

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月31日(31.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/021616 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H01L 31/048 (2014.01) *H05B 33/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/020701

(22) 国際出願日: 2018年5月30日(30.05.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-146343 2017年7月28日(28.07.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 澤木 大悟 (SAWAKI Daigo); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 元村 勇也 (MOTOMURA Yuya); 〒2500193 神奈川県

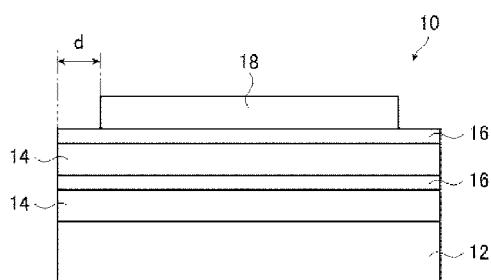
県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟6F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: GAS BARRIER LAMINATE AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: ガスバリア積層体および電子デバイス



(57) Abstract: Provided are: a gas barrier laminate which is capable of preventing deterioration of an electronic device due to moisture; and an electronic device which uses this gas barrier laminate. A gas barrier laminate according to the present invention comprises: a supporting body; and one or more inorganic layers and one or more organic layers, which are alternately laminated on the supporting body. Among the alternately laminated inorganic layers and organic layers, an organic layer is positioned most distant from the supporting body, and this organic layer positioned most distant from the supporting body has a smaller area than an inorganic layer that is positioned most distant from the supporting body among the inorganic layers.

(57) 要約: 水分による電子デバイスの劣化を防止できるガスバリア積層体、および、このガスバリア積層体を用いる電子デバイスを提供する。ガスバリア積層体は、支持体と、支持体に交互に積層される無機層および有機層と、を有し、1層以上の無機層および1層以上の有機層を有し、交互に積層される無機層および有機層のうち、最も支持体と離間するのが有機層であり、支持体と最も離間する有機層は、支持体と最も離間する無機層よりも、面積が小さい。



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ガスバリア積層体および電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア積層体、および、このガスバリア積層体を用いる電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス材料（有機ＥＬ（Electro Luminescence）材料）を用いる有機ＥＬデバイス、および、太陽電池デバイス等の電子デバイスが、各種の用途に利用されている。

[0003] 有機ＥＬデバイス等の電子デバイスは、基材として、ガラス板および金属板等を用いている。しかしながら、近年では、電子デバイスにも、可撓性（フレキシブル性）が要求されている。

一方で、電子デバイスは、一般的に、水分に弱い。特に、有機ＥＬデバイスおよび太陽電池デバイス、中でも特に有機ＥＬデバイスは、非常に水分に弱い。

そのため、可撓性を要求される電子デバイスでは、ガスバリアフィルムを利用してモジュール化することが行われている。

[0004] 例えば、特許文献１には、基板、有機電界発光素子、および、ガスバリアフィルムを、この順で有し、基板とガスバリアフィルムとを封止層で接着することによって、有機電界発光素子が封止された有機電界発光装置が記載されている。

この有機電界発光装置に記載されるガスバリアフィルムは、支持体（基材フィルム）と、少なくとも１層の無機層を含むバリア層とを有し、バリア層が支持体に対して有機電界発光素子側に位置し、さらに、封止層とバリア層との間にバリア保護層を有する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-179604号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載される有機電界発光装置のように、ガスバリアフィルムを用いてモジュール化することにより、水分による有機EL素子等の劣化を防止できる。

しかしながら、ガスバリアフィルムを用いてモジュール化した電子デバイスであっても、電子デバイスの構成、使用環境、および、ガスバリアフィルムの構成等によっては、水分による有機EL素子等の劣化を、十分に防止できない場合も多い。

[0007] 本発明の目的は、このような問題点を解決することにより、電子デバイスに用いることにより、水分による電子デバイスの劣化を好適に防止できるガスバリア積層体、および、このガスバリア積層体を用いる電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の構成によって課題を解決する。

[1] 支持体と、支持体の一方の面側に交互に積層される無機層および有機層と、を有し、

1層以上の無機層および1層以上の有機層を有し、交互に積層される無機層および有機層のうち、支持体と最も離間するのが有機層であり、

支持体と最も離間する有機層は、支持体と最も離間する無機層よりも、面積が小さいことを特徴とするガスバリア積層体。

[2] 支持体の主面と直交する方向から見た際に、支持体と最も離間する有機層が、支持体と最も離間する無機層に内包される、[1]に記載のガスバリア積層体。

[3] 無機層と、無機層の下地となる有機層との組み合わせを、1組以上有する、[1]または[2]に記載のガスバリア積層体。

[4] 無機層を2層以上有する、[1]～[3]のいずれかに記載のガ

スバリア積層体。

〔５〕 支持体が樹脂フィルムである、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔６〕 少なくとも一部において、支持体と最も離間する有機層の端面と、支持体と最も離間する無機層の端面との距離が、１～１０ｍｍである、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔７〕 〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のガスバリア積層体と、ガスバリア積層体の支持体と最も離間する有機層の上に形成される電子素子と、

電子素子のうち支持体と最も離間する有機層とは反対側に設けられ、電子素子を封止する封止基材と、

封止基材およびガスバリア積層体を接着する封止層と、を有することを特徴とする電子デバイス。

〔８〕 封止層の高さが１～５００μｍである、〔７〕に記載の電子デバイス。

〔９〕 封止基材が、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のガスバリア積層体である、〔７〕または〔８〕に記載の電子デバイス。

〔１０〕 有機エレクトロルミネッセンスデバイス、または、太陽電池デバイスである、〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の電子デバイス。

〔１１〕 有機エレクトロルミネッセンスデバイスが有機エレクトロルミネッセンス照明装置である、〔１０〕に記載の電子デバイス。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、電子デバイスに用いることにより、水分による電子デバイスの劣化を好適に防止できるガスバリア積層体、および、水分による劣化を防止できる電子デバイスを得ることができる。

図面の簡単な説明

〔００１０〕 〔図１〕本発明のガスバリア積層体の一例を概念的に示す図である。

〔図２〕図１に示すガスバリア積層体を概念的に示す平面図である。

[図3]本発明の電子デバイスの一例を概念的に示す図である。

[図4]本発明のガスバリア積層体の別の例の平面図である。

[図5]本発明の電子デバイスの別の例を概念的に示す図である。

[図6]従来の電子デバイスの一例を概念的に示す図である。

[図7]従来のガスバリア積層体を概念的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のガスバリア積層体および電子デバイスの実施形態について、図面に基づいて説明する。

[0012] (ガスバリア積層体)

図1および図2に、本発明のガスバリア積層体の一例を概念的に示す。

図1は、本発明のガスバリア積層体（ガスバリアフィルム）を主面の面方向から見た概念図である。図2は、本発明のガスバリア積層体の平面図である。平面図とは、本発明のガスバリア積層体を、支持体12の主面と直交する方向から見た図である。

主面とは、シート状物（フィルム、板状物）の最大面である。また、本発明において、特に断りがない場合には、面積とは、主面の面積である。

[0013] 図1に示すガスバリア積層体10は、支持体12と、支持体12の一方の表面（主面）に形成される1層目の有機層14と、1層目の有機層14の表面に形成される1層目の無機層16と、1層目の無機層16の表面に形成される2層目の有機層14と、2層目の有機層14の表面に形成される2層目の無機層16と、2層目の無機層16の表面に形成される、支持体12と最も離間する有機層である保護有機層18と、を有する。

本発明のガスバリア積層体は、無機層と有機層とを交互に有し、また、交互に積層される有機層と無機層とにおいて、支持体から最も離間するのは有機層である。図示例においては、交互に積層される有機層と無機層とにおいて、支持体12と最も離間する有機層は、保護有機層18である。

また、支持体から最も離間する有機層は、無機層の中で最も支持体と離間する無機層よりも、面積が小さい。図示例においては、支持体12と最も離

間する有機層である保護有機層 18 は、支持体 12 と最も離間する 2 層目の無機層 16 すなわち保護有機層 18 の形成面（下層）となる 2 層目の無機層 16 よりも、面積が小さい。

なお、本発明のガスバリア積層体では、支持体 12 側を『下』、保護有機層 18 側を『上』とも言う。

[0014] 図示例のガスバリア積層体 10 は、好ましい態様として、ガスバリア性を発現する無機層 16 と、この無機層 16 の下地となる有機層 14 との組み合わせを、1 組以上有する、有機無機積層型のガスバリア積層体である。

なお、図示例のガスバリア積層体 10 は、無機層 16 と下地となる有機層 14 との組み合わせを 2 組有し、その上に保護有機層 18 を有するものであるが、本発明は、これに限定はされない。

[0015] すなわち、本発明のガスバリア積層体は、無機層 16 と下地となる有機層 14 との組み合わせを 1 組有し、その上に保護有機層 18 を有する、支持体 12 ・有機層 14 ・無機層 16 ・保護有機層 18 の層構成を有するものでもよい。

あるいは、本発明のガスバリア積層体は、無機層 16 と下地となる有機層 14 との組み合わせを 3 組有し、その上に保護有機層 18 を有する、支持体 12 ・有機層 14 ・無機層 16 ・有機層 14 ・無機層 16 ・有機層 14 ・無機層 16 ・保護有機層 18 の層構成を有するものでもよい。さらに、本発明のガスバリア積層体は、無機層 16 と下地となる有機層 14 との組み合わせを 4 組以上有し、その上に保護有機層 18 を有するものでもよい。

下地となる有機層 14 と無機層 16 との組み合わせの数が多いほど、高いガスバリア性を得ることができ、下地となる有機層 14 と無機層 16 との組み合わせの数が 2 組以上であるのがより好ましい。

[0016] また、本発明のガスバリア積層体は、支持体 12 と、最も支持体 12 に近接する 1 層目の無機層 16 との間に、有機層 14 を有さなくてもよい。図示例であれば、1 層目の無機層 16 の下層に、下地となる 1 層目の有機層 14 を有さなくてもよい。

すなわち、例えば、本発明のガスバリア積層体は、支持体 1 2 ・ 無機層 1 6 ・ 保護有機層 1 8 の層構成を有するものでもよく、あるいは、支持体 1 2 ・ 無機層 1 6 ・ 有機層 1 4 ・ 無機層 1 6 ・ 保護有機層 1 8 の層構成を有するものでもよい。

[0017] すなわち、本発明のガスバリア積層体は、支持体の少なくとも一方の面側に、無機層と有機層とを交互に有し、かつ、交互に形成される無機層と有機層とのうち、支持体と最も離間するのが有機層であれば、各種の層構成が利用可能である。

[0018] 以下、本発明のガスバリア積層体 1 0 について、各構成要素の詳細について説明する。

<支持体>

支持体 1 2 は、各種のガスバリアフィルムおよび各種の積層型の機能性フィルム等において支持体として利用される、公知の樹脂製のシート状物（フィルム、板状物）を用いることができる。

[0019] 支持体 1 2 の材料には、制限はなく、有機層 1 4、無機層 1 6 および保護有機層 1 8 を形成可能であれば、各種の樹脂材料が利用できる。

支持体 1 2 の材料としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリアミド（PA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）、透明ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、環状オレフィン・コポリマー（COC）、シクロオレフィンポリマー（COP）、および、トリアセチルセルロース（TAC）等が挙げられる。

[0020] 支持体 1 2 の厚さは、用途および材料等に応じて、適宜、設定できる。

支持体 1 2 の厚さは、ガスバリア積層体 1 0 の機械的強度を十分に確保す

る観点と、ガスバリア積層体 10 の可撓性（フレキシブル性）を確保し、かつ、軽量化および薄手化する観点とから、5 ～ 150 μm が好ましく、10 ～ 100 μm がより好ましい。

[0021] 支持体 12 は、その表面に、機能層を有していてもよい。機能層としては、例えば、保護層、封止層、光反射層、反射防止層、遮光層、平坦化層、緩衝層、および、応力緩和層が挙げられる。

[0022] <有機層および保護有機層>

有機層 14 および保護有機層 18 は、例えば、モノマー、ダイマーおよびオリゴマー等を重合（架橋、硬化）した有機化合物からなる層である。

[0023] 無機層 16 の下層となる有機層 14 は、無機層 16 を適正に形成するための下地となる有機層 14 である。例えば、支持体 12 の表面に形成される 1 層目の有機層 14 は、支持体 12 の表面の凹凸および表面に付着する異物等を包埋して、1 層目の無機層 16 の形成面を適正にして、適正に 1 層目の無機層 16 を形成することを可能にする。2 層目の無機層 16 の下層となる 2 層目の有機層も、同様の作用を発現する。このような下地となる有機層 14 を有することによって、主にガスバリア性を発現する無機層 16 を、適正に形成することが可能になる。

[0024] また、交互に形成される有機層と無機層とにおいて、支持体 12 と最も離間する有機層である保護有機層 18 は、主に支持体 12 と最も離間する 2 層目の無機層 16 を保護するための有機層である。すなわち、保護有機層 18 は、下層の無機層 16 を保護するための有機層である。本発明のガスバリア積層体 10 は、このような保護有機層 18 を有することにより、無機層 16 の損傷を防止して、目的とするガスバリア性を維持できる。

なお、本発明のガスバリア積層体 10 において、保護有機層 18 は、交互に形成される有機層と無機層とのうち、支持体 12 と最も離間する無機層 16、すなわち、自身の形成面となる下層の 2 層目の無機層 16 よりも、面積が小さい。この点に関しては、後に詳述する。

[0025] なお、本発明のガスバリア積層体 10 において、無機層 16 の下地となる

有機層 1 4 と、保護有機層 1 8 とは、基本的に同様のものである。従って、特に区別する必要がない場合を除いて、以下の説明は有機層 1 4 を代表例として行う。

[0026] 有機層 1 4 は、例えば、有機化合物（モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、および、ポリマー等）を含有する、有機層形成用組成物を硬化して形成される。有機層形成用組成物は、有機化合物を 1 種のみ含んでもよく、2 種以上含んでもよい。

有機層 1 4 は、例えば、熱可塑性樹脂および有機ケイ素化合物等を含有する。熱可塑性樹脂は、例えば、ポリエステル、（メタ）アクリル樹脂、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、および、アクリル化合物等が挙げられる。有機ケイ素化合物は、例えば、ポリシロキサンが挙げられる。

[0027] 有機層 1 4 は、強度が優れる観点と、ガラス転移温度の観点とから、好ましくは、ラジカル硬化性化合物および／またはエーテル基を有するカチオン硬化性化合物の重合物を含む。

有機層 1 4 は、有機層 1 4 の屈折率を低くする観点から、好ましくは、（メタ）アクリレートのモノマー、オリゴマー等の重合体を主成分とする（メタ）アクリル樹脂を含む。有機層 1 4 は、屈折率を低くすることにより、透明性が高くなり、光透過性が向上する。

[0028] 有機層 1 4 は、より好ましくは、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（TMP TA）、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 官能以上の（メタ）アクリレートのモノマー、ダイマ

ーおよびオリゴマー等の重合体を主成分とする（メタ）アクリル樹脂を含み、さらに好ましくは、3官能以上の（メタ）アクリレートのモノマー、ダイマーおよびオリゴマー等の重合体を主成分とする（メタ）アクリル樹脂を含む。また、これらの（メタ）アクリル樹脂を、複数用いてもよい。主成分とは、含有する成分のうち、最も含有質量比が大きい成分をいう。

[0029] 有機層形成用組成物は、有機化合物に加え、好ましくは、有機溶剤、界面活性剤、および、シランカップリング剤などを含む。

[0030] 有機層14が複数設けられる場合、すなわち、有機層14と無機層16との組み合わせを複数組有する場合には、各有機層14の材料は、同じでも異なってもよい。

有機層14および保護有機層18も、材料は、同じでも異なってもよい。

[0031] 有機層14の厚さには、制限はなく、有機層形成用組成物に含まれる成分および用いられる支持体12等に応じて、適宜、設定できる。

有機層14の厚さは、0.5～5 μm が好ましく、1～3 μm がより好ましい。有機層14の厚さを0.5 μm 以上とすることにより、支持体12の表面の凹凸および表面に付着した異物等を包埋して、有機層14の表面を平坦化できる等の点で好ましい。有機層14の厚さを5 μm 以下とすることにより、有機層14のクラックを防止できる、ガスバリア積層体10の可撓性を高くできる、並びに、ガスバリア積層体10の薄手化および軽量化を図れる等の点で好ましい。

[0032] 有機層14が複数設けられる場合、すなわち、有機層14と無機層16との組み合わせを複数組有する場合には、各有機層14の厚さは、同じでも異なってもよい。

有機層14および保護有機層18も、厚さは、同じでも異なってもよい。

[0033] 有機層14は、材料に応じた公知の方法で形成できる。

例えば、有機層14は、前述の有機層形成用組成物を塗布して、有機層形成用組成物を乾燥させる、塗布法で形成できる。塗布法による有機層14の形成では、必要に応じて、さらに、乾燥した有機層形成用組成物に、紫外線

を照射することにより、有機層形成用組成物中の有機化合物を重合（架橋）させる。

[0034] 有機層 14 は、いわゆるロール・トゥ・ロールによって形成できる。以下、「ロール・トゥ・ロール」を「R t o R」ともいう。

R t o Rとは、長尺なシート状物を巻回してなるロールから、シート状物を送り出し、成膜対象シートを長手方向に搬送しつつ成膜を行い、成膜済のシート状物をロール状に巻回する製造方法である。R t o Rを利用することで、高い生産性と生産効率が得られる。

[0035] <無機層>

無機層 16 は、無機化合物を含む薄膜であり、有機層 14 の表面に設けられる。ガスバリア積層体 10 では、無機層 16 が、主にガスバリア性を発現する。

無機層 16 は、有機層 14 の表面に設けられることにより、適正に成膜される。例えば、支持体 12 の表面には、凹凸および異物の影のような、無機化合物が着膜し難い領域がある。支持体 12 上に有機層 14 を設けることにより、無機化合物が着膜し難い領域が覆われる。そのため、支持体 12 の表面全面に、無機層 16 を隙間無く形成することが可能になる。この点に関しては、2 層目以降の無機層 16 も同様である。

[0036] 無機層 16 の材料には、制限はなく、ガスバリア性を発現する無機化合物からなる、公知のガスバリア層に用いられる無機化合物が、各種、利用可能である。

無機層 16 の材料としては、例えば、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

機化合物が挙げられる。また、これらの２種以上の混合物も、利用可能である。

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、および、これらの２種以上の混合物は、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、好適に利用される。中でも特に、優れたガスバリア性を発現できる点で、窒化ケイ素は、好適に利用される。

[0037] 無機層１６の厚さには、制限はなく、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、設定できる。

無機層１６の厚さは、１０～１５０ｎｍが好ましく、１２～１００ｎｍがより好ましく、１５～７５ｎｍがさらに好ましい。

無機層１６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層１６が形成できる点で好ましい。また、無機層１６は、一般的に脆く、厚過ぎると、割れ、ヒビ、および、剥がれ等を生じる可能性が有るが、無機層１６の厚さを１５０ｎｍ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。

[0038] 図示例のガスバリア積層体１０のように、無機層１６が複数設けられる場合には、各無機層１６の厚さは、同じでも異なってもよい。

[0039] 無機層１６は、材料に応じた公知の方法で形成できる。

例えば、ＣＣＰ（Capacitively Coupled Plasma）－ＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）およびＩＣＰ（Inductively Coupled Plasma）－ＣＶＤ等のプラズマＣＶＤ、原子層堆積法（ＡＬＤ（Atomic Layer Deposition））、マグネトロンスパッタリングおよび反応性スパッタリング等のスパッタリング、ならびに、真空蒸着などの各種の気相成膜法が好適に挙げられる。

なお、無機層１６も、ＲｔｏＲで形成するのが好ましい。

[0040] （電子デバイス（有機エレクトロルミネッセンス照明装置））

このような本発明のガスバリア積層体１０は、好ましくは、電子デバイスを形成する基材として好適に用いられる。

図３に、本発明のガスバリア積層体１０を用いる、本発明の電子デバイス

の一例を概念的に示す。図3は、一例として、本発明の電子デバイスを、有機エレクトロルミネッセンス照明装置（有機EL（Electro Luminescence）照明装置）に利用した例である。

[0041] なお、本発明の電子デバイスは、有機EL照明装置24には限定はされない。

例えば、本発明の電子デバイスは、有機EL照明素子26に替えて太陽電池素子を有する、太陽電池（太陽電池デバイス）であってもよい。また、本発明の電子デバイスは、これ以外にも、有機ELディスプレイ等の有機EL照明装置以外の有機ELデバイス、電子ペーパー、および、量子ドットを用いる量子ドットデバイス等の公知の各種の電子デバイスに利用可能である。

中でも、本発明の電子デバイスは、有機EL照明装置および太陽電池には、好適に利用される。

[0042] 図3に示す有機EL照明装置24は、前述のガスバリア積層体10を基材として、保護有機層18の表面に有機EL照明素子26を形成し、保護有機層18を囲むように矩形の枠状の封止層28を設け、封止層28に封止基材30を接着することで、有機EL照明素子26を封止基材30で封止した構成を有するものである。

なお、有機EL照明装置24は、図示した部材以外にも、必要に応じて、パッシベーション膜および乾燥剤等、公知の有機EL照明装置（有機ELデバイス）が有する各種の部材を有してもよい。

また、有機EL照明装置24（本発明の電子デバイス）では、封止基材30側を『上』、支持体12側を『下』とも言う。

[0043] 前述のように、本発明のガスバリア積層体10は、最も支持体12と離間する有機層である保護有機層18が、最も支持体12と離間する無機層である2層目の無機層16（保護有機層18の下層の無機層16）よりも面積が小さい。図示例においては、好ましい態様として、図2に示すように、平面図（支持体12の主面と直交する方向から見た場合）において、保護有機層18は、下層の無機層16に内包される。

有機ＥＬ照明装置２４は、保護有機層１８に有機ＥＬ照明素子２６を形成している。また、封止層２８は、保護有機層１８および有機ＥＬ照明素子２６を囲む枠体で、封止層２８に載置するように、有機ＥＬ照明素子２６を封止する封止基材３０が接着される。

従って、図示例の有機ＥＬ照明装置２４では、保護有機層１８は、全ての端面を含めて外部に晒されていない。

本発明のガスバリア積層体１０（有機ＥＬ照明装置２４）は、このような構成を有することにより、水分による有機ＥＬ照明素子２６の劣化を好適に防止している。

[0044] 前述のように、保護有機層は、下層の無機層（無機層の中の最上層の無機層）を保護することにより、ガスバリア積層体が、所定のガスバリア性を発現し、かつ維持するために設けられる。

従って、通常は、図６および図７に示すガスバリア積層体１０Ａのように、保護有機層１８Ａは、下層の無機層１６の全面を覆って形成される。

そのため、図６に示されるように、従来のガスバリア積層体を基材とする有機ＥＬ照明装置２４Ａは、保護有機層１８Ａの上に枠状の封止層２８を形成し、封止層２８に封止基材３０を接着することで、封止基材３０によって有機ＥＬ照明素子２６を封止している。

従って、従来の有機ＥＬ照明装置２４Ａでは、保護有機層１８Ａの端面１８eが、外部に剥き出しになっている。

[0045] 前述のように、保護有機層１８Ａは、下層の無機層１６を保護するためのものである。無機層１６は、例えば厚さが１０～１５０nm程度の薄く硬い膜である。このような無機層１６の割れおよび剥離等を十分に防止するためには、保護有機層１８Ａには、ある程度の硬さが必要になる。

ところが、一般的に、薄く硬い無機層１６を十分に保護できる硬さを有する有機層（有機材料からなる層）は、ガスバリア性が十分ではない。

そのため、保護有機層１８Ａの端面１８eが外部に剥き出しになっている従来のガスバリア積層体１０Ａでは、保護有機層１８Ａの端面１８eから水

分が侵入して、有機ＥＬ照明素子２６まで至るため、この水分によって、有機ＥＬ照明素子２６が劣化する。特に、水分に弱い太陽電池および有機ＥＬ材料を用いる有機ＥＬデバイス、中でも特に、有機ＥＬデバイスでは、保護有機層１８Ａの端面１８eから侵入する水分に起因する素子の劣化は、問題になる。

[0046] 保護有機層１８Ａが無ければ、保護有機層１８Ａの端面から侵入する水分による有機ＥＬ照明素子２６の劣化は防止できる。

しかしながら、保護有機層１８Ａがないと、最表面で無機層１６が剥き出しになるため、例えば、ロール状に巻き取った際、所定の形状に切断する際、および、ハンドリング等において、最表面の無機層１６が損傷し、ガスバリア積層体が、所定のガスバリア性を発現しなくなる。

[0047] これに対して、本発明のガスバリア積層体１０は、保護有機層１８の面積が、下層の無機層１６よりも小さい。好ましくは、図１および図２に示すように、平面図において、保護有機層１８が、下層の無機層１６に内包される。また、封止層２８となる接着剤は、十分なガスバリア性を有するものが、各種、選択可能である。

そのため、本発明のガスバリア積層体１０によれば、図３に示すように、保護有機層１８の端面を封止層２８の内側にして、好ましくは、保護有機層１８を、下層の無機層１６、封止層２８および封止基材３０によって内包できる。

従って、本発明のガスバリア積層体１０、および、本発明のガスバリア積層体１０を用いる有機ＥＬ照明装置２４によれば、保護有機層１８の端面から侵入する水分による有機ＥＬ照明素子２６（電子素子）の劣化を防止して、有機ＥＬ照明装置（電子デバイス）の長寿命化を図ることができる。

[0048] 図示例のガスバリア積層体１０は、好ましい態様として、平面図において、保護有機層１８が下層の無機層１６に内包されている。しかしながら、本発明は、これに限定はされず、保護有機層１８が下層の無機層１６よりも小さく、保護有機層１８の端面の一部が、下層の無機層１６の端面よりも面方

向の内側に位置すればよい。

すなわち、本発明のガスバリア積層体 10 では、例えば、図 4 の左側に示す保護有機層 18 B のように、1 辺の端面のみが下層の無機層 16 の端面よりも内側に位置する構成でもよく、あるいは、図 4 の右側に示す保護有機層 18 C のように、2 辺の端面のみが下層の無機層 16 の端面よりも内側に位置する構成でもよい。

これらの構成であっても、図 6 および図 7 示すような、従来のガスバリア積層体 10 A に比して、良好に、保護有機層の端面から侵入する水分に起因する有機 EL 照明素子 26 の劣化を防止できる。

[0049] しかしながら、水分に起因する有機 EL 照明素子 26 の劣化防止の効果の点では、外部に剥き出しになる保護有機層の端面は、少ない方が好ましい。

従って、本発明のガスバリア積層体は、図 4 の右側に示す矩形の保護有機層 18 C のように、保護有機層の少なくとも 2 辺の端面（全端面の 50% 以上）が、下層の無機層 16 の端面よりも内側に位置するのが好ましく、図 1 および図 2 に示すように、平面図において保護有機層 18 が下層の無機層 16 に内包される、すなわち、保護有機層 18 の全ての端面が下層の無機層 16 の端面よりも内側に位置するのがより好ましい。

また、本発明の電子デバイスは、保護有機層の少なくとも 2 辺の端面（全端面の 50% 以上）が面方向の内側になるように、封止層を設けるのが好ましく、有機 EL 照明装置 24 のように、保護有機層 18 を面方向で囲むように封止層 28 を設けて、封止基材 30 で封止するのがより好ましい。

[0050] ガスバリア積層体 10 において、保護有機層 18 が下層の無機層 16 よりも面積が小さければ、保護有機層 18 の端面と、下層の無機層 16 の端面との距離 d （図 1 および図 2 参照）には、制限はない。

ここで、保護有機層 18 の端面から侵入する水分に起因する有機 EL 照明素子 26 の劣化防止の観点では、保護有機層 18 までの封止層 28 の厚さ（面方向のサイズ）を厚くできる点で、保護有機層 18 の端面と下層の無機層 16 の端面との距離 d は、長い方が好ましい。その反面、保護有機層 18 の

端面と下層の無機層 16 の端面との距離 d が長いと、無機層 16 において、保護有機層 18 によって覆われない領域が多くなり、ハンドリング等の際に無機層 16 が損傷し易くなる。

以上の点を考慮すると、端面の少なくとも一部において、好ましくは面方向に 50% 以上の領域において、特に端面の全域において、保護有機層 18 の端面と下層の無機層 16 の端面との距離 d が 1 ~ 10 mm であるのが好ましく、1 ~ 8 mm であるのがより好ましく、1 ~ 7 mm であるのがさらに好ましい。

[0051] 以下、有機 EL 照明装置 24 について、各構成要素の詳細について説明する。

<封止層>

有機 EL 照明装置 24 において、封止層 28 は、封止基材 30 を接着して、封止基材 30 によって有機 EL 照明素子 26 を封止するためのものである。封止基材 30 は、有機 EL 照明素子 26 のうち保護有機層 18 とは反対側に設けられる。具体的には、有機 EL 照明装置 24 において、有機 EL 照明素子 26 は、封止基材 30 と、封止層 28 と、ガスバリア積層体 10 とによって、封止されている。

[0052] 封止層 28 は、公知の有機 EL デバイスにおいて、封止層、および、粘着層等として、封止基材の貼着に用いられる公知のものが、各種、利用可能である。

具体的には、封止層 28 の材料は、紫外線硬化性の樹脂が好ましく、より具体的には、紫外線硬化性エポキシ樹脂、および、紫外線硬化性アクリレート樹脂等が例示される。封止層 28 は、市販の接着剤も好適に利用可能であり、例えば、ナガセケムテックス社製の XNR 5516 等が例示される。

また、封止層 28 としては、接着シートまたは接着テープを用いてもよい。接着シートおよび接着テープは、市販品を含め、OCA (Optical Clear Adhesive) として知られるものが、広く利用可能である。

[0053] 図示例においては、封止層 28 は、保護有機層 18 (有機 EL 照明素子 2

6) を囲む枠状に設けられており、有機EL照明素子26が存在する領域は空間となっているが、本発明は、これに限定はされない。

すなわち、有機EL照明装置(電子デバイス)は、有機EL照明素子26、保護有機層18および保護有機層18の下層の無機層16と、封止基材30との間が、封止層によって充填されている構成でもよい。

ただ、有機EL照明装置24の光学特性および有機EL照明装置24の可撓性の点では、封止層28が保護有機層18を囲む枠状として、有機EL照明素子26が存在する領域は空間となっている、図3の構成の方が有利である。

また、封止層28が保護有機層18を囲む枠状である場合には、保護有機層18の端面と下層の無機層16の端面との距離d、および、封止層28の厚さ(面方向のサイズ)によっては、封止層28が、保護有機層18の面方向の端部を被覆してもよい。

[0054] 水分による有機EL照明素子26の劣化防止の点で、封止層28は、ガスバリア性が高い方が好ましい。

具体的には、封止層28の材料は、 $500\mu\text{m}$ 当たりの水蒸気透過率($500\mu\text{m}$ 当たりの水蒸気透過係数)が $1\times 10^{-1}\sim 1\times 10^{-3}\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ であるのが好ましく、 $1\times 10^{-2}\sim 1\times 10^{-3}\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ であるのがより好ましい。

また、封止層28は、水蒸気透過率が $1\times 10^{-1}\sim 1\times 10^{-3}\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ であるのが好ましく、 $1\times 10^{-2}\sim 1\times 10^{-3}\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ であるのがより好ましい。

なお、封止層28が保護有機層18の面方向の端部を覆っている場合には、ここで言う封止層28の水蒸気透過率とは、封止層28の外側の端面から、保護有機層18の端面までの厚さにおける、封止層28の水蒸気透過率である。言い換えれば、封止層28が保護有機層18の面方向の端部を覆っている場合には、ここで言う封止層28の水蒸気透過率とは、封止層28の厚さを、封止層28の外側の端面から保護有機層18の端面までと見なした場

合の、封止層 28 の水蒸気透過率である。

[0055] 封止層 28 は、封止基材 30 および無機層 16 よりも、ガスバリア性が低い。従って、水分による有機 E L 照明素子 26 の劣化防止の点では、封止層 28 の高さ（上下方向すなわち面方向と直交する方向のサイズ）は、低い方が有利である。その反面、封止層 28 を均一に塗布し、有機 E L 照明素子 26 を精密に封止するためには、封止層 28 は一定の高さを有するのが好ましい。

具体的には、封止層 28 の高さは、1 ~ 500 μm が好ましく、50 ~ 400 μm がより好ましく、100 ~ 300 μm がさらに好ましい。

[0056] <有機 E L 照明素子>

有機 E L 照明素子 26 は、有機 E L 照明装置（有機 E L 照明デバイス）に用いられる、公知の有機 E L 照明素子である。

一例として、有機 E L 照明素子 26 は、陽極、正孔注入層（ホール注入層）、正孔輸送層（ホール輸送層）、発光層、正孔ブロック層（正孔阻止層）、電子輸送層、電子注入層、および、陰極等を有する、有機 E L 照明装置を構成する、公知の有機 E L 照明素子（有機 E L 素子、有機 E L 発光素子）である。

[0057] <封止基材>

封止基材 30 も、公知の有機 E L 照明装置に用いられる、公知の封止基材である。

具体的には、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）、および、ガラス（無アルカリガラス、ソーダライムガラス等）等からなるシート状物が例示される。

また、封止基材 30 としては、樹脂フィルムに、無機化合物からなるガスバリア層を形成してなる、ガスバリアフィルムも、好適に利用可能である。ガスバリア層としては、窒化ケイ素層、酸化ケイ素層、酸化窒化ケイ素層、および、酸化アルミニウム層等が例示される。封止基材 30 としてガスバリアフィルムを用いる場合には、ガスバリア層側を有機 E L 照明素子 26 に向

けて、封止基材 30 による封止を行う。

[0058] さらに、封止基材 30 としては、図 1 に示すガスバリア積層体 10 と同様の、ガスバリア性を発現する無機層と、この無機層の下地となる有機層との組み合わせを、1 組以上有する、有機無機積層型のガスバリアフィルムも、好適に利用可能である。なお、有機無機積層型のガスバリアフィルムは、通常、支持体と最も離間する層として、最上層の無機層を全面的に覆って、無機層を保護するための保護有機層を有する。

また、封止基材としては、図 5 にガスバリア積層体 10 を例示して概念的に示すように、本発明のガスバリア積層体も、より好適に利用可能である。

ここで、図 3 等に表示されるような、封止層 28 が保護有機層 18 を囲む枠状に設けられており、有機 EL 照明素子 26 が存在する領域が空間となっている有機 EL 照明装置の場合に、有機層と無機層とを交互に積層した積層構造を有する封止基材 30 を用いる際には、保護有機層を有する通常の有機無機積層型のガスバリアフィルムではなく、本発明のガスバリア積層体、または、保護有機層を有さない有機無機積層型のガスバリアフィルムを用いるのが好ましい。

[0059] (ガスバリア積層体および有機 EL 照明装置の作製)

まず、PET フィルム等の支持体 12 を用意して、支持体 12 の一方の表面に、前述のように有機層形成用組成物を用いる塗布法によって 1 層目の有機層 14 を形成する。なお、有機層形成用組成物の塗布は、バーコート法、グラビアコート法、および、ダイコート法等の公知の方法が利用可能である。次いで、CCP-CVD 等のプラズマ CVD によって、1 層目の有機層 14 の表面に 1 層目の無機層 16 を形成する。なお、下地となる有機層 14 と無機層 16 との組み合わせを 1 組有するガスバリア積層体を作製する場合には、1 層目の無機層 16 を形成した後に、下記と同様に保護有機層 18 を形成する。

次いで、同様にして、2 層目の有機層 14 および 2 層目の無機層 16 を形成する。なお、下地となる有機層 14 と無機層 16 との組み合わせを 3 組以

上有するガスバリア積層体を作製する場合には、同様の有機層 1 4 と無機層 1 6 との形成を、繰り返し行えばよい。

その後、保護有機層 1 8 を形成するための組成物（保護有機層形成用組成物）を 2 層目（最上層）の無機層 1 6 の全面に塗布し、同様に有機層を形成して、積層体とする。

これらの各層の形成は、R t o R を利用するのが好ましいのは、前述のとおりである。

[0060] 次いで、必要に応じて作製した積層体を所定の形状に切断した後、積層体の 2 層目の無機層 1 6 の上に形成した有機層の周辺部を除去して、平面図において下層の無機層 1 6 に内包される保護有機層 1 8 を形成して、本発明のガスバリア積層体 1 0 とする。

有機層の除去方法は、公知の方法が利用可能であるが、好ましくはエッチングが利用される。エッチングは、ドライエッチングおよびウエットエッチングの両方が利用可能であるが、無機層 1 6 と封止層 2 8 との密着性を良好にできる点で、ドライエッチングが好適に利用される。

[0061] ドライエッチングとは、反応性のガス、イオンまたはラジカル等によって、材料をエッチングする方法である。

ドライエッチングとしては、プラズマエッチング、イオンエッチング、および、集束イオンビームエッチング等の公知の方法が利用できる。

イオンエッチングは、ヘリウム(H e)、アルゴン(A r)、ネオン(N e)、および、これらの組合せを含む不活性ガス等で、固体表面をエッチングする方法である。異方性が高い垂直なエッチングが可能であり、エッチング形状の整った凹部を形成できることから、反応性イオンエッチング(R I E (Reactive Ion Etching)) が好ましく利用され、アルゴンガスを用いたアルゴンイオンエッチングがさらに好ましく利用される。

[0062] なお、ガスバリア積層体 1 0 の製造においては、無機層 1 6 の表面全面に有機層形成用組成物を塗布して、エッチングによって周辺部を除去することで保護有機層 1 8 を形成するのではなく、平面図において無機層 1 6 に内包

されるように有機層形成用組成物を塗布して、保護有機層 18 を形成してもよい。

[0063] このようにしてガスバリア積層体 10 を形成したら、保護有機層 18 の上に、陽極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、および、陰極等を形成して、有機 EL 照明素子 26 を形成する。

有機 EL 照明素子 26 を形成したら、例えば保護有機層 18 の下層の無機層 16 において剥き出しになっている周辺部に、封止層 28 となる接着剤を枠状に塗布する。その後、接着剤上に封止基材 30 を積層し、次いで、例えば紫外線を照射することによって接着剤を硬化して、封止層 28 によって無機層 16（ガスバリア積層体 10）と封止基材 30 とを接着して、有機 EL 照明装置 24 を作製する。

[0064] 以上、本発明のガスバリア積層体および電子デバイスについて詳細に説明したが、本発明は上記の態様に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々、改良や変更を行ってもよい。

実施例

[0065] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。本発明は、以下に示す具体例に限定されない。

[0066] [実施例 1]

＜ガスバリア積層体の作製＞

支持体として、厚さ 100 μm の PET フィルム（東洋紡社製、A4300）を用意した。

[0067] TMP TA（ダイセル・オルネクス社製）を 28.5 g、紫外線重合開始剤（ランベルティ社製、ESACURE KTO46）を 1.5 g、および、2-ブタノン（和光純薬工業社製）を 170 g、混合し、有機層を形成するための有機層形成用組成物を調製した。有機層形成用組成物の固形分濃度は、15 質量％であった。

調製した有機層形成用組成物を、用意した支持体の表面に塗布した。塗布

は、ダイコーターを用い、有機層の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ となるように行った。塗布後、 80°C のオーブンで3分間乾燥させた。次いで、窒素置換法により酸素濃度を 0.1% としたチャンバー内で高圧水銀ランプの紫外線を照射（積算照射量約 $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）することで有機層形成用組成物を硬化させて、有機層を形成した。

[0068] 形成した有機層の上に、無機層として、膜厚が 40 nm の窒化ケイ素膜を形成した。

無機層の形成は、CCP-CVD装置（サムコ社製）を用いて行った。原料ガスは、シランガス（流量 160 sccm ： 0°C 、 1 気圧の標準状態、以下同様）、アンモニアガス（流量 370 sccm ）、水素ガス（流量 590 sccm ）、および、窒素ガス（流量 240 sccm ）を用いた。成膜圧力は 40 Pa とした。電源は周波数 13.56 MHz の高周波電源を用い、プラズマ励起電力を 2.5 kW とした。

以下、支持体と、この無機層（1層目の無機層）との間の有機層を、下地有機層とも言う。

[0069] TMPTA（ダイセル・オルネクス社製）を 21.5 g 、KBM-5103（信越化学工業社製）を 5.5 g 、KAYAMER PM-21（日本化学社製）を 1.0 g 、紫外線重合開始剤（ランベルティ社製、ESACURE KTO46）を 1.5 g 、および、2-ブタノン（和光純薬工業社製）を 170 g を混合して、保護有機層を形成するための、保護有機層形成用組成物を調製した。有機層形成用組成物の固形分濃度は、 $15\text{ 質量}\%$ であった。

無機層の上に、調製した保護有機層形成用組成物を用いて、先に形成した有機層と同様にして、厚さが $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の保護有機層となる有機層を形成した。

これにより、支持体の表面に、有機層、無機層および保護有機層となる有機層を形成した積層体を作製した。

[0070] 積層体を $50\times 50\text{ mm}$ に切断した。

その後、保護有機層となる有機層の周辺部全域（４辺全て）を、面方向に 1 mm、エッチングによって除去して、保護有機層を形成した。これにより、図 2 に示すような、平面図において、保護有機層が下層の無機層に内包される、ガスバリア積層体を作製した（図 1 および図 2 における距離 $d = 1 \text{ m}$ ）。すなわち、このガスバリア積層体は、支持体・有機層（下地有機層）・無機層・保護有機層の層構成を有する。

ガスバリア積層体は、同じものを 2 枚作製した。

作製したガスバリア積層体の水蒸気透過率を、カルシウム腐蝕法（特開 2005-283561 号公報に記載される方法）によって測定した。その結果、積層体の水蒸気透過率は、 $1 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ であった。

[0071] 作製したガスバリア積層体の 1 枚の保護有機層の表面に、ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸（PEDOT-PSS）電極（陽極）を 80 nm、形成した。

形成した陽極の表面に、真空蒸着装置により、正孔注入層として酸化モリブデン（ MoO_3 ）層を 2 nm、形成し、さらに、酸化モリブデン層の表面に順に正孔輸送層（ α -NPD: Bis [N- (1-naphthyl) -N-phenyl] benzidine）を 200 nm、CBP (4,4'-Bis (carbazol-9-yl) biphenyl) をホスト材料として 5% の Ir (ppy)₃ (Tris(2-phenylpyridinato) iridium) をドーピングした発光層を 20 nm、正孔ブロック層として BAlq (Bis- (2-methyl-8-quinolinolato) -4- (phenyl-phenolate) -aluminium (III)) 層を 10 nm、および、電子輸送層として Alq₃ (Tris (8-hydroxy-quinolinato) aluminium) 層を 20 nm、それぞれ蒸着して、有機電界発光層を形成した。

続けて、得られた有機電界発光層の表面にフッ化リチウム（LiF）を 0.5 nm、アルミニウムを 1.5 nm、銀を 15 nm、この順に蒸着して、透明電極（陰極）を成膜して、有機 EL 照明素子を形成した。

[0072] 有機 EL 照明素子を形成したガスバリア積層体の上面（保護有機層側の表面）の周辺部に、枠状に接着剤（ナガセケムテックス社製、XNR5516）を塗布した。この接着剤が硬化した際における、500 μm 当たりの水蒸

気透過率は、 $1 \times 10^{-1} \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ である。

次いで、もう1枚のガスバリア積層体を封止基材として、上面側を有機EL照明素子側に向けて、端部を一致して積層した。

さらに、高圧水銀ランプの紫外線を照射（積算照射量約 $6 \text{ J}/\text{cm}^2$ ）することによって、接着剤を硬化して封止層を形成した。次いで有機EL照明素子を形成したガスバリア積層体と、封止基材（同様のガスバリア積層体）とを封止層で接着して、有機EL照明素子を封止した、図3に示すような有機EL照明装置を作製した。

形成した封止層の高さ（上下方向のサイズ）は $500 \mu\text{m}$ 、封止層の厚さ（面方向のサイズ）は 5 mm であった。従って、本例では、 4 mm の封止層が保護有機層の端部を覆っている。

[0073] [実施例2および実施例3]

1枚のガスバリア積層体の作製において、保護有機層となる有機層の周辺部のエッチングを、隣接する2辺（実施例2、図4右側参照）、および、1辺（実施例3、図4左側参照）、とした以外は、実施例1と同様にガスバリア積層体を作製した。

このガスバリア積層体に有機EL照明素子を形成した以外は、実施例1と同様に、有機EL照明装置を作製した。なお、封止基材となるガスバリア積層体は、実施例1と同じものである。この点に関しては、有機EL照明素子を形成するガスバリア積層体の構成を変更した、全ての例に同様である。

従って、有機EL照明素子を形成したガスバリア積層体の保護有機層は、実施例2においては2辺の端面が外部に剥き出しになっており、実施例3においては3辺の端面が外部に剥き出しになっている。

[0074] [実施例4～8]

1枚のガスバリア積層体の作製において、保護有機層となる有機層の周辺部のエッチングの幅を、 0.5 mm 、 7 mm 、 8 mm 、 10 mm 、および、 11 mm に変更し、保護有機層の端面と下層の無機層の端面との距離（図1および図2における距離 d ）を、 0.5 mm （実施例4）、 7 mm （実施例

5)、8 mm (実施例6)、10 mm (実施例7)、および、11 mm (実施例8)に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア積層体を作製した。

このガスバリア積層体に有機EL照明素子を形成した以外は、実施例1と同様に、有機EL照明装置を作製した。

[0075] [実施例9]

1枚のガスバリア積層体の作製において、支持体と無機層との間の有機層(下地有機層)を形成しなかった以外は、実施例1と同様にガスバリア積層体を作製した。すなわち、このガスバリア積層体は、支持体・無機層・保護有機層の層構成を有する。

このガスバリア積層体に有機EL照明素子を形成した以外は、実施例1と同様に、有機EL照明装置を作製した。

[実施例10]

1枚のガスバリア積層体の作製において、2層目の有機層を形成した後、2層目の有機層の表面に、1層目の無機層と同様に2層目の無機層を形成し、2層目の無機層の表面に、2層目の有機層と同様に3層目の有機層を形成して、3層目の有機層を保護有機層とした以外は、実施例1と同様にガスバリア積層体を作製した。すなわち、このガスバリア積層体は、支持体・有機層・無機層・有機層・無機層・保護有機層の層構成を有する。

このガスバリア積層体に有機EL照明素子を形成し、封止層の高さを300 μm とした以外は、実施例1と同様に、有機EL照明装置を作製した。

[0076] [実施例11～16]

封止層の高さを、0.5 μm (実施例11)、600 μm (実施例12)、50 μm (実施例13)、400 μm (実施例14)、100 μm (実施例15)、および、300 μm (実施例16)に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア積層体を作製した。

このガスバリア積層体を用いた以外は、実施例1と同様に、有機EL照明装置を作製した。

[0077] [比較例 1]

1 枚のガスバリア積層体の作製において、保護有機層となる有機層の周辺部のエッチングを行わなかった以外は、実施例 1 と同様にガスバリア積層体を作製した。

このガスバリア積層体に有機 EL 照明素子を形成した以外は、実施例 1 と同様に、有機 EL 照明装置を作製した。

従って、有機 EL 照明素子を形成したガスバリア積層体の保護有機層は、4 辺の端部全てが外部に剥き出しになっている。

[0078] [評価（高温高湿耐久性）]

作製した有機 EL 照明装置の評価を、以下のように行った。

作製した有機 EL 照明装置を温度 60℃、相対湿度 90%RH の環境下に 100 時間放置して、発光全面積（有機 EL 照明素子の面積）に対するダークスポットの総面積 [%] を下記の表に示す。

[0079] [表1]

	層構成		保護有機層		封止層	ダークスポット面積 [%]
	下地有機層	無機層数	端面間の距離 [mm]	剥き出しの辺数	高さ [μm]	
実施例 1	有り	1 層	1	0 辺	500	10
実施例 2	有り	1 層	1	2 辺	500	20
実施例 3	有り	1 層	1	3 辺	500	30
実施例 4	有り	1 層	0.5	0 辺	500	30
実施例 5	有り	1 層	7	0 辺	500	10
実施例 6	有り	1 層	8	0 辺	500	15
実施例 7	有り	1 層	10	0 辺	500	20
実施例 8	有り	1 層	11	0 辺	500	30
実施例 9	無し	1 層	1	0 辺	500	30
実施例 10	有り	2 層	1	0 辺	300	1
実施例 11	有り	1 層	1	0 辺	0.5	15
実施例 12	有り	1 層	1	0 辺	600	15
実施例 13	有り	1 層	1	0 辺	50	5
実施例 14	有り	1 層	1	0 辺	400	5
実施例 15	有り	1 層	1	0 辺	100	2
実施例 16	有り	1 層	1	0 辺	300	2
比較例 1	有り	1 層	0	4 辺	500	40

端面間の距離とは、保護有機層の端面と下層の無機層の端面との距離である

剥き出しの辺数とは、保護有機層の端面 4 辺のうち、外部に剥き出しの端面の辺の数である

[0080] ダークスポットの面積が小さいほど、高い高温高湿耐久性を有しており、すなわち、ガスバリア積層体のガスバリア性が優れている。

表 1 に示されるように、平面図において、保護有機層を下層の無機層よりも小さくして、少なくとも 1 辺の端面を封止層よりも面方向の内側にした本

発明のガスバリア積層体および有機EL照明装置によれば、保護有機層の4辺の端面が全て外部に剥き出しになっている比較例1よりも、高い高温高湿耐久性を有しており、すなわち、ガスバリア積層体のガスバリア性が優れている。

実施例1および実施例5～7に示されるように、保護有機層の端面と下層の無機層の端面との距離を1～10mmの範囲とすることにより、より優れた高温高湿耐久性すなわちガスバリア積層体のガスバリア性を得られる。なお、実施例8は、保護有機層の端面と下層の無機層の端面との距離が11mmと、実施例7よりも、若干、長いため、封止前のハンドリングの際に、若干、無機層が多く損傷して、実施例7よりもダークスポットが多くなったと考えられる。

実施例9と実施例1との比較より、支持体と1層目の無機層との間に有機層（下地有機層）を設けることで、良好な高温高湿耐久性すなわちガスバリア積層体のガスバリア性を得られる。

さらに、実施例13～16に示されるように、封止層の高さを50～400μmの範囲とすることにより、特に100～300μmの範囲とすることにより、より優れた高温高湿耐久性すなわちガスバリア積層体のガスバリア性を得られる。

加えて、実施例10に示されるように、封止層の高さを100～300μmの範囲とし、下地となる有機層と無機層との組み合わせを2組（無機層数2層）とすることにより、非常に優れた高温高湿耐久性すなわちガスバリア積層体のガスバリア性を得られる。

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

[0081] 有機EL照明装置および太陽電池等に好適に利用可能である。

符号の説明

[0082] 10, 10A ガスバリア積層体

12 支持体

1 4 有機層

1 6 無機層

1 8, 1 8 A, 1 8 B, 1 8 C 保護有機層

1 8 e 端面

2 4, 2 4 A 有機E L 照明装置

2 6 有機E L 照明素子

2 8 封止層

3 0 封止基材

請求の範囲

- [請求項1] 支持体と、前記支持体の一方の面側に交互に積層される無機層および有機層と、を有し、
- 1層以上の前記無機層および1層以上の前記有機層を有し、交互に積層される前記無機層および前記有機層のうち、前記支持体と最も離間するのが前記有機層であり、
- 前記支持体と最も離間する前記有機層は、前記支持体と最も離間する前記無機層よりも、面積が小さいことを特徴とするガスバリア積層体。
- [請求項2] 前記支持体の主面と直交する方向から見た際に、前記支持体と最も離間する前記有機層が、前記支持体と最も離間する前記無機層に内包される、請求項1に記載のガスバリア積層体。
- [請求項3] 前記無機層と、前記無機層の下地となる前記有機層との組み合わせを、1組以上有する、請求項1または2に記載のガスバリア積層体。
- [請求項4] 前記無機層を2層以上有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項5] 前記支持体が樹脂フィルムである、請求項1～4のいずれか1項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項6] 少なくとも一部において、前記支持体と最も離間する前記有機層の端面と、前記支持体と最も離間する前記無機層の端面との距離が、1～10mmである、請求項1～5のいずれか1項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のガスバリア積層体と、
- 前記ガスバリア積層体の前記支持体と最も離間する前記有機層の上に形成される電子素子と、
- 前記電子素子のうち前記支持体と最も離間する前記有機層とは反対側に設けられ、前記電子素子を封止する封止基材と、
- 前記封止基材および前記ガスバリア積層体を接着する封止層と、を

有することを特徴とする電子デバイス。

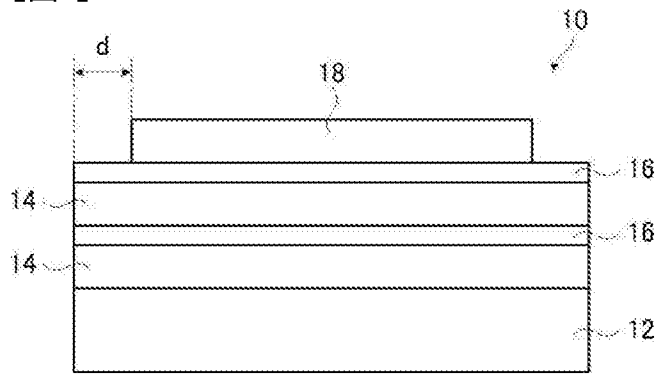
[請求項8] 前記封止層の高さが1～500 μm である、請求項7に記載の電子デバイス。

[請求項9] 前記封止基材が、請求項1～6のいずれか1項に記載のガスバリア積層体である、請求項7または8に記載の電子デバイス。

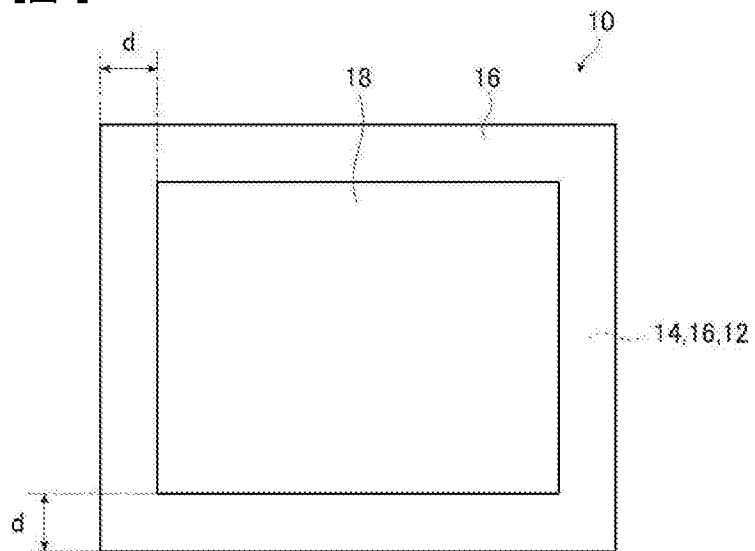
[請求項10] 有機エレクトロルミネッセンスデバイス、または、太陽電池デバイスである、請求項7～9のいずれか1項に記載の電子デバイス。

[請求項11] 前記有機エレクトロルミネッセンスデバイスが有機エレクトロルミネッセンス照明装置である、請求項10に記載の電子デバイス。

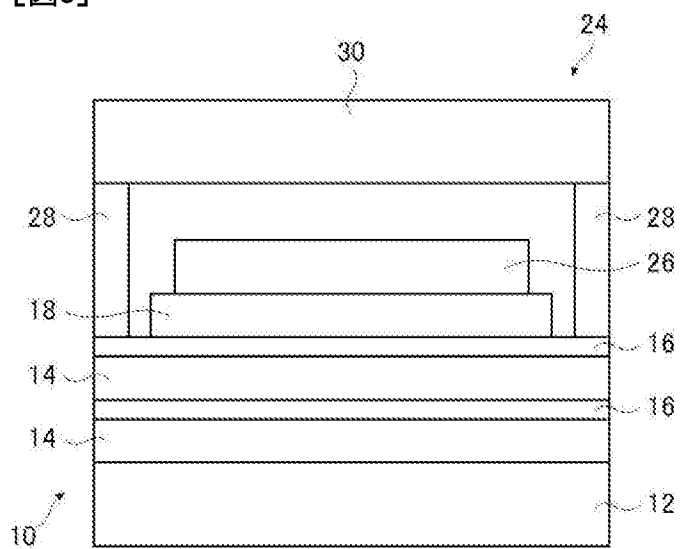
[図1]



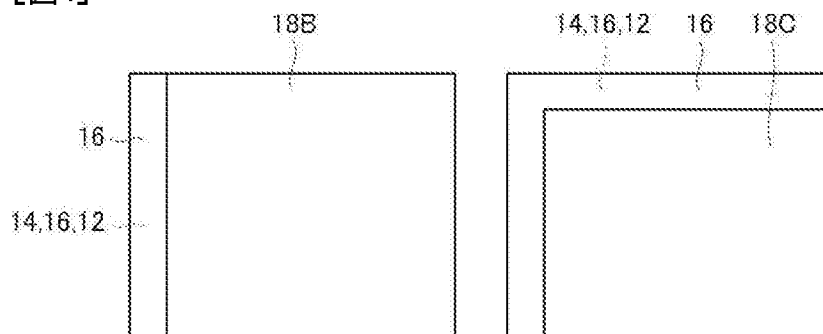
[図2]



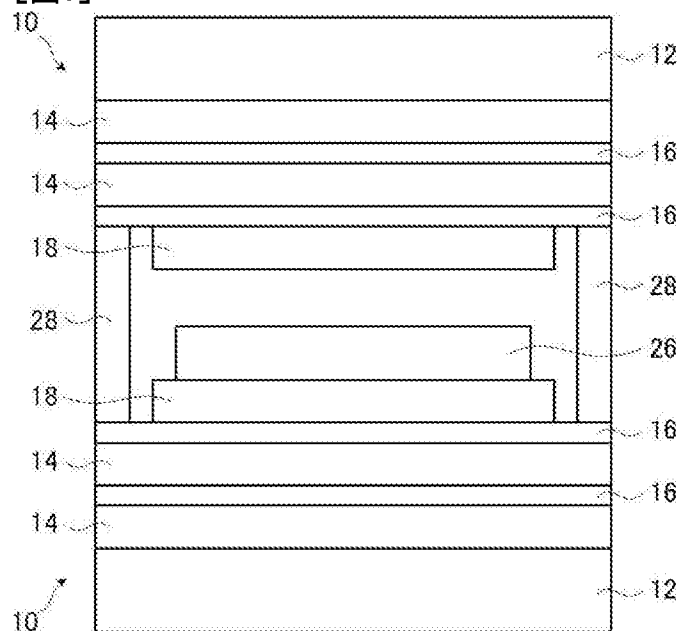
[図3]



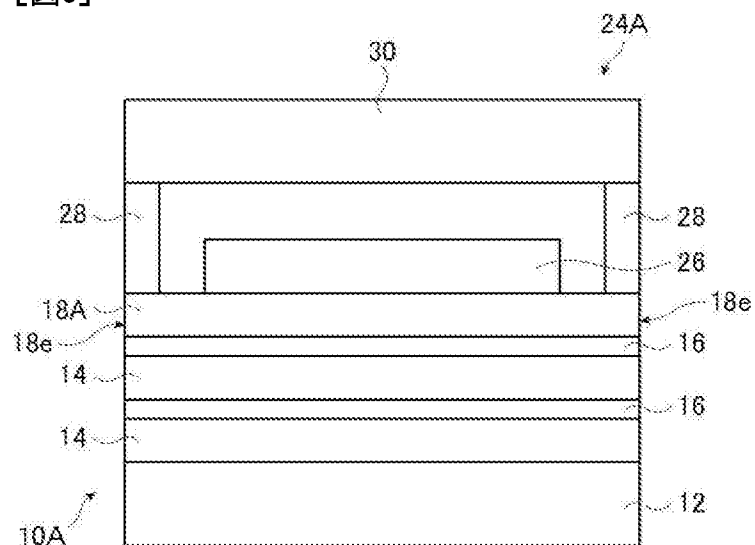
[図4]



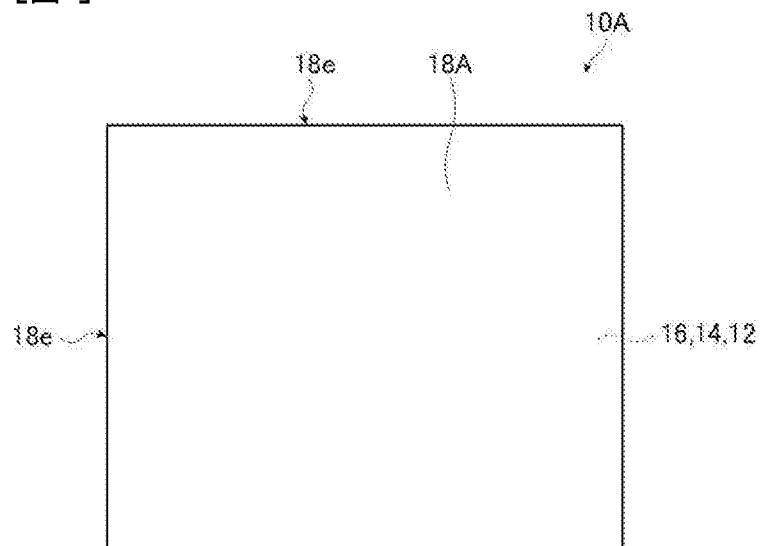
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B9/00(2006.01) i, H01L31/048(2014.01) i, H01L51/50(2006.01) i, H05B33/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B32B9/00, H01L31/048, H01L51/50, H05B33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-188942 A (KONICA MINOLTA, INC.) 26 September 2013, claims 1, 3, paragraphs [0022], [0026], [0027], [0034]-[0036], [0050], [0062], [0063], [0074]-[0076], [0078], [0086], [0088]-[0091], [0094], [0099], fig. 1, 5, 6 (Family: none)	1-3, 5-11 4
Y	JP 2012-51172 A (FUJIFILM CORPORATION) 15 March 2012, claim 1, paragraphs [0006], [0022], [0063], [0074], fig. 3 & US 2012/0052272 A1, claim 1, paragraphs [0007], [0033], [0034], [0116], [0131], fig. 3A, 3B & EP 2426164 A1 & CN 102380978 A & KR 10-2012-0021279 A	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20.07.2018

Date of mailing of the international search report
31.07.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-159510 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 05 September 2016, claims 1, 4, paragraphs [0002], [0020], [0030], [0031], [0035]-[0043], fig. 1 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, H01L31/048(2014.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B9/00, H01L31/048, H01L51/50, H05B33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-188942 A（コニカミノルタ株式会社）2013.09.26, 請求項1、3、【0022】、【0026】、【0027】、【0034】～【0036】、【0050】、【0062】、【0063】、【0074】～【0076】、【0078】、【0086】、【0088】～【0091】、【0094】、【0099】、図1、5、6（ファミリーなし）	1-3, 5-11 4
Y	JP 2012-51172 A（富士フイルム株式会社）2012.03.15, 請求項1、【0006】、【0022】、【0063】、【0074】、図3 & US 2012/0052272 A1 請求項1、[0007]、[0033]、[0034]、	4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.07.2018

国際調査報告の発送日

31.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安積 高靖

4 S

3848

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	[0116]、[0131]、図3A、3B & EP 2426164 A1 & CN 102380978 A & KR 10-2012-0021279 A JP 2016-159510 A (凸版印刷株式会社) 2016.09.05, 請求項1、4、 【0002】、【0020】、【0030】、【0031】、【0035】 ～【0043】、図1 (ファミリーなし)	1-11