺氧區域]

本發明之密封層中，以非過渡金屬為 M1、過渡金屬為 M2、氧為 O、氮為 N，且以密封層之複合組成區域的化合物組成爲 $(M1)(M2)_xO_yN_z$ 時，較佳為滿足下述關係式 (1)。

[0104]

$$(1)(2y+3z)/(a+bx) < 1.0$$

(惟，M1：非過渡金屬、M2：過渡金屬、O：氧、N：氮、x、y、z：化學計量係數、 $0.02 \leq x \leq 49$ 、 $0 < y$ 、 $0 \leq z$ 、a：M1 之最大價數、b：M2 之最大價數)。

上述關係式 (1)，係表示密封層之複合組成區域，包含非過渡金屬 (M1) 與過渡金屬 (M2) 之複合氧化物的缺氧組成。

[0105] 如上所述，本發明之非過渡金屬 (M1) 與過渡金屬 (M2) 之複合氧化物的組成，係以 $(M1)(M2)_xO_yN_z$ 表示。由該組成亦明顯可知，上述複合氧化物，亦可含有一部分氮化物之構造。此處，金屬 (M1) 之最大價數為 a、過渡金屬 (M2) 之最大價數為 b、O 之價數為 2、N 之價數為 3。此外，上述複合氧化物 (含有一部分作為氮化物者) 成

為化學計量上的組成時，係為 $(2y+3z)/(a+bx)=1.0$ 。該式意指非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)的鍵結部位之合計、與O、N的鍵結部位之合計為相同數，此時，非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)均為與O、N之任一者鍵結。再者，本發明中，合併使用2種以上作為非過渡金屬(M1)時、或合併使用2種以上作為過渡金屬(M2)時，係將藉由將各元素之最大價數以各元素之存在比率加權平均所算出的複合價數，採用為「最大價數」之a及b值。

[0106] 另一方面，如本發明之複合組成區域般，為 $(2y+3z)/(a+bx)<1.0$ 時，意指相對於非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)的鍵結部位之合計而言，O、N的鍵結部位之合計為不足，此狀態即為上述複合氧化物之「缺氧」。於缺氧狀態中，非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)的多餘鍵結部位係有互相鍵結之可能性，非過渡金屬(M1)或過渡金屬(M2)之金屬彼此直接鍵結時，相較於金屬之間隔著O或N而鍵結的情況，會形成更緻密且高密度的構造，可認為其結果會提高氣體障壁性。

[0107] 又，本發明中，複合組成區域，為前述x值滿足 $0.02 \leq x \leq 49$ ($0 < y$ 、 $0 \leq z$)之區域。此係與先前定義為過渡金屬(M2)/非過渡金屬(M1)之原子數比率的值為0.02~49之範圍內、且厚度為5nm以上之區域者為相同定義。該區域中，由於非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)雙方係與金屬彼此的直接鍵結相關，故藉由使滿足該條件之複合組成區域以特定值以上(5nm)之厚度存在，可認為有助

於氣體障壁性之提高。再者，非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)之存在比率越近，可認為越能夠有助於氣體障壁性之提高，故複合組成區域，較佳為以 5nm 以上之厚度含有滿足 $0.1 \leq x \leq 10$ 之區域、更佳為以 5nm 以上之厚度含有滿足 $0.2 \leq x \leq 5$ 之區域、又更佳為以 5nm 以上之厚度含有滿足 $0.3 \leq x \leq 4$ 之區域。

[0108] 此處，如上所述，若存在有滿足 $(2y+3z)/(a+bx) < 1.0$ 之複合組成區域，則確認到會發揮氣體障壁性之提高效果，複合組成區域較佳為滿足 $(2y+3z)/(a+bx) \leq 0.9$ 、更佳為滿足 $(2y+3z)/(a+bx) \leq 0.85$ 、又更佳為滿足 $(2y+3z)/(a+bx) \leq 0.8$ 。此處，複合組成區域中之 $(2y+3z)/(a+bx)$ 之值越小，氣體障壁性之提高效果越高，但於可見光之吸收亦越大。因此，若為使用於期望透明性之用途的密封層時，較佳為 $0.2 \leq (2y+3z)/(a+bx)$ 、更佳為 $0.3 \leq (2y+3z)/(a+bx)$ 、又更佳為 $0.4 \leq (2y+3z)/(a+bx)$ 。

[0109] 再者，本發明中得到良好氣體障壁性的複合組成區域之厚度，以 SiO_2 換算之濺鍍厚度計算，為 5nm 以上，該厚度較佳為 8nm 以上、更佳為 10nm 以上、又更佳為 20nm 以上。

[0110] 具有如上述構成之密封層，顯示可使用作為有機 EL 元件等之電子裝置用的密封層之等級的非常高之氣體障壁性。

[0111] 此處，本發明者進行各種探討的結果，發現

單獨使用非過渡金屬(M1)之化合物(氧化物)的缺氧組成膜來形成密封層、或單獨使用過渡金屬(M2)之化合物(氧化物)的缺氧組成膜來形成密封層時，可觀察到隨著缺氧之程度增大，雖氣體障壁性有提高的傾向，但並未造成顯著之氣體障壁性的提高。鑑於此結果，發現了層合含有非過渡金屬(M1)的氧化物之層、與含有過渡金屬(M2)的氧化物之層，形成非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)同時存在的複合組成區域，且進一步使該複合組成區域成為缺氧組成時，隨著缺氧程度增大，氣體障壁性會更加提高。

[0112] 此可認為係因如上所述般，起因於相較於非過渡金屬(M1)彼此之鍵結或過渡金屬(M2)彼此之鍵結，更容易產生非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之鍵結，藉由使複合組成區域成為缺氧組成，於複合組成區域中形成複合金屬氧化物之高密度的構造之故。

[0113] 此處，於如上述之含有非過渡金屬(M1)的氧化物之層、與含有過渡金屬(M2)的氧化物之層的層合構成中，於層合界面會形成由複合氧化物所成之複合組成區域。但是，該複合組成區域中所含有的金屬元素中各金屬元素(M1 或 M2)所佔之存在比率，係對於複合組成區域之厚度方向以某種程度之大的斜率而傾斜地形成。其結果，於上述複合組成區域中雖形成非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之複合氧化物的缺氧組成，但其厚度最大亦為 20nm 左右，係受到限定者。

[0114] 特別是氣體障壁性之提高效果高的

(M1)/{(M1)+(M2)}為 0.1~0.9 之範圍所包含的區域之厚度至多僅形成到 10nm 左右，可藉由上述層合構成而到達的氣體障壁性係為受到限定者，又，即使增加上述層合構成中各層的成層厚度，上述厚度亦幾乎見不到變化。

[0115] 基於如上述之見解，本發明者對於使滿足使前述非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)雙方與金屬彼此之直接鍵結相關的較佳條件 $0.02 \leq x \leq 49$ 的非過渡金屬(M1)與過渡金屬(M2)之複合氧化物的缺氧組成之厚度變化，而可見到氣體障壁性提高效果之臨界厚度進行探討。其結果，如上述般，確認到上述厚度若為 5nm 以上，則可見氣體障壁性之非常顯著的提高效果，而完成了本發明。

[0116]

〔3.2〕密封層之形成方法

本發明之電子裝置之密封方法，其特徵為藉由密封層來密封電子裝置，該密封層係藉由氣相成膜法或塗佈法，而形成至少 1 層之含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的層合體；或含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或含有該複合氧化物之區域者。

[0117] 較佳為於前述功能性元件側，形成前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層，以作為前述密封層；較佳為於前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層之上，以氣相成膜法形成前述含有過渡金屬

(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層。

[0118] 又，前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層，係以含有聚矽氮烷及聚矽氮烷之改質體，且係藉由塗佈含有聚矽氮烷的塗佈液，且照射真空紫外光，來形成該聚矽氮烷之改質體為佳。

[0119]

[3.2.1] 含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層及含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的形成

第 1 氣體障壁層即前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之層及第 2 氣體障壁層即前述含有過渡金屬(M2)的氧化物之層的形成，並無特殊限定，就有效率地形成複合組成區域之觀點而言，較佳為使用例如利用既有的薄膜沈積技術之習知的氣相成膜法。

[0120] 此等氣相成膜法可使用公知方法。作為氣相成膜法並無特殊限制，可列舉例如濺鍍法、蒸鍍法、離子鍍法、離子輔助蒸鍍法等之物理氣相沈積(PVD)法；電漿CVD(chemical vapordeposition)法、ALD(Atomic Layer Deposition)法等之化學氣相沈積(CVD)法。其中就可不對有機功能層造成損傷地成膜，具有高生產性而言，較佳為藉由物理氣相沈積(PVD)法形成、更佳為藉由濺鍍法形成。

[0121] 濺鍍法之成膜，可單獨或組合 2 種以上來使用 2 極濺鍍、磁控管濺鍍、使用中間頻率區域之雙磁控管

濺鍍(DMS)、離子束濺鍍、ECR 濺鍍等。又，靶材之施加方式係依靶材種類而適當選擇，可使用 DC(直流)濺鍍、及 RF(高頻)濺鍍之任意者。

[0122] 又，亦可使用利用了金屬模式與氧化物模式之中間的過渡模式之反應性濺鍍法。藉由以成為過渡區域的方式控制濺鍍現象，能夠以高的成膜速度使金屬氧化物成膜，故較佳。用於處理氣體之惰性氣體，可使用 He、Ne、Ar、Kr、Xe 等，較佳為使用 Ar。進一步地，藉由於處理氣體中導入氧、氮、二氧化碳、一氧化碳，可製作非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)之複合氧化物、氮氧化物、氧碳化物等之薄膜。濺鍍法之成膜條件，可列舉施加電力、放電電流、放電電壓、時間等，此等可依濺鍍裝置、或膜之材料、層厚等適當選擇。

[0123] 第 1 氣體障壁層及第 2 氣體障壁層之層厚，較佳為 1~500nm 之範圍、更佳為 10~300nm 之範圍。

[0124]

[3.2.2] 含有非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層之形成

含有非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層，可藉由以非過渡金屬(M1)之氧化物及前述過渡金屬(M2)之氧化物作為濺鍍靶材，採用共蒸鍍法來形成。

[0125] 實施共蒸鍍法時的成膜條件，可例示選自由成膜原料中前述非過渡金屬(M1)及過渡金屬(M2)與氧的比

率、成膜時之惰性氣體與反應性氣體的比率、成膜時之氣體供給量、成膜時之真空度、及成膜時之電力所成之群的 1 種或 2 種以上之條件，藉由調節此等成膜條件(較佳為氧分壓)，可形成由具有缺氧組成之複合氧化物所成的薄膜。亦即，藉由使用如上述之共蒸鍍法來形成密封層，可使所形成之密封層之厚度方向的絕大部分區域成為複合組成區域。因此，依照如此之手法，可藉由控制複合組成區域之厚度之極簡便的操作，來實現所期望之氣體障壁性。再者，欲控制複合組成區域之厚度，例如只要調節實施共蒸鍍法時的成膜時間即可。

[0126] 關於共蒸鍍法之詳細，就製作濺鍍靶材之方法、或使用此等濺鍍靶材製作由複合氧化物所成的薄膜之方法，例如可適當參照日本特開 2000-160331 號公報、日本特開 2004-068109 號公報、日本特開 2013-047361 號公報等之記載。

[0127]

[3.2.3] 作為非過渡金屬(M1)而含有聚矽氮烷或聚矽氮烷的改質體之層的形成

本發明之含有非過渡金屬(M1)之層，如前述般更佳為含有 Si、特佳為 Si 單獨。

[0128] 此時，前述含有非過渡金屬(M1)之層，亦佳為含有聚矽氮烷或聚矽氮烷的改質體之層，由於可得到透過率等之光學特性優良且氣體障壁性高之密封層，較佳為將含有該聚矽氮烷的改質體、聚矽氮烷之塗佈液塗佈於本

發明之功能性元件上，並照射真空紫外光藉以形成之層。所形成之層的數目並無特殊限定，至少 1 層即可、亦可為複數層。

[0129] 改質處理較佳為真空紫外光之照射處理。藉由真空紫外光照射等之改質處理，密封層會展現氣體障壁性。

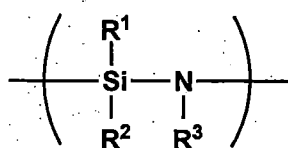
[0130] 於此，首先舉矽化合物為聚矽氮烷的情況為例，說明含有非過渡金屬(M1)之層的形成方法之一例。

[0131] 藉由公知之濕式塗佈法塗佈含有聚矽氮烷之塗佈液，進行改質處理，可形成作為密封層一部分之層。

[0132] 本發明所用之「聚矽氮烷」，係指構造內具有矽-氮鍵之聚合物，且為氧氮化矽之前驅物的聚合物，較佳可使用具有下述通式(1)之構造者。

[0133]

【化1】



式中， R^1 、 R^2 、及 R^3 ，各表示氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷基胺基、或烷氧基。

[0134] 本發明中，由作為所得到之密封層的膜之緻密性之觀點而言，特佳為 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為氫原子之全氫聚矽氮烷。

[0135] 聚矽氮烷係以溶解於有機溶劑之溶液的狀態市售，可直接將市售品作為含有聚矽氮烷之塗佈液使用。

聚矽氮烷溶液之市售品可列舉 AZ Electronic Materials 股份有限公司製之 NN120-20、NAX120-20、NL120-20 等。

[0136] 其他，關於聚矽氮烷之詳細，可參照而採用以往公知之日本特開 2013-255910 號公報段落「0024」~「0040」、日本特開 2013-188942 號公報段落「0037」~「0043」、日本特開 2013-151123 號公報段落「0014」~「0021」、日本特開 2013-052569 號公報段落「0033」~「0045」、日本特開 2013-129557 號公報段落「0062」~「0075」、日本特開 2013-226758 號公報段落「0037」~「0064」等。

[0137] 為了抑制電子裝置因氧或水蒸氣所致之劣化，含有聚矽氮烷之塗佈液的塗佈，例如係於手套箱內之氮環境下進行。塗佈含有聚矽氮烷之塗佈液的方法，可採用任意之適當方法。具體而言，可列舉例如旋轉塗佈法、輥塗佈法、流動塗佈法、噴墨法、噴霧塗佈法、印刷法、浸漬塗佈法、流延成膜法、棒塗佈法、凹版印刷法等。塗佈塗佈液後，較佳為使塗膜乾燥。藉由使塗膜乾燥，可去除塗膜中含有之有機溶劑。關於形成方法，可參照而採用以往公知之日本特開 2014-151571 號公報之段落「0058」~「0064」、日本特開 2011-183773 號公報之段落「0052」~「0056」等。

[0138] 改質處理係指聚矽氮烷對氧化矽或氧化氮化矽之轉化反應。改質處理亦同樣地在手套箱內之氮環境下或減壓下進行。

[0139] 本發明中之改質處理，可選擇基於聚矽氮烷之轉化反應的公知方法。本發明中，較佳為使用可於低溫下轉化反應之電漿、臭氧或紫外線的轉化反應。電漿或臭氧可使用習知方法。本發明中，較佳為藉由設置含有聚矽氮烷之液體的塗膜，並照射波長 200nm 以下之真空紫外光(亦稱為 VUV)進行改質處理，來形成含有非過渡金屬(M1)之層。

[0140] 層厚較佳為 1~500nm 之範圍、更佳為 10~300nm 之範圍。該含有非過渡金屬之層當中，全體之層可為改質層，經改質處理的改質層之厚度，較佳為 1~50nm、更佳為 1~10nm。

[0141] 本發明之真空紫外光照射步驟中，聚矽氮烷層塗膜所接受到於塗膜面之該真空紫外光的照度較佳為 30~200mW/cm² 之範圍、更佳為 50~160mW/cm² 之範圍。藉由使真空紫外光之照度為 30mW/cm² 以上，可充分提高改質效率，為 200mW/cm² 以下時，可極度抑制對塗膜之損傷發生率，又，亦可減低對基材之損傷，故較佳。

[0142] 本發明之電子裝置中，由形成前述含有複合氧化物之區域的觀點而言，不需要對聚矽氮烷層塗膜照射過度光量的真空紫外光，又，即使不進行真空紫外光之照射亦可得到高的氣體障壁性，因此可減低對功能性元件之損傷。

[0143] 進行真空紫外光之照射時，於聚矽氮烷層塗膜面之真空紫外光的照射能量之量，較佳為 0.01~0.9J/cm²

之範圍、由減低對元件之損傷的觀點而言，更佳為 $0.05\sim 0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 之範圍。

[0144] 再者，作為真空紫外光光源，較佳使用稀有氣體準分子燈。真空紫外光由於具有氧的吸收，故於真空紫外光照射步驟之效率容易降低，因此真空紫外光之照射較佳為儘可能在氧濃度低的狀態下進行。亦即，真空紫外光照射時之氧濃度，較佳為 $10\sim 10000\text{ppm}$ 之範圍、更佳為 $50\sim 5000\text{ppm}$ 之範圍、又更佳為 $80\sim 4500\text{ppm}$ 之範圍、最佳為 $100\sim 1000\text{ppm}$ 之範圍。

[0145] 改質處理亦可使用加熱處理。作為加熱條件，較佳為於 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 之範圍內、更佳為於 $70\sim 200^\circ\text{C}$ 之範圍內的溫度，較佳為加熱/乾燥 $0.005\sim 60$ 分鐘、更佳為 $0.01\sim 10$ 分鐘，藉此可進行縮合，形成改質體。

[0146] 作為加熱處理，例如可列舉使基材接觸於集熱塊(heat block)等之發熱體，藉由熱傳導來加熱塗膜之方法、藉由電阻線等之外部加熱器來加熱環境之方法、使用如 IR 加熱器之紅外區域的光之方法等，但並無特殊限定。又，可適當選擇可維持含有矽化合物之塗膜的平滑性之方法。

[0147] 加熱處理時之塗膜溫度，較佳為適當調整至 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 之範圍內、更佳為 $50\sim 120^\circ\text{C}$ 之範圍內。

[0148] 又，加熱時間較佳為 1 秒 ~ 10 小時之範圍內、更佳為 10 秒 ~ 1 小時之範圍內。

[0149] 此等之改質處理中，例如可參照日本特開

2012-086394 號公報之段落「0055」~「0091」、日本特開
2012-006154 號公報之段落「0049」~「0085」、日本特開
2011-251460 號公報之段落「0046」~「0074」等記載之內
容。

[0150]

(添加元素)

本發明中，於用以形成含有非過渡金屬(M1)之層的塗
佈液中，可含有添加元素(選自由長週期型週期表之第 2
族~第 14 族元素所成之群的至少 1 種元素)。添加元素之
例子，可列舉鋁(Al)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、鎵(Ga)、
銦(In)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎂(Mg)、錫(Sn)、鎳(Ni)、鈀
(Pd)、鉛(Pb)、錳(Mn)、鋰(Li)、鍮(Ge)、銅(Cu)、鈉
(Na)、鉀(K)、鈣(Ca)、鈷(Co)、硼(B)、鈹(Be)、銦(Sr)、
鋇(Ba)、鐳(Ra)、鉈(Tl)、鍮(Ge)等。

[0151] 特佳為，塗佈含有聚矽氮烷與鋁化合物、或
聚矽氮烷與硼化合物之塗佈液，並乾燥而形成本發明之前
述含有非過渡金屬(M1)之層。

[0152] 可適用於本發明之鋁化合物，可列舉例如異
丙氧化鋁、sec-丁醇鋁、異丙氧化鈦、三乙醇鋁、三異丙
醇鋁、三 tert-丁醇鋁、三 n-丁醇鋁、三 sec-丁醇鋁、乙醯
乙酸乙酯二異丙醇鋁、二異丙醇乙醯烷氧基鋁、鋁二異丙
醇單鋁-t-丁醇、鋁參乙醯乙酸乙酯、氧化異丙氧化鋁三聚
物等。

[0153] 又，硼化合物可列舉硼酸三甲酯、硼酸三乙

酯、硼酸三 n-丙酯、硼酸三異丙酯、硼酸三 n-丁酯、硼酸三 tert-丁酯等。

[0154] 此等之中尤以鋁化合物為佳。具體的市售品，可列舉例如 AMD(二異丙醇單 sec-丁醇鋁)、ASBD(第二丁醇鋁)、ALCH(乙醯乙酸乙酯二異丙醇鋁)、ALCH-TR(鋁參乙醯乙酸乙酯)、Alumichelate M(鋁乙醯乙酸烷酯·二異丙醇)、Alumichelate D(雙乙醯乙酸乙酯·單乙醯丙酮鋁)、Alumichelate A(W)(參乙醯丙酮鋁)(以上、川研 Fine Chemicals 股份有限公司製)、Plenact(註冊商標)AL-M(二異丙醇乙醯烷氧基鋁、味之素 Fine Chemicals 股份有限公司製)等。

[0155] 再者，使用此等化合物時，較佳為與含有聚矽氮烷之塗佈液在惰性氣體環境下混合。其係因此等化合物與大氣中之水分或氧反應，抑制氧化激烈進行之故。又，將此等化合物與聚矽氮烷混合時，較佳為昇溫至 30~100℃，一邊攪拌一邊保持 1 分鐘~24 小時。

[0156] 含有非過渡金屬(M1)之層中的上述添加元素之含量，相對於矽(Si)之含量 100mol%而言，上述添加元素之含量較佳為 0.1~20mol%、更佳為 0.5~10mol%。

[0157]

〔3.3〕使用密封層的電子裝置之密封方法

為了將密封層貼合於基材及功能性元件上以密封電子裝置，較佳為使用任意之硬化型的樹脂密封材料來接著。樹脂密封材料中，由提高與接著之密封構件的密合性之觀

點而言，可適當選擇適合的接著劑。

[0158] 如此之樹脂密封材料，較佳為使用熱硬化性樹脂。

[0159] 作為熱硬化性接著劑，例如可使用以於分子之末端或側鏈具有乙烯性雙鍵的化合物與熱聚合起始劑為主成分之樹脂等。更具體而言，可使用由環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂等所成之熱硬化性接著劑。又，亦可依照有機 EL 元件之製造步驟中所用的貼合裝置及硬化處理裝置，而使用熔融型之熱硬化性接著劑。

[0160] 又，如此之樹脂密封材料，亦佳為使用光硬化性樹脂。例如，可列舉以聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等之各種以(甲基)丙烯酸酯為主成分的光自由基聚合性樹脂；或以環氧樹脂或乙烯基醚等之樹脂為主成分的光陽離子聚合性樹脂、或硫醇/烯加成型樹脂等。此等光硬化性樹脂之中，尤以硬化物之收縮率低、出氣亦少、且長期信賴性優良之環氧樹脂系的光陽離子聚合性樹脂為佳。

[0161] 又，如此之樹脂密封材料，可使用化學硬化型(二液混合)之樹脂。又，可使用熱熔型之聚醯胺、聚酯、聚烯烴。又，可使用陽離子硬化型之紫外線硬化型環氧樹脂。

[0162] 再者，構成有機 EL 元件之有機材料，可能有因熱處理而劣化的情況。因此，較佳為使用可於室溫至

80°C 接著硬化的樹脂密封材料。

[0163]

〔4〕有機聚合物層

本發明中，由提高基材與密封層、有機功能層與密封層的密合性，防止使用環境變動中，對密封層之機械或熱壓力導致層的損傷或缺陷，抑制氣體障壁性之劣化的觀點而言，較佳態樣為於基材上層合至少 1 層之有機聚合物層、前述第 1 氣體障壁層及第 2 氣體障壁層之層合體、或含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層。

[0164] 較佳之層構成可參照圖 2A 及 B。

[0165] 本發明之有機聚合物層所用的樹脂，可單獨或組合 2 種以上來使用聚酯樹脂、異氰酸酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、乙烯乙炔醇樹脂、乙烯基改質樹脂、環氧樹脂、改質苯乙烯樹脂、改質聚矽氧樹脂、及鈦酸烷酯等。

[0166] 較佳亦可於使含有下述聚合性化合物、矽烷偶合劑與聚合起始劑之聚合性組成物成為層狀後，硬化而形成。

[0167] 作為使聚合性組成物成為層狀之方法，本發明中可於基材及有機 EL 元件之上塗佈聚合性組成物而形成。塗佈塗佈組成物之方法，可採用任意之適當方法。具體而言，可列舉例如旋轉塗佈法、輥塗佈法、流動塗佈法、噴墨法、噴霧塗佈法、印刷法、浸漬塗佈法、流延成

膜法、棒塗佈法、凹版印刷法等。塗佈塗佈液之後，較佳為使塗膜乾燥。藉由使塗膜乾燥，可去除塗膜中所含有的有機溶劑。關於形成方法，可參照而採用以往公知之日本特開 2014-151571 號公報之段落「0058」~「0064」、日本特開 2011-183773 號公報之段落「0052」~「0056」等。

[0168] 上述塗佈法之中，電子裝置有因為水分或親水性溶劑而劣化的顧慮，因此一般的溶劑塗佈係不佳，較佳可適用於氮環境下，使用無溶劑、或親水性溶劑之含量少的塗佈組成物之噴墨方式。該噴墨方式，例如可參照而採用國際公開第 2014/176365 號、國際公開第 2015/100375 號、國際公開第 2015/112454 號等記載的技術內容。具體而言，使用 Kateeva 公司製之 YIELDjet(註冊商標)Platform 來形成有機聚合物層亦為較佳之實施態樣。

[0169] 又，使聚合性組成物成為層狀之別的方法，可使用公知之快閃蒸鍍(flash evaporation)法等氣相成膜法。

[0170] 例如，較佳為將含有聚合性化合物、矽烷偶合劑與聚合起始劑之聚合性組成物，於減壓環境下藉由加熱使其揮發，於基材、電極層或有機功能層上形成為蒸鍍膜。

[0171] 形成該蒸鍍膜之方法，可使用如日本特開 2008-142941 號公報、日本特開 2004-314626 號公報等記

載之公知方法。

[0172] 作為一例，可於真空裝置內設置基材及形成於其上之有機功能層，將前述聚合性組成物置入設置於真空裝置中的加熱舟，於 10Pa 左右之減壓下，將前述聚合性組成物加熱至 200℃ 左右，一邊被覆基材及有機功能層，一邊形成蒸鍍膜成為所期望之層厚。

[0173] 對所得之蒸鍍膜於真空環境下使用高壓水銀燈等照射紫外線，使經蒸鍍之聚合性組成物硬化而形成有機聚合物層。

[0174]

(聚合性化合物)

本發明所用之聚合性化合物，為於末端或側鏈具有乙烯性不飽和鍵之化合物、或於末端或側鏈具有環氧基或氧雜環丁烷之化合物。此等之中，較佳為於末端或側鏈具有乙烯性不飽和鍵之化合物。於末端或側鏈具有乙烯性不飽和鍵之化合物的例子，可列舉(甲基)丙烯酸酯系化合物、丙烯醯胺系化合物、苯乙烯系化合物、馬來酸酐等，較佳為(甲基)丙烯酸酯系化合物。(甲基)丙烯酸酯系化合物，較佳為(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或聚酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧酯等。苯乙烯系化合物，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、二乙烯基苯、4-羥基苯乙烯、4-羧基苯乙烯等。

[0175]

(矽烷偶合劑)

本發明所用之矽烷偶合劑，可列舉例如含鹵素之矽烷偶合劑(2-氯乙基三甲氧基矽烷、2-氯乙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷等)、含環氧基之矽烷偶合劑[2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-(3,4-環氧基環己基)丙基三甲氧基矽烷、2-環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷、2-環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等]、含胺基之矽烷偶合劑(2-胺基乙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、2-[N-(2-胺基乙基)胺基]乙基三甲氧基矽烷、3-[N-(2-胺基乙基)胺基]丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基]丙基三乙氧基矽烷、3-[N-(2-胺基乙基)胺基]丙基-甲基二甲氧基矽烷等)、含巰基之矽烷偶合劑(2-巰基乙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷等)、含乙烯基之矽烷偶合劑(乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等)、含(甲基)丙烯醯基之矽烷偶合劑(2-甲基丙烯醯氧基乙基三甲氧基矽烷、2-甲基丙烯醯氧基乙基三乙氧基矽烷、2-丙烯醯氧基乙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等)等。此等之中，較佳使用含有(甲基)丙烯醯基之矽烷偶合劑(含(甲基)丙烯醯基之矽烷偶合劑)。

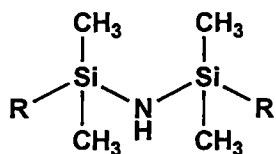
[0176] 又，其他之含(甲基)丙烯醯基之矽烷偶合劑，

較佳為 1,3-雙(丙烯醯氧基甲基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-雙(甲基丙烯醯氧基甲基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-雙(γ -丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-雙(γ -甲基丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、丙烯醯氧基甲基甲基三矽氮烷、甲基丙烯醯氧基甲基甲基三矽氮烷、丙烯醯氧基甲基甲基四矽氮烷、甲基丙烯醯氧基甲基甲基四矽氮烷、丙烯醯氧基甲基甲基聚矽氮烷、甲基丙烯醯氧基甲基甲基聚矽氮烷、3-丙烯醯氧基丙基甲基三矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基三矽氮烷、3-丙烯醯氧基丙基甲基四矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基四矽氮烷、3-丙烯醯氧基丙基甲基聚矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基聚矽氮烷、丙烯醯氧基甲基聚矽氮烷、甲基丙烯醯氧基甲基聚矽氮烷、3-丙烯醯氧基丙基聚矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基聚矽氮烷，進而由化合物之合成/鑑定容易的觀點而言，特佳為 1,3-雙(丙烯醯氧基甲基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-雙(甲基丙烯醯氧基甲基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-雙(γ -丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-雙(γ -甲基丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷。

[0177] 本發明中所用之矽烷偶合劑，較佳為使用下述所示之化合物，該矽烷偶合劑之合成方法可參照日本特開 2009-67778 號公報。

[0178]

【化2】



(式中，R 表示 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2$)。

(聚合起始劑)

本發明中之聚合性組成物，通常含有聚合起始劑。使用聚合起始劑時，其含量較佳為與聚合相關之化合物之合計量的 0.1 莫耳%以上、更佳為 0.5~2 莫耳%。藉由成為如此之組成，可適切地控制經由活性成分生成反應之聚合反應。光聚合起始劑之例子可列舉 BASF JAPAN 公司所市售之 Irgacure 系列 (例如 Irgacure 651、Irgacure 754、Irgacure 184、Irgacure 2959、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 379、Irgacure 819 等)、Darocur 系列 (例如 Darocure TPO、Darocure 1173 等)、Quantacure PDO、Lamberti 公司所市售之 Ezacure 系列 (例如 EzacureTzM、EzacureTzT、EzacureKTO46 等) 等。

[0179] 本發明中，將含有矽烷偶合劑、聚合性化合物與聚合起始劑之聚合性組成物，以光 (例如紫外線)、電子束、或熱線予以硬化，較佳為藉由光來硬化。特佳為對聚合性組成物施加 25°C 以上之溫度 (例如 $30\sim 130^\circ\text{C}$) 予以加熱後使其硬化。藉由成為如此之構成，使矽烷偶合劑之水解反應進行，有效地硬化聚合性組成物、且可不對基材或有機功能層等造成損傷地成膜。

[0180] 所照射之光，通常係高壓水銀燈或低壓水銀燈之紫外線。照射能量較佳為 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 以上、更佳為 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 以上。採用(甲基)丙烯酸酯系化合物作為聚合性化合物時，由於會因空氣中的氧而受到阻礙聚合，因此較佳為使聚合時之氧濃度或氧分壓為低。藉由氮取代法而降低聚合時之氧濃度時，氧濃度較佳為 2% 以下、更佳為 0.5% 以下。藉由減壓法而降低聚合時之氧分壓時，較佳為全壓為 1000Pa 以下、更佳為 100Pa 以下。又，特佳為於 100Pa 以下之減壓條件下照射 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 以上之能量來進行紫外線聚合。

[0181] 本發明之有機聚合物層，較佳為平滑且膜硬度高。有機層之平滑性，以 $1\mu\text{m}$ 見方之平均粗度(Ra 值)計，較佳為未達 1nm、更佳為未達 0.5nm。單體之聚合率較佳為 85% 以上、更佳為 88% 以上、又更佳為 90% 以上、特佳為 92% 以上。此處所稱之聚合率意指單體混合物中之全部聚合性基(例如丙烯醯基及甲基丙烯醯基)當中，經反應之聚合性基的比率。聚合率可藉由紅外線吸收法來定量。

[0182] 有機聚合物層之層厚並無特殊限定，但太薄時難以得到層厚之均勻性，太厚時會因外力而產生龜裂，降低氣體障壁性。由該觀點而言，有機層之厚度較佳為 50~2000nm、更佳為 200~1500nm。

[0183] 有機聚合物層之表面係要求無粒子等之異物、突起。因此，有機聚合物層之成膜較佳為於潔淨室內

進行。潔淨度較佳為 class 10000 以下、更佳為 class 1000 以下。有機層之硬度越高越佳。有機層之硬度高時，無機層會平滑地成膜，結果會提高障壁能力。有機層之硬度能夠以基於奈米壓痕法之微小硬度來表示。有機層之微小硬度較佳為 100N/mm 以上、更佳為 150N/mm 以上。

[0184]

(有機聚合物層與密封層之層合)

有機聚合物層與密封層之層合，可藉由依所期望之層構成，使有機聚合物層與密封層依次重複成膜來進行。特別地，本發明中，使至少 2 層有機聚合物層與至少 2 層密封層交互層合時，可發揮高的氣體障壁性而較佳(參照圖 2A、B)。

[0185]

[5] 其他功能層

[保護層]

於本發明之密封層之對基材形成有密封層之側的最表層，亦可形成由聚矽氧烷改質層等所成之保護層。聚矽氧烷改質層，可藉由將含有聚矽氧烷之塗佈液以濕式塗佈法塗佈並乾燥後，對該經乾燥之塗膜實施加熱之改質處理、或紫外光照射、真空紫外光照射等之改質處理而形成。作為真空紫外光，較佳為使用上述聚矽氧烷之改質處理所用的 VUV。

[0186] 其他，關於聚矽氧烷之詳細，可參照而採用以往公知之日本特開 2013-151123 號公報之段落「0028」

~「0032」、日本特開 2013-086501 號公報之段落「0050」~「0064」、日本特開 2013-059927 號公報之段落「0063」~「0081」、日本特開 2013-226673 號公報之段落「0119」~「0139」等。

[實施例]

[0187] 以下列舉實施例以具體說明本發明，但本發明不限定於此等。再者，實施例中係使用「份」或「%」之表述，若無特別指明，係表示「質量份」或「質量%」。

[0188]

實施例 1

<評估用裝置之製作>

遵照利用 Ca 薄膜之電阻值變化的作為水蒸氣透過度 (WVTR: water vapour transmission rate) 之測定法已知之所謂 Electrical Calcium Test 之方法(例如參照美國專利 8664963 號說明書)，製作模擬電子裝置之評估用裝置。

[0189] 評估用裝置之構成如圖 4 所示。

[0190]

<基材之準備>

基材係使用 0.7mm 厚、50mm×50mm 之尺寸的玻璃板。

[0191]

<Ca 蒸鍍層與鋁電極之形成>

Ca 蒸鍍層，係將前述 50mm×50mm 尺寸之無鹼玻璃板(厚度 0.7mm)單面予以 UV 洗淨。使用 ALS Technology 股份有限公司製之真空蒸鍍裝置，於玻璃板之中央，透過遮罩以 14mm×20mm 之尺寸蒸鍍 Ca。Ca 蒸鍍層之厚度設為 80nm。接著，交換遮罩，以圖 4 所示之圖型，將鋁蒸鍍為厚度 200nm，形成電極。未被鋁電極被覆之 Ca 蒸鍍層的區域，為 10mm×20mm。

[0192]

<評估用裝置之有機聚合物層的形成>

有機聚合物層係藉由公知之快閃蒸鍍法形成。有機聚合物層之原料，係使用下述之混合物。

[0193]

1,9-壬二醇二丙烯酸酯	75 質量份
三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	14 質量份
丙烯酸苯氧基乙酯	6 質量份
2,4,6-三甲基二苯甲酮	5 質量份

快閃蒸鍍時之壓力設為 3Pa、UV 硬化處理之條件設為 2J/cm²。

[0194] 有機聚合物層之形成，係使用遮罩，於玻璃板之中央形成為 26mm×26mm 之尺寸。有機聚合物層之厚度，於被覆 Ca 蒸鍍範圍之中央部 22mm×22mm 的尺寸，係設為 1μm，於中央部 22mm×22mm 之外側，係設為層厚慢慢減少。

[0195]

<評估用裝置之密封層(氣體障壁層)的形成>

(濺鍍成膜方法及成膜條件)

於密封層(氣體障壁層)之形成，作為氣相法/濺鍍裝置，係使用磁控管濺鍍裝置(CANON ANELVA 公司製：型式 EB1100)。

[0196] 作為靶材，係使用下述各靶材，處理氣體係使用 Ar 與 O₂，藉由磁控管濺鍍裝置，以 RF 方式或 DC 方式進行成膜。濺鍍電源功率，以下未記載者係設為 5.0W/cm²、成膜壓力係為 0.4Pa。又，各成膜條件中，分別調整氧分壓。再者，事前係藉由使用玻璃基材之成膜，於各成膜條件中，取層厚變化相對於成膜時間之數據，算出每單位時間所成膜之層厚後，設定成膜時間使成為設定層厚。

[0197] 於有機聚合物層與氣體障壁層之層合中，成膜裝置間之基材的移動，係在維持減壓狀態下進行。

[0198]

<靶材>

T1：使用市售之多結晶矽靶材。

[0199] T2：使用市售之缺氧型氧化鈮靶材。組成為 Nb₁₂O₂₉。

[0200] T3：使用市售之金屬 Nb 靶材。

[0201] T4：使用市售之金屬 Ta 靶材。

[0202] T5：以 Si 成為 80 原子%、Nb 成為 20 原子% 的方式混合粉碎之 Si 及 Nb 粉末，於 Ar 環境下進行熱

壓，進行燒結。將燒結之混合材料予以機械成型後，於銅製之背板上進行接合(bonding)，作為靶材。

[0203] T6：以 Nb_2O_5 粉末 50 質量%及 SiO_2 粉末 50 質量%之比例，以蒸餾水為分散劑以球磨機混合，將所得之漿料使用噴霧乾燥器造粒，得到二次粒子之粒徑為 20~100 μm 的氧化物混合粉末。

[0204] 另一方面，作為靶材支持器，係使用直徑 6 吋(1 吋為 2.54cm)的銅製之背襯板。然後，將欲熔射上述氧化物混合粉末之背襯板表面部分，藉由使用 Al_2O_3 研磨粒之噴砂而粗化，使成為粗面之狀態。

[0205] 接著，於還原環境下將 Ni-Al(質量比 8：2)之合金粉末進行電漿熔射(使用 Metco 熔射機)，形成由層厚 50 μm 之 Ni-Al(質量比 8：2)所成之底塗層後，於還原環境下將上述氧化物混合粉末於底塗層之上進行電漿熔射，製作靶材。所得到之靶材，係含有 Si 40 原子%、Nb 60 原子%之比率的缺氧型之靶材。

[0206]

<成膜條件>

T1-1：作為靶材係使用 T1，藉由 RF 方式濺鍍成膜。濺鍍電源功率設為 4.0W/cm²、氧分壓設為 20%。又，以層厚成為 100nm 的方式設定成膜時間。

[0207] T1-2：除了以層厚成為 90nm 的方式設定成膜時間以外，係與 T1-1 同樣地進行。

[0208] T1-3：除了以層厚成為 200nm 的方式設定成

膜時間以外，係與 T1-1 同樣地進行。

[0209] T1-4：除了以層厚成為 40nm 的方式設定成膜時間以外，係與 T1-1 同樣地進行。

[0210] T2-1：作為靶材係使用 T2，藉由 DC 方式成膜。氧分壓設為 12%。又，以層厚成為 10nm 的方式設定成膜時間。

[0211] T2-2：除了以層厚成為 5nm 的方式設定成膜時間以外，係與 T2-1 同樣地進行。

[0212] T3-1：使用 T1 與 T3，藉由 DC 方式進行 2 元同時濺鍍。氧分壓設為 18%。作為障壁層之組成，係以 Si 與 Nb 之原子比率成為同量的方式，調整於 T1 之電源功率、與於 T3 之電源功率。又，以層厚成為 50nm 的方式設定成膜時間。

[0213] T4-1：使用 T1 與 T4，藉由 DC 方式進行 2 元同時濺鍍。氧分壓設為 18%。作為障壁層之組成，係以 Si 與 Ta 之原子比率成為同量的方式，調整於 T1 之電源功率、與於 T4 之電源功率。又，以層厚成為 50nm 的方式設定成膜時間。

[0214] T5-1：作為靶材係使用 T5，藉由 DC 方式成膜。氧分壓設為 18%。又，以層厚成為 50nm 的方式設定成膜時間。

[0215] T6-1：作為靶材係使用 T6，藉由 DC 方式成膜。氧分壓設為 10%。又，以層厚成為 50nm 的方式設定成膜時間。

[0216] T6-2：除了以層厚成為 30nm 的方式設定成膜時間以外，係與 T6-1 同樣地進行。

[0217]

<密封層之厚度方向的組成分布之測定>

藉由 XPS 分析，測定密封層之厚度方向的組成分布分析。再者，XPS 分析條件係如以下所述。

[0218]

(XPS 分析條件)

- 裝置：ULVAC-PHI 公司製 QUANTERA SXM
- X 射線源：單色化 Al-K α
- 濺鍍離子：Ar(2keV)
- 縱深分析：於 SiO₂ 換算之濺鍍厚度，以特定之厚度間隔重複測定，得到深度方向之縱深分析。該厚度間隔係設為 1nm(於深度方向得到每 1nm 之數據)
- 定量：以 Shirley 法求出背景，由所得之波峰面積使用相對感度係數法來定量。數據處理係使用 ULVAC-PHI 公司製之 MultiPak。再者，所分析之元素，為 Si、Nb、Ta、O、N、C。

[0219]

(複合組成區域之厚度之測定)

以過渡金屬為 Nb 的情況為例時，由自上述 XPS 組成分析所得之數據，密封層的組成能夠以 (Si)(Nb)_xO_yN_z 表示。於層合第 1 層及第 2 層之態樣中，於第 1 層與第 2 層之界面區域，係將共存有非過渡金屬的 Si 與過渡金屬的

Nb，且過渡金屬 Nb/Si 之原子數比率之值 x 為 $0.02 \leq x \leq 49$ 之範圍內的區域作為「複合組成區域」，測定該區域之有無與其之厚度(nm)，記載於表中。使密封層形成為非過渡金屬的 Si 與過渡金屬的 Nb(或 Ta)之複合氧化物層的態樣時亦進行同樣的測定，將該區域之厚度(nm)記載於表中。

[0220]

(複合組成區域之缺氧指標之計算)

使用上述 XPS 分析數據，計算各測定點之 $(2y+3z)/(a+bx)$ 值。此處，因為非過渡金屬為 Si，故 $a=4$ ；又，因為過渡金屬為 Nb 或 Ta，故 $a=5$ 。求得 $(2y+3z)/(a+bx)$ 值之最小值，以其為缺氧度指標，記載於表 1 中。 $(2y+3z)/(a+bx) < 1.0$ 時，表示為缺氧狀態。

[0221]

<評估用裝置 101 之製作>

於玻璃板形成 Ca 蒸鍍層、鋁電極，接著，如表 1 所示，使用成膜條件：T1-1 形成密封層，得到評估用裝置 101。

[0222]

<評估用裝置 102~115 之製作>

同樣地以表 1 所示之組合形成密封層，得到評估用裝置 102~115。

[0223]

<<評估>>

測定各評估用裝置之電極間的初期電阻值後，於連接與測定裝置之配線的情況下，將各評估用裝置於 60℃ · 90%RH 環境中保管，測定電阻值之經時變化。求得電阻值由初期電阻值成為 1.1 倍的時間，遵照下述評估指標求得氣體障壁性之排序，記載於表中。

[0224]

<氣體障壁性排序>

- 1： 未達 20hr
- 2： 20hr 以上、未達 50hr
- 3： 50hr 以上、未達 100hr
- 4： 100hr 以上、未達 200hr
- 5： 200hr 以上

[表1]

評估用 裝置 No.	有機 聚合物 層	氣體障壁層1		氣體障壁層2		複合組成領域		缺氧指標		缺氧 之有無	氣體障壁性 以電氣的Ca法 評估電阻值 (排序)	備考
		成膜 條件	層厚 [nm]	成膜 條件	層厚 [nm]	區域之 有無	厚度 [nm]	$(2y+3z)/(a+bx)$ 之最小值	之有無			
101	無	T1-1	100	-	-	無	0	1.00	無	無	2	比較例
102	無	T1-3	200	-	-	無	0	1.00	無	無	2	比較例
103	無	T1-4	40	-	-	無	0	1.00	無	無	1	比較例
104	無	T1-2	90	T2-1	10	有	22	0.65	有	有	5	本發明
105	無	T1-4	40	T2-1	10	有	22	0.65	有	有	5	本發明
106	無	T1-4	40	T2-2	5	有	20	0.74	有	有	4	本發明
107	無	T3-1	50	-	-	有	50	0.91	有	有	5	本發明
108	無	T4-1	50	-	-	有	50	0.90	有	有	4	本發明
109	無	T5-1	50	-	-	有	50	0.97	有	有	5	本發明
110	無	T6-1	50	-	-	有	50	0.83	有	有	5	本發明
111	無	T6-2	30	-	-	有	30	0.83	有	有	4	本發明
112	有	T1-1	100	-	-	無	0	1.00	無	無	2	比較例
113	有	T1-3	200	-	-	無	0	1.00	無	無	3	比較例
114	有	T1-4	40	T2-2	5	有	20	0.74	有	有	5	本發明
115	有	T6-2	30	-	-	有	30	0.83	有	有	5	本發明

由表 1，本發明之評估裝置相對於比較例，氣體障壁性優良，可知本發明之密封層(氣體障壁層)及密封方法，為即使薄層，亦具有極高氣體障壁性能之有效率的密封層及密封方法。

[0225]

實施例 2

<電子裝置 201 之製作>

<基材之製作>

作為樹脂基材，係使用兩面經易接著處理之厚度 $100\mu\text{m}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(東麗股份有限公司製、Lumirror(註冊商標)(U48))。於該樹脂基材之與形成氣體障壁層的面相反之面上，形成厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之具有抗黏著功能的透明硬塗覆層。亦即，將 UV 硬化型樹脂(Aica 工業股份有限公司製、型號：Z731L)以乾燥層厚成為 $0.5\mu\text{m}$ 的方式塗佈於樹脂基材上後，於 80°C 乾燥，之後，於空氣下使用高壓水銀燈以照射能量之量 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的條件進行硬化。

[0226] 接著，於樹脂基材之形成有氣體障壁層之側的面，如以下方式形成厚度 $2\mu\text{m}$ 之透明硬塗覆層。將 JSR 股份有限公司製、UV 硬化型樹脂 Opstar(註冊商標)Z7527，以乾燥層厚成為 $2\mu\text{m}$ 的方式塗佈於樹脂基材上後、於 80°C 乾燥，之後，於空氣下使用高壓水銀燈以照射能量之量 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的條件進行硬化。如此地，得到附透明硬塗覆層之樹脂基材。以後，於本實施例及比較例

中，方便上係將該附透明硬塗覆層之樹脂基材簡稱為基材。

[0227]

<氣體障壁層之形成(塗佈改質法)>

將含有全氫聚矽氮烷 20 質量%之二丁基醚溶液(AZ Electronic Materials 股份有限公司製、NN120-20)、與含有胺觸媒(N,N,N',N'-四甲基-1,6-二胺基己烷(TMDAH))之全氫聚矽氮烷 20 質量%的二丁基醚溶液(AZ Electronic Materials 股份有限公司製、NAX120-20)，以 4 : 1(質量比)之比例混合，進一步地為了調整乾燥層厚，以二丁基醚適當稀釋，配製塗佈液。

[0228] 於基材之形成有功能性層的表面，藉由旋轉塗佈法以乾燥層厚成為 250nm 的方式塗佈上述塗佈液，於 80°C 乾燥 2 分鐘。接著，對經乾燥之塗膜，使用具有波長 172nm 之 Xe 準分子燈的真空紫外線照射裝置，以照射能量 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 的條件進行真空紫外線照射處理。此時，將照射環境以氮取代，氧濃度設為 0.1 體積%。又，將設置試樣之載台溫度設為 80°C。再一次重複該操作，以塗佈改質法形成 2 層氣體障壁層。

[0229] 將如此方式製作之具有氣體障壁性之基材切出 50mm×50mm 的尺寸，以此作為基材，以下述所示方法，製作底部發光型之有機電致發光元件(有機 EL 元件)。

[0230]

<有機功能層：有機 EL 元件之製作>

於基材之氣體障壁層上，依次形成陽極、取出配線、有機功能層、陰極。各層係形成為於基材中央部得到 30mm×30mm 的發光區域之形狀。作為陽極，係以高頻濺鍍法形成厚度 150nm 之 ITO 層，作為取出配線，係形成厚度 300nm 之鋁層。又，作為有機功能層，係依序形成電洞注入層(銅酞青(CuPc)、厚度 30nm)/電洞傳輸層(NPD、厚度 100nm)/螢光系藍色發光層(厚度 30nm)/電子傳輸層(喹啉鋁(Alq₃)、厚度 30nm)/電子注入層(氟化鋰、厚度 1nm)；作為陰極，係形成厚度 200nm 之鋁層。

[0231]

<密封層之形成>

(有機聚合物層之形成)

與實施例 1 同樣方式地，形成有機聚合物層。有機聚合物層之形成，係使用遮罩，於基材之中央形成為 38mm×38mm 之尺寸。有機聚合物層之厚度，於被覆發光區域之中央部 34mm×34mm 的尺寸，係設為 2μm，於中央部 34mm×34mm 之外側，係設為層厚慢慢減少。

[0232]

(氣體障壁層之形成)

於有機聚合物層之上，使用成膜條件：T1-3，形成厚度 200nm 之氣體障壁層。氣體障壁層形成時，係設為成膜範圍大於有機聚合物層形成範圍，且以不被覆電極接點部分的方式予以遮蔽來進行成膜。

[0233] 進一步地，同樣地各再形成一層之有機聚合物層與氣體障壁層，作為密封層。

[0234]

(保護膜之貼合)

於作為裝置之基材使用之形成有透明硬塗覆的樹脂基材之形成有 $2\mu\text{m}$ 的透明硬塗覆層之側的面上，形成接著層，作為保護膜。保護膜之尺寸，係設為與裝置貼合時不會被覆電極接點部分之尺寸。將形成有密封層之裝置於手套箱內取出，將於事前預先於手套箱內乾燥之保護膜，以接著層面與裝置之密封層面鄰接的方式配置，藉由真空疊合進行接著。如此地，得到比較例之電子裝置 201。

[0235] 電子裝置 201 之密封層，不具有複合組成區域。

[0236]

<電子裝置 202 之製作>

除了如下述般進行氣體障壁層之形成以外，係與電子裝置 201 同樣地，得到比較例之電子裝置 202。

[0237] 電子裝置 202 之密封層，不具有複合組成區域。

[0238]

(氣體障壁層之形成)

使用市售之批式電漿 CVD 裝置。將基材設置於真空裝置內，抽真空至 10^{-4}Pa 等級後，使用矽烷與氮作為原料氣體，藉由電漿 CVD 法形成 50nm 之氮化矽層。

[0239]

<電子裝置 203 之製作>

除了將氣體障壁層，與評估用裝置 105 同樣地，以成膜條件：T1-4 與 T2-1，形成厚度 50nm 之氣體障壁層以外，係與電子裝置 201 同樣地，得到本發明之電子裝置 203。

[0240] 電子裝置 203 之密封層，係於厚度方向具有二處 22nm 之複合組成區域。又，二處複合組成區域之 $(2y+3z)/(a+bx)$ 的最小值分別為 0.65，係缺氧組成。

[0241]

<<評估>>

將各電子裝置，捲繞於直徑 75mm 之金屬製輥的周圍，放置於高溫高濕下(溫度 60°C、相對濕度 90%)之恆溫恆濕槽。每隔一定時間由恆溫恆濕槽中取出各電子裝置，於室溫下使其發光，確認暗點之有無。繼續該作業至發光區域內之暗點面積比率到達 1%為止，評估自放置於恆溫恆濕槽後至暗點面積比率到達 1%為止的時間，作為氣體障壁性。時間越長，表示氣體障壁性越高。

[0242] 結果暗點面積比率到達 1%為止的時間，比較例之電子裝置 201 為 50 小時、同樣為比較例之電子裝置 202 為 200 小時，相對於此，本發明之電子裝置 203 為 1500 小時，為非常良好。

[0243] 評估的結果，可知本發明之電子裝置，相對於比較例而言，暗點的產生被抑制，本發明之密封層及密

封方法，為即使薄層亦顯示極高的氣體障壁性能之有效率的密封層及密封方法。

[0244]

實施例 3

與實施例 1 同樣地進行具有 Ca 薄膜的評估用裝置之製作。又，亦同樣地進行有機聚合物層之形成。

[0245]

<評估用裝置的密封層(氣體障壁層>之形成>

(氣體障壁層 1：含有非過渡金屬(M1)之層之形成)

作為非過渡金屬(M1)，係使用含有 Si 之聚矽氮烷，藉由塗佈/改質方式，形成含有非過渡金屬(M1)之層。形成條件係組合下述塗佈條件 P-1~P-4、與改質條件 V-1~V-5，示於表 2。

[0246] P-1：將含有全氫聚矽氮烷 20 質量%之二丁基醚溶液(AZ Electronic Materials 股份有限公司製、NN120-20)、與含有胺觸媒(N,N,N,N'-四甲基-1,6-二胺基己烷(TMDAH))之全氫聚矽氮烷 20 質量%的二丁基醚溶液(AZ Electronic Materials 股份有限公司製、NAX120-20)，以 4：1(質量比)之比例混合，進一步地為了調整乾燥層厚，以脫水二丁基醚適當稀釋，配製塗佈液。

[0247] 以塗佈於評估用裝置之中央部、36mm×36mm 之範圍的方式，將其以外之部分予以遮蔽，於手套箱內之氮環境下藉由旋轉塗佈法將上述塗佈液以乾燥層厚成為 100nm 的方式進行塗佈，於 80℃ 乾燥 10 分鐘。

[0248] P-2：除了使乾燥層厚成為 250nm 以外，係與 P-1 相同。

[0249] P-3：除了使乾燥層厚成為 40nm 以外，係與 P-1 相同。

[0250] P-4：將含有全氫聚矽氮烷 20 質量%之二丁基醚溶液(AZ Electronic Materials 股份有限公司製、NN120-20)、與 ALCH(乙醯乙酸乙酯二異丙醇鋁)，以相對於 Si 原子 100 而言，Al 原子之數目成為 1 的比率混合，為了調整乾燥層厚，以脫水二丁基醚適當稀釋，配製塗佈液。接著，以與 P-1 同樣之方法，以乾燥層厚成為 80nm 的方式塗佈，於 80°C 乾燥 10 分鐘。

[0251] V-1：將形成有含有非過渡金屬(M1)之層的試樣，設置於具有波長 172nm 之 Xe 準分子燈的圖 5 所示之真空紫外線照射裝置，以照射能量 $5.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的條件進行真空紫外線照射處理。此時，對腔室內供給氮與氧，將照射環境之氧濃度調整為 0.1 體積%。又，設置試樣之載台溫度設為 80°C。

[0252] 圖 5 所示之真空紫外光照射裝置(100)中，101 為裝置室，藉由自未圖示之氣體供給口對內部適量供給氮與氧，且自未圖示之氣體排出口排氣，可實質上自腔室內部去除水蒸氣，將腔室內之氧濃度維持為特定之濃度。102 為具有照射 172nm 之真空紫外光的雙重管構造之 Xe 準分子燈(準分子燈光強度： $130\text{mW}/\text{cm}^2$)、103 為兼為外部電極的準分子燈之支持器。104 為試樣台。試樣台

104，可藉由未圖示之移動手段，將裝置室 101 內以特定之速度於水平來回移動。又，試樣台 104 可藉由未圖示之加熱手段，維持為特定之溫度。105 為形成有聚矽氮烷化合物塗佈層之試樣。試樣台水平移動時，係以試樣之塗佈層表面、與準分子燈管面的最短距離成為 3mm 的方式調整試樣台之高度。106 為遮光板，其於 Xe 準分子燈 102 之熟化中，使得真空紫外線不會照射於試樣之塗佈層。

[0253] 真空紫外光照射步驟中對試樣塗佈層表面所照射之能量，係使用濱松 Photonics 公司製之紫外線累積光量計：C8026/H8025 UV POWER METER，且使用 172nm 之感測頭來測定。測定時，係以 Xe 準分子燈管面與感測頭之測定面的最短距離成為 3mm 的方式，將感測頭設置於試樣台 104 中央，且以裝置室 101 內之環境，成為與真空紫外光照射步驟相同之氧濃度的方式來供給氮與氧，使試樣台 104 以 0.5m/min 之速度移動來進行測定。測定之前，為了使 Xe 準分子燈 102 之照度安定，係於 Xe 準分子燈點燈後設置 10 分鐘之熟化(aging)時間，之後使試樣台移動而開始測定。

[0254] 基於該測定所得到之照射能量，來調整試樣台之移動速度，藉以調整為 $5.0\text{J}/\text{cm}^2$ 之照射能量之量。再者，真空紫外光照射係於 10 分鐘之熟化後進行。

[0255] V-2：除了使照射能量成為 $3.5\text{J}/\text{cm}^2$ 以外，係與 V-1 相同。

[0256] V-3：除了使照射能量成為 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 以外，係

與 V-1 相同。

[0257] V-4：除了使照射能量成為 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 以外，係與 V-1 相同。

[0258] V-5：不進行真空紫外光照射處理。

[0259] (氣體障壁層 2：含有過渡金屬(M2)之層、或(M2)非含有層之形成)

藉由氣相法/濺鍍來形成。濺鍍裝置係使用磁控管濺鍍裝置(CANON ANELVA 公司製：型式 EB1100)。

[0260] 作為靶材係使用實施例 1 所用之下述 T1~T4 各靶材，處理氣體係使用 Ar 與 O_2 ，藉由磁控管濺鍍裝置，以 RF 方式、或 DC 方式進行成膜。濺鍍電源功率，以下無記載者係為 $5.0\text{W}/\text{cm}^2$ 、成膜壓力設為 0.4Pa 。又，各成膜條件中，分別調整氧分壓。再者，事前係藉由使用玻璃基材之成膜，於各成膜條件中取出層厚變化相對於成膜時間的數據，算出每單位時間所成膜之層厚後，設定成膜時間使成為設定層厚。

[0261] 於各試樣係應用下述成膜條件，示於表 2。

[0262]

<靶材>

T1：係使用市售之多結晶矽靶材。

[0263] T2：係使用市售之缺氧型氧化鈮靶材。組成為 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 。

[0264] T3：係使用市售之金屬 Nb 靶材。

[0265] T4：係使用市售之金屬 Ta 靶材。

[0266]

<成膜條件>

T1-1：作為靶材係使用 T1，藉由 RF 方式成膜。濺鍍電源功率設為 $4.0\text{W}/\text{cm}^2$ 、氧分壓設為 20%。又，以層厚成為 100nm 的方式設定成膜時間。

[0267] T1-2：除了以層厚成為 10nm 的方式設定成膜時間以外，係與 T1-1 同樣地進行。

[0268] T2-1：作為靶材係使用 T2，藉由 DC 方式成膜。氧分壓設為 12%。又，以層厚成為 10nm 的方式設定成膜時間。

[0269] T2-2：除了以層厚成為 5nm 的方式設定成膜時間以外，係與 T2-1 同樣地進行。

[0270] T2-3：除了以層厚成為 2nm 的方式設定成膜時間以外，係與 T2-1 同樣地進行。

[0271] T3-1：作為靶材係使用 T3，藉由 DC 方式成膜。氧分壓設為 20%。又，以層厚成為 10nm 的方式設定成膜時間。

[0272] T4-1：作為靶材係使用 T4，藉由 DC 方式成膜。氧分壓設為 20%。又，以層厚成為 10nm 的方式設定成膜時間。

[0273]

<評估用裝置 301~317 之製作>

與實施例 1 同樣方式地，於玻璃板形成 Ca 蒸鍍層、鋁電極，接著，使用如表 2 所示之各條件來形成密封層，

得到評估用裝置 301~317。

[0274]

<密封層之厚度方向的組成分布測定>

藉由實施例 1 所用之 XPS 分析，測定密封層之厚度方向的組成分布分析。再者，所分析之元素為 Si、Nb、Ta、Al、O、N、C。

[0275] 於使用本次製作之 P-4 的試樣中，於含有 (M1)與 (M2)之複合氧化物的區域中未檢測出 Al。

[0276]

(複合組成區域之厚度的測定)

與實施例 1 同樣地，測定複合組成區域之有無與其厚度 (nm)，記載於表中。

[0277]

(複合組成區域之缺氧指標的計算)

使用上述 XPS 分析數據，與實施例 1 同樣地，計算各測定點之 $(2y+3z)/(a+bx)$ 值。記載於表中。
 $(2y+3z)/(a+bx) < 1.0$ 時，表示為缺氧之狀態。

[0278]

<<評估>>

測定各評估用裝置之電極間的初期電阻值後，於連接與測定裝置之配線的情況下，將各評估用裝置於 85℃ · 85%RH 環境中保管，測定電阻值之經時變化。求得電阻值由初期電阻值成為 2 倍的時間，遵照下述評估指標求得氣體障壁性之排序，記載於表 2 中。

[0279]

(氣體障壁性排序)

- 1： 未達 50hr
- 2： 50hr 以上、未達 100hr
- 3： 100hr 以上、未達 200hr
- 4： 200hr 以上、未達 300hr
- 5： 300hr 以上、未達 400hr
- 6： 400hr 以上、未達 500hr
- 7： 500hr 以上

[表2]

評估用裝置 No.	有機聚合物層	氣體障壁層1: 含有非過渡金屬(M1)之層				氣體障壁層2: 含有過渡金屬(M2)之層或過渡金屬(M2)非含有層			含有(M1)與(M2)之複合氧化物之領域		缺氧指標		氣體障壁性	備考
		塗佈條件	改質條件	照射能量 (J/cm ²)	層厚 (nm)	成膜條件	(M2)含有之有無/(M2)種類	層厚 (nm)	區域之有無	厚度 (nm)	(2y+3z)/(a+bx)之最小值	缺氧之有無		
301	無	P-1	V-2	3.5	100	-	-	-	-	-	-	2	比較例	
302	無	P-1	V-3	1.0	100	-	-	-	-	-	-	1	比較例	
303	無	P-1	V-4	0.5	100	-	-	-	-	-	-	1	比較例	
304	無	P-1	V-2	3.5	100	T1-1	無	100	無	0	-	3	比較例	
305	無	P-1	V-2	3.5	100	T1-2	無	10	無	0	-	2	比較例	
306	無	P-1	V-2	3.5	100	T2-1	有/Nb	10	有	22	0.62	7	本發明	
307	無	P-1	V-2	3.5	100	T2-2	有/Nb	5	有	18	0.66	6	本發明	
308	無	P-1	V-2	3.5	100	T3-1	有/Nb	10	有	20	0.59	6	本發明	
309	無	P-1	V-2	3.5	100	T4-1	有/Ta	10	有	19	0.60	5	本發明	
310	無	P-2	V-1	5.0	250	T2-3	有/Nb	2	有	13	0.90	7	本發明	
311	無	P-4	V-4	0.5	80	T2-1	有/Nb	10	有	21	0.71	6	本發明	
312	無	P-1	V-5	0.0	100	T2-1	有/Nb	10	有	20	0.57	6	本發明	
313	有	P-1	V-2	3.5	100	T1-1	無	100	無	0	-	3	比較例	
314	有	P-3	V-5	0.0	40	T1-1	無	100	無	0	-	1	比較例	
315	有	P-1	V-2	3.5	100	T2-2	有/Nb	5	有	18	0.66	5	本發明	
316	有	P-3	V-2	3.5	40	T2-2	有/Nb	5	有	18	0.66	5	本發明	
317	有	P-3	V-5	0.0	40	T2-2	有/Nb	5	有	18	0.62	5	本發明	

由表 2 可知評估的結果，本發明之評估裝置相對於比較例而言，氣體障壁性優良，本發明之密封層及密封方法，為即使薄層亦具有極高之氣體障壁性能的有效率之密封層及密封方法。

[0280]

實施例 4

<電子裝置 401 之製作>

〔基材之製作〕

作為樹脂基材，係使用兩面經易接著處理之厚度 $100\mu\text{m}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜捲筒(東麗股份有限公司製、Lumirror(註冊商標)(U48))。於該樹脂基材之與形成氣體障壁層之面相反的面上，藉由輥對輥方式，形成厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之具有抗黏著功能的透明硬塗覆層。亦即，將 UV 硬化型樹脂(Aica 工業股份有限公司製、型號：Z731L)以乾燥層厚成為 $0.5\mu\text{m}$ 的方式塗佈於樹脂基材上後，於 80°C 乾燥，之後，於空氣下使用高壓水銀燈以照射能量之量 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的條件進行硬化。

[0281] 接著，如以下方式於樹脂基材之形成氣體障壁層之側的面上，形成厚度 $2\mu\text{m}$ 之透明硬塗覆層。將 JSR 股份有限公司製、UV 硬化型樹脂 Opstar(註冊商標)Z7527，以乾燥層厚成為 $2\mu\text{m}$ 的方式塗佈於樹脂基材上後，於 80°C 乾燥，之後，於空氣下使用高壓水銀燈以照射能量之量 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的條件進行硬化。如此方式地，得到附透明硬塗覆層之樹脂基材捲筒。以後，於本實施例及

比較例中，方便上將該附透明硬塗覆層之樹脂基材簡稱為基材。

[0282]

<第 1 氣體障壁層之形成(CVD 法)>

使用日本特開 2015-131473 號公報之實施例記載的 CVD 成膜裝置，使用 a4 的條件，於基材捲筒之形成有厚度 2 μm 的透明硬塗覆層之面上，形成第 1 氣體障壁層。

[0283]

<第 2 氣體障壁層之形成(塗佈改質法)>

第 2 氣體障壁層之形成，係由形成有第 1 氣體障壁層之基材捲筒切出薄片來使用。

[0284] 層合於第 1 氣體障壁層之上，如下述方式形成第 2 氣體障壁層。

[0285] 將含有全氫聚矽氮烷 20 質量%之二丁基醚溶液(AZ Electronic Materials 股份有限公司製、NN120-20)、與含有胺觸媒(N,N,N',N'-四甲基-1,6-二胺基己烷(TMDAH))之全氫聚矽氮烷 20 質量%的二丁基醚溶液(AZ Electronic Materials 股份有限公司製、NAX120-20)，以 4 : 1(質量比)之比例混合，進一步地，為了調整乾燥層厚，以二丁基醚適當稀釋，配製塗佈液。

[0286] 於基材之形成有功能性層的表面上，藉由旋轉塗佈法將上述塗佈液以乾燥層厚成為 250nm 的方式進行塗佈，於 80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥 2 分鐘。接著，對經乾燥之塗膜，使用具有波長 172nm 之 Xe 準分子燈的真空紫外光照射裝

置，以照射能量 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 的條件進行真空紫外光照射處理。此時，將照射環境以氦取代，氧濃度設為 0.1 體積 %。又，將設置試樣之載台溫度設為 80°C 。再一次重覆該操作，以塗佈改質法形成 2 層氣體障壁層。

[0287] 將如此方式製作之具有氣體障壁性之基材切出 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的尺寸，以此作為基材，以下述所示方法，製作底部發光型之有機電致發光元件(有機 EL 元件)。

[0288]

[功能性元件：有機 EL 元件之製作]

於基材之氣體障壁層上，依次形成陽極、取出配線、有機功能層、陰極。各層係形成為於基材中央部得到 $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的發光區域之形狀。作為陽極，係以高頻濺鍍法形成厚度 150nm 之 ITO 層，作為取出配線，係形成厚度 300nm 之鋁層。又，作為有機功能層，係依序形成電洞注入層(銅酞青(CuPc)、厚度 30nm)/電洞傳輸層(NPD、厚度 100nm)/螢光系藍色發光層(厚度 30nm)/電子傳輸層(喹啉鋁(Alq_3)、厚度 30nm)/電子注入層(氟化鋰、厚度 1nm)；作為陰極，係形成厚度 200nm 之鋁層。

[0289]

[密封層之形成]

<有機聚合物層之形成>

與實施例 2 同樣地，於功能性元件上形成有機聚合物層。有機聚合物層之形成，係使用遮罩，於基材之中央形

成為 38mm×38mm 之尺寸。有機聚合物層之厚度，於被覆發光區域之中央部 34mm×34mm 的尺寸，係設為 2 μ m，於中央部 34mm×34mm 之外側，係設為層厚慢慢減少。

[0290]

<含有非過渡金屬(M1)之層之形成>

於有機聚合物層之上，使用塗佈條件：P-1、改質條件：V-2，形成厚度 100nm 之層。層形成時，係設為成膜範圍大於有機聚合物層形成範圍，且以不被覆電極接點部分的方式予以遮蔽來進行層的形成。

[0291]

<過渡金屬(M2)非含有層之形成>

於含有非過渡金屬(M1)之層上，使用成膜條件：T1-1，形成厚度 100nm 之層。層形成時，係以成膜範圍與含有非過渡金屬(M1)之層成為相同尺寸的方式，使用遮罩來進行成膜。

[0292] 進一步地，同樣地，各再形成 1 層之有機聚合物層、含有非過渡金屬(M1)之層、與過渡金屬(M2)非含有層，作為密封層。

[0293]

<保護膜之貼合>

於作為裝置之基材使用之形成有透明硬塗層的樹脂基材之形成有 2 μ m 透明硬塗覆層之側的面上，形成接著層，作為保護膜。保護膜之尺寸，係設為與裝置貼合時不會被覆電極接點部分之尺寸。將形成有密封層之裝置於手

套箱內取出，將於事前預先於手套箱內乾燥之保護膜，以接著層面與裝置之密封層面鄰接的方式配置，藉由真空疊合進行接著。如此地，得到比較例之電子裝置 401。

[0294] 電子裝置 401 之密封層，不具有複合組成區域。

[0295]

<電子裝置 402 之製作>

除了進一步地，同樣地各再形成 1 層之有機聚合物層、含有非過渡金屬(M1)之層、與過渡金屬(M2)非含有層以外，係與電子裝置 401 同樣地得到比較例之電子裝置 402。

[0296] 電子裝置 402 之密封層，不具有複合組成區域。

[0297]

<電子裝置 403 之製作>

形成有機聚合物層，於其上使用塗佈條件：P-3、改質條件：V-2，形成厚度 40nm 的含有非過渡金屬(M1)之層，進而於其上使用成膜條件：T2-2，形成厚度 5nm 的過渡金屬(M2)非含有層。除了將其重複 2 次來形成密封層以外，係與電子裝置 401 同樣地得到本發明之電子裝置 403。

[0298] 電子裝置 403 之密封層，係於厚度方向具有 2 處 18nm 之複合組成區域。又，2 處複合組成區域之 $(2y+3z)/(a+bx)$ 的最小值分別為 0.66，係缺氧組成。

[0299]

《評估》

將各電子裝置，捲繞於直徑 75mm 之金屬製輓的周圍，放置於高溫高濕下(溫度 85°C、相對濕度 85%)之恆溫恆濕槽。每隔一定時間由恆溫恆濕槽中取出各電子裝置，於室溫下使其發光，確認暗點之有無。繼續該作業至發光區域內之暗點面積比率到達 1%為止，評估自放置於恆溫恆濕槽後至暗點面積比率到達 1%為止的時間，作為氣體障壁性。時間越長，表示氣體障壁性越高。

[0300] 結果，暗點面積比率到達 1%為止的時間，於比較例之電子裝置 201 為 100 小時。

[0301] 同樣為比較例之電子裝置 402 為 120 小時。相對於電子裝置 401 而言，雖然密封層之層合數增加，但幾乎見不到性能提高。此可認為係起因於密封層之於溫度 85°C、相對濕度 85%的耐久性不充分之故。

[0302] 相對於此，本發明之電子裝置 403 為 1000 小時，係非常良好。

[0303] 評估之結果，可知本發明之電子裝置，相對於比較例而言，暗點的產生被抑制，本發明之密封層及密封方法，為即使薄層亦顯示極高的氣體障壁性能，且於高溫高濕下具有高的耐久性之有效率的密封層及密封方法。

[產業上之可利用性]

[0304] 本發明之電子裝置，為具備具有高氣體障壁

性能之密封層的電子裝置，特別是前述密封層適合使用作為有機 EL 元件用途。

【符號說明】

[0305]

- 1：基材
- 2：電極(陽極、陰極)
- 3：有機功能層
- 4：密封層
- 5：第 1 氣體障壁層
- 6：第 2 氣體障壁層
- 7A：複合組成區域
- 7B：複合組成氣體障壁層
- 8：氣體障壁層
- 9：有機聚合物層
- 10：電子裝置
- 100：真空紫外光照射裝置
- 101：裝置室
- 102：Xe 準分子燈
- 103：準分子燈之支持器
- 104：試樣台
- 105：形成有聚矽氮烷化合物塗佈層之試樣
- 106：遮光板

申請專利範圍

1.一種電子裝置，其係於基材上具有功能性元件及密封該功能性元件之密封層的電子裝置，其特徵為，前述密封層，為含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層的層合體；或為含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或具有含有該複合氧化物之區域。

2.如請求項 1 之電子裝置，其中於前述第 1 氣體障壁層及第 2 氣體障壁層之層合體的厚度方向之一部分，存在有含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的區域。

3.如請求項 1 或請求項 2 之電子裝置，其中前述含有複合氧化物之氣體障壁層或區域，當以非過渡金屬為 M1、過渡金屬為 M2、氧為 O、及氮為 N 時，係含有以 $(M1)(M2)_xO_yN_z$ 表示之複合氧化物，且該複合氧化物之組成，係滿足下述關係式(1)，

$$\text{關係式 (1)} \quad (2y+3z)/(a+bx) < 1.0$$

(惟，M1：表示非過渡金屬、M2：表示過渡金屬、O：表示氧、N：表示氮、x、y、z：表示化學計量係數，且 $0.02 \leq x \leq 49$ 、 $0 < y$ 、 $0 \leq z$ 、a：表示 M1 之最大價數、b：表示 M2 之最大價數)。

4.如請求項 1 至請求項 3 中任一項之電子裝置，其中前述含有非過渡金屬(M1)之層，含有聚矽氮烷及聚矽氮烷之改質體。

5.如請求項 1 至請求項 4 中任一項之電子裝置，其中前述過渡金屬(M2)，係由鈮(Nb)、鉭(Ta)、及釩(V)中選擇。

6.如請求項 1 至請求項 5 中任一項之電子裝置，其中於前述功能性元件上係層合有至少 1 層之有機聚合物層。

7.如請求項 1 至請求項 6 中任一項之電子裝置，其中前述功能性元件，具有一對電極與於該電極間包含至少 1 層發光層之有機功能層。

8.一種電子裝置之密封方法，其係於基材上形成功能性元件及密封該功能性元件之密封層之電子裝置之密封方法，其特徵為，藉由氣相成膜法或塗佈法，形成至少一層之含有第 12~14 族之非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層、與鄰接於該第 1 氣體障壁層而配置之含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層之層合體；或含有前述非過渡金屬(M1)及前述過渡金屬(M2)之複合氧化物的氣體障壁層；或含有該複合氧化物之區域，以作為該密封層。

9.如請求項 8 之電子裝置之密封方法，其中於前述功能性元件側，形成前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層，以作為前述密封層。

10.如請求項 8 或請求項 9 之電子裝置之密封方法，其中於前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁

層之上，以氣相成膜法形成前述含有過渡金屬(M2)的氧化物之第 2 氣體障壁層。

11.如請求項 8 至請求項 10 中任一項之電子裝置之密封方法，其中前述含有非過渡金屬(M1)的氧化物之第 1 氣體障壁層，含有聚矽氮烷及聚矽氮烷之改質體，且係藉由塗佈含有聚矽氮烷的塗佈液，且照射真空紫外光，來形成該聚矽氮烷之改質體。

圖式

圖 1A

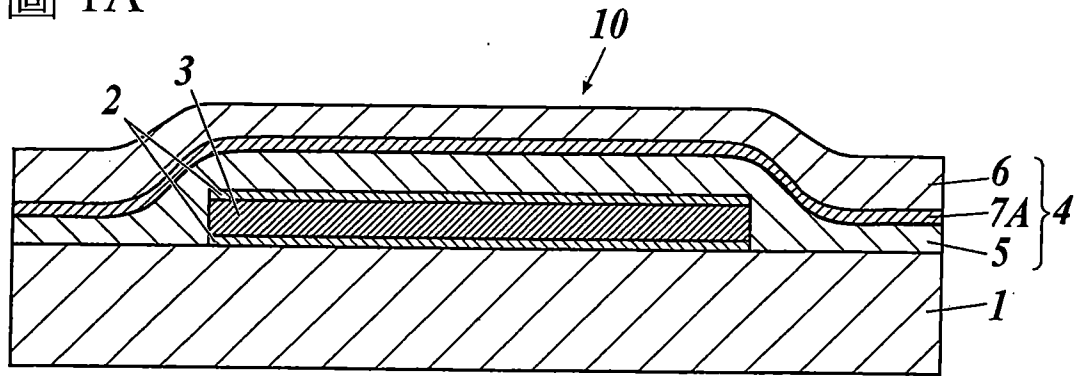


圖 1B

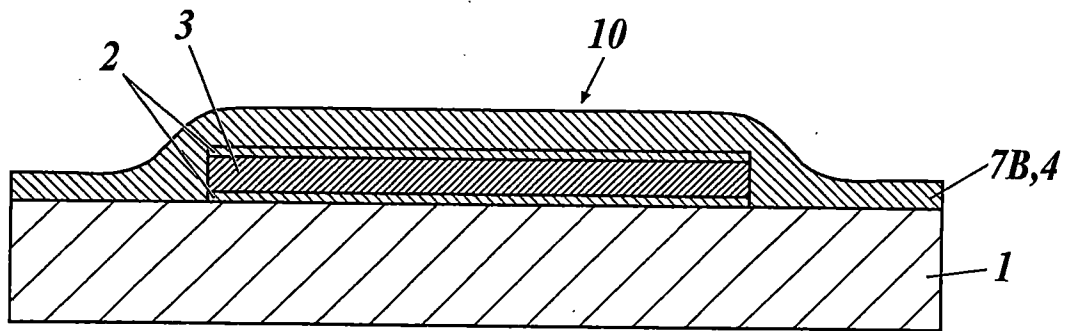


圖 1C

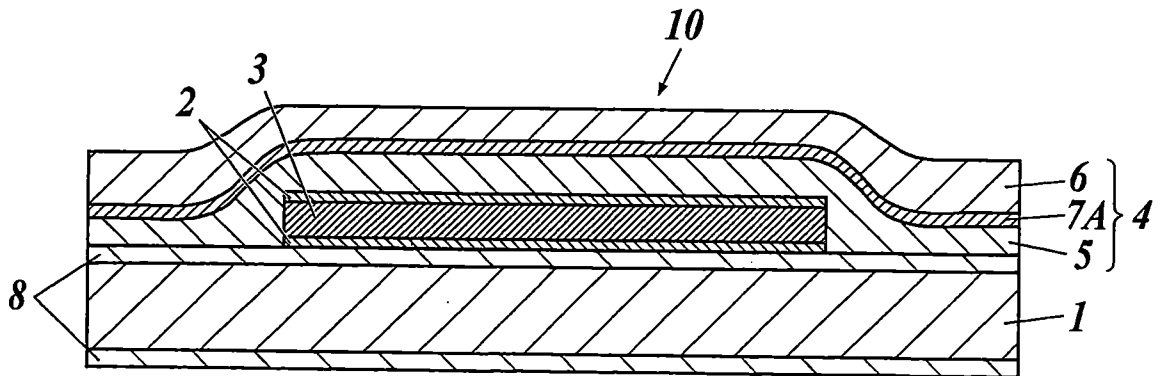


圖 2A

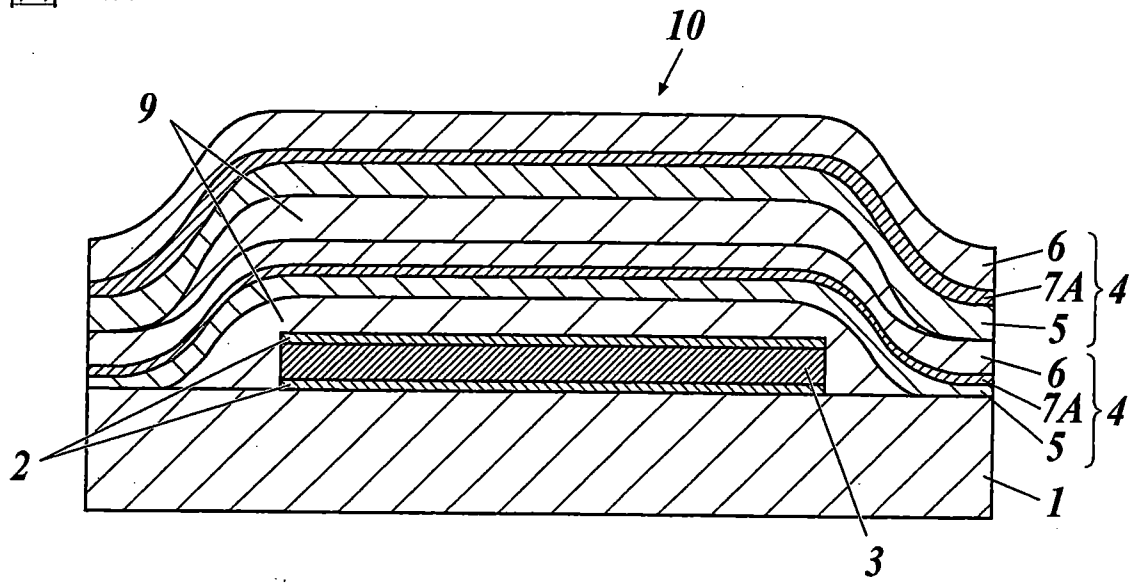


圖 2B

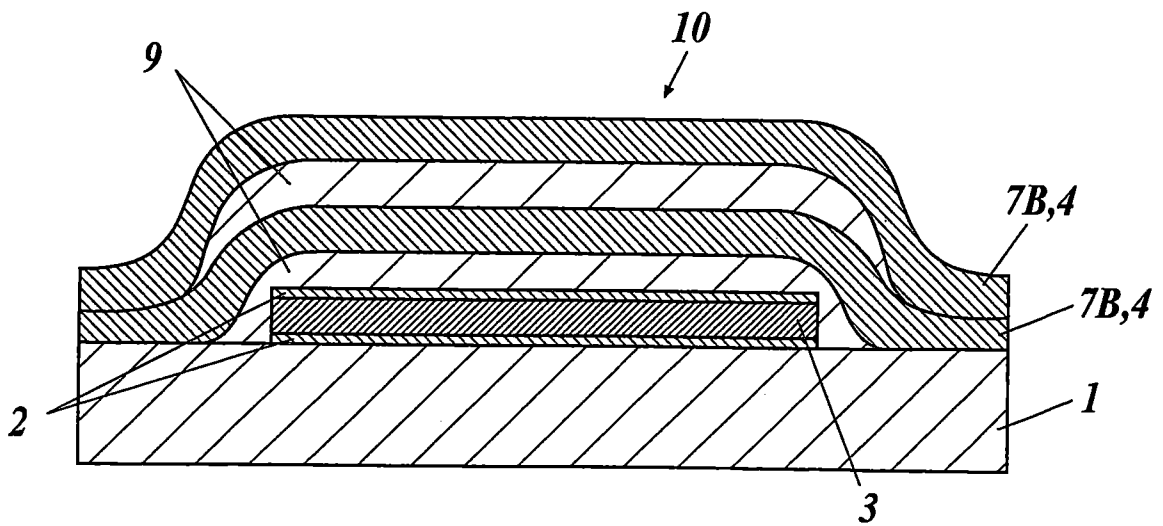


圖 3

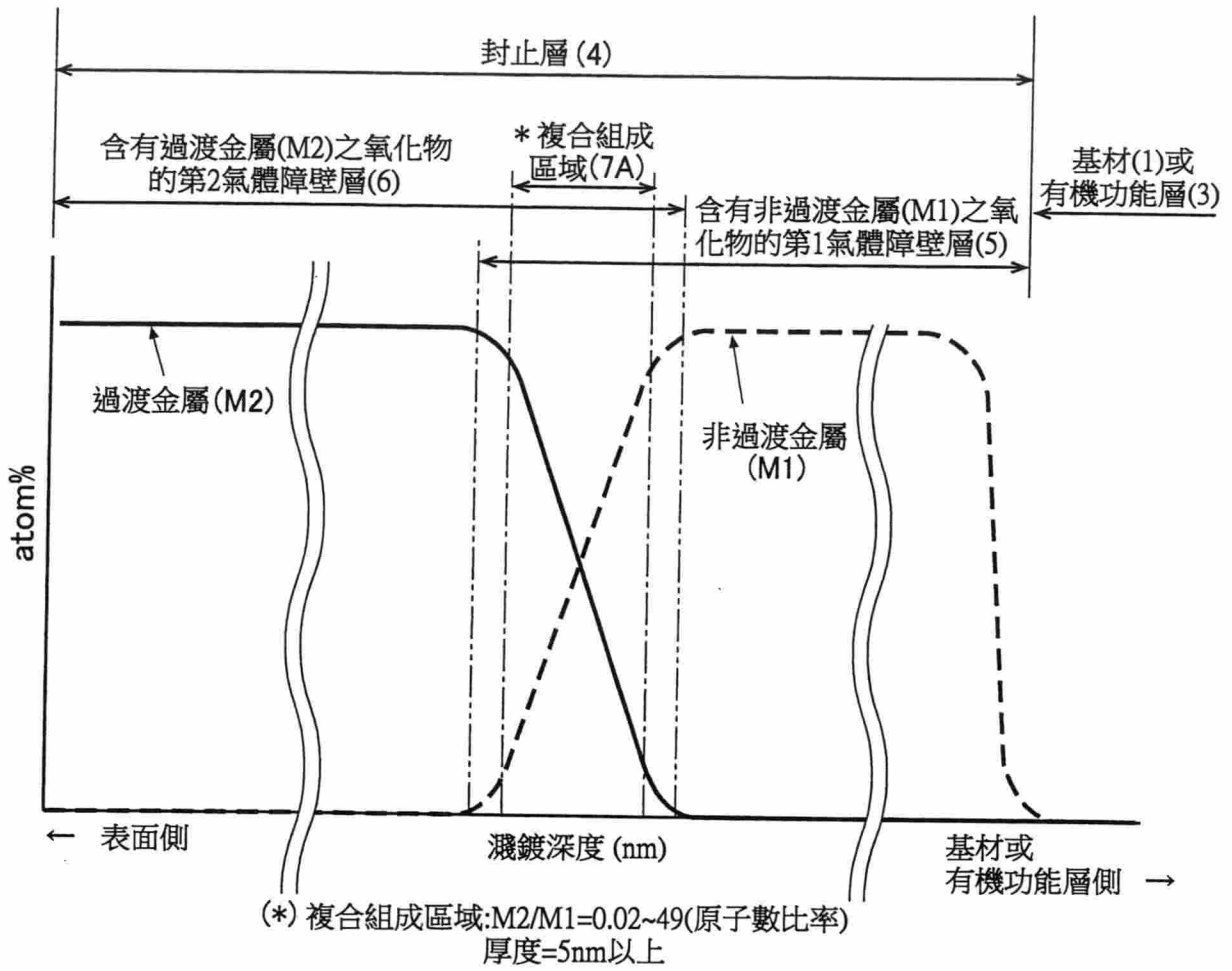


圖 4

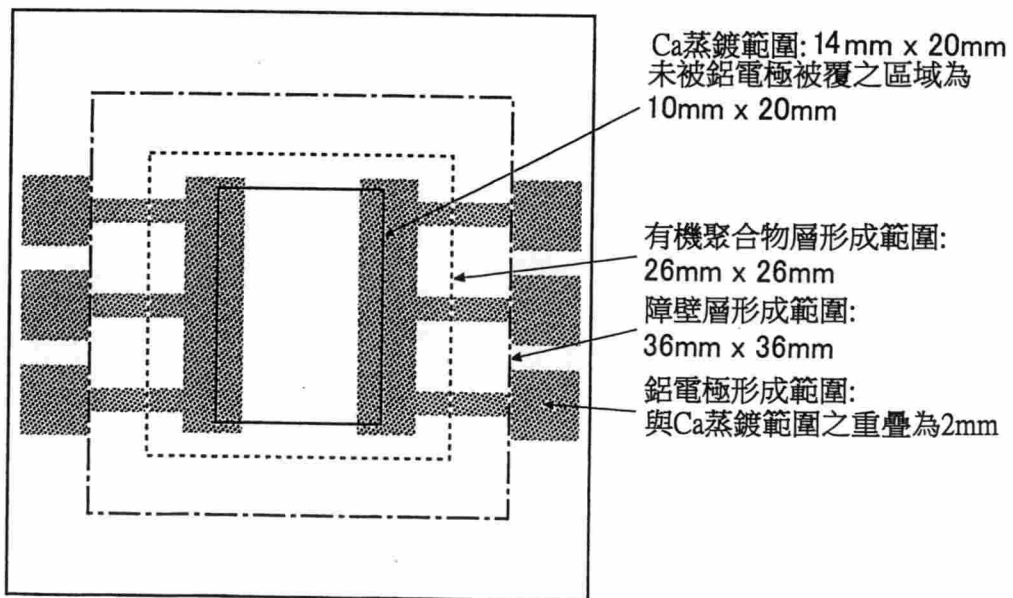


圖 5

