

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-22075

(P2007-22075A)

(43) 公開日 平成19年2月1日(2007.2.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 9/04 (2006.01)	B 3 2 B 9/04	4 F 1 0 0
B 3 2 B 18/00 (2006.01)	B 3 2 B 18/00 Z	4 G 0 7 3
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K 1/03 6 1 0 B	
C 0 1 B 33/40 (2006.01)	C 0 1 B 33/40	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-165140 (P2006-165140)	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社
(22) 出願日	平成18年6月14日 (2006.6.14)		大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(31) 優先権主張番号	特願2005-173744 (P2005-173744)	(74) 代理人	100066980 弁理士 森 哲也
(32) 優先日	平成17年6月14日 (2005.6.14)	(74) 代理人	100075579 弁理士 内藤 嘉昭
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100103850 弁理士 崔 秀▲てつ▼
		(72) 発明者	田中 秀康 静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層構造体及びその製造方法

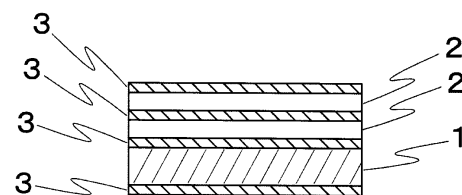
(57) 【要約】

【課題】極めて高い酸素および水蒸気の遮断性を有する層構造体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

層構造体は複数の層を積層してなり、粘土薄膜層1と無機薄膜層2とをそれぞれ1層以上有するものである。粘土薄膜層1は、粘土を主要成分とし、粘土粒子が高度に配向して積層した構造を有し、自立膜として利用可能な機械的強度を有する。また、無機薄膜層2は、シリコン及びアルミニウムの少なくとも一方を含む無機化合物を主要成分とする。無機薄膜層2は粘土薄膜層1に隣接して積層してもよいし、バッファ層3のような他層を介して積層してもよい。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の層を積層してなる層構造体において、粘土を主要成分とし且つ粘土粒子が配向して積層した構造を有する粘土薄膜層と、シリコン及びアルミニウムの少なくとも一方を含む無機化合物を主要成分とする無機薄膜層と、をそれぞれ 1 層以上有することを特徴とする層構造体。

【請求項 2】

前記粘土薄膜層の上下両側に前記無機薄膜層が隣接して又は他層を介して配されていることを特徴とする請求項 1 に記載の層構造体。

【請求項 3】

前記粘土薄膜層が自立膜として利用可能な機械的強度を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の層構造体。

【請求項 4】

前記粘土が天然粘土であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の層構造体。

【請求項 5】

前記粘土が合成粘土であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の層構造体。

【請求項 6】

前記粘土が、雲母、パーミキュライト、モンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、及びノントロナイトのうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の層構造体。

【請求項 7】

前記無機化合物が、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸化窒化物、シリコン炭化物、及びシリコン酸化炭化物のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の層構造体。

【請求項 8】

前記無機化合物がアルミ酸化物及びアルミ窒化物の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の層構造体。

【請求項 9】

前記無機薄膜層が、ケイ酸アルカリ、金属アルコキシド、ポリシラザン、及びアルコキシシランのうちの少なくとも 1 種を含む溶液から形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の層構造体。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の層構造体を製造する方法であって、前記無機薄膜層を前記粘土薄膜層上に隣接して又は他層を介して形成する工程を有することを特徴とする層構造体の製造方法。

【請求項 11】

前記無機薄膜層を、気相中における成膜プロセスである抵抗加熱蒸着、電子線加熱蒸着、熱 CVD 法、高温プラズマ CVD 法、大気下 CVD 法、又はスパッタ法によって形成することを特徴とする請求項 10 に記載の層構造体の製造方法。

【請求項 12】

前記無機薄膜層を、溶液からの成膜プロセスである塗布膜を焼結する方法によって形成することを特徴とする請求項 10 に記載の層構造体の製造方法。

【請求項 13】

前記無機薄膜層を 150 以上 1000 以下の温度条件下で形成することを特徴とする請求項 10 ～ 12 のいずれか一項に記載の層構造体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の層構造体、又は、請求項 10 ～ 13 のいずれか一項に記載の層構造体の製造方法により得られた層構造体を有し、前記層構造体の厚さが 1

10

20

30

40

50

mmの場合における酸素の23におけるガス透過量が24時間当たり0.1g/m²以下であることを特徴とする高ガスバリア性部材。

【請求項15】

請求項1～9のいずれか一項に記載の層構造体、又は、請求項10～13のいずれか一項に記載の層構造体の製造方法により得られた層構造体を有し、前記層構造体の厚さが1mmの場合における湿度90%,40における水蒸気の透過量が24時間当たり0.5g/m²以下であることを特徴とする高ガスバリア性部材。

【請求項16】

請求項1～9のいずれか一項に記載の層構造体、又は、請求項10～13のいずれか一項に記載の層構造体の製造方法により得られた層構造体を有し、全光線透過率が80%以上であることを特徴とする高ガスバリア性部材。 10

【請求項17】

請求項14～16のいずれか一項に記載の高ガスバリア性部材を有することを特徴とする液晶表示デバイス。

【請求項18】

請求項14～16のいずれか一項に記載の高ガスバリア性部材を有することを特徴とする有機半導体デバイス。

【請求項19】

請求項18に記載の有機半導体デバイスを有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子。 20

【請求項20】

請求項18に記載の有機半導体デバイスを有することを特徴とするトランジスタ素子。

【請求項21】

請求項14～16のいずれか一項に記載の高ガスバリア性部材上に電気回路を形成したことを特徴とする回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘土薄膜層と無機薄膜層とを積層してなる層構造体及びその製造方法に関する。また、該層構造体で少なくとも一部分が構成された高ガスバリア性部材に関する。 30

【背景技術】

【0002】

近年、酸素や水蒸気などのガスを遮断するガスバリア材料には、従来からの主たる用途である食品、医薬品などの包装材料用途だけでなく、液晶を使った表示デバイスや有機エレクトロルミネッセント素子（以降、有機EL素子と略す）用のフレキシブル基板や封止膜といった用途において、非常に高いガス遮断性が求められている。

現在主に使われているガスバリア材としては、アルミニウム等の金属箔、プラスチックの基材に金属や酸化物を蒸着したフィルム、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂もしくはそれらの樹脂をコーティングした積層したフィルム、プラズマCVDやスパッタ等でシリコンの酸化物や窒化物を体積させたセラミック薄膜等があげられる。 40

【0003】

しかるに、金属を用いたバリア材は一般に優れたバリア性を有するものの不透明であるため内容物を見ることができず、光が透過しないためディスプレイのような光デバイスの封止用途には使えない等の問題がある。さらに、金属とプラスチックとは線膨張係数の違いが一般には大きく相互の密着性も低いため、積層して用いた場合、熱履歴に伴う反りの発生や界面の剥離といった問題が生じやすい欠点を有している。

【0004】

有機材料を用いた樹脂フィルムは柔軟性に優れるものの一般にガスバリア性と耐熱性が低く、液晶や有機EL素子といった有機電子デバイスの封止用途としての性能は極めて不十分である。そのため、シリコンの酸化物層などを、真空蒸着法やアルコキシシラン等か 50

らなるコーティング液などを用いて積層し、バリア性を向上させる方法が併用されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 5 】

特に有機 E L 素子には酸素および水蒸気に対する極めて高い遮蔽性能が要求されており、プラズマ C V D 等によりシリコンの酸化物や窒化物の膜を有機 E L 素子に直接形成する方法（例えば、特許文献 2 参照）、もしくは有機材料層と無機材料層を交互に積層し、膜の欠陥を補う方法（例えば、非特許文献 1 参照）等が提案されている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 1 2 9 9 1 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 1 1 8 6 7 5 号公報

【非特許文献 1】筒井哲夫，城戸淳二，「有機 E L ハンドブック」，リアライズ理工センター，p . 1 8 5 （ 2 0 0 4 ） 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、前記の手法は、熱に弱い有機物からなる有機 E L 素子に直接ガスバリア層を形成するため高温プロセスを適用することができず、一般には 1 5 0 未満の温度でバリア膜を形成する必要がある。また、フレキシブルなデバイスを形成する際には柔軟性のある透明樹脂基板を用いることが多く、そのような樹脂基板上に素子を形成する場合には基板にガスバリア層を形成しなければならないが、透明な樹脂基板の耐熱温度は一般に低く、同様に高温プロセスを適用することは困難である。 20

【 0 0 0 7 】

樹脂基板や有機デバイスが耐えられる低温においてガスバリア性の高い緻密な膜を形成することは極めて困難で、有機 E L 素子が必要とする高いガスバリア性を付与することは極めて難しい。また、そのような膜を形成可能な場合でも、低温では成膜に時間を要し、また真空装置を多用するため設備コストも莫大になるという問題がある。真空プロセスを用いず、ゾル - ゲル法等の溶液プロセスによりガスバリア層を形成する方法もあるが、低温では不純物が残りやすく膜がポーラスになりやすいため、一般にガスの遮蔽性を高めることは困難である。さらに、有機物と無機物の積層膜は柔軟性を向上させるもののその界面の密着性が一般的に低く、応力によって界面が剥離しやすいといった問題もあり、有機物の樹脂基板もしくはバリア層に無機材料からなるバリア層を積層する方法には問題も多い。 30

【 0 0 0 8 】

このように、現時点では、有機 E L 素子にも適用可能な極めて高い酸素及び水蒸気の遮断性を持つガスバリア層の作製に関しては、素子や基板の耐熱性の問題からその作製温度に上限があるため十分な性能を出すことが難しく、実用レベルに到達していないと考えられる。

本発明は、このような従来技術の問題点を解決し、極めて高い酸素および水蒸気の遮断性を有する層構造体及びその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、粘土を用い、例えば厚さが 1 n m 程度のサイズのシート状の粘土粒子を配向した状態で積層させることによって、緻密でピンホールがなく耐熱性の高い粘土薄膜層を形成し、その粘土薄膜層に、緻密性の高い無機化合物を主要成分とする無機薄膜層を積層することにより、異なる組成の層の複数からなる層構造体を得て、本発明をなすに至った。 40

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、複数の層を積層してなる層構造体において、粘土を主要成分とし且つ粘土粒子が配向して積層した構造を有する粘土薄膜層と、シリコン及びアルミニウムの少なくとも一方を含む無機化合物を主要成分とする無機薄膜層と、をそれぞれ 1 層以上有することを特徴とする。 50

この層構造体は、前記粘土薄膜層の上下両側に前記無機薄膜層が隣接して又は他層を介して配されている構成としてもよい。

【0011】

また、前記粘土薄膜層が自立膜として利用可能な機械的強度を有することが好ましい。さらに、前記粘土は天然粘土であってもよいし、合成粘土であってもよい。さらに、前記粘土は、雲母、パーミキュライト、モンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ヘクトライト、スチープンサイト、及びノントロナイトのうちの少なくとも1種であることが好ましい。

【0012】

さらに、前記無機化合物は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸化窒化物、シリコン炭化物、及びシリコン酸化炭化物のうちの少なくとも1種であることが好ましい。さらに、前記無機化合物は、アルミ酸化物及びアルミ窒化物の少なくとも一方であることが好ましい。

さらに、前記無機薄膜層は、ケイ酸アルカリ、金属アルコキシド、ポリシラザン、及びアルコキシシランのうちの少なくとも1種を含む溶液から形成されたものであることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、前述のような層構造体を製造する方法であって、前記無機薄膜層を前記粘土薄膜層上に隣接して又は他層を介して形成する工程を有することを特徴とする。

この無機薄膜層は、気相中における成膜プロセスである抵抗加熱蒸着、電子線加熱蒸着、熱CVD法、高温プラズマCVD法、大気下CVD法、又はスパッタ法によって形成することができる。また、前記無機薄膜層は、溶液からの成膜プロセスである塗布膜を焼結する方法によって形成してもよい。さらに、前記無機薄膜層は、150℃以上1000℃以下の温度条件下で形成することが好ましい。

【0014】

さらに、本発明は、前述のような層構造体、又は、前述のような層構造体の製造方法により得られた層構造体を有する高ガスバリア性部材であって、前記層構造体の厚さが1mmの場合における酸素の透過量におけるガス透過量が24時間当たり 0.1 g/m^2 以下であることを特徴とする。また、本発明は、前述のような層構造体、又は、前述のような層構造体の製造方法により得られた層構造体を有する高ガスバリア性部材であって、前記層構造体の厚さが1mmの場合における湿度90%、40℃における水蒸気の透過量が24時間当たり 0.5 g/m^2 以下であることを特徴とする。さらに、本発明は、前述のような層構造体、又は、前述のような層構造体の製造方法により得られた層構造体を有する高ガスバリア性部材であって、全光線透過率が80%以上であることを特徴とする。

【0015】

さらに、本発明は、前述のような高ガスバリア性部材を有することを特徴とする液晶表示デバイスである。さらに、本発明は、前述のような高ガスバリア性部材を有することを特徴とする有機半導体デバイスである。さらに、本発明は、前述のような有機半導体デバイスを有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子である。さらに、本発明は、前述のような有機半導体デバイスを有することを特徴とするトランジスタ素子である。さらに、本発明は、前述のような高ガスバリア性部材を有する回路基板であって、高ガスバリア性部材上に電気回路を形成したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明の層構造体は、極めて高いガスバリア性能を有する。また、本発明の層構造体の製造方法は、極めて高いガスバリア性能を有する層構造体を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の層構造体は複数の層を積層してなり、粘土薄膜層と無機薄膜層とをそれぞれ1

10

20

30

40

50

層以上有するものである。粘土薄膜層は、粘土を主要成分とし、粘土粒子が配向して積層した構造を有し、自立膜として利用可能な機械的強度を有する。また、無機薄膜層は、シリコン及びアルミニウムの少なくとも一方を含む無機化合物を主要成分とする。

【0018】

この層構造体は、粘土薄膜層上に無機薄膜層を隣接して又は他層を介して形成することによって得ることができる。まず、耐熱性に優れ、粘土粒子が緻密に配向し、自立膜として利用可能な機械的強度を有する粘土薄膜層を形成する。粘土粒子は、酸素やケイ素を中心として構成される厚さが約0.22nmの四面体層や八面体層が1~3層積層された、数十nm~5μm程度の長軸方向の大きさを有するアスペクト比の大きなシート状の層状無機化合物である。

10

【0019】

粘土薄膜層を形成する際には、このような粘土粒子からなる粘土として、例えば天然スメクタイト若しくは合成スメクタイト又はそれらの混合物を用い、この粘土を水又は水を含む溶液に加え、十分に攪拌することで、小さな粘土粒子が均一に分散した粘土分散液を調整する。このとき、粘土分散液の濃度が高すぎる場合には粘土が細かく分散しないため、粘土薄膜層の均一性が低下するおそれがある。粘土分散液の好ましい濃度は粘土の種類に依存するが、概ね1~3質量%である。

【0020】

次に、この粘土分散液を静置し、粘土粒子を沈降させつつ粘土分散液の液体成分をゆっくり蒸発させ、粘土粒子が堆積した粘土薄膜層を形成する。粘土薄膜層の膜厚は、自立膜としての取り扱い性の観点から5μm以上が好ましく、粘土薄膜の耐クラック性及びコストの観点から500μm以下が好ましい。より好ましい範囲は、20μm以上200μm以下である。

20

このとき、粘土薄膜層を堆積させる基材は、粘土薄膜層を加熱等により基材から剥離でき、剥離後に自立膜として使える程度の強度を粘土薄膜層に与えるものであれば、特に限定されるものではない。ただし、表面平滑性の良いプラスチック基板やガラス基板等が好ましい。

【0021】

このようにして形成された粘土薄膜層は、1mm以下の厚さでも自立して扱える強度を有する。粘土の種類を適切に選択すれば、例えば天然のモンモリロナイトを用いれば、粘土薄膜層に柔軟性を付与することもできる。薄膜において自立して扱える強度は、その膜厚に大きく依存するが、例えば10μm以上の膜厚を有する薄膜については、引っ張り強度が20MPa以上であれば、自立膜として扱うことは一般に可能である。

30

【0022】

本発明における粘土薄膜層においては、粘土薄膜層の強度や柔軟性を向上させる目的で、粘土以外の成分、例えば樹脂のような有機物を混合することも可能である。粘土を水に分散させた溶液から粘土薄膜層を作製する場合は、水に可溶性有機物、例えば水溶性の分子やポリマーを該溶液に添加することにより、粘土以外の成分を含む粘土薄膜層を作製することが可能である。ただし、粘土以外の成分の割合が多くなると、特に有機物の成分の割合が多くなると、耐熱性等の物性が低下するため、粘土以外の成分の割合は50%以下、好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下である。

40

【0023】

次に、無機化合物を主要成分とする無機薄膜層を、粘土薄膜層の上に形成する。従来、樹脂基板や有機デバイスに無機薄膜層を形成する場合には、基板やデバイスの耐熱温度の問題から成膜温度を上げることができず、ガスバリア性能や光透過性の高い十分な品質の膜を作ることが難しかった。本発明においては粘土薄膜層の高い耐熱性を利用し、緻密で高品質な無機薄膜層を高温下において粘土薄膜層上に形成することが可能である。

【0024】

具体的には、スメクタイト系の粘土鉱物を主とする材料から形成される粘土薄膜層の場合は、粘土鉱物の結晶水の脱水が起こる600~700程度までは問題なく成膜温度を

50

上げることが可能である。透明性は失われるものの、合成サポナイト等は1000でも粘土薄膜層としての形状を保持し、また、水酸基をフッ素で置換した合成雲母等であれば1100弱までは構造変化を起こさないため、1000程度まで成膜温度を上げることも可能である。

【0025】

500 近辺より高温で粘土薄膜層の柔軟性が低下してくるが、500 以下であれば一般に柔軟性も失われず、フレキシブルな層構造体を形成することが可能である。したがって、一般的な樹脂基板の耐熱温度である150 程度より高い温度で形成することにより、従来の樹脂基板（例えば汎用の樹脂フィルム）の上に無機薄膜層が形成されたものよりも、緻密でガスバリア性に優れた無機薄膜層を得ることができる。

10

【0026】

高温成膜に適する無機薄膜層の形成方法は、気相中における成膜プロセスであり、例えば、抵抗加熱蒸着、電子線加熱蒸着、熱CVD法、高温プラズマCVD法、大気下CVD法、スパッタ法等があげられる。特に、CVD法は緻密な膜を形成する方法として好ましい。また、プラズマCVD法は緻密な膜を形成するのに特に好ましく、大気下CVD法は真空プロセスが不要であり成膜速度も速いので、低コストで量産に適した方法である。プラズマCVD法を用いる際には、基板温度を低温（60 以上200 未満）に保って成膜する特殊な手法ではなく、基板温度が200 以上になる高温タイプを用いることができる。

【0027】

このような方法で作ることできる無機薄膜層としては、例えば酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化炭化ケイ素、酸化アルミ、窒化アルミ、およびそれらの混合物等の薄膜層があげられる。より具体的には、例えばプラズマCVD法によりケイ素化合物の無機薄膜層を形成する場合は、ケイ素源として、シラン、ジシラン、テトラエトキシシラン（TEOS）等を用い、酸素又は窒素を併用して導入して用いてもよい。酸素炭素源としてはCO₂、CO等を、酸素窒素源としてはNO、NO₂、N₂O等を用いることができる。またTEOSを用いることで、表面の凸凹に対するカバレッジ性を向上させることもできる。

20

【0028】

本発明においては、気相中における成膜プロセスではなく、常圧下における溶液からの成膜プロセスである塗布膜を焼結する方法によって、溶液から無機薄膜層を形成することも可能である。この場合にも高い温度で焼成して薄膜を形成できるので、膜質を向上させることが可能である。このような方法としては、一般式M₂O・nSiO₂（Mはアルカリ金属、nはモル比で1～20程度の範囲）で表されるケイ酸アルカリの水溶性分散液や、金属アルコキシドやアルコキシシランを用いたゾル-ゲル法があげられる。

30

【0029】

さらには、加熱によって酸化ケイ素や窒化ケイ素に転化するポリシラザン、特に有機官能基や有機触媒を含まないパーヒドロポリシラザン（ペルヒドロポリシラザン）を含む溶液を塗布し焼成して、酸化ケイ素や窒化ケイ素からなる無機薄膜層を得てもよい。有機官能基や有機触媒を含まないパーヒドロポリシラザンは緻密な無機薄膜層を得ることができ、無機薄膜層の形成材料として理想的であるが、一般に無機触媒を含むもので250 以上、触媒を含まないものであれば400 以上の高温で焼成する必要がある。

40

【0030】

本発明における粘土薄膜層は500 程度まで加熱しても柔軟性を有しており、また柔軟性は一般に失われるものの前述したフッ素化合成雲母等であれば1000 程度まで加熱することも可能であり、且つ、無機材料ゆえ一般的な樹脂材料と比較して線膨張係数も小さいので、前述のような高温での焼成に適している。

ゾル-ゲル法によって無機薄膜層を作製する場合は、一般式M(OR)_n（M：Si，Ti，Al，Zr等の金属、R：CH₃，C₂H₅等のアルキル基）で表せるアルコキシドを単独又は複数種を組み合わせる塗布溶液とし、水やアルコール、および塩酸等の酸で

50

加水分解した後に塗布して焼成することで薄膜を得る。特に、例えばケイ素源としてTEOSを、アルミニウム源としてトリイソプロポキシアルミニウムを用いた場合は、溶液が安定で扱いやすい。

【0031】

溶液から無機薄膜層を形成する際には、必要に応じて、イソシアネート化合物、ポリ(メタ)アクリル酸、帯電防止剤、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤などの公知の添加剤を加えることができる。

ケイ酸アルカリから形成された無機薄膜層は、経時変化により白濁化する場合がある。この現象を抑制するための手段として、金属粉末や多価金属水酸化物、リン酸塩、ホウ酸塩などの無機化合物を添加する方法が知られており、透明性が必要な場合にはこれらを必要に応じて添加してもよい。

10

【0032】

溶液の塗布方法には、ディッピング法、スピンコート法、ロールコーティング法、スプレー法などの従来公知の手段を用いることができる。膜厚は溶液の種類や塗布条件によって異なるものの、10 nm ~ 20 μmの範囲にあることが好ましい。乾燥後の厚さが10 nm以上であれば、下層表面の凸凹の影響等を受けてピンホール等が発生することを抑制して、十分な膜質が得られる。また、乾燥後の厚さは、クラック発生を抑制するという観点から20 μm以下が好ましい。乾燥後の厚さは、より好ましくは20 nm ~ 5 μm、さらに好ましくは100 nm ~ 2 μmである。

【0033】

無機薄膜層の密着性を向上させる目的で、又は、無機薄膜層の材料を溶かした溶液と下層との親和性を向上させる目的で、シランカップリング剤、コロイダルシリカ、有機チタネート等を溶液に配合するか、又は、前もって下層に塗布しておくことが好ましい。あるいは、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理等を下層に実施することが好ましい。特に、シランカップリング剤を直接又はあらかじめ水溶液中で加水分解させシラノール化させてから塗布する方法が望ましい。このようなシランカップリング剤としては、例えばテトラエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤又はその加水分解物があげられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0034】

上記の無機薄膜層は1層である必要性はなく、同一もしくは異なる種類の無機薄膜層を2層以上、同一もしくは異なった方法で積層してもよい。例えば、ゾル-ゲル法やポリシラザン塗布焼成法により溶液から作製した酸化シリコン膜の上に、プラズマCVDで作製した窒化シリコン膜を積層してもよい。上記のような方法で、粘土薄膜層の上に溶液プロセスによって無機薄膜層を形成し粘土薄膜層の表面の凸凹を平滑化した後に、気相蒸着によってより緻密な無機薄膜層をさらに積層して形成する方法を用いると、無機薄膜層の膜質をより向上させることが可能である。なお、無機薄膜層を2層以上積層する場合には、それらを隣接して積層してもよいし、所望により他層を間に介在させてもよい。

30

【0035】

このようにして得られた粘土薄膜層と無機薄膜層の層構造体は、緻密でガスバリア性能に優れた無機薄膜層によって、高いガスバリア性能を有する。また、装置コストが高くスループットの低い低温真空蒸着法を用いずとも、粘土薄膜層の高い耐熱性を生かして、ガスバリア性の高い緻密な無機薄膜層を高温条件下で付与することができ、またポリシラザンのような液体を塗布して焼成する方法でも緻密な無機薄膜層を得られることが特徴である。

40

【0036】

このようにして得られる無機薄膜層は、特に、粘土薄膜層のみでは劣る水蒸気に対するガスバリア性能を向上させる効果大きい。得られるガスバリア性能は、無機薄膜層の種類と作製プロセス、およびそれらを保護するバッファ層の有無等によって大きく幅を有する。高ガスバリア性部材として用いる場合は、層構造体の厚さが1 mmの場合における酸

50

素の 23 におけるガス透過量は 24 時間当たり 0.1 g/m^2 以下であることが好ましく、 0.01 g/m^2 以下であることがより好ましく、 0.00002 g/m^2 以下であることがさらに好ましく、 0.0000004 g/m^2 以下であることが特に好ましい。また、層構造体の厚さが 1 mm の場合における湿度 90%、40 における水蒸気の透過量は 24 時間当たり 0.5 g/m^2 以下であることが好ましく、 0.005 g/m^2 以下であることがより好ましく、 0.0001 g/m^2 以下であることがさらに好ましく、 0.000001 g/m^2 以下であることが特に好ましい。

【0037】

粘土薄膜層は一般に天然の材料を用いると着色を生じ透明性が得られないが、合成粘土を用いて不純物の量を低減することにより、透明な粘土薄膜層を得ることができる。しかしながら、粘土薄膜層の表面の凸凹が大きい場合には、光の透過率が低下したりヘイズが大きくなることが多い。このような場合は、粘土材料とできるだけ屈折率が近い、少なくともその差が 0.5 以内、より好ましくは 0.1 以内の材料を用い、表面にバッファ層としてコーティングすることによりヘイズを抑制でき、光の透過率を向上させることが可能となる。

10

【0038】

このようなバッファ層としては、無機薄膜層そのものを用いてもよいし、表面凸凹の状態によっては、水やアルコール等の溶媒に酸化シリコン等の無機超微粒子を分散させたものを塗布することにより、バッファ層を形成してもよい。あるいは、前記無機超微粒子を無機薄膜層の材料を溶かした溶液に混合分散して塗布することにより、バッファ層を形成してもよい。塗布面としては、粘土薄膜層の片面のみが凸凹であるならばその面だけでもよいし、両面とも凸凹が大きければ両面に塗布してもよい。このようなバッファ層を有する層構造体の例を図 1 に示す。

20

【0039】

なお、無機薄膜層の成膜温度に耐えられるのであれば、本発明の層構造体には、有機材料等を構成成分として含む薄膜層をバッファ層として積層してもよい。このようなバッファ層を形成する箇所としては、無機薄膜層の上でもよいし、粘土薄膜層と無機薄膜層との間でもよく、さらには粘土薄膜層の上に形成してもよい。これにより、表面に傷がついてガスバリア性能や透明性が低下したり、曲げた際に無機薄膜層に亀裂等の欠陥が生じることを防ぐことができる。

30

【0040】

このような材料としては、有機材料なら例えばポリイミド系の樹脂が好適であり、 $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \mu\text{m}$ の薄い層とすることにより、応力の緩和、着色による透明性の低下を抑えることが可能である。ただし、あまりバッファ層を薄くしすぎると、膜表面の凸凹を被覆する性能が低下してバッファ層の形成が不完全となりやすく、バッファ層にピンホールが発生するおそれがあるため、バッファ層の厚さは少なくとも 10 nm 以上であることが望ましい。

【0041】

さらに、バッファ層として透明なポリイミド樹脂を用いてもよく、この場合にはバッファ層が薄くなくても着色の問題は発生しないので好適である。それ以外にも、任意の材料をバッファ層として用いることができるが、バッファ層を形成した後に無機薄膜層の形成等の高温プロセスを適用する際には、バッファ層の耐熱温度や線膨張係数等に配慮し、バッファ層の分解や反りの発生等に注意する必要がある。

40

このようにして製造された層構造体は、自立膜として利用可能な強度を有し、それ自身で高耐熱性の高ガスバリア性部材として利用することができる。さらに、層構造体の屈曲による耐クラック性能を高めるために、本発明の層構造体にバッファ層と強度補強のための補強層とを積層することによって、より好ましい高ガスバリア性部材を得ることができる。

【0042】

このような補強層としては、例えばポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチ

50

レンナフタレート（PEN）等の樹脂基板やフィルム等をあげることができる。補強層を積層することにより、ガスバリアフィルムや基板といった用途に、本発明の層構造体を高ガスバリア性部材として用いることができる。なお、このような主として樹脂からなる補強層やバッファ層の積層を、無機薄膜層を積層する高温プロセスが完了した後に行うことにより、樹脂の耐熱性の問題を回避することができる。

【0043】

そのようなガスバリア性部材の好適な用途としては、有機薄膜トランジスタ（TFT）、有機EL素子、液晶表示素子、もしくは電気泳動駆動素子等を用いたディスプレイ（有機ELディスプレイ、液晶ディスプレイ、電子ペーパー等）や発光素子等の、回路基板や表示パネル基板もしくはそれらの保護膜といったものをあげることができる。

10

【0044】

前述した有機薄膜トランジスタや有機EL素子は、有機物を用いて電流のスイッチングや発光といった機能を発現させるため、酸素や水蒸気があると電気化学的な反応が起こりやすく、それにより有機物が壊れてしまう問題を一般に有している。特に有機EL素子を形成する有機半導体物質は、酸素や水分に敏感で、特に水分には敏感なため、外部の酸素や水蒸気がデバイス内部に侵入することは極力抑制しなければならない。有機EL素子ほどではないが、液晶ディスプレイに代表される液晶を用いた表示素子もまた駆動部が有機物から構成されるため、酸素や水蒸気があると液晶分子が反応して劣化するため、ガスバリア性を付与する必要がある。また、無機エレクトロルミネッセント素子を用いたディスプレイや発光素子は主として無機物からなるため同じ発光素子である有機EL素子よりも酸素や水蒸気の影響を受けにくい、それでも酸素や水蒸気があると発光強度が低下して

20

【0045】

よって、それらを用いたディスプレイや発光素子、特に表示部が薄いフラットパネルディスプレイのパネルに対して本発明のガスバリア性部材を用いることは好適である。特に、粘土膜が透明膜であれば、そのガスバリア性と透明性とを生かして、ディスプレイの視認側であるフロントプレーン側の回路及び部材を、酸素等から保護する機能を持ったガスバリア膜として用いることができる。

【0046】

さらに、本発明のガスバリア性部材が柔軟性を有しておりフレキシブル化も可能という点から、ガスバリア性部材を例えばロール状に巻いた後に、樹脂基板や、有機TFT、有機EL素子等の有機半導体素子の上にラミネート法等によって貼りつけることで、樹脂基板のガスバリア性を向上させたり、有機半導体素子を封止することが容易になる。このようなガスバリアフィルムとしての使用方法は、ペンタセンやチオフエン等の有機半導体を用いたディスプレイ用の有機TFT回路ばかりでなく、RFICタグや有機EL素子の封止に好適である。

30

【0047】

また、粘土薄膜層や無機薄膜層の耐熱性を生かして、上記のデバイスを用いたフラットパネルディスプレイのバックプレーンとなるアクティブマトリックス駆動回路を、ガスバリア性部材に高温下で直接形成することが可能となる。また、無機エレクトロルミネッセント素子の発光層を塗布焼結させることも可能になる。これにより、ガラス基板上等に駆動回路等を形成した後に樹脂フィルムに転写する等の従来方法を用いなくてもディスプレイや発光素子をフレキシブル化することが可能となり、それらの製造工程を少なくすることができる。

40

なお、本発明の層構造体において粘土薄膜層、無機薄膜層以外に積層される層は、前述したバッファ層、補強層に限定されるものではなく、その他の機能を有する層を所望により積層してもよい。

【0048】

液晶ディスプレイや有機EL素子等に用いることを考慮すると、層構造体の厚さはなるべく薄い方がよく、好ましくは100μm以下である。応力緩和等のためのバッファ層や

50

強度補強のための補強層等を付与した高ガスバリア性部材とした場合でも、その厚さは200～400 μ m以下にすることが望ましい。このような膜厚の高ガスバリア性部材において要求される水蒸気の透過量は、液晶ディスプレイ用途なら24時間当たり 10^{-2} g/m²以下、有機EL用途なら24時間当たり 10^{-6} g/m²以下が目安とされている。本発明の層構造体では、無機薄膜層等のガスバリア性を有する層を吸湿性を有する粘土薄膜層の両面に設けることで、極めて高いガスバリア性を獲得することが可能になり、有機ELへの適用も可能となる。

【0049】

粘土薄膜層は、例えば合成粘土を用いること等によりその材料純度を向上させることによって、また表面の凸凹を平滑化することで、可視光域において透明にすることができる。透明な粘土薄膜層と透明な無機薄膜層とを積層することで透明な層構造体を得ることができ、それを用いることで、透明なガスバリアフィルムやガスバリア基板等の高ガスバリア性光学部材を形成することができる。これらは光電子デバイスの封止材料や基板材料として利用価値が高く、例えば液晶ディスプレイや電子ペーパー等の基板、さらにはトップエミッション型の有機EL素子の封止膜用途等に好適である。

10

【0050】

粘土薄膜層、無機薄膜層は、ともに無機材料を主要成分とするため、その線膨張係数は一般に15ppm以下と低い。そのため本発明の層構造体は、粘土薄膜層と無機薄膜層との界面での剥離が生じにくいという特徴を有する。また、ディスプレイ等の光学デバイスに用いられているガラス基板の線膨張係数は、一般に4～12ppm程度であるから、本発明の層構造体とガラス基板とを接着して使用した場合は、温度変化によって界面に作用する応力が小さく、結果として界面の剥離等が起こる可能性が低くなる。

20

【0051】

本発明における自立型の層構造体は、それ自身でフィルム状の自立膜として取り扱える強度を有する上に、高い耐熱温度と柔軟性とを有するため、高温プロセスが望まれながらもフィルムの耐熱性が不足していたため温度を上げることのできなかつたプロセスにおいて、従来フィルムの代替品として好適である。

そのような用途として、例えばフレキシブルな回路基板の基板用途をあげることができる。近年、携帯電話端末やノート型パーソナルコンピュータの普及により、稼働部の電気的接続に対して、例えばポリイミド樹脂を主要成分とする樹脂シート上に銅配線を形成したようなフレキシブル回路基板の需要が高まっている。

30

【0052】

このようなフレキシブル回路基板の製造法には、スパッタ法やメッキ法などいくつかの方法があるが、例えばそれらフレキシブル回路基板の配線又はその下地を、溶液を塗布する方法によって形成する場合は、溶液を用いたプロセスであるため低コスト化が可能であるという大きな利点を有するものの、なるべく高温、可能であれば300以上の温度で焼結させることが、配線の抵抗率を下げるためには望ましい。しかしながら、従来の樹脂シートでは耐熱性に限界があり、300以上で焼成することが難しく、抵抗率を十分に下げることが困難であった。

本発明の自立型の層構造体は、500までは柔軟性を保ったまま焼成することが可能であるため、配線の抵抗率が十分に低いフレキシブル回路基板を形成することが可能である。

40

【0053】

以下に、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

〔実施例1〕

粘土として、天然モンモリロナイト（クニミネ工業株式会社製のクニピアF）を使用した。

粘土1gと超純水49gとをプラスチック製のディスコ容器に入れ、自転・公転型攪拌脱泡装置AR-100（株式会社シンキー製）、すなわち軸の周りを公転しながら自転する容器を備えた攪拌装置を用いて、15分間攪拌し、粘土を分散させた。

50

【 0 0 5 4 】

この粘土分散液を一昼夜放置した後、剥離性付与剤としてシリコン樹脂を表面に塗布した厚さ $50\ \mu\text{m}$ の PET フィルム（大成ラミネーター株式会社製）を敷いたディスパーザブルのトレイ上に広げ、 50°C の温度条件下で約 1 日かけてゆっくりと乾燥した。生成した粘土薄膜層を PET フィルムから剥離し、平均厚さ約 $60\ \mu\text{m}$ の粘土薄膜層を得た。得られた粘土薄膜層にはピンホール等の欠陥は目視では認められず、柔軟性を有していた。

【 0 0 5 5 】

次に、得られた粘土薄膜層を、はさみを用いて直径 $13\ \text{cm}$ の円形に切断した。そして、 $1\ \text{atm}$ 、温度 24°C 、湿度 45% に保持されたクリーンルーム中で、スピンコーター（ミカサ株式会社製の 1H-360S）を用いて、切断した粘土薄膜層にポリシラザン NL 120A-20（AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）を塗布した。塗布方法としては、5 インチシリコンウェハ用チャックで固定した円形の粘土薄膜層の中央にポリシラザン NL 120A-20 を数ミリリットル滴下し、直ちに $300\ \text{rpm}$ で 5 秒間回転させて塗布した後、 $1000\ \text{rpm}$ で 20 秒回転させ余分なポリシラザンを振り切り、所定の液量のポリシラザンを粘土薄膜層に塗布する方法を用いた。

【 0 0 5 6 】

ポリシラザンの塗布された粘土薄膜層を、 150°C のホットプレートの上に寄せ約 10 分加熱し、溶媒を蒸発させポリシラザン塗布面を乾燥させた後、該粘土薄膜層の裏面にも同様の方法で同じポリシラザンを塗布し、同様に 150°C のホットプレートにて乾燥させた。

このポリシラザンを両面に塗布し乾燥させた粘土薄膜層を、オーブンを用いて焼成した。焼成条件は、大気下、 250°C 、1 時間である。このような焼成によりポリシラザンを SiO_2 に転化させ、無機薄膜層を形成させた。

【 0 0 5 7 】

さらに、スピンコートにおける回転速度を $1000\ \text{rpm}$ から $2000\ \text{rpm}$ へ変更した以外は全く同条件にて、上記のポリシラザン塗布工程および焼成工程を再度実施し、膜厚約 $0.75\ \mu\text{m}$ の 2 層からなる SiO_2 膜を粘土薄膜層の両面に有する（粘土薄膜層が 2 つの無機薄膜層で挟まれた）層構造体を得た。

この層構造体の水蒸気バリア性を測定するため、最小検出透湿度 $5 \times 10^{-7}\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下の検出精度を有する、株式会社クリエテック製のガス透過度測定装置「WOPET-003」を用い、水蒸気の透過量を測定した。測定ガス流入側の水蒸気圧力を $800\ \text{Pa}$ 、温度を 40°C とした状態で 16 時間測定を継続実施したが、水蒸気の透過は全く検出されず、極めて高い水蒸気バリア性を有していることが分かった。

【 0 0 5 8 】

また、この層構造体の酸素ガスバリア性を測定するため、最小検出ガス透過度 $0.02\ \text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ の検出精度を有する、株式会社 MOC ON 製の酸素ガス透過度測定装置「OX-TRAN 2/20」を用い、酸素の透過率を測定した。測定ガス流入側の酸素濃度を 100% 、温度を 23°C 、湿度を 0% とした状態で 221 時間測定を継続実施したが、酸素ガスの透過は全く検出されなかった。また、最小検出ガス透過度 $0.0005\ \text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ の検出精度を有する前記装置「WOPET-003」を用い、酸素の透過量を測定した。測定ガス流入側の水蒸気圧力を $200\ \text{Pa}$ 、温度を 40°C とした状態で 4 時間測定を継続実施したが、酸素の透過は全く検出されなかった。上記の結果より、極めて高い酸素ガスバリア性を有していることが分かった。

また、この層構造体の柔軟性を確認するため、半径 $10\ \text{mm}$ の円筒状に湾曲させたが、目視で確認できるクラックなどは発生しなかった。

【 0 0 5 9 】

〔 実施例 2 〕

実施例 1 と同様にして作製した粘土薄膜層の片面に、実施例 1 と同様にして膜厚約 $0.75\ \mu\text{m}$ の 2 層からなるポリシラザン転化 SiO_2 膜を付与して、粘土薄膜層と無機薄膜

10

20

30

40

50

層とが積層されてなる層構造体を得た。

この層構造体の両面に、真空接着剤「SUPER VAC SEAL」（アネルバ株式会社製）を用いて厚さ約 $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム「カプトン」（東レ・デュポン株式会社製）を貼り付け、平均厚さ約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の層構造体を得た。

【0060】

この層構造体の水蒸気バリア性を測定するため、実施例1と同様に透湿度測定装置「WOPET-003」を用い、測定ガス流入側の水蒸気圧力を 1500 Pa 、温度を 40 とした状態で水蒸気の透過量を測定した。得られた水蒸気の透過量は $5.2 \times 10^{-4}\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。膜厚 1 mm に換算した透過量は $1.0 \times 10^{-4}\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であり、高い水蒸気バリア性を有していることが分かった。

10

【0061】

〔比較例1〕

実施例1と同様にして作製した平均膜厚 $54\text{ }\mu\text{m}$ の粘土薄膜層のみの水蒸気バリア性を測定した。株式会社MOCON製の透湿度測定装置「PERMATRAN W3/31」を用い、測定ガス流入側の水蒸気濃度を $90\% \text{ RH}$ 、温度 40 とした状態で水蒸気の透過量を測定した。得られた水蒸気の透過量は $485\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。膜厚 1 mm に換算した透過量は $26.2\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であり、水蒸気の透過量が非常に多いことが分かった。

【0062】

〔実施例3〕

粘土として合成サポナイト（クニミネ工業株式会社製のスメクトンSA）を使用した。粘土 1 g と超純水 49 g とをプラスチック製のディスポ容器に入れ、自転・公転型攪拌脱泡装置AR-100（株式会社シンキー製）を用いて、15分間攪拌し、粘土を分散させた。

20

この粘土分散液を一昼夜放置した後、剥離性付与剤としてシリコーン樹脂を表面に塗布した厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィルム（大成ラミネーター株式会社製）を敷いたディスポーザブルのトレイ上に広げ、 50 の温度条件下で約1日かけてゆっくりと乾燥した。生成した粘土薄膜層をPETフィルムから剥離し、厚さ約 $39\text{ }\mu\text{m}$ の粘土薄膜層を得た。

【0063】

日本電色工業株式会社製の濁度計「NDH2000」を用いてこの粘土薄膜層の全光線透過率を測定したところ 91.1% で、光線透過率に優れていることが分かった。また、ヘイズ（曇度）を測定したところ 24.6% であった。

30

この粘土薄膜層を 450 で1時間加熱したところ、外見に大きな変化は認められなかった。加熱後、前述と同様に測定したこの粘土薄膜層の全光線透過率は 88.1% で、ヘイズ（曇度）は 24.7% であった。

【0064】

次に、この粘土薄膜層をポリシラザンNL120A-20（AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）液の中に浸漬し、1気圧、温度 24 、湿度 45% に保持されたクリーンルーム中に一昼夜放置し乾燥させた。そして、 250 のオープンにて1時間焼成し、ポリシラザンを SiO_2 に転化させて無機薄膜層とし、 SiO_2 膜を粘土薄膜層の両面に有する膜厚約 $41\text{ }\mu\text{m}$ の層構造体を得た。前述と同様に測定されたこの層構造体の全光線透過率は 87.5% で、ヘイズ（曇度）は 14.3% であった。

40

【0065】

この膜（層構造体）の水蒸気ガスバリア性を測定するために、以下のような操作を行った。ガラス製の小型容器の中に、 150 で1時間加熱してほぼ完全に脱水した合成サポナイト（クニミネ工業株式会社製のスメクトンSA）を 60.8 mg 入れ、直ちに上記層構造体を前記小型容器の上部に蓋として貼り付けた。貼り付けには接着剤を使用し、前記小型容器の上部に設ける糊代は、幅約 3 mm とした。

【0066】

このような層構造体を貼り付けた小型容器を、1気圧、温度 24 、湿度 45% に保持

50

されたクリーンルーム中で5日間放置した後に、小型容器内の合成サポナイトの質量を測定したところ61.0mgで、吸湿による増加量は0.2mgであった。これは、ほとんど計量器の測定誤差範囲であるので、層構造体が水蒸気をよく遮断していることが示されたと言える。

【0067】

〔比較例2〕

実施例3と同様にして作製した膜厚39μmの粘土薄膜層のみの水蒸気ガスバリア性を測定した。実施例3と同様に、ガラス製の小型容器中に脱水した合成サポナイトを54.6mg入れ、直ちにSiO₂膜を有さない粘土のみからなる膜(粘土薄膜層)を前記小型容器の上部に蓋として貼り付けた。

10

このような膜を貼り付けた小型容器を、1気圧、温度24℃、湿度45%に保持されたクリーンルーム中で5日間放置した後に、小型容器内の合成サポナイトの質量を測定したところ56.4mgで、吸湿による増加量は1.8mgであった。膜厚1mmに換算した透過量は46.2g/m²・dayであり、水蒸気の透過量が非常に多いことが分かった。

【0068】

〔比較例3〕

ガラスの小型容器中に脱水した合成サポナイトを55.5mg入れ、蓋をすることなくそのまま、1気圧、温度24℃、湿度45%に保持されたクリーンルーム中で5日間放置した。その後、小型容器内の合成サポナイトの質量を測定したところ58.3mgで、吸

20

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の層構造体は、酸素および水蒸気に対する高いガスバリア性能を有している。また、耐熱性およびフレキシビリティも有している。これにより、食品や医薬品の包装材料ばかりでなく、RFIDタグや液晶の基板、有機エレクトロルミネッセント素子の封止材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の層構造体を示す断面図である。

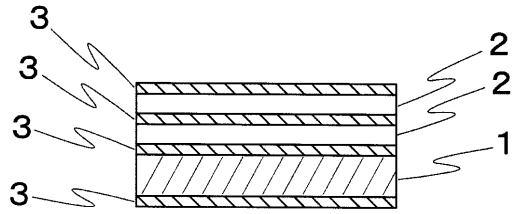
30

【符号の説明】

【0071】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 粘土薄膜層 |
| 2 | 無機薄膜層 |
| 3 | バッファ層 |

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA12B AA12C AA13B AA13C AA19B AA19C AA20B AA20C AC03A AC05A
AK52B AK52C AK79B AK79C BA03 BA10B BA10C DE01A EH46B EH46C
EH66B EH66C EJ48B EJ48C GB41 JA20A JD03 JD04 JN01 YY00B
YY00C
4G073 BA02 BA63 BA69 BD15 BD18 CM15 CM19 CM20 CM21 CM22
CN06 FB01 FB29 FD27 UB11