

(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
2013年5月30日(30.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/077255 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079732
- (22) 国際出願日: 2012年11月16日(16.11.2012)
- (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 2011-255660 2011年11月24日(24.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタ株式会社(Konica Minolta, Inc.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 森 孝博(MORI, Takahiro) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.
- (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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

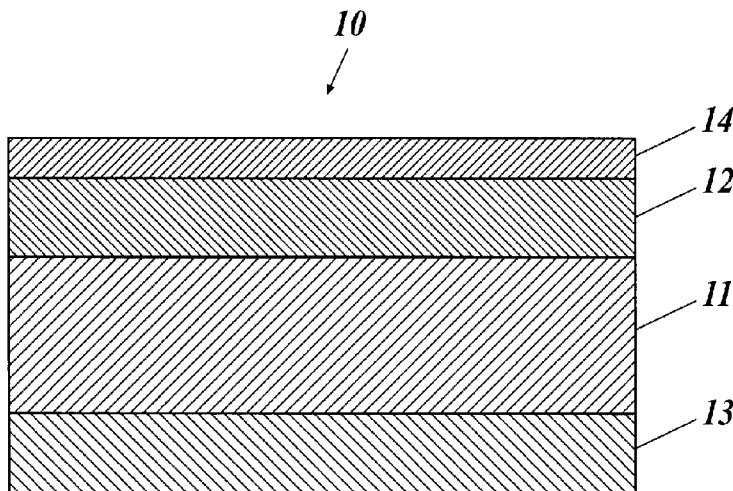
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: GAS BARRIER FILM AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: ガスバリアーフィルム及び電子機器

FIG.1



(57) Abstract: A gas barrier film (10) that comprises a gas barrier layer (14), which is obtained by irradiating a layer that contains a polysilazane with vacuum ultraviolet light, on a base (11) is formed to contain a compound (A) that satisfies all of the conditions (a), (b) and (c) described below in an amount within the range from 1% by mass to 40% by mass (inclusive) relative to the total mass of the gas barrier layer. (a) The compound (A) has an Si-O bond and an organic group that is directly bonded to Si. (b) The compound (A) has an Si-H group or an Si-OH group. (c) The compound (A) has a molecular weight of from 90 to 1,200 (inclusive).

(57) 要約: ポリシラザンを含む層に真空紫外線照射を施してなるガスバリアー層14を、基材11上に備えたガスバリアーフィルム10が、下記(a)、(b)、(c)の全てを満たす化合物Aを、当該ガスバリアー層全体に対して1質量%以上、40質量%以下の範囲で含有するようにした。(a) Si-O結合を有し、且つSiと直接結合した有機基

を有する。(b) Si-H基またはSi-OH基を有する。(c) 分子量が90以上、1200以下である。

WO 2013/077255 A1

明 細 書

発明の名称： ガスバリアーフィルム及び電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリアーフィルム及びガスバリアーフィルムを用いた電子機器に関する。

背景技術

[0002] 従来、プラスチック基板や樹脂フィルムの表面に、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物の薄膜を含む複数の層を積層して形成したガスバリアーフィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装用途、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途に広く用いられている。

[0003] また、ガスバリアーフィルムは包装用途以外にも、フレキシブル性を有する太陽電池素子、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、液晶表示素子等の電子デバイスを封止する用途への展開が要望されており、多くの検討がなされている。しかし、これら電子デバイスの封止に関しては、ガラス基材レベルの非常に高いガスバリアー性が要求されるため、現状では十分な性能を有するガスバリアーフィルムは未だ得られていない。

[0004] ガスバリアーフィルムを形成する方法としては、テトラエトキシシラン（TEOS）に代表される有機珪素化合物を減圧下の酸素プラズマで酸化しながら、基板上に無機膜を成膜する化学堆積法（プラズマCVD法：Chemical Vapor Deposition）や、半導体レーザーを用いて金属Siを蒸発させ、酸素の存在下で基板上に無機膜を堆積する物理堆積法（真空蒸着法やスパッタ法）といった気相法が知られている。

これらの気相法による無機膜成膜方法は、酸化珪素や窒化珪素、酸化窒化珪素等の無機膜を形成する好ましい技術として利用されてきており、良好なガスバリアー性を得るための無機膜の組成範囲の検討や、これら無機膜を含む層構成の検討が多くなされている。但し、ガスバリアー性が特に良好とな

る組成範囲や層構成を特定するには至っていない。

また、上述のような気相法ではピンホールやクラックなどの欠陥を有さない無機膜を形成することは非常に困難であり、例えば製膜レートを極端に低くして欠陥の生成を抑制する必要がある。このため、生産性が求められる工業的レベルにおいては、電子デバイスの封止に要求されるガスバリアー性を有するガスバリアーフィルムは得られていない。また、気相法による無機膜の膜厚を単純に増加させたり、複数の無機膜を積層するといった検討もなされたが、欠陥が連続成長したり、かえってクラックが増加したりすることがあるため、ガスバリアー性の向上には至っていない。

[0005] これに対して、気相法により成膜した無機膜に有機膜を積層するように、無機膜と有機膜とを交互に複数層形成することで、無機膜の欠陥を連続成長させずに無機膜のトータル厚さを確保しつつ、さらに各無機膜の面内での欠陥位置が異なることによるガスの透過経路長の増加を凶った所謂迷路効果によってガスバリアー性を向上させる検討もなされている。しかし、現状ではガスバリアー性が十分でない上に製造工程が複雑になるなど、ガスバリアーフィルムの性能に対して生産性が著しく低いために、コスト面でも実用化は難しいと考えられている。

[0006] 上記課題を解決する方法の一つとして、無機前駆体化合物の溶液を基材上に塗布し、乾燥して形成した塗膜を熱処理などによって改質することで、その塗膜のガスバリアー性を向上させてガスバリアー層とする技術検討がなされている。特に、無機前駆体化合物としてポリシラザンを用いることで、高いガスバリアー性を発現させようとする検討もなされている。

ポリシラザンは、 $-(SiH_2-NH)-$ を基本構造とする化合物（例えば、パーヒドロポリシラザン）である。ポリシラザンに酸化性雰囲気中で加熱処理または湿熱処理を施すと、酸化窒化珪素を経由して酸化珪素へと変化する。この際、雰囲気中の酸素や水蒸気によって窒素から酸素への直接的な置換が生じるため、比較的体積収縮が少ない状態で酸化珪素へと変化するのので、体積収縮による膜中欠陥が少ない比較的緻密な膜が得られることが知られ

ている。また、雰囲気酸化性を制御することで、比較的緻密な酸化窒化珪素膜を得ることもできる。

[0007] しかしながら、ポリシラザンを熱改質または湿熱改質することによって、緻密な酸化窒化珪素膜あるいは酸化珪素膜のガスバリアー層を形成するには450℃以上の高温が必要であるため、プラスチック等のフレキシブル基板（樹脂基材）にこのガスバリアー層を形成することは不可能であった。

この問題を解決する手法として、ポリシラザン溶液を塗布し形成した塗膜に真空紫外線照射することで改質を施すことにより、酸化窒化珪素膜あるいは酸化珪素膜を形成する方法が提案されている。ポリシラザンの各原子間結合力より大きいエネルギーを有する真空紫外線（以下、「VUV」、「VUV光」ともいう）と呼ばれる光（波長100～200nm）のエネルギーを用いて、原子の結合を光量子プロセスという光子のみの作用により直接切断しながら活性酸素やオゾンによる酸化反応を進行させることで、比較的低温で酸化窒化珪素膜あるいは酸化珪素膜を形成することができる。

[0008] 非特許文献1には、ポリシラザン塗膜にエキシマランプを用いてVUV光を照射し、ガスバリアーフィルムを製造する方法が開示されている。しかし、ガスバリアーフィルムの層構成や製造条件が詳細に検討されておらず、得られたガスバリアーフィルムのガスバリアー性も電子デバイスに求められるガスバリアー性には全く及ばないものである。

[0009] 特許文献1には、塩基性触媒を含有するポリシラザン塗膜にVUV光およびUV光を照射して、ガスバリアーフィルムを製造する方法が開示されている。そして、実施例において、樹脂基材上にポリシラザンを塗布し乾燥してVUV光照射をして形成したガスバリアー層を3層積層したガスバリアーフィルムの例も挙げられているが、このフィルムのガスバリアー性も電子デバイスに求められるガスバリアー性には全く及ばないものである。また、ポリシラザンを含有する塗布液に追加可能な触媒以外の成分として、ポリシロキサンを含む塗料の製造に慣用的に使用されているバインダー樹脂が挙げられているが、触媒以外に特定の構造を有する化合物を適量添加することでガ

スバリアー性を向上させることについては一切示唆されていない。

[0010] 特許文献2には、平滑な表面（表面Ra値が12nm未満）を有する樹脂基材上に、膜厚が250nm以下のポリシラザン塗膜にVUV光を照射してなるガスバリアー層を2層以上積層したガスバリアーフィルムが開示されている。そして、ポリシラザン塗膜を薄くすることでVUV光照射時のクラック生成を抑制し、且つこれを多層積層して厚膜化することでガスバリアー性を向上させようとしているが、薄層を積層した場合でも、ガスバリアー層の全膜厚がある値を超えるとクラックが生成するため、電子デバイスに求められるガスバリアー性を得ることはできない。また、多層積層することが前提である上に、平滑な表面を有する樹脂基材は搬送時にキズが入りやすいため、歩留まりを含めた生産性が悪い技術である。

[0011] 特許文献3には、ポリシラザンとポリシロキサン系高分子とを混合した熱硬化性シリコン含有有機無機複合共重合体膜を有するガスバリアーフィルムが開示されている。しかし、この有機無機複合共重合体膜は、実質的にガスバリアー性はなく、この上に形成されるガスバリアー性無機酸化物層との接着性を向上させる機能と、応力緩和により無機酸化物層のクラックを抑制する機能を有する膜である。そして、ポリシラザンに特定の構造を有する化合物を適量添加し、かつVUV光を照射することでガスバリアー性を向上させることについては一切示唆されていない。

[0012] このように、電子デバイス等に要求される高いガスバリアー性と生産性とを両立できるガスバリアーフィルムが求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特表2009-503157号公報
特許文献2：特開2009-255040号公報
特許文献3：特開2010-167777号公報

非特許文献

- [0014] 非特許文献1：Leibniz Institute of Surface

Modification Biannual Report 2008
 / 2009 : P18 - P21

発明の概要

発明が解決しようとする課題

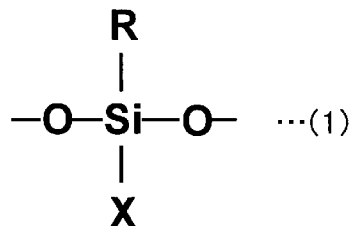
[0015] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、高いガスバリアー性能を有するガスバリアーフィルムと、それを用いた電子デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 以上の課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、
 ポリシラザンを含有する層に真空紫外線照射を施してなるガスバリアー層を、基材上に備えたガスバリアーフィルムであって、
 前記ガスバリアー層は、下記(a)、(b)、(c)の全てを満たす化合物Aを、当該ガスバリアー層全体に対して1質量%以上、40質量%以下の範囲で含有していることを特徴とするガスバリアーフィルム。
 (a) Si-O結合を有し、且つSiと直接結合した有機基を有する。
 (b) Si-H基またはSi-OH基を有する。
 (c) 分子量が90以上、1200以下である。

[0017] 請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のガスバリアーフィルムにおいて、
 前記化合物Aが、下記の一般式(1)の構造を有することを特徴とする。

[化1]



(式中、Rは有機基を表す。XはHまたはOHを表す。)

[0018] 請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載のガスバリアーフィルムにおいて、

前記化合物 A が、Si-O-Si 結合からなる環状構造またはカゴ状構造を有することを特徴とする。

[0019] 請求項 4 に記載の発明は、請求項 1～3 の何れか一項に記載のガスバリアーフィルムにおいて、

前記有機基に含まれる炭素原子の数が 6 以下であることを特徴とする。

[0020] 請求項 5 に記載の発明は、請求項 1～4 の何れか一項に記載のガスバリアーフィルムにおいて、

前記有機基が、メチル基、エチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とする。

[0021] 請求項 6 に記載の発明は、請求項 1～5 の何れか一項に記載のガスバリアーフィルムにおいて、

前記基材の表面粗さが、Rz で 200 nm 以上 500 nm 以下であることを特徴とする。

[0022] 請求項 7 に記載の発明は、請求項 1～6 の何れか一項に記載のガスバリアーフィルムにおいて、

前記基材と前記ガスバリアー層の間に、少なくとも 1 層の中間層を備え、前記ガスバリアー層と接する前記中間層の表面粗さが、Rz で 200 nm 以上 500 nm 以下であることを特徴とする。

[0023] 請求項 8 に記載の発明は、請求項 1～7 の何れか一項に記載のガスバリアーフィルムにおいて、

ガスバリアー層は、少なくとも 250 nm の膜厚を有することを特徴とする。

[0024] 請求項 9 に記載の発明は、電子機器であって、

請求項 1～8 の何れか一項に記載のガスバリアーフィルムと、前記ガスバリアーフィルムによって封止された電子デバイスを備えることを特徴とする。

。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、高いガスバリアー性能を有するガスバリアーフィルムと、そのガスバリアーフィルムを用いた電子機器を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明に係るガスバリアーフィルムの一例を示す概略断面図である。
[図2]真空紫外線照射装置の一例を示す概略図である。
[図3]本発明のガスバリアーフィルムを用いた有機ELパネルの一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下に、本発明を実施するための好ましい形態について図面を用いて説明する。但し、以下に述べる実施形態には、本発明を実施するために技術的に好ましい種々の限定が付されているが、発明の範囲を以下の実施形態及び図示例に限定するものではない。

[0028] 本発明者が鋭意検討を行った結果、基材上に、ポリシラザンを含む層に真空紫外線照射（VUV光照射）を施してなるガスバリアー層を少なくとも1層有するガスバリアーフィルムにおいて、ガスバリアー層に下記（a）、（b）、（c）の全てを満たす化合物Aを、ガスバリアー層全体に対して1質量%以上、40質量%以下の範囲で含有させることで、生産性に優れた塗布方式で製造可能であって、電子デバイスの封止用途で要求される高いガスバリアー性能を有するガスバリアーフィルムを実現することができることを見出し、本発明に至った次第である。

（a）Si-O結合を有し、且つSiと直接結合した有機基を有する。

（b）Si-H基またはSi-OH基を有する。

（c）分子量が90以上、1200以下である。

[0029] これまで、ポリシラザンを含む塗膜にVUV光を照射してガスバリアー性を向上させる種々の検討が行われている。

例えば、有機基を有さないパーヒドロポリシラザン塗膜にVUV光を照射することで、ある程度のガスバリアー性が得られることが知られている。し

かし、パーヒドロポリシラザンは有機基を有さないため、この塗膜をVUV照射で改質すると SiO_xN_y 組成（一般的に x は0.2~2.3、 y は0.0~1.0、 H は記載していない）の非常に硬度が高い無機膜となる。この際、塗膜の密度は増加して収縮するため、引張りの残留応力が生じる。パーヒドロポリシラザン塗膜へのVUV照射エネルギーを増加すると一般的に膜質としてのガスバリアー性は向上するが、塗膜の収縮も増加してクラックが生じやすくなるので実質的なガスバリアー性の向上は頭打ちとなる。また、フレキシブル性も低下して、フィルム曲げに対してもクラックを生じやすくなる。

このクラックの生じやすさ及びフレキシブル性の低下は、パーヒドロポリシラザン塗膜の膜厚が厚くなるほど顕著となる。また、パーヒドロポリシラザン塗膜の薄層を多数積層することで全膜厚に対するクラックの生じやすさはやや改善するものの、全膜厚が厚くなるほどクラックが生じやすくなる傾向は変わらない。したがって、パーヒドロポリシラザン塗膜を用いたガスバリアー層のガスバリアー性は、VUV照射エネルギーを増加させたり、塗膜の全膜厚を増加させたりする単純な方法の組み合わせでは、大幅な向上は望めない。

また、パーヒドロポリシラザン塗膜のクラック生成を抑制する手法として、パーヒドロポリシラザンに有機樹脂や有機基を有するポリシラザンを混合することも検討されているが、クラック生成を抑制できる添加量領域においては、ガスバリアー性は大きく低下してしまうため、問題を解決するには至っていない。

[0030] 本発明者は、種々の検討の結果、特定の構造を有し、且つ特定分子量範囲にある化合物を適正量範囲でポリシラザン塗膜に混合することで、ガスバリアー層となる塗膜のガスバリアー性向上とクラック抑制とを両立させ得ることを見出した。また、塗膜の厚膜化が可能であることから、ガスバリアー層が基材の表面粗さの影響を受けにくくなることも見出した。その結果、高いガスバリアー性とフレキシブル性を有し、生産性も良好であるガスバリアー

フィルムを得ることができた。

[0031] そして、本発明に係るガスバリアーフィルム10は、樹脂フィルムなどの基材11上に、少なくとも1層のガスバリアー層14を備えている。

このガスバリアー層14は、ポリシラザンを含む層に真空紫外線照射が施されてなる層であり、ガスバリアー層14は下記(a)、(b)、(c)の全てを満たす化合物Aを、ガスバリアー層全体に対して1質量%以上、40質量%以下の範囲で含有している。

(a) Si-O結合を有し、且つSiと直接結合した有機基を有する。

(b) Si-H基またはSi-OH基を有する。

(c) 分子量が90以上、1200以下である。

[0032] 具体的に、ガスバリアーフィルム10は、図1に示すように、基材11と、その基材11の一方の面に形成された中間層12と、中間層12上に積層されたガスバリアー層14を備え、さらに基材11の他方の面に形成されたブリードアウト防止層13を備えている。

なお、ガスバリアー層14を覆うように積層されたオーバーコート層(保護層)を備えることが好ましい。また、基材11の両面にガスバリアー層14を備えた構成であってもよい。

[0033] 以下、本発明のガスバリアーフィルム10の構成について詳細に説明する。

[0034] [基材]

本発明のガスバリアーフィルム10における基材11は、可撓性を有する折り曲げ可能な樹脂基材である。この基材11は、ガスバリアー層14を保持することができるフィルム状の基材であれば、特に限定されるものではない。

[0035] 基材11に適用可能な樹脂基材としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン

(PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ナイロン (Ny)、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の各樹脂のフィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム (例えば、製品名 Sila-DEC ; チッソ株式会社製、及び製品名シルプラス ; 新日鐵化学社製等)、さらには上記した樹脂を二層以上積層して構成される樹脂フィルム等を挙げることができる。

コストや入手の容易性の点では、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC) 等のフィルム材料が好ましく用いられる。また、光学的透明性や耐熱性、中間層やガスバリアー層などの構成層との密着性の点からは、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルムを好ましく用いることができる。

[0036] 一方で、例えば、フレキシブル性を有する電子機器の電子デバイス用途でガスバリアーフィルム 10 を用いる場合、アレイ作製工程でプロセス温度が 200°C を超える場合がある。ロール・トゥー・ロールによる製造方式の場合、基材 11 には常にある程度の張力が負荷されているため、基材 11 が高温下に置かれて基材温度が上昇しガラス転移点温度を超えることで、基材 11 の弾性率が急激に低下すると、張力により基材 11 が伸びてしまいガスバリアー層 14 にダメージを与える懸念がある。したがって、このような用途においては、ガラス転移点が 150°C 以上の耐熱性樹脂材料を基材 11 として用いることが好ましい。すなわち、ポリイミドやポリエーテルイミド、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルムを用いることが好ましい。ただし、これらに代表される耐熱性樹脂は非結晶性であるため、結晶性の PET や PEN と比較して吸水率が大きく、湿度による基材 11 の寸法変化が大きいために、ガスバリアー層 14 にダメージを与える懸念がある。しかし、これらの耐熱性樹脂材料を基材 11 として用いたときでも、基材 11 の両面にガスバリアー層 14 を形成する

ことにより、高温高湿の過酷な条件下で基材 11 自身の吸脱湿を抑えて寸法変化を抑制することができ、ガスバリア層 14 へのダメージを低減することができる。したがって、耐熱性樹脂材料を基材 11 として用い、且つ基材 11 の両面にガスバリア層 14 を形成することがより好ましい態様の一つである。

[0037] この基材 11 の厚さは 5.0~500 μm 程度が好ましく、さらに好ましくは 25~250 μm である。

また、基材 11 は透明であることが好ましい。ここでいう透明な基材 11 とは、可視光 (400~700 nm) の光透過率が 80% 以上の基材のことをいう。基材 11 が透明であり、基材 11 上に形成するガスバリア層 14 等が透明であれば、光透過性を有するガスバリアフィルム 10 とすることが可能となる。基材 11 が光透過性を有すれば、有機 EL 素子の発光光を透過させたり、太陽電池へ向かう太陽光を通過させたりすることが可能になるので、有機 EL 素子や太陽電池を封止する封止フィルム (透明基板) として好適に用いることができる。

[0038] また、上記の樹脂材料を用いた基材 11 は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

本発明に用いられる基材 11 は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイや T ダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材 11 を製造することができる。

また、未延伸の基材 11 を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸等の公知の方法により、基材 11 の流れ (縦軸) 方向、又は基材 11 の流れ方向と直角 (横軸) 方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材 11 の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向及び横軸方向にそれぞれ 2 倍~10 倍が好ましい。さらに、延伸フィルムとした基材 11 の寸法安定性を向上させるためには、延伸後の緩和処理をす

ることが好ましい。

[0039] また、基材 1 1 上に、中間層 1 2 やガスバリアー層 1 4 を形成する前に、その基材 1 1 の表面にコロナ処理を施してもよい。

特に、本発明においては、後述するように、ガスバリアー層 1 4 を厚膜で形成することが可能であるため、J I S B 0 6 0 1 で規定される基材 1 1 の表面の 1 0 点平均粗さ R_z が 2 0 0 n m 以上であっても好ましく用いることができ、基材 1 1 の表面粗さ R_z としては、2 0 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下であればよい。なお、基材 1 1 の表面粗さ R_z は、1 n m 以上 5 0 0 n m 以下の範囲にあれば好ましく、5 n m 以上 4 0 0 n m 以下の範囲であればより好ましい。

[0040] [中間層]

本発明のガスバリアーフィルム 1 0 においては、基材 1 1 とガスバリアー層 1 4 の間に、後述する各種機能を有する中間層 1 2 を少なくとも 1 層設けることができる。中間層 1 2 の表面粗さ R_z も基材 1 1 の表面粗さと同様に、1 0 点平均粗さ R_z が 2 0 0 n m 以上であっても好ましく用いることができ、ガスバリアー層 1 4 と接する中間層 1 2 の表面粗さ R_z としては、2 0 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下であればよい。なお、中間層 1 2 の表面粗さ R_z は、1 n m 以上 5 0 0 n m 以下の範囲にあれば好ましく、5 n m 以上 4 0 0 n m 以下の範囲であればより好ましい。

この中間層 1 2 には、例えば、アンカーコート層や平滑層、下塗り層を適用することができる。

[0041] (アンカーコート層)

本発明の中間層 1 2 として、ガスバリアー層 1 4 との密着性の向上させる機能を有するアンカーコート層を用いることができる。

このアンカーコート層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、及びアルキルチタネート等を、1 種または 2 種以上併せ

て使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりアンカーコート層を形成することができる。

このアンカーコート剤の塗布量としては、乾燥状態で0.1～5 g/m²程度が好ましい。

[0042] また、アンカーコート層は、物理蒸着法または化学蒸着法といった気相法により形成することもできる。例えば、特開2008-142941号公報に記載されているように、接着性・密着性等を改善する目的で酸化珪素を主体とした無機膜のアンカーコート層を形成してもよい。あるいは、特開2004-314626号公報に記載されているように、基材側から発生するガスを遮断する目的でアンカーコート層を形成することで、そのアンカーコート層上に気相法により無機薄膜を形成する際に、基材側から発生するガスがある程度遮断して、無機薄膜の組成を制御するようにしてもよい。

[0043] (平滑層)

本発明の中間層12として、基材11表面の突起を埋設して平滑化する機能を有する平滑層を用いることができる。一般的に、ガスバリアー層14の直下であり、ガスバリアー層14が接する層の表面が粗面である場合よりも平滑面である場合の方が、ガスバリアー性が向上することが知られている。

[0044] 本発明に用いられる平滑層は、基本的には、感光性材料または熱硬化性材料を硬化させて作製される。

感光性材料としては、例えば、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物を含有する樹脂組成物、アクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物を含有する樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、グリセロールメタクリレート等の多官能アクリレートモノマーを溶解させた樹脂組成物等が挙げられる。ま

た、上記のような樹脂組成物の任意の混合物を使用することも可能であり、光重合性不飽和結合を分子内に1個以上有する反応性のモノマーを含有している感光性樹脂であれば特に制限はない。

熱硬化性材料としては、具体的に、クラリアント社製のトゥットプロムシリーズ（有機ポリシラザン）、セラミックコート株式会社製のSP COAT耐熱クリアー塗料、アデカ社製のナノハイブリッドシリコーン、DIC株式会社製のユニディックV-8000シリーズ、EPICLON EXA-4710（超高耐熱性エポキシ樹脂）、信越化学社製の各種シリコン樹脂、日東紡社製の無機・有機ナノコンポジット材料SSGコート、アクリルポリオールとイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂（ポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン）等が挙げられる。この中でも特に耐熱性を有するエポキシ樹脂ベースの材料、または、シリコン樹脂ベースの材料であることが好ましい。

[0045] 平滑層の形成方法は、特に制限はないが、スプレー法、ブレードコーティング法、ディップ法等のウエットコーティング法、あるいは、蒸着法等のドライコーティング法により形成することが好ましい。

平滑層の形成では、上述の感光性樹脂材料に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の添加剤を加えることができる。また、平滑層の積層位置に関係なく、いずれの平滑層においても、成膜性向上及び膜のピンホール発生防止等のために適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。

例えば、平滑層は、上記材料に適宜添加剤を配合し、必要に応じて用いる希釈溶剤によって調整した塗布液を基材11表面に従来公知の塗布方法によって塗布・乾燥した後、電離放射線を照射して硬化させたり、加熱によって硬化させたりすることによって形成することができる。なお、電離放射線を照射する処理としては、超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等から発せられる100~400nm、好ましくは200~400nmの波長領域の紫外線を照射する手法や、走査型や

カーテン型の電子線加速器から発せられる100nm以下の波長領域の電子線を照射する手法により行うことができる。

[0046] 平滑層の厚さとしては、フィルムの光学特性のバランス調整やカール調整等の観点から1.0~10 μ mの範囲が好ましく、さらに好ましくは2 μ m~7 μ mの範囲にすることが好ましい。

平滑層の平滑性は、JIS B 0601で規定される中心線平均粗さRaが、0.5nm以上12nm以下であることが好ましい。本発明の場合、後述するように、ガスバリアー層14を厚膜で形成することが可能であるため、平滑層の平滑性は、JIS B 0601で規定される10点平均粗さRzが200nm以上500nm以下であればよい。一般的には、平滑層の表面粗さRzは、1nm以上50nm以下であることが好ましい。

なお、平滑層は、基材11の両面に設けてもよい。

[0047] [ブリードアウト防止層]

本発明のガスバリアーフィルム10においては、ガスバリアー層14を基材11の片面に設ける場合、そのガスバリアー層14を設ける面とは反対側の基材面にブリードアウト防止層13を設けることが好ましい。

ブリードアウト防止層13は、基材11を加熱した際に、基材11中から未反応のオリゴマー等が表面へ移行して、基材表面を汚染してしまう現象を抑制する目的で設けられる。ブリードアウト防止層13は、この機能を有していれば基本的に上述の平滑層と同じ素材・構成をとることができる。

ブリードアウト防止層13には、その他の添加剤として、マット剤を含有してもよい。マット剤としては平均粒子径が0.1~5 μ m程度の無機粒子が好ましい。このような無機粒子としては、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等の一種又は二種以上を併せて使用することができる。なお、無機粒子からなるマット剤の含有量としては、ブリードアウト防止層全体を100質量部とした場合に、2質量部以上20質量部以下であることが好ましく、6質量部以上16質量部以下であることが

より好ましい。

[0048] [ガスバリアー層]

本発明におけるガスバリアー層 1 4 は、ポリシラザンおよび本発明で規定される化合物 A を含有する層（塗膜）に真空紫外線照射を施すことにより形成される。例えば、ポリシラザンおよび化合物 A を含有した塗布液を湿式塗布法により基材 1 1 上あるいは基材 1 1 上の中間層 1 2 上に塗布し乾燥して塗膜を成膜し、その塗膜に真空紫外線を照射して改質を施すことでガスバリアー層 1 4 を形成することができる。なお、ここで言うポリシラザンの改質処理とは、ポリシラザン化合物の一部または全部を、酸化珪素または酸化窒化珪素へ転化させる反応をいう。

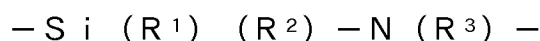
基材 1 1 上にポリシラザンを含有する塗布液を塗布する方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体例としては、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

塗膜の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さとして 50 nm 以上 2 μm 以下の範囲にあることが好ましい。より好ましくは 100 nm 以上 1.5 μm 以下の範囲であり、更に好ましくは 250 nm 以上 1 μm 以下の範囲である。

特に、本発明のガスバリアー層 1 4 は、厚膜に形成することができるので、基材 1 1 や中間層 1 2 の表面凹凸をカバーする上で、少なくとも 250 nm の膜厚を有することが好ましい。

[0049] (ポリシラザン)

本発明でいう「ポリシラザン」とは、構造内に珪素－窒素結合を持つポリマーであって、酸化窒化珪素の前駆体となるポリマーであり、下記の構造を有するものが好ましく用いられる。



上記構造式中、R¹、R²、R³は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基

、アルコキシ基を表す。

本発明では、得られるガスバリアー層 14 の膜としての緻密性の観点から、 R^1 、 R^2 、 R^3 のすべてが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

パーヒドロポリシラザンは、直鎖構造と、6 及び 8 員環を中心とする環構造が存在する構造と推定されている。その分子量は数平均分子量 (M_n) で約 600~2000 程度 (ポリスチレン換算) で、液体または固体の物質があり、その状態は分子量により異なる。これらは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の具体的製品としては、AZエレクトロニックマテリアルズ (株) 製の NN120-20、NAX120-20、NL120-20 などが挙げられる。

[0050] ポリシラザンを含有する塗布液を調製する有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応してしまうようなアルコール系や水分を含有するものを用いることは避けることが好ましい。

従って、ポリシラザンを含有する塗布液を調製する有機溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用でき、具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。

これらの有機溶媒は、ポリシラザンの溶解度や溶媒の蒸発速度等に応じて選択し、複数の有機溶媒を混合してもよい。

ポリシラザン含有塗布液におけるポリシラザンの濃度は、目的とするガスバリアー層 14 の膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、0.2~35 質量%程度である。

ポリシラザン含有塗布液中には、酸化珪素化合物への変性を促進するため

に、アミン触媒や、Pt化合物（例えばPtアセチルアセトナート）、Pd化合物（例えばプロピオン酸Pd）、Rh化合物（例えばRhアセチルアセトナート）といった金属触媒を添加することもできる。本発明においては、アミン触媒を用いることが特に好ましい。具体的なアミン触媒としては、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチル-1，3-ジアミノプロパン、N，N，N'，N'-テトラメチル-1，6-ジアミノヘキサン等が挙げられる。

ポリシラザンに対するこれら触媒の添加量は、0.1～10質量%の範囲であることが好ましく、0.2～5質量%の範囲であることがより好ましく、0.5～2質量%の範囲であることがさらに好ましい。触媒添加量をこの範囲とすることで、反応の急激な進行による過剰なシラノール形成を抑えることや、膜密度の低下や膜欠陥の増大などを避けることができる。

[0051] (化合物A)

本発明に用いられる化合物Aは、下記(a)、(b)、(c)の全てを満たす化合物である。

- (a) Si-O結合を有し、且つSiと直接結合した有機基を有する。
- (b) Si-H基またはSi-OH基を有する。
- (c) 分子量が90以上、1200以下である。

これは、化合物Aが基本的には有機基を有するシロキサン化合物もしくはシルセスキオキサン化合物であることを示し、Si-H基またはSi-OH基といった反応性基を有することで、ポリシラザンがVUV照射により改質された SiO_xN_y 組成のマトリクスと結合して局所的に有機基を導入しつつ一体化しうることを示すものである。

[0052] そして、化合物Aの分子量を上記範囲とすることで、ガスバリアー層14中で有機基が導入される領域がナノサイズで均一に分散した状態に形成することが可能になる。ガスバリアー層14中で有機基が存在する領域、すなわちガスバリアー性が低下する領域が分散し連続していないため、ガスバリア

一層 14 全体としては良好なガスバリアー性を維持することができる。

また、化合物 A の添加によって、ガスバリアー層 14 中で有機基が存在する領域がナノサイズで均一に分散した状態となるため、ポリシラザンが V U V 光照射により改質される際に生じる収縮をガスバリアー層 14 全体で均一に緩和することができるようになる。そのため、多くの有機基を導入することなく、すなわちガスバリアー性の低下を生じさせずにガスバリアー層 14 を厚膜化した際のクラック抑制効果が得られるようになる。このクラック抑制効果は、ガスバリアー層 14 が薄膜であっても働いていると考えられ、おそらく微小なクラック・膜欠陥の生成を抑制することで、ガスバリアー層単位膜厚あたりのガスバリアー性の向上が図られている。

なお、反応性基として S i - H 基または S i - O H 基を有さない化合物は、ガスバリアー層マトリクスと反応しないため、塗布乾燥中に揮発しやすく、上記効果が得られない。さらに、V U V 光照射工程においても揮発しやすいため、V U V 照射装置を汚染する懸念がある。また、反応性基として S i - O R 基を有する化合物は、塗布液中でもポリシラザンと反応が進行しやすく、塗布液安定性に劣るため好ましくない。

また、化合物 A の分子量が 1 2 0 0 を超えた場合、ガスバリアー層 14 中で有機基が導入される領域が一部連続するようになり、ガスバリアー性が低下するおそれがある。分子量が 9 0 未満の場合、化合物 A が室温でガス状であったり、乾燥中に揮発しやすかったりするため、上記効果が得られない。

[0053] 化合物 A の有機基としては、特に制限はないが、有機基に含まれる炭素原子の数が 6 以下であることが好ましい。具体的な有機基としては、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、特に有機基のサイズの点でメチル基が好ましい。

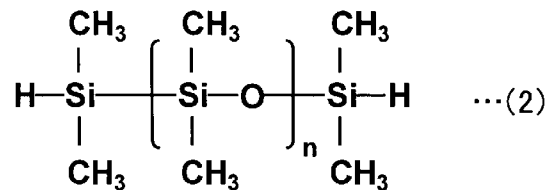
化合物 A の含有量は、ガスバリアー層 14 全体に対して 1 質量%以上、4 0 質量%以下の範囲である。4 0 質量%を超えるとガスバリアー層 14 中で有機基が導入される領域が一部連続するようになり、ガスバリアー性が低下するおそれがある。1 質量%未満では、実質的な添加効果が得られない。

[0054] 化合物Aの具体的な化合物としては、後述する有機シロキサン化合物を挙げることができる。これら有機シロキサン化合物の分子量は、平均分子量として90以上1200以下の範囲にあり、分子量分布の範囲として90質量%以上がこの範囲にあることが好ましい。

[0055] (末端がSi-Hであるポリシロキサン)

有機基としてメチル基を有し、末端がSi-Hであるポリシロキサンの一例を、下記の一般式(2)で示す。有機基はメチル基以外、例えばフェニル基であってもよく、それぞれの有機基が混在するなど異なってもよい。

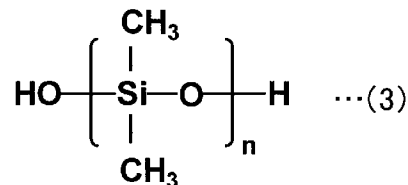
[化2]



[0056] (末端がSi-OHであるポリシロキサン)

有機基としてメチル基を有し、末端がSi-OHであるポリシロキサンの一例を、下記の一般式(3)で示す。有機基はメチル基以外、例えばフェニル基であってもよく、それぞれの有機基が混在するなど異なってもよい。

[化3]

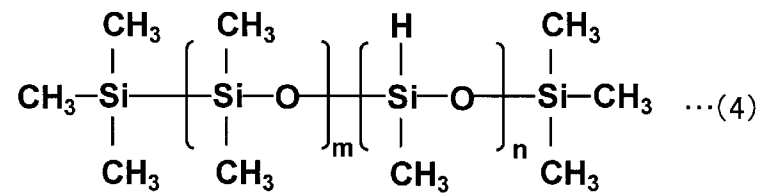


[0057] (側鎖にSi-Hを有するポリシロキサン)

有機基としてメチル基を有し、側鎖にSi-Hを有するポリシロキサンの一例を、下記の一般式(4)で示す。有機基はメチル基以外、例えばフェニル基であってもよく、それぞれの有機基が混在するなど異なってもよい。

。

[化4]



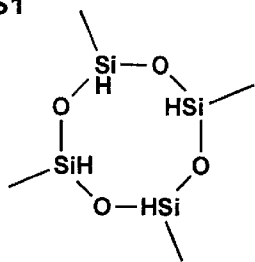
(式中、 $m+n=100$ としたとき、 n は1~100の範囲であり、30~100であることが好ましく、より好ましくは50~100である。)

[0058] また、化合物Aの具体的な化合物(S1~S20)を、その分子量(MW)とともに下記に例示する。化合物Aとしては、Si-O-Si結合からなる環状構造またはカゴ状構造を有するものが好ましい。

なお、化合物Aはこれら(S1~S20)に限定されるものではない。

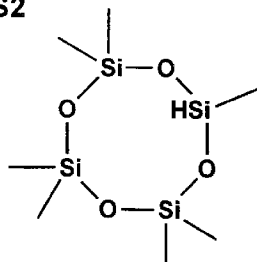
[化5]

S1



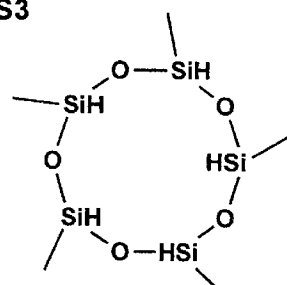
MW: 240.5

S2



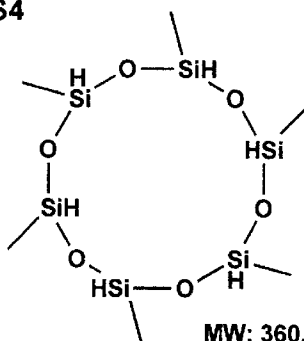
MW: 282.6

S3



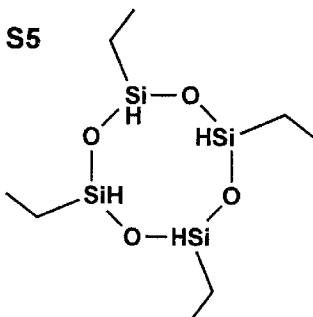
MW: 300.6

S4



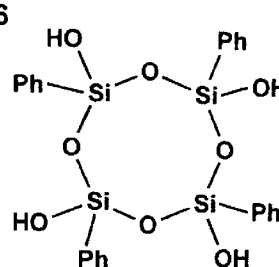
MW: 360.8

S5



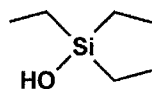
MW: 296.6

S6



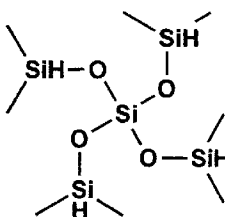
MW: 552.8

S7



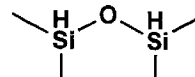
MW: 132.3

S8



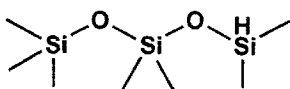
MW: 328.7

S9



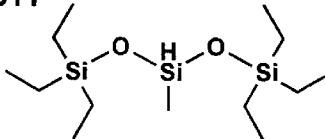
MW: 134.3

S10



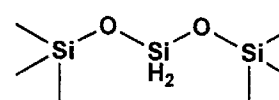
MW: 222.5

S11



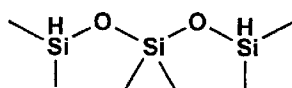
MW: 306.7

S12



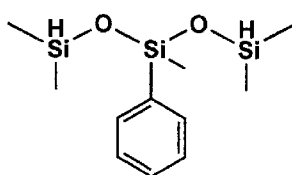
MW: 208.5

S13



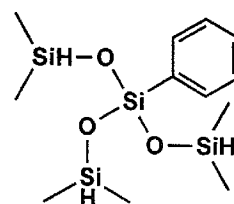
MW: 208.5

S14



MW: 306.7

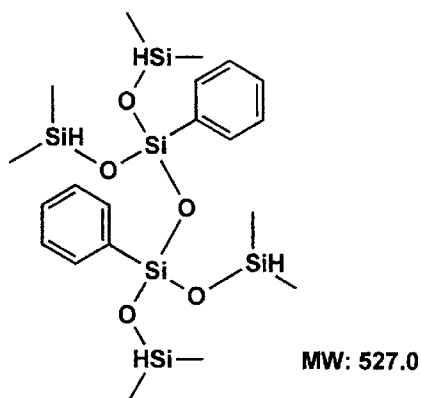
S15



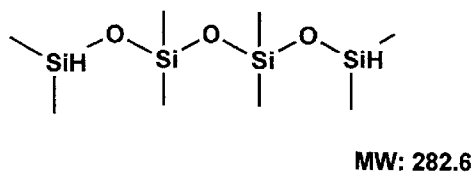
MW: 208.5

[化6]

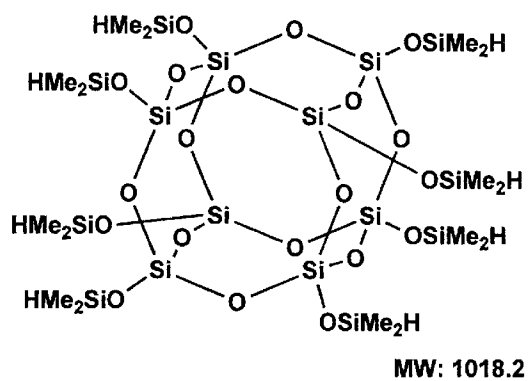
S16



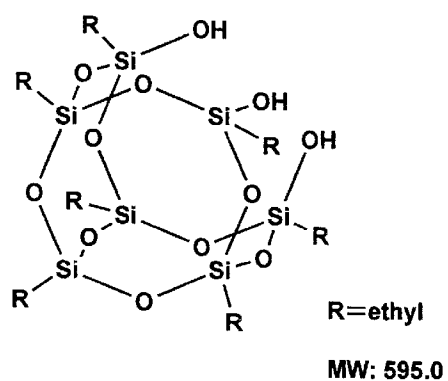
S17



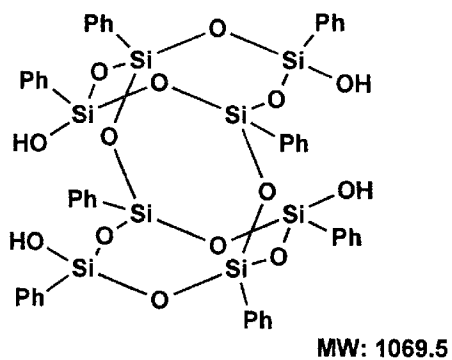
S18



S19

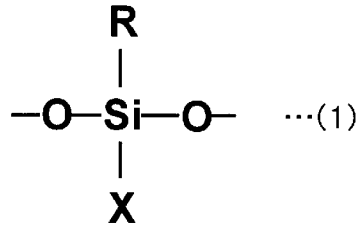


S20



[0059] 特に、本発明に用いられる化合物Aのより好ましい態様としては、化合物Aが下記の一般式(1)の構造を有することが挙げられる。

[化7]



(式中、Rは有機基を表す。XはHまたはOHを表す。)

[0060] 化合物Aが一般式(1)の構造を有する場合、一つの有機基と結合しているSiの残りの三つの結合手は、ガスバリアー層14中のマトリクスに対して実質的にすべてSi—O—Si結合を形成することになる。このような構造を形成することで、有機基をより微小な領域に分散して導入することができるようになり、より良好なガスバリアー性向上効果とクラック抑制効果が得られるようになる。

なお、化合物A中のSiの50%以上が一般式(1)の構造を有していることがより好ましく、化合物A中のSiの全てが一般式(1)の構造を有していることがさらに好ましい。

[0061] [真空紫外線照射工程]

本発明におけるガスバリアー層14は、ポリシラザンと化合物Aを含む塗膜に真空紫外線を照射することで、ポリシラザンの少なくとも一部が酸化窒化珪素へと改質され、同時にポリシラザンの少なくとも一部が化合物Aの反応性基と結合して、有機基を有する微小領域が分散した緻密な有機無機複合層として形成されている。

[0062] ここで、真空紫外線照射工程によりポリシラザンを含む塗膜が改質され、 SiO_xN_y の特定組成となる推定メカニズムを、パーヒドロポリシラザンを例に説明する。

パーヒドロポリシラザンは「 $-(\text{SiH}_2-\text{NH})_n-$ 」の組成で示すことができる。パーヒドロポリシラザンを SiO_xN_y で示す場合、 $x=0$ 、 $y=1$ である。

$x > 0$ となるためには外部の酸素源が必要であるが、これは、(i) ポリシラザン塗布液に含まれる酸素や水分、(ii) 塗布乾燥過程の雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、(iii) 真空紫外線照射工程での雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、オゾン、一重項酸素、(iv) 真空紫外線照射工程で印加される熱等により基材側からアウトガスとして塗膜中に移動してくる酸素や水分、(v) 真空紫外線照射工程が非酸化性雰囲気で行われる場合には、その非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気へと移動した際に、その雰囲気から塗膜に取り込まれる酸素や水分などである。

一方、 y については、 S_i の酸化よりも窒化が進行する条件は非常に特殊であると考えられるため、基本的には1が上限である。

また、 S_i 、 O 、 N の結合手の関係から、基本的には x 、 y は $2x + 3y \leq 4$ の範囲にある。酸化が完全に進んだ $y = 0$ の状態においては、塗膜中にシラノール基を含有するようになり、 $2 < x < 2.5$ の範囲となる場合もある。

[0063] 真空紫外線照射工程でパーヒドロポリシラザンが生じると推定される反応機構について、以下に説明する。

(I) 脱水素、それに伴う S_i-N 結合の形成

パーヒドロポリシラザン中の S_i-H 結合や $N-H$ 結合は真空紫外線照射による励起等で比較的容易に切断され、不活性雰囲気下では S_i-N として再結合すると考えられる(S_i の未結合手が形成される場合もある)。すなわち、酸化することなく S_iN_y 組成として硬化する。この場合はポリマー主鎖の切断は生じない。 S_i-H 結合や $N-H$ 結合の切断は触媒の存在や、加熱によって促進される。切断された H は H_2 として膜外に放出される。

(II) 加水分解・脱水縮合による S_i-O-S_i 結合の形成

パーヒドロポリシラザン中の S_i-N 結合は水により加水分解され、ポリマー主鎖が切断されて S_i-OH を形成する。二つの S_i-OH が脱水縮合して S_i-O-S_i 結合を形成して硬化する。これは大気中でも生じる反応であるが、不活性雰囲気下での真空紫外線照射中では、照射の熱によって基

材からアウトガスとして生じる水蒸気が主な水分源となると考えられる。水分が過剰となると脱水縮合しきれないSi-OHが残存し、SiO_{2.1~2.3}の組成で示されるガスバリアー性の低い硬化膜となる。

(III) 一重項酸素による直接酸化、Si-O-Si結合の形成

真空紫外線照射中、雰囲気下に適量の酸素が存在すると、酸化力の非常に強い一重項酸素が形成される。パーヒドロポリシラザン中のHやNはOと置き換わってSi-O-Si結合を形成して硬化する。ポリマー主鎖の切断により結合の組み換えを生じる場合もあると考えられる。

(IV) 真空紫外線照射・励起によるSi-N結合切断を伴う酸化

真空紫外線のエネルギーはパーヒドロポリシラザン中のSi-Nの結合エネルギーよりも高いため、Si-N結合は切断され、周囲に酸素源（酸素、オゾン、水等）が存在すると酸化されてSi-O-Si結合（場合によってはSi-O-N結合）を生じると考えられる。ポリマー主鎖の切断により結合の組み換えを生じる場合もあると考えられる。

ポリシラザンを含有する層に真空紫外線照射を施した層の酸化窒化珪素の組成の調整は、上述の(I)~(IV)の酸化機構を適宜組み合わせて酸化状態を制御することで行うことができる。

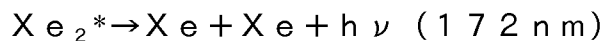
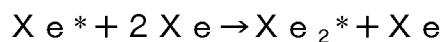
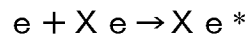
[0064] 本発明における真空紫外線照射工程において、ポリシラザン塗膜が受ける塗膜面での真空紫外線の照度は30mW/cm²以上、200mW/cm²以下であることが好ましく、50mW/cm²以上、160mW/cm²以下であることがより好ましい。30mW/cm²未満では、改質効率が大きく低下する懸念があり、200mW/cm²を超えると、塗膜にアブレーションを生じたり、基材にダメージを与えたりする懸念が出てくる。

また、ポリシラザン塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は、200mJ/cm²以上、5000mJ/cm²以下であることが好ましく、500mJ/cm²以上、3000mJ/cm²以下であることがより好ましい。200mJ/cm²未満では、改質が不十分となる懸念があり、5000mJ/cm²を超えると過剰改質によるクラック発生や、基材の熱変形の懸念が

出てくる。

[0065] 真空紫外線照射処理に必要な真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。

なお、Xe、Kr、Ar、Ne等の希ガスの原子は化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。しかし、放電等によりエネルギーを得た希ガスの原子（励起原子）は他の原子と結合して分子を作ることができる。希ガスがキセノンの場合には、



となり、励起されたエキシマ分子である Xe_2^* が基底状態に遷移するとき172 nmのエキシマ光（真空紫外光）を発光する。

エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないので効率が高いことが挙げられる。また、余分な光が放射されないので、対象物の温度を低く保つことができる。さらには始動・再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

[0066] エキシマ発光を得るには、誘電体バリア放電を用いる方法が知られている。誘電体バリア放電とは、両電極間に誘電体（エキシマランプの場合は透明石英）を介してガス空間を配し、電極に数10 kHzの高周波高電圧を印加することによりガス空間に生じる雷に似た非常に細いmicro dischargeと呼ばれる放電である。micro dischargeのストリーマが管壁（誘電体）に達すると誘電体表面に電荷が溜まるため、micro dischargeは消滅する。つまり、誘電体バリア放電とは、このmicro dischargeが管壁全体に広がり、生成・消滅を繰り返している放電である。このため、肉眼でも分る光のチラツキを生じる。また、非常に温度の高いストリーマが局所的に直接管壁に達するため、管壁の劣化を早める可能性もある。

[0067] 効率よくエキシマ発光を得る方法としては、誘電体バリア放電以外に、無

電極電界放電がある。無電極電界放電とは、容量性結合による放電であり、別名RF放電とも呼ばれる。ランプと電極及びその配置は基本的には誘電体バリア放電と同じで良いが、両極間に印加される高周波は数MHzで点灯される。無電極電界放電はこのように空間的にまた時間的に一様な放電が得られるため、チラツキが無い長寿命のランプが得られる。

[0068] 誘電体バリア放電の場合は、micro dischargeが電極間のみで生じるため、放電空間全体で放電を行なわせるには外側の電極は外表面全体を覆い、かつ外部に光を取り出すために光を透過するものでなければならない。このため、細い金属線を網状にした電極が用いられる。この電極は、光を遮らないようにできるだけ細い線が用いられるため、酸素雰囲気中では真空紫外光により発生するオゾンなどにより損傷を受けやすい。これを防ぐためには、ランプの周囲、すなわち照射装置内を窒素などの不活性ガスの雰囲気にし、合成石英の窓を設けて照射光を取り出す必要が生じる。合成石英の窓は高価な消耗品であるばかりでなく、光の損失も生じる。

二重円筒型ランプは外径が25mm程度であるため、ランプ軸の直下とランプ側面では照射面までの距離の差が無視できず、照度に大きな差を生じる。したがって、仮にランプを密着して並べても、一様な照度分布が得られない。合成石英の窓を設けた照射装置にすれば、酸素雰囲気中の距離を一様にでき、一様な照度分布が得られる。

無電極電界放電を用いた場合には、外部電極を網状にする必要は無い。ランプ外面の一部に外部電極を設けるだけでグロー放電は放電空間全体に広がる。外部電極には通常アルミのブロックで作られた光の反射板を兼ねた電極がランプ背面に使用される。しかし、ランプの外径は誘電体バリア放電の場合と同様に大きいため一様な照度分布にするためには合成石英が必要となる。

細管エキシマランプの最大の特徴は、構造がシンプルなことである。石英管の両端を閉じ、内部にエキシマ発光を行なうためのガスを封入しているだけである。細管ランプの管の外径は6mm~12mm程度で、あまり太いと

始動に高い電圧が必要になる。

放電の形態は、誘電体バリア放電でも無電極電界放電のいずれでも使用できる。電極の形状はランプに接する面が平面であっても良いが、ランプの曲面に合わせた形状にすればランプをしっかりと固定できるとともに、電極がランプに密着することにより放電がより安定する。また、アルミで曲面を鏡面にすれば光の反射板にもなる。

[0069] Xeエキシマランプは、波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから、発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいいため、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。

また、有機物の結合を解離させる波長の短い172nmの光のエネルギーは、能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間でポリシラザン層の改質を実現できる。

したがって、波長185nm、254nmの発する低圧水銀ランプやプラズマ洗浄と比べて高スループットに伴うプロセス時間の短縮や設備面積の縮小、熱によるダメージを受けやすい有機材料やプラスチック基板などへの照射を可能としている。

エキシマランプは光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域で単一波長でエネルギーを照射するため、解射対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を持っている。このため、熱の影響を受けやすいとされるPETなどのフレキシブルフィルム材料に適している。

[0070] (真空紫外線(VUV)照射時の酸素濃度)

真空紫外線照射工程での反応には酸素が必要であるが、真空紫外線は酸素による吸収があるので、紫外線照射効率の低下を抑えるために、真空紫外線の照射はできるだけ酸素濃度の低い状態で行うことが好ましい。

本発明における真空紫外線(VUV)照射時の酸素濃度は、10~100

00 ppm (1%) とすることが好ましく、さらに好ましくは、50~5000 ppm である。

真空紫外線照射時に用いる、照射雰囲気を満たすガスとしては、乾燥不活性ガスが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガスの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

[0071] [オーバーコート層]

本発明のガスバリアーフィルム10においては、ガスバリアー層14を覆うオーバーコート層を設けてもよい。

[0072] (オーバーコート層に用いられる素材)

オーバーコート層の材料としては、有機モノマー、オリゴマー、ポリマー等の有機樹脂、有機基を有するシロキサンやシルセスキオキサンのモノマー、オリゴマー、ポリマー等を用いた有機無機複合樹脂などを好ましく用いることができる。

オーバーコート層用の有機樹脂や有機無機複合樹脂は、重合性基や架橋性基を有することが好ましい。これらの有機樹脂もしくは有機無機複合樹脂を含有し、必要に応じて重合開始剤や架橋剤等を含有した樹脂組成物塗布液を塗布して形成した層に、光照射処理や熱処理を施し硬化させることでオーバーコート層を得ることが好ましい。

ここで「架橋性基」とは、光照射処理や熱処理で起こる化学反応によりバインダーポリマーを架橋することができる基のことである。このような機能を有する基であれば特にその化学構造は限定されないが、例えば、付加重合し得る官能基としてエチレン性不飽和基や、エポキシ基／オキセタンル基等の環状エーテル基が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン原子、オニウム塩構造等が挙げられる。中でも、エチレン性不飽和基が好ましく、特開2007-17948号公報の段落[0130]~[0139]に記載された官能基が含まれる。

また、有機無機複合樹脂としては、例えば米国特許6503634号公報に「ORMOCER」として記載されている有機無機複合樹脂を好ましく用いることができる。

[0073] 有機樹脂や有機無機複合樹脂の構造や、重合性基の密度、架橋性基の密度、架橋剤等の比率、および硬化条件等を適宜調整することで、オーバーコート層の弾性率を所望の値に調整することができる。

具体的な有機樹脂組成物としては、例えば、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物を含有する樹脂組成物、アクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物を含有する樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、グリセロールメタクリレート等の多官能アクリレートモノマーを溶解させた樹脂組成物等が挙げられる。また、上記のような樹脂組成物の任意の混合物を使用することも可能であり、光重合性不飽和結合を分子内に1個以上有する反応性のモノマーを含有している感光性樹脂であれば特に制限はない。

[0074] 光重合性不飽和結合を分子内に1個以上有する反応性モノマーとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソボニルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトリキエチルアクリレート

、メトキシエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピオンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、1, 2, 4-ブタンジオールトリアクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールジアクリレート、ジアリルフマレート、1, 10-デカンジオールジメチルアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、及び、上記のアクリレートをメタクリレートに換えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。

上記した反応性モノマーは、1種又は2種以上の混合物として、或いはその他の化合物との混合物として使用することができる。

[0075] また、上記した感光性樹脂の組成物は、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジエチルアミン)ベンゾフェノン、 α -アミノ・アセトフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン

、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンジルアセトフェノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モノフォリノー1-プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モノフォリノフェニル)-ブタノン-1、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、n-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、エオシン、メチレンブルー等の光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組み合わせ等が挙げられる。これらの光重合開始剤を1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

[0076] オーバーコート層には、無機素材を含有させることができる。無機素材を含有させることは一般的にオーバーコート層の弾性率増加につながる。無機

素材の含有比率を適宜調整することでもオーバーコート層の弾性率を所望の値に調整することができる。

無機素材としては、数平均粒径が1～200nmの無機微粒子が好ましく、数平均粒径が3～100nmの無機微粒子がより好ましい。無機微粒子としては、透明性の観点より金属酸化物が好ましい。

金属酸化物として特に制約はないが、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 VO_2 、 V_2O_5 、 CrO_2 、 MoO_2 、 MoO_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 WO_3 、 LiMn_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 CdIn_2O_4 、 Zn_2SnO_4 、 ZnSnO_3 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 Cd_2SnO_4 、 CdIn_2O_4 、 Zn_2SnO_4 、 ZnSnO_3 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ などが挙げられる。これらは、単体の使用でも二種類以上の併用でもよい。

無機微粒子の分散物を得るには、近年の学術論文に倣って調整しても良いが、市販の無機微粒子分散物も好ましく用いることができる。具体的には、日産化学社製のスノーテックスシリーズやオルガノシリカゾル、ビッケミー・ジャパン社製のNANOBYKシリーズ、Nanophase Technologies社製のNanoDurなどの各種金属酸化物の分散物を挙げる事ができる。

これら無機微粒子は表面処理を行って用いることもできる。

無機素材としては、天然雲母、合成雲母等の雲母群、 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウムなどの平板状微粒子を用いることもできる。具体的には、上記天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_2.5\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び Na テトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_2.5(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 又は Li テニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系の Na 又は Li ヘクトライト

(Na, Li) 1 / 8 Mg 2 / 5 Li 1 / 8 (Si 4 O 1 0) F 2 等の膨潤性雲母等が挙げられる。また合成スメクタイトも有用である。

オーバーコート層中の無機素材の比率としては、オーバーコート層全体に対して、10～95質量%の範囲であることが好ましく、20～90質量%の範囲であることがより好ましい。

[0077] オーバーコート層には、いわゆるカップリング剤を単独もしくは他素材と混合して用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等、特に制限はないが、塗布液の安定性の観点からシランカップリング剤が好ましい。

具体的なシランカップリング剤としては、例えば、ハロゲン含有シランカップリング剤（2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシランなど）、エポキシ基含有シランカップリング剤〔2-（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、3-（3，4-エポキシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなど〕、アミノ基含有シランカップリング剤（2-アミノエチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-〔N-（2-アミノエチル）アミノ〕エチルトリメトキシシラン、3-〔N-（2-アミノエチル）アミノ〕プロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノ〕プロピルトリエトキシシラン、3-〔N-（2-アミノエチル）アミノ〕プロピルメチルジメトキシシランなど）、メルカプト基含有シランカップリング剤（2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエ

トキシシランなど)、ビニル基含有シランカップリング剤(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど)、(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤(2-メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなど)などが挙げられる。これらのシランカップリング剤は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0078] オーバーコート層は、上述した有機樹脂や無機素材など、また必要に応じて他の成分を配合して、適宜希釈溶媒によって調整した塗布液を基材表面に従来公知の塗布方法によって塗布した後、電離放射線を照射して硬化させることにより形成することが好ましい。なお、電離放射線を照射する処理としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等から発せられる100~400nm、好ましくは200~400nmの波長領域の紫外線を照射する手法や、走査型やカーテン型の電子線加速器から発せられる100nm以下の波長領域の電子線を照射する手法により行うことができる。

[0079] 〈ガスバリアーフィルムの用途〉

本発明のガスバリアーフィルム10は、主に電子デバイス等のパッケージ、例えば、有機EL素子、液晶表示素子、有機光電変換素子(太陽電池素子)等に用いるフィルム基板や封止フィルムに適用することができる。

本発明のガスバリアーフィルム10を具備する電子機器の一例として、有機光電変換素子を備える太陽電池について説明する。

[0080] 〈有機光電変換素子・太陽電池〉

太陽電池は、電子デバイスである有機光電変換素子と、有機光電変換素子を封止するガスバリアーフィルム10を備えている。太陽電池に用いられるガスバリアーフィルム10は、透明であることが好ましく、このガスバリア

ーフィルム10を基板（支持体ともいう）として用い、この面側から太陽光の受光を行うように構成される。

例えば、本発明のガスバリアーフィルム10上に、ITO等の透明導電性薄膜を透明電極として設けることで、有機光電変換素子用樹脂支持体を形成する。

そして、有機光電変換素子用樹脂支持体上に設けられた透明電極を陽極として、その上に多孔質半導体層（発電層）を設け、さらにその上に金属膜からなる陰極を設けて、陽極と多孔質半導体層と陰極とを具備する有機光電変換素子を形成する。更にその上に別の封止材料（同じガスバリアーフィルムでもよい）を重ねて、有機光電変換素子用樹脂支持体とその周囲を接着し、有機光電変換素子を封止して、太陽電池を形成することができる。こうして、有機光電変換素子を封止することで、外気の湿気や酸素等のガスによる影響を封じることができる。

なお、有機光電変換素子用樹脂支持体は、ガスバリアーフィルム10のセラミック層（ここでいうセラミック層とは、ポリシラザンが改質処理されて形成された酸化珪素層・酸化窒化珪素層のこと）上に、透明導電性膜（透明電極）を形成することによって得られる。

透明導電性膜は、真空蒸着法やスパッタリング法等を用いることで形成でき、またインジウム、スズ等の金属アルコキシド等を用いたゾルゲル法等の塗布方式によっても形成できる。なお、透明導電性膜の膜厚としては、0.1～1000nmの範囲膜が好ましい。

[0081] 〈有機光電変換素子及び太陽電池の構成〉

有機光電変換素子を構成する各種構成層について説明し、有機光電変換素子及び太陽電池の好ましい態様を説明する。なお、以下に有機光電変換素子の好ましい態様について詳細に説明するが、太陽電池はガスバリアーフィルムで有機光電変換素子を封止してなる電子機器であり、有機光電変換素子はその構成として有するものなので、太陽電池に関しても同様に説明することができる。

有機光電変換素子としては特に制限がなく、陽極と陰極と、その両者に挟まれた発電層（p型半導体とn型半導体が混合された層、バルクヘテロジャンクション層、i層ともいう）が少なくとも一層以上あり、光を照射すると電流を発生する素子であればよい。

[0082] 有機光電変換素子の層構成（太陽電池の層構成）の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(1) 陽極（第1電極）／発電層／陰極（第2電極）

(2) 陽極／正孔輸送層／発電層／陰極

(3) 陽極／正孔輸送層／発電層／電子輸送層／陰極

(4) 陽極／正孔輸送層／p型半導体層／発電層／n型半導体層／電子輸送層／陰極

(5) 陽極／正孔輸送層／第1発電層／電子輸送層／中間電極／正孔輸送層／第2発電層／電子輸送層／陰極

ここで、発電層は、正孔を輸送できるp型半導体材料と、電子を輸送できるn型半導体材料を含有している必要がある。発電層でのp型半導体材料とn型半導体材料は、実質二層のヘテロジャンクション構成でもよいし、一層の内部で混合された状態となっているバルクヘテロジャンクション構成であってもよいが、バルクヘテロジャンクション構成の方が光電変換効率が高いため好ましい。発電層に用いられるp型半導体材料、n型半導体材料については後述する。

また、発電層を正孔輸送層や電子輸送層で挟み込むことで、正孔及び電子の陽極・陰極への取り出し効率を高めることができるため、それらを有する構成（(2) (3)）が好ましい。また、発電層自体も正孔と電子の整流性（キャリア取り出しの選択性）を高めるため、(4)の構成のようにp型半導体材料とn型半導体材料単体からなる層で発電層を挟み込むような構成（「p-i-n構成」ともいう）であってもよい。また、太陽光の利用効率を高めるため、異なる波長の太陽光をそれぞれの発電層で吸収するような、タンデム構成（(5)の構成）であってもよい。

以下に、これらの層を構成する材料等について説明する。

[0083] (有機光電変換素子材料)

有機光電変換素子の発電層（「光電変換層」ともいう）には、p型半導体材料、n型半導体材料が用いられる。

[0084] <p型半導体材料>

有機光電変換素子の発電層（バルクヘテロジャンクション層）に好ましく用いられるp型半導体材料としては、種々の縮合多環芳香族低分子化合物や共役系ポリマー・オリゴマーが挙げられる。

縮合多環芳香族低分子化合物としては、例えば、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ペリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、サーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ビオランテン、イソビオランテン、サーコビフェニル、アントラジチオフェン等の化合物、ポルフィリンや銅フタロシアニン、テトラチアフルバレン（TTF）-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン（BEDTTF）-過塩素酸錯体、及びこれらの誘導体や前駆体が挙げられる。

また、縮合多環を有する誘導体の例としては、国際公開第03/16599号パンフレット、国際公開第03/28125号パンフレット、米国特許第6,690,029号明細書、特開2004-107216号公報等に記載の置換基をもったペンタセン誘導体、米国特許出願公開第2003/136964号明細書等に記載のペンタセンプレカーサ、J. Amer. Chem. Soc., vol. 127, No. 14, 4986、J. Amer. Chem. Soc., vol. 123, p. 9482、J. Amer. Chem. Soc., vol. 130 (2008)、No. 9, 2706等に記載のトリアルキルシリルエチニル基で置換されたアセン系化合物等が挙げられる。

共役系ポリマー・オリゴマーとしては、例えば、ポリ3-ヘキシルチオフェン（P3HT）等のポリチオフェン及びそのオリゴマー、又はTechn

ical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェン、Nature Material, (2006) vol. 5, p328に記載のポリチオフェン-チエノチオフェン共重合体、国際公開第08/000664号パンフレットに記載のポリチオフェン-ジケトピロロピロール共重合体、Adv Mater, 2007 p4160に記載のポリチオフェン-チアゾロチアゾール共重合体、Nature Mat. vol. 6 (2007), p497に記載のPCPDTBT等のようなポリチオフェン共重合体、ポリピロール及びそのオリゴマー、ポリアニリン、ポリフェニレン及びそのオリゴマー、ポリフェニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリチエニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリシラン、ポリゲルマン等の σ 共役系ポリマー等のポリマー材料が挙げられる。

また、ポリマー材料ではなくオリゴマー材料としては、チオフェン6量体である α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α , ω -ビス(3-ブトキシプロピル)- α -セクシチオフェン等のオリゴマーが好適に用いることができる。

これらの化合物の中でも、溶液プロセスが可能な程度に有機溶剤への溶解性が高く、かつ乾燥後には結晶性薄膜を形成し、高い移動度(電子や正孔の移動度)を達成することが可能な化合物が好ましい。

また、発電層上に電子輸送層を塗布方式で成膜する場合、電子輸送層溶液が発電層を溶かしてしまうという問題があるため、溶液プロセスで塗布した後に不溶化できるような材料を用いることが好ましい。このような材料としては、Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェンのような、塗布後に塗布膜を重合架橋して不溶化できる材料、又は米国特許出願公開第

2003/136964号明細書、及び特開2008-16834号公報等に記載されているような、熱等のエネルギーを加えることによって可溶性置換基が反応して不溶化する（顔料化する）材料等を挙げることができる。

[0085] 〈n型半導体材料〉

発電層（バルクヘテロジャンクション層）に用いられるn型半導体材料としては、特に限定されないが、例えば、フラーレン、オクタアザポルフィリン等、p型半導体の水素原子をフッ素原子に置換したパーフルオロ体（パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等）、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カルボン酸無水物や、そのイミド化物を骨格として含む高分子化合物等を挙げることができる。

特に、各種p型半導体材料と高速（～50fs）、かつ効率的に電荷分離を行うことができるフラーレン誘導体が好ましい。フラーレン誘導体としては、フラーレンC60、フラーレンC70、フラーレンC76、フラーレンC78、フラーレンC84、フラーレンC240、フラーレンC540、ミックストフラーレン、フラーレンナノチューブ、多層ナノチューブ、単層ナノチューブ、ナノホーン（円錐型）等、及びこれらの一部が水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基、シリル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、シリル基等によって置換されたフラーレン誘導体を挙げることができる。

中でも、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッドメチルエステル（略称PCBM）、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-nブチルエステル（PCBnB）、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-イソブチルエステル（PCBiB）、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-nヘキシルエステル（PCBH）、Adv. Mater., vol. 20 (2008), p2116等に記載のbis-P

CBM、特開2006-199674号公報等に記載のアミノ化フラーレン、特開2008-130889号公報等に記載のメタロセン化フラーレン、米国特許第7,329,709号明細書等に記載の環状エーテル基を有するフラーレン等のような、置換基を有することで、より溶解性が向上したフラーレン誘導体を用いることが好ましい。

[0086] (正孔輸送層・電子ブロック層)

有機光電変換素子は、発電層（バルクヘテロジャンクション層）と陽極との間に正孔輸送層を備えることで、発電層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能になる。

正孔輸送層を構成する材料としては、例えば、スタルクヴィテック製の商品名Baytron P等のPEDOT（ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン）、ポリアニリン及びそのドーパ材料、国際公開第06/19270号パンフレット等に記載のシアン化合物等を用いることができる。

なお、発電層に用いられるn型半導体材料のLUMO準位よりも浅いLUMO準位を有する正孔輸送層には、発電層で生成した電子を陽極側には流さないような整流効果を有する電子ブロック機能が付与される。このような正孔輸送層は電子ブロック層とも呼ばれ、電子ブロック機能を有する正孔輸送層を用いることがより好ましい。電子ブロック層用の材料としては、特開平5-271166号公報等に記載のトリアリールアミン系化合物、また酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化タングステン等の金属酸化物等を用いることができる。

また、正孔輸送層には、発電層に用いたp型半導体材料の単体からなる層を用いることもできる。

正孔輸送層（電子ブロック層）を形成する手法としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、溶液塗布法が好ましい。なお、発電層を形成する前に、その下層に塗布膜を作製すると塗布面をレベリングする効果があり、リーク等の影響が低減するため好ましい。

[0087] (電子輸送層・正孔ブロック層)

有機光電変換素子は、発電層（バルクヘテロジャンクション層）と陰極との間に電子輸送層を備えることで、発電層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能になる。

電子輸送層を構成する材料としては、例えば、オクタアザポルフィリン、p型半導体のパーフルオロ体（パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等）を用いることができる。

なお、発電層に用いられるp型半導体材料のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する電子輸送層には、発電層で生成した正孔を陰極側には流さないような整流効果を有する正孔ブロック機能が付与される。このような電子輸送層は正孔ブロック層とも呼ばれ、正孔ブロック機能を有する電子輸送層を用いることがより好ましい。正孔ブロック層用の材料としては、バソキユプロイン等のフェナントレン系化合物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等のn型半導体材料、及び酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ガリウム等のn型無機酸化物及びフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属化合物等を用いることができる。

また、電子輸送層には、発電層に用いたn型半導体材料の単体からなる層を用いることもできる。

電子輸送層（正孔ブロック層）を形成する手法としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、溶液塗布法が好ましい。

[0088] （透明電極（第1電極））

透明電極は、陰極、陽極は特に限定せず、素子構成により選択することができるが、透明電極は陽極として好ましく用いることができる。例えば、透明電極を陽極として用いる場合、380～800nmの光を透過する材料であることが好ましい。

その材料としては、例えば、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の透明導電性金属酸化物、金、銀、白金等の金属薄膜、金属ナノ

ワイヤー、カーボンナノチューブ等を用いることができる。また、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリアズレン、ポリイソチアナフテン、ポリカルバゾール、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリフェニルアセチレン、ポリジアセチレン及びポリナフタレンの各誘導体からなる群より選ばれる導電性高分子等も用いることができる。また、これらの導電性化合物を複数組み合わせて透明電極とすることもできる。

[0089] (対電極 (第2電極))

陰極とする対電極は、導電材単独層であってもよいが、導電性を有する材料に加えて、これらを保持する樹脂を併用してもよい。対電極の導電材としては、仕事関数の小さい (4 eV 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。

このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

これらの中で、電子の取り出し性能及び酸化等に対する耐久性の点から、これら金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム/アルミニウム混合物等を好適に用いることができる。

対電極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を成膜することにより形成することができる。また、その膜厚は通常 10 nm ~ $5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\text{ }\sim\text{ }200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。

また、対電極の導電材として金属材料を用いれば、対電極側に達した光は第1電極側に反射されて、その反射光が光電変換層で再度吸収されるように

再利用可能となるので、光電変換効率が向上することとなり好ましい。

また、対電極は、金属（例えば、金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等）、炭素からなるナノ粒子、ナノワイヤー、ナノ構造体であってもよく、ナノワイヤーの分散物であれば、透明で導電性の高い対電極を塗布法により形成できるので好ましい。

また、対電極を光透過性にする場合、例えば、アルミニウム及びアルミニウム合金、銀及び銀化合物等の対電極に適した導電性材料を薄く1～20nm程度の膜厚に形成した後、上記の透明電極の説明で挙げた導電性と光透過性を兼ね備える材料の膜を設けることでも光透過性を有する対電極を形成することができる。

[0090] （中間電極）

有機光電変換素子の層構成がタンデム構成（（5）の構成）の場合に必要な中間電極の材料としては、透明性と導電性を併せ持つ化合物を用いることが好ましく、上記の透明電極で用いたような材料（ITO、AZO、FTO、酸化チタン等の透明金属酸化物、Ag、Al、Au等の非常に薄い金属層又はナノ粒子・ナノワイヤーを含有する層、PEDOT:PSS、ポリアニリン等の導電性高分子材料等）を用いることができる。

なお、前述した正孔輸送層と電子輸送層の中には、適切に組み合わせて積層することで中間電極（電荷再結合層）として働くものもある。このような層構成とすると一層分形成する工程を省くことができるので好ましい。

[0091] （金属ナノワイヤー）

電極の材料等に用いる導電性繊維としては、金属でコーティングした有機繊維や無機繊維、導電性金属酸化物繊維、金属ナノワイヤー、炭素繊維、カーボンナノチューブ等を用いることができるが、金属ナノワイヤーが好ましい。一般に、金属ナノワイヤーとは、金属元素を主要な構成要素とする線状構造体のことを言う。特に、本発明における金属ナノワイヤーとはnmサイズの直径を有する線状構造体を意味する。

金属ナノワイヤーとしては、1つの金属ナノワイヤーで長い導電パスを作

製するため、また、適度な光散乱性を発現するために、平均長さが $3\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらには $3\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ が好ましく、特に $3\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。併せて、長さの相対標準偏差は40%以下であることが好ましい。

また、平均直径は、透明性の観点からは小さいことが好ましく、一方で、導電性の観点からは大きい方が好ましい。本発明においては、金属ナノワイヤーの平均直径として $10\ \text{nm}\sim 300\ \text{nm}$ が好ましく、 $30\ \text{nm}\sim 200\ \text{nm}$ であることがより好ましい。併せて、直径の相対標準偏差は20%以下であることが好ましい。

金属ナノワイヤーの金属組成としては特に制限はなく、貴金属元素や卑金属元素の1種又は複数の金属から構成することができるが、貴金属（例えば、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム等）及び鉄、コバルト、銅、錫からなる群に属する少なくとも1種の金属を含むことが好ましく、導電性の観点から少なくとも銀を含むことがより好ましい。

また、導電性と安定性（金属ナノワイヤーの硫化や酸化耐性、及びマイグレーション耐性）を両立するために、銀と、銀を除く貴金属に属する少なくとも1種の金属を含むことも好ましい。本発明で金属ナノワイヤーが2種類以上の金属元素を含む場合には、例えば、金属ナノワイヤーの表面と内部で金属組成が異なってもよいし、金属ナノワイヤー全体が同一の金属組成を有していてもよい。

金属ナノワイヤーの製造手段には特に制限はなく、例えば、液相法や気相法等の公知の手段を用いることができる。また、具体的な製造方法にも特に制限はなく、公知の製造方法を用いることができる。

例えば、Agナノワイヤーの製造方法としては、Adv. Mater., 2002, 14, 833~837、Chem. Mater., 2002, 14, 4736~4745等、Auナノワイヤーの製造方法としては、特開2006-233252号公報等、Cuナノワイヤーの製造方法としては、特

開2002-266007号公報等、Coナノワイヤーの製造方法としては、特開2004-149871号公報等を参考にすることができる。特に、上述したAdv. Mater. 及びChem. Mater. で報告されたAgナノワイヤーの製造方法では、水系で簡便にAgナノワイヤーを製造することができ、また銀の導電率は金属中で最大であることから、銀ナノワイヤーの製造方法として好ましく適用することができる。

なお、金属ナノワイヤーが互いに接触し合うことにより3次元的な導電ネットワークを作製すると、高い導電性を発現するとともに、金属ナノワイヤーが存在しない導電ネットワークの窓部を光が透過することが可能となり、さらに金属ナノワイヤーの散乱効果によって、有機発電層部での発電を効率的に行うことが可能となる。第1電極において金属ナノワイヤーを有機発電層部に近い側に設置すれば、この散乱効果がより有効に利用でき、より好ましい実施形態となる。

[0092] (光学機能層)

有機光電変換素子は、太陽光をより効率的に受光することを目的として、各種の光学機能層を有していてもよい。光学機能層としては、例えば、反射防止層、マイクロレンズアレイ等の集光層、陰極で反射した光を散乱させて再度発電層に入射させる光拡散層等がある。

反射防止層としては、各種公知の反射防止層を設けることができる。例えば、透明樹脂フィルム（ガスバリアーフィルム10）が二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである場合に反射防止層を設けると、フィルムに隣接する易接着層の屈折率を1.57～1.63とすることで、フィルムと易接着層との界面反射を低減して透過率を向上させることができるので好ましい。屈折率を調整する方法としては、酸化スズゾルや酸化セリウムゾル等の比較的屈折率の高い酸化物ゾルとバインダー樹脂との比率を適宜調整して塗設することで実施できる。易接着層は単層でもよいが、接着性を向上させるためには二層以上の構成にしてもよい。

集光層としては、例えば、支持基板（ガスバリアーフィルム10）の太陽

光受光側にマイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせたりすることにより形成できる。集光層は、特定方向からの受光量を高めたり、逆に太陽光の入射角度依存性を低減したりすることを可能にする。マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30\ \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を二次元に配列したものがあある。その四角錐の一辺は $10\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色が付いてしまい、大きすぎると厚さが厚くなってしまい好ましくない。

光拡散層としては、各種アンチグレア層や、金属又は各種無機酸化物等のナノ粒子・ナノワイヤー等を無色透明なポリマーに分散した層等を挙げることができる。

[0093] (その他の層)

エネルギー変換効率の向上や、素子寿命の向上を目的に、各種中間層を素子内に有する構成としてもよい。中間層の例としては、正孔ブロック層、電子ブロック層、正孔注入層、電子注入層、励起子ブロック層、UV吸収層、光反射層、波長変換層等を挙げることができる。

[0094] (成膜方法・表面処理方法)

電子受容体と電子供与体とが混合された発電層（バルクヘテロジャンクション層）や電極、各種層の作製方法としては、蒸着法、塗布法（キャスト法、スピコート法を含む）等を例示することができる。

発電層の作製方法としては、蒸着法、塗布法（キャスト法、スピコート法を含む）等を例示することができる。このうち、正孔と電子が電荷分離する界面の面積を増大させ、高い光電変換効率を有する素子を作製するためには、塗布法が好ましい。また、塗布法は製造速度にも優れている。

発電層を作製する際の塗布方法に制限はないが、例えば、スピコート法、溶液からのキャスト法、ディップコート法、ブレードコート法、ワイヤーコート法、グラビアコート法、スプレーコート法等が挙げられる。さらには、インクジェット法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、オフ

セット印刷法、フレキソ印刷法等の印刷法でパターニングすることもできる。

塗布後は残留溶媒及び水分、ガスの除去や、半導体材料の結晶化による移動度向上・吸収長波化を図るために、加熱を行うことが好ましい。なお、製造工程中において所定の温度でアニール処理されると、微視的に一部が凝集又は結晶化が促進され、バルクヘテロジャンクション層を適切な相分離構造とすることができる。その結果、バルクヘテロジャンクション層のキャリア移動度が向上し、高い発電効率を得ることができるようになる。

発電層（バルクヘテロジャンクション層）は、電子受容体と電子供与体とが均一に混在された単一層で構成してもよいが、電子受容体と電子供与体との混合比を変えた複数層で構成してもよい。この場合、前述したような塗布後に不溶化できるような材料を用いることで作製することが可能となる。

[0095] （パターニング）

電極、発電層、正孔輸送層、電子輸送層等をパターニングする方法やプロセスには特に制限はなく、公知の手法を適宜適用することができる。

バルクヘテロジャンクション層、輸送層等における可溶性の材料であれば、ダイコート、ディップコート等の全面塗布後に不要部だけ拭き取ってもよいし、インクジェット法やスクリーン印刷等の方法を使用して塗布時に直接パターニングしてもよい。

電極等における不溶性の材料であれば、真空堆積時にマスク蒸着を行ったり、エッチング又はリフトオフ等の公知の方法によってパターニングを行ったりすることができる。また、別の基板上に作製したパターンを転写することによってパターンを作製してもよい。

実施例

[0096] 以下、具体的な実施例を挙げて本発明のガスバリアーフィルムを詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0097] ・実施例 1

《バリアー基材の作製》

〔バリアー基材（ア）の作製〕

熱可塑性樹脂基材（基材 1 1）として、両面に易接着加工が施された厚さ 1 2 5 μm のポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、極低熱収 P E T Q 8 3）を用い、下記に示すように、一方の面にブリードアウト防止層を、他方の面に平滑層を形成したものをバリアー基材（ア）とした。

〈ブリードアウト防止層の形成〉

上記熱可塑性樹脂基材（基材 1 1）の一方の面側に、J S R 株式会社製の UV 硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材 O P S T A R Z 7 5 3 5 を、乾燥後の膜厚が 4 . 0 μm になる条件で塗布した後、8 0 ° C で 3 分間の乾燥処理と、空気雰囲気下で高圧水銀ランプ使用した照射エネルギー量 1 . 0 J / c m ² の光照射による硬化処理を行って、ブリードアウト防止層を形成した。

〈平滑層の形成〉

次いで、上記熱可塑性樹脂基材（基材 1 1）のブリードアウト防止層を形成した面とは反対側の面側に、J S R 株式会社製の UV 硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材 O P S T A R Z 7 5 0 1 を、乾燥後の膜厚が 4 . 0 μm になる条件で塗布した後、8 0 ° C で 3 分間の乾燥処理と、空気雰囲気下で高圧水銀ランプ使用した照射エネルギー量 1 . 0 J / c m ² の光照射による硬化処理を行って、平滑層を形成した。

得られた平滑層の表面粗さを J I S B 0 6 0 1 で規定される方法に準拠して測定した結果、R a は 1 n m であった。また、R z は 2 0 n m であった。

表面粗さは、S I I 社製の A F M （原子間力顕微鏡）S P I 3 8 0 0 N D F M を用いて測定した。一回の測定範囲は 8 0 μm × 8 0 μm とし、測定箇所を変えて三回の測定を行って、それぞれの測定で得られた R a の値、お

よび10点平均粗さR_zをそれぞれ平均したものを測定値とした。

[0098] [バリアー基材(イ)の作製]

耐熱性基材(基材11)として、両面に易接着加工が施された厚さ200μmの透明ポリイミド系フィルム(三菱瓦斯化学株式会社製、ネオプリムL)を用い、下記に示すように、基材11の両面に平滑層を形成したものを、バリアー基材(イ)とした。

〈平滑層塗布液の作製〉

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(エポライト100MF 共栄社化学社製)を8.0g、エチレングリコールジグリシジルエーテル(エポライト40E 共栄社化学社製)を5.0g、オキセタニル基を有するシルセスキオキサン:OX-SQ-H(東亜合成社製)を12.0g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを32.5g、Al(III)アセチルアセトネートを2.2g、メタノールシリカゾル(日産化学社製、固形分濃度30質量%)を134.0g、BYK333(ビッケミー・ジャパン社製、シリコン系界面活性剤)を0.1g、ブチルセロソルブを125.0g、0.1mol/Lの塩酸水溶液を15.0g混合し、十分に攪拌した。これを室温でさらに静置脱気して、平滑層塗布液を得た。

〈第1平滑層の形成〉

上記耐熱性基材(基材11)の一方の面側に、定法によりコロナ放電処理を施した後、上記平滑層塗布液を、乾燥後の膜厚が3.0μmとなる条件で塗布し、80℃で3分間乾燥した。更に120℃で10分間の加熱処理を施して、第1平滑層を形成した。

〈第2平滑層の形成〉

上記耐熱性基材(基材11)の第1平滑層を形成した面とは反対側の面に、第1平滑層の形成方法と同様にして、第2平滑層を形成した。

第1平滑層及び第2平滑層の表面粗さを、JIS B 0601で規定される方法に準拠して測定した結果、R_aは2nm、R_zは25nmであった。なお、表面粗さの測定は、上記バリアー基材(ア)と同様の方法で行った。

。

[0099] [バリアー基材（ウ）の作製]

上記バリアー基材（イ）の作製において、両面に易接着加工が施された厚さ $200\mu\text{m}$ の透明ポリイミド系フィルム（三菱瓦斯化学社製、ネオプリムL）に代えて、耐熱性基材（基材11）として、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格としたフィルムである、厚さ $100\mu\text{m}$ の新日鐵化学社製のシルプラスH100を用いた以外は同様にして、バリアー基材（ウ）を作製した。なお、同様の方法で、バリアー基材（ウ）の第1平滑層及び第2平滑層の表面粗さを測定した結果、 R_a は 1nm 、 R_z は 20nm であった。

[0100] [バリアー基材（エ）の作製]

熱可塑性樹脂基材（基材11）である、両面に易接着加工された厚さ $125\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム社製、KDL86W）を、そのままバリアー基材（エ）として用いた。表面粗さを同様にして測定した結果、 R_a は 4nm 、 R_z は 320nm であった。

[0101] [バリアー基材（オ）の作製]

熱可塑性樹脂基材（基材11）である、両面に易接着加工された厚さ $125\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（東洋紡社製、A4300）を、そのままバリアー基材（オ）として用いた。表面粗さを同様にして測定した結果、 R_a は 13nm 、 R_z は 270nm であった。

[0102] [バリアー基材（カ）の作製]

熱可塑性樹脂基材（基材11）として、両面に易接着加工された厚さ $125\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム社製、KDL86W）を用い、その片面に下記の第1下塗り層塗布液を $0.2\text{g}/\text{m}^2$ の付量で塗布し、 100°C で3分間乾燥して第1下塗り層を形成し、バリアー基材（カ）を得た。第1下塗り層の表面粗さを同様にして測定した結果、 R_a は 6nm 、 R_z は 220nm であった。

〈第1下塗り層塗布液の作製〉

コロイダルシリカ スノーテックスNXS（日産化学社製）とラテックス AE986B（JSR社製）と界面活性剤サーフィノール465（エアプロダクツ社製）とを、固形分の質量として80/19.8/0.2の比率で混合し、さらに、純水で希釈して5質量%とした後、これをろ過して第1下塗り層塗布液とした。

[0103] 《ガスバリアーフィルムの作製》

上記のように作製したバリアー基材（ア）～（カ）を用い、表1-1、表1-2に示した各種条件（バリアー基材種、ガスバリアー層積層構成、ガスバリアー層組成・膜厚、真空紫外線照射条件等の組み合わせ）に応じたガスバリアー層14を形成し、ガスバリアーフィルムNo. 1～27を作製した。

[0104] 〈ガスバリアー層の形成〉

対象とするバリアー基材上に、下記のポリシラザン含有塗布液を、スピンドーターを用いて、乾燥後の膜厚がそれぞれ設定膜厚となる条件で塗布した。乾燥条件は100℃で2分として塗膜を形成し、その塗膜に真空紫外線照射処理を施してガスバリアー層14を形成した。

〈ポリシラザン含有塗布液の調製〉

無触媒のパーヒドロポリシラザンを20質量%含むジブチルエーテル溶液（AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製NN120-20）と、アミン触媒としてN,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサンを用い、さらに必要に応じて化合物を添加する場合は表1-1、表1-2に示した化合物（前述した化合物Aの説明において、化合物Aとして例示した化合物S1～S20のいずれか、または化合物S21、または比較用の化合物S22～S24のいずれか）を所定量（表1-1、表1-2参照）加えてポリシラザン含有塗布液を調製した。なお、添加する化合物のジブチルエーテルへの溶解性が低い場合は別途メチルエチルケトンで溶解した後に混合した。また、アミン触媒の添加量は塗布液の固形分に対して1質量%とした。さらに設定膜厚に応じてジブチルエーテルで適宜希釈して、塗布液を調製した。

。

[0105] なお、表 1-1、表 1-2 の化合物の欄に記載した S 2 1 ~ S 2 4 は下記の化合物である。

[0106] S 2 1 : 前述した一般式 (4) で示す、側鎖に Si-H を有する有機基を有するポリシロキサンであって、分子量が 400 ~ 700 の範囲にあり化合物 A に含まれるもの。

S 2 2 : 前述した一般式 (3) で示す、末端が Si-OH である有機基を有するポリシロキサンであって、分子量が 400 ~ 700 の範囲にあり化合物 A に含まれるもの。

S 2 3 : 前述した一般式 (4) で示す、側鎖に Si-H を有する有機基を有するポリシロキサンであって、分子量が 1800 ~ 2100 の範囲にあり、化合物 A には含まれないもの。

S 2 4 : 化合物 A には含まれない、デカメチルシクロペンタシロキサン。

[0107]

[表1-1]

ガスバリアーフィルム 試料No.	基材種	ガスバリアー層 積層構成	化合物A または 比較化合物	ガスバリアー層組成・膜厚		VUV照射条件				備考
				左記化合物 の含有量 [質量 %]	乾燥 膜厚 [nm]	酸素濃度 [%]	試料 ステージ 温度 [°C]	積算照射 エネルギー [mJ/cm ²]		
1	(ア)	第1層	なし		200	0.1	80	3000	比較例	
2	(ア)	第1層	なし		600	0.1	80	4500	比較例	
3	(ア)	第1層	なし		250	0.1	80	2000	比較例	
		第2層	なし		250	0.1	80	2000		
4	(ア)	第1層	なし		250	0.1	80	2000	比較例	
		第2層	なし		250	0.1	80	2000		
		第3層	なし		250	0.1	80	2000		
5	(ア)	第1層	S1	5	200	0.1	80	3000	本発明	
6	(ア)	第1層	S1	10	600	0.1	80	4500	本発明	
7	(ア)	第1層	S1	20	750	0.1	80	4500	本発明	
8	(ア)	第1層	S3	10	200	0.1	80	3000	本発明	
9	(ア)	第1層	S3	30	400	0.1	80	3000	本発明	
10	(ア)	第1層	S6	5	200	0.1	80	3000	本発明	
11	(ア)	第1層	S20	10	200	0.1	80	3000	本発明	
12	(ア)	第1層	S20	10	600	0.1	80	4500	本発明	
13	(ア)	第1層	S20	30	600	0.1	80	6000	本発明	
14	(ア)	第1層	S21	5	200	0.1	80	3000	本発明	
15	(イ)	第1層	S1	20	200	0.1	80	3000	本発明	

[表1-2]

ガスバリアフィルム 試料No.	基材種	ガスバリア層 積層構成	化合物A または 比較化合物	ガスバリア層組成・膜厚		VUV照射条件			備考
				左記化合物 の含有量 [質量 %]	乾燥 膜厚 [nm]	酸素濃度 [%]	試料 ステータス 温度 [°C]	積算照射 エネルギー [mJ/cm ²]	
16	(ウ)	第1層	S3	10	200	0.1	80	3000	本発明
17	(エ)	第1層	S1	10	600	0.1	80	4500	本発明
18	(オ)	第1層	S1	15	500	0.1	80	4500	本発明
19	(カ)	第1層	S1	10	400	0.1	80	6000	本発明
20	(カ)	第1層	S20	5	400	0.1	80	4500	本発明
21	(カ)	第1層	S20	20	600	0.1	80	4500	本発明
22	(カ)	第1層	なし		200	0.1	80	3000	比較例
23	(カ)	第1層	なし		600	0.1	80	4500	比較例
24	(ア)	第1層	S1	50	200	0.1	80	3000	比較例
25	(ア)	第1層	S22	45	200	0.1	80	3000	比較例
26	(ア)	第1層	S23	20	200	0.1	80	3000	比較例
27	(ア)	第1層	S24	20	200	0.1	80	3000	比較例

[0108] (真空紫外線照射処理)

上記のようにポリシラザンを含有する塗膜を形成した後、下記の装置を用

い所定の方法に従って塗膜に真空紫外線照射処理を施してガスバリアー層14を形成した。照射処理条件の詳細は表1-1、表1-2に示した。

〈真空紫外線照射装置・照射エネルギーの測定〉

真空紫外線照射処理は、図2に模式的に示した真空紫外線照射装置100を用いて行った。真空紫外線照射装置100は、図2に示すように、装置チャンバー1と、Xeエキシマランプ2と、ランプホルダー3と、試料ステージ4と、遮光板6等を備えている。

装置チャンバー1は、図示しないガス供給口からチャンバー内部に窒素と酸素とを適量供給し、図示しないガス排出口から排気することで、チャンバー内部から実質的に水蒸気を除去し、酸素濃度を所定の濃度に維持することができる。

Xeエキシマランプ2は、例えば、172nmの真空紫外線を照射可能な二重管構造を有するランプである。

ランプホルダー3は、Xeエキシマランプ2を保持するホルダーであり、外部電極を兼ねている。

試料ステージ4は、図示しない移動手段により装置チャンバー1内を水平に所定の速度で往復移動することができる。また、試料ステージ4は、図示しない加熱手段により所定の温度に維持することができる。この試料ステージ4の上面に、ポリシラザン塗膜が形成された試料5が載置されて、真空紫外線照射がなされる。なお、試料ステージ4が水平移動する際、試料5の塗膜表面と、Xeエキシマランプ2の管面との最短距離が3mmとなるように、試料ステージ4の高さが調整されている。

遮光板6は、Xeエキシマランプ2のエージング中に、試料5の塗膜に真空紫外光が照射されないようにしている。

この真空紫外線照射装置100による真空紫外線照射工程で試料5のポリシラザン含有塗膜の表面に照射されるエネルギーは、浜松ホトニクス社製の紫外線積算光量計：C8026/H8025 UV POWER METERを用い、172nmのセンサヘッドを用いて測定した。測定に際しては、

Xeエキシマランプ2の管面とセンサヘッドの測定面との最短距離が3mmとなるようにセンサヘッドを試料ステージ4の中央に設置し、かつ、装置チャンバー1内の雰囲気、真空紫外線照射工程と同一の酸素濃度となるように窒素と酸素とを供給し、試料ステージ4を0.5m/minの速度で移動させて測定を行った。測定に先立ち、Xeエキシマランプ2の照度を安定させるため、Xeエキシマランプ点灯後に10分間のエージング時間を設け、その後試料ステージ4を移動させて測定を開始した。

この測定で得られた照射エネルギーを元に、試料ステージ4の移動速度を調整することで、表1-1、表1-2に示した照射エネルギーとなるように処理した。なお、真空紫外線照射処理に際しては、照射エネルギー測定時と同様に、10分間のエージング後に行った。

[0109] (ガスバリアーフィルムの評価)

以上のように作製したガスバリアーフィルムNo. 1~27について、ガスバリアーフィルムとしての性能評価を行った。

ガスバリアーフィルムの性能評価は、クラックの有無、水蒸気バリアー性、フレキシブル性の評価項目について行った。

[0110] (評価1：クラックに関する評価)

各ガスバリアーフィルムNo. 1~27におけるガスバリアー層14のクラックの有無を目視で確認し、その評価結果を表2-1、表2-2に示す。

[0111] (評価2：水蒸気バリアー性の評価)

水蒸気バリアー性の評価を行うにあたって、以下の装置と材料を使用した。

〈使用装置〉

蒸着装置：日本電子（株）製真空蒸着装置JEE-400

恒温恒湿度オープン：Yamato Humidic Chamber I
G47M

〈評価材料〉

水分と反応して腐食する金属：カルシウム（粒状）

水蒸気不透過性の金属：アルミニウム（ ϕ 3～5 mm、粒状）

〈水蒸気バリアー性評価用試料の作製〉

真空蒸着装置（JEE-400）を用い、作製したガスバリアーフィルム（試料No. 1～27）のガスバリアー層14表面に、マスクを通して12 mm×12 mmのサイズで金属カルシウムを蒸着させた。

その後、真空状態のままマスクを取り去り、シート片側全面にアルミニウムを蒸着させて仮封止をした。次いで、真空状態を解除し、速やかに乾燥窒素ガス雰囲気下に移して、アルミニウム蒸着面に封止用紫外線硬化樹脂（ナガセケムテックス社製）を介して厚さ0.2 mmの石英ガラスを張り合わせ、紫外線を照射して樹脂を硬化接着させて本封止することで、水蒸気バリアー性評価用試料を作製した。

そして、恒温恒湿度オープンを用い、得られた評価用試料を60℃、90%RHの高温高湿下で、20時間、40時間、60時間のそれぞれで保存し、12 mm×12 mmの金属カルシウム蒸着面積に対する金属カルシウムが腐食した面積を%表示で算出し、下記の基準に従って水蒸気バリアー性を評価した。

○：金属カルシウムが腐食した面積が1.0%未満である

△：金属カルシウムが腐食した面積が1.0%以上、5.0%未満である

×：金属カルシウムが腐食した面積が、5.0%以上である

こうして得られた評価結果を、表2-1、表2-2に示す。

[0112] （評価3：フレキシブル性の評価）

各ガスバリアーフィルムNo. 1～27に対し、20 mm ϕ 相当の往復曲げを100回繰り返した。この際、ガスバリアーフィルムのガスバリアー層14表面には測定器の部材や測定者の手などが接触しないように保持した。往復曲げ後のガスバリアー層14のクラックの有無を目視で確認した評価結果を表2-1、表2-2に示す。

次いで、上記した評価2の水蒸気バリアー性の評価と同様の水蒸気バリアー性評価を行った。その評価結果を表2-1、表2-2に示す。

[0113] [表2-1]

ガスバリア— フィルム 試料No.	評価1 クラック	評価2 水蒸気バリア—性			評価3 フレキシブル性 クラック・水蒸気バリア—性				備考
		20時間	40時間	60時間	クラック	20時間	40時間	60時間	
1	なし	○	△	×	なし	○	△	×	比較例
2	あり	×	×	×	あり	×	×	×	比較例
3	なし	○	○	△	あり	×	×	×	比較例
4	あり	×	×	×	あり	×	×	×	比較例
5	なし	○	○	△	なし	○	○	△	本発明
6	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
7	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
8	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
9	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
10	なし	○	○	△	なし	○	○	△	本発明
11	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
12	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
13	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
14	なし	○	○	△	なし	○	○	△	本発明

[表2-2]

ガスバリアー フィルム 試料No.	評価1 クラック	評価2 水蒸気バリアー性			評価3 クラック・水蒸気バリアー性				備考
		20時間	40時間	60時間	クラック	20時間	40時間	60時間	
15	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
16	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
17	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
18	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
19	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
20	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
21	なし	○	○	○	なし	○	○	○	本発明
22	なし	△	×	×	なし	△	×	×	比較例
23	あり	×	×	×	あり	×	×	×	比較例
24	なし	△	×	×	なし	△	×	×	比較例
25	なし	×	×	×	なし	×	×	×	比較例
26	なし	×	×	×	なし	×	×	×	比較例
27	なし	×	×	×	なし	×	×	×	比較例

[0114] 表2-1、表2-2に示した評価結果から明らかなように、「(a) Si-O結合を有し、且つSiと直接結合した有機基を有する。」、「(b) S

i-H基またはSi-OH基を有する。」、「(c) 分子量が90以上、1200以下である。」の3つの条件全てを満たす化合物Aを、ガスバリアー層全体に対して1質量%以上、40質量%以下の範囲で含有しているガスバリアー層14を備える本発明のガスバリアーフィルム(No. 5~21)は、非常に高いガスバリアー性とフレキシブル性とを有していることがわかる。

また、バリアー基材の表面粗さRzが200nm以上500nmのものであっても、高いガスバリアー性を維持できることがわかる。

[0115] なお、ガスバリアーフィルムNo. 15と16については、耐熱性の評価も行った。

(評価4：耐熱性の評価)

ガスバリアーフィルムNo. 15と16に対し、220℃で10分間、大気雰囲気下で加熱処理を施した。この際、ガスバリアーフィルムのガスバリアー層14表面には測定器の部材や測定者の手などが接触しないように保持した。加熱処理後、フィルムを室温の大気中に取り出し、そのまま室温まで冷却した。次いで、上記した評価2の水蒸気バリアー性の評価と同様の水蒸気バリアー性評価を行った。

その評価結果は加熱処理しない場合と同様に良好であった。このように、本発明のガスバリアーフィルムNo. 15、16は、耐熱性に優れ、且つ非常に高いバリアー性を有していることがわかる。

[0116] ・実施例2

《電子機器・有機ELパネルの作製》

実施例1で作製したガスバリアーフィルムの一部(No. 1、3、5、7、11、13、15、16、19、21)を封止フィルムとして用いて電子デバイスである有機EL素子を封止し、電子機器である有機ELパネル(素子No. 1~10)を作製した。なお、ここで用いたガスバリアーフィルムは、実施例1で行った同様の方法で、20mmφ相当の往復曲げを100回繰り返した後のものである。

[0117] ここで、有機ELパネルの概要を説明する。なお、図3に一例として示す有機ELパネル20は、ガスバリアーフィルム10を用いた構成を例に説明する。

図3に示すように、有機ELパネル20は、ガスバリアーフィルム10のガスバリアー層14上に、第1電極層22、正孔輸送層23、発光層24、電子輸送層25、電子注入層26、第2電極層27、接着剤層28、アルミニウム箔／PETフィルム複合封止部材29（単に封止部材29）が順に積層された構成を有している。

例えば、第1電極層22、正孔輸送層23、発光層24、電子輸送層25、電子注入層26、第2電極層27によって有機EL素子21が構成されており、その有機EL素子21をガスバリアーフィルム10とアルミニウム箔／PETフィルム複合封止部材29（および接着剤層28）とで挟むとともに側面までを覆って封止することで有機ELパネル20が作製される。

[0118] [有機EL素子の作製]

（第1電極層の形成）

ガスバリアーフィルムのガスバリアー層14上に、厚さ150nmのITO（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターニングを行い、第1電極層22を形成した。なお、発光面積が50mm平方になるようなパターニングを行った。

[0119] （正孔輸送層の形成）

ガスバリアーフィルム上に形成された第1電極層22の上に、以下に示す正孔輸送層形成用塗布液を押出し塗布機で塗布した後、乾燥して正孔輸送層23を形成した。正孔輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚みが50nmになるように塗布した。なお、正孔輸送層形成用塗布液を塗布する前に、フィルム（第1電極層22）の洗浄表面改質処理を、波長184.9nmの低圧水銀ランプを使用し、照射強度15mW/cm²、距離10mmの条件で実施した。帯電除去処理は、微弱X線による除電器を使用して行った。

〈正孔輸送層形成用塗布液〉

ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製 Bytron PAI 4083）を純水で65%、メタノールで5%希釈した溶液を正孔輸送層形成用塗布液として準備した。

〈塗布条件〉

塗布工程は大気中、25℃相対湿度50%の環境で行った。

〈乾燥および加熱処理条件〉

正孔輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向けて高さ100mmから、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度100℃の温風をあてて溶媒を除去した後、引き続き加熱処理装置を用いて温度150℃で裏面伝熱方式の熱処理を行って、正孔輸送層23を形成した。

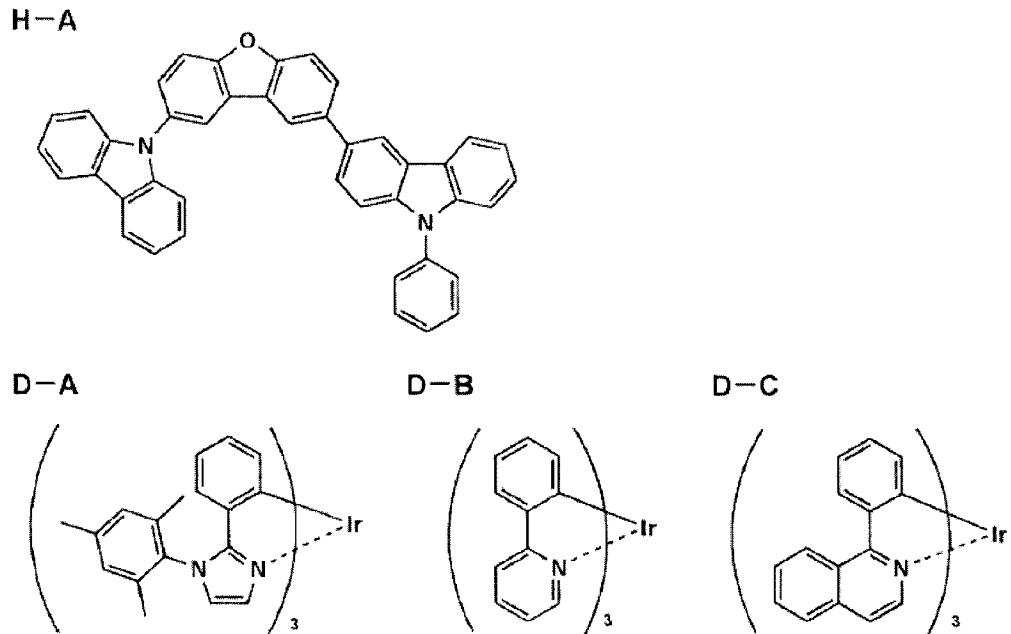
[0120] （発光層の形成）

ガスバリアーフィルム上に形成された正孔輸送層23の上に、以下に示す白色発光層形成用塗布液を押出し塗布機で塗布した後、乾燥して発光層24を形成した。白色発光層形成用塗布液は乾燥後の厚みが40nmになるように塗布した。

〈白色発光層形成用塗布液〉

ホスト材「H-A」1.0g、ドーパント材「D-A」100mg、ドーパント材「D-B」0.2mg、ドーパント材「D-C」0.2mgを、100gのトルエンに溶解した溶液を白色発光層形成用塗布液として準備した。

[化8]



[0121] 〈塗布条件〉

塗布工程は、窒素ガス濃度99%以上の雰囲気中で、塗布液の塗布温度を25℃とし、塗布速度1m/minで行った。

〈乾燥および加熱処理条件〉

白色発光層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向けて高さ100mmから、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60℃の温風をあてて溶媒を除去した後、引き続き温度130℃で加熱処理を行って、発光層24を形成した。

[0122] (電子輸送層の形成)

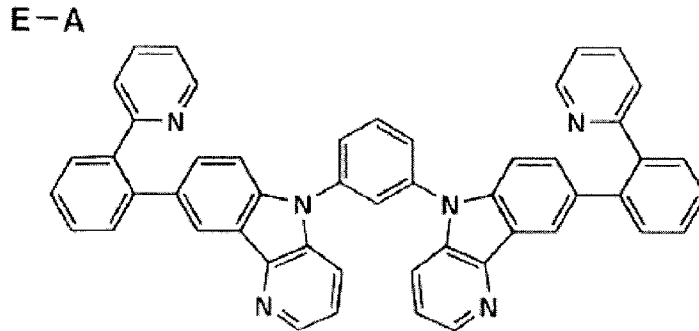
ガスバリアーフィルム上に形成された発光層24の上に、以下に示す電子輸送層形成用塗布液を押し出し塗布機で塗布した後、乾燥して電子輸送層25を形成した。電子輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚みが30nmになるように塗布した。

〈電子輸送層形成用塗布液〉

電子輸送層材料「E-A」を、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール中に溶解した、0.5質量%溶液を電子輸送層形成用塗布液とし

た。

[化9]



[0123] 〈塗布条件〉

塗布工程は、窒素ガス濃度 99%以上の雰囲気、塗布液の塗布温度を 25℃とし、塗布速度 1 m/minで行った。

〈乾燥および加熱処理条件〉

電子輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向けて高さ 100 mmから、吐出風速 1 m/s、幅手の風速分布 5%、温度 60℃の温風をあてて溶媒を除去した後、引き続き温度 200℃で加熱処理を行って、電子輸送層 25を形成した。

[0124] (電子注入層の形成)

ガスバリアーフィルム上に形成された電子輸送層 25の上に、電子注入層 26を形成した。

まず、電子輸送層 25が形成されたガスバリアーフィルムを減圧チャンバに投入し、 5×10^{-4} Paまで減圧した。次いで、あらかじめ減圧チャンバ内のタンタル製蒸着ボートに用意しておいたフッ化セシウムを加熱することで、厚さ 3 nmの電子注入層 26を形成した。

[0125] (第2電極層の形成)

ガスバリアーフィルム上に形成された電子注入層 26の上に、第2電極層 27を形成した。

ここでは、第1電極層 22の上の取り出し電極になる部分を除いて形成さ

れた電子注入層26の上に、 5×10^{-4} Paの真空下にて、第2電極形成材料としてアルミニウムを使用し、蒸着法にて発光面積が50mm平方になるようにマスクパターン成膜して、厚さ100nmの蒸着膜を積層して、第2電極層27を形成した。

[0126] (裁断)

ガスバリアーフィルム上に第1電極層22から第2電極層27まで形成したフィルムを再び窒素雰囲気下に移し、規定の大きさに紫外線レーザーを用いて裁断し、有機EL素子21を作製した。

(電極リード接続)

作製した有機EL素子21に、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社製の異方性導電フィルムDP3232S9を用いて、フレキシブルプリント基板(ベースフィルム:ポリイミド12.5 μ m、圧延銅箔18 μ m、カバーレイ:ポリイミド12.5 μ m、表面処理NiAuメッキ)を接続した。

接続条件:温度170 $^{\circ}$ C(別途熱伝対を用いて測定したACF温度140 $^{\circ}$ C)、圧力2MPa、10秒で圧着を行った。

(封止)

電極リード(フレキシブルプリント基板)を接続した有機EL素子21と、市販のロールラミネート装置を用いて封止部材29を接着して、有機ELパネル(素子No.1~10)を作製した。なお、封止部材29として、厚さ30 μ mのアルミニウム箔(東洋アルミニウム株式会社製)に、厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムをドライラミネーション用の接着剤(2液反応型のウレタン系接着剤)を用いてラミネートした(接着剤層の厚み1.5 μ m)ものを用いた。

この封止部材29のアルミニウム箔面に、熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用して厚み20 μ mで均一に塗布した。熱硬化接着剤としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(DGEBA)、ジシアンジアミド(DICY)、エポキシアダクト系硬化促進剤を混合したエポキシ系接着剤を用

いた。

接着剤を塗布した封止部材 29 で、有機 EL 素子 21 側の取り出し電極および電極リードの接合部を覆うように密着・配置して、圧着ロールを用いて密着封止して、有機 EL パネル（素子 No. 1～10）を作製した。なお、圧着条件は、圧着ロール温度 120℃、圧力 0.5 MPa、装置速度 0.3 m/min であった。

[0127] （有機 EL 素子・有機 EL パネルの評価）

以上のように作製した有機 EL パネル（素子 No. 1～10）について、下記の方法に従って、耐久性の評価を行った。

[0128] （耐久性の評価）

上記のように作製した有機 EL パネル（素子 No. 1～10）に、60℃、90%RH の環境下で 400 時間の加速劣化処理を施した後、加速劣化処理を施していない有機 EL パネルとともに、下記の黒点に関する評価を行った。

（黒点の評価）

加速劣化処理を施した有機 EL パネル及び加速劣化処理を施していない有機 EL パネルに対し、それぞれ 1 mA/cm² の電流を印加して 24 時間連続発光させた後、100 倍のマイクロスコープ（株式会社モリテックス製 MS-804、レンズ MP-ZE25-200）でパネルの一部を拡大して撮影を行った。撮影画像を 2 mm 四方に切り抜き、黒点の発生面積比率を求め、下記の式に従って素子劣化耐性率を算出し、下記の基準に従って耐久性を評価した。

評価ランクが、◎、○であれば、実用上好ましい特性であると判定した。

・素子劣化耐性率（%）＝（加速劣化処理を施していない素子（パネル）で発生した黒点の面積／加速劣化処理を施した素子（パネル）で発生した黒点の面積）×100

◎：素子劣化耐性率が、90%以上である

○：素子劣化耐性率が、60%以上、90%未満である

△：素子劣化耐性率が、20%以上、60%未満である

×：素子劣化耐性率が、20%未満である

こうして得られた評価結果を、表3に示す。

[0129] [表3]

素子 No.	ガスバリアーフィルム 試料 No.	有機EL素子評価	備考
1	1	×	比較例
2	3	×	比較例
3	5	○	本発明
4	7	◎	本発明
5	11	◎	本発明
6	13	◎	本発明
7	15	◎	本発明
8	16	◎	本発明
9	19	○	本発明
10	21	○	本発明

[0130] 表3に示した評価結果から明らかなように、本発明のガスバリアーフィルムは、有機EL素子の封止フィルムとして用いることが可能な、非常に高いガスバリアー性を有することがわかり、本発明のガスバリアーフィルムを用いた有機ELパネルは、耐久性に優れていることがわかる。

[0131] 以上のように、本発明に係るガスバリアーフィルム10は、高いガスバリアー性能を有しており、このガスバリアーフィルム10を用いた電子機器は耐久性に優れる。

[0132] なお、本発明の適用は上述した実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

産業上の利用可能性

[0133] 本発明は、以上のように構成されていることから、ガスバリアーフィルム及びガスバリアーフィルムを用いた電子機器として利用できる。

符号の説明

[0134]	1 0	ガスバリアーフィルム
	1 1	基材
	1 2	中間層
	1 3	ブリードアウト防止層
	1 4	ガスバリアー層
	2 0	有機E Lパネル（電子機器）
	2 1	有機E L素子（電子デバイス）
	1 0 0	真空紫外線照射装置

請求の範囲

[請求項1] ポリシラザンを含有する層に真空紫外線照射を施してなるガスバリアー層を、基材上に備えたガスバリアーフィルムであって、

前記ガスバリアー層は、下記（a）、（b）、（c）の全てを満たす化合物Aを、当該ガスバリアー層全体に対して1質量%以上、40質量%以下の範囲で含有していることを特徴とするガスバリアーフィルム。

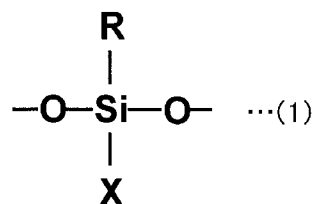
（a）Si-O結合を有し、且つSiと直接結合した有機基を有する。

（b）Si-H基またはSi-OH基を有する。

（c）分子量が90以上、1200以下である。

[請求項2] 前記化合物Aが、下記的一般式（1）の構造を有することを特徴とする請求項1に記載のガスバリアーフィルム。

[化1]



（式中、Rは有機基を表す。XはHまたはOHを表す。）

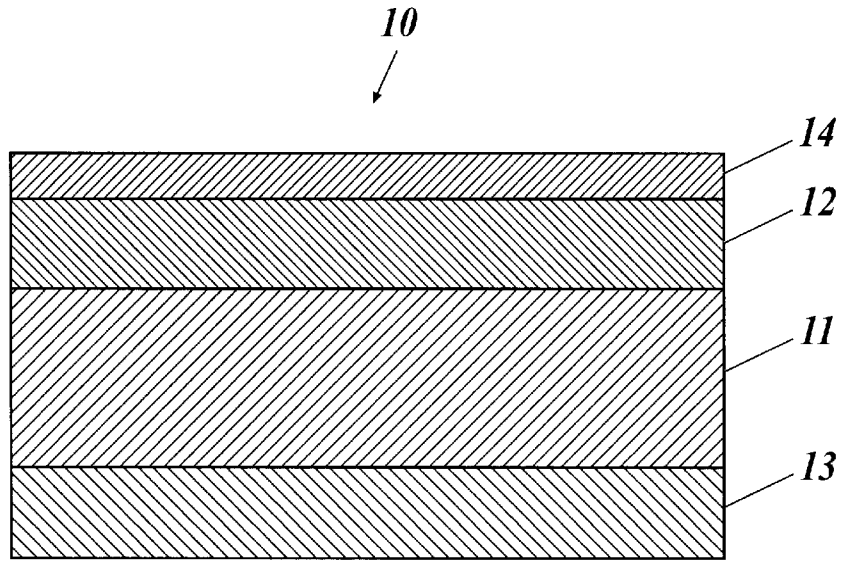
[請求項3] 前記化合物Aが、Si-O-Si結合からなる環状構造またはカゴ状構造を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のガスバリアーフィルム。

[請求項4] 前記有機基に含まれる炭素原子の数が6以下であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載のガスバリアーフィルム。

[請求項5] 前記有機基が、メチル基、エチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載のガスバリアーフィルム。

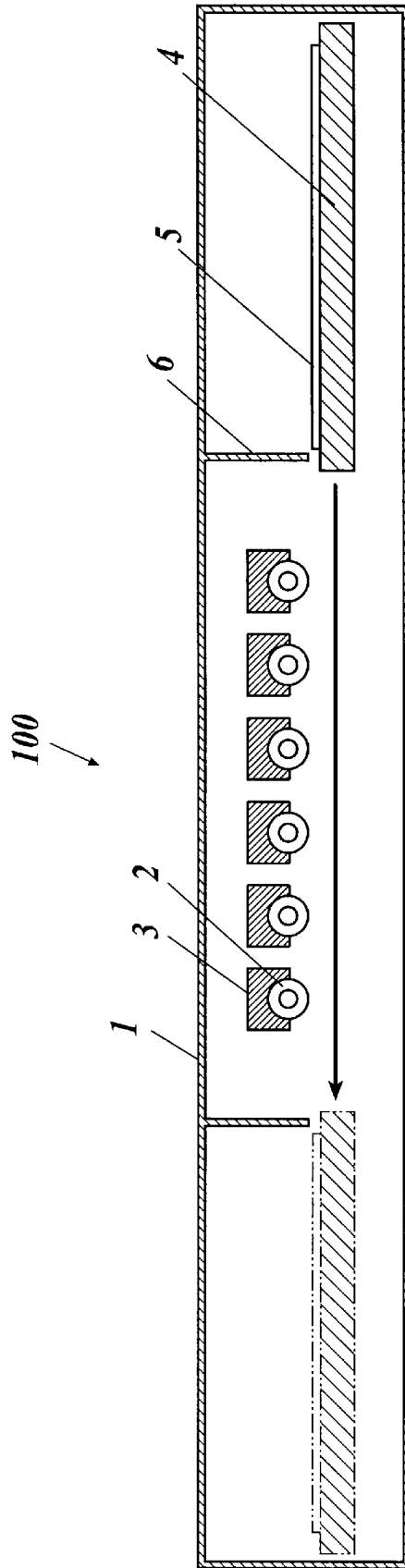
- [請求項6] 前記基材の表面粗さが、 R_z で200nm以上500nm以下であることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載のガスバリアーフィルム。
- [請求項7] 前記基材と前記ガスバリアー層の間に、少なくとも1層の中間層を備え、前記ガスバリアー層と接する前記中間層の表面粗さが、 R_z で200nm以上500nm以下であることを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載のガスバリアーフィルム。
- [請求項8] ガスバリアー層は、少なくとも250nmの膜厚を有することを特徴とする請求項1～7の何れか一項に記載のガスバリアーフィルム。
- [請求項9] 請求項1～8の何れか一項に記載のガスバリアーフィルムと、前記ガスバリアーフィルムによって封止された電子デバイスを備えることを特徴とする電子機器。

[図1]

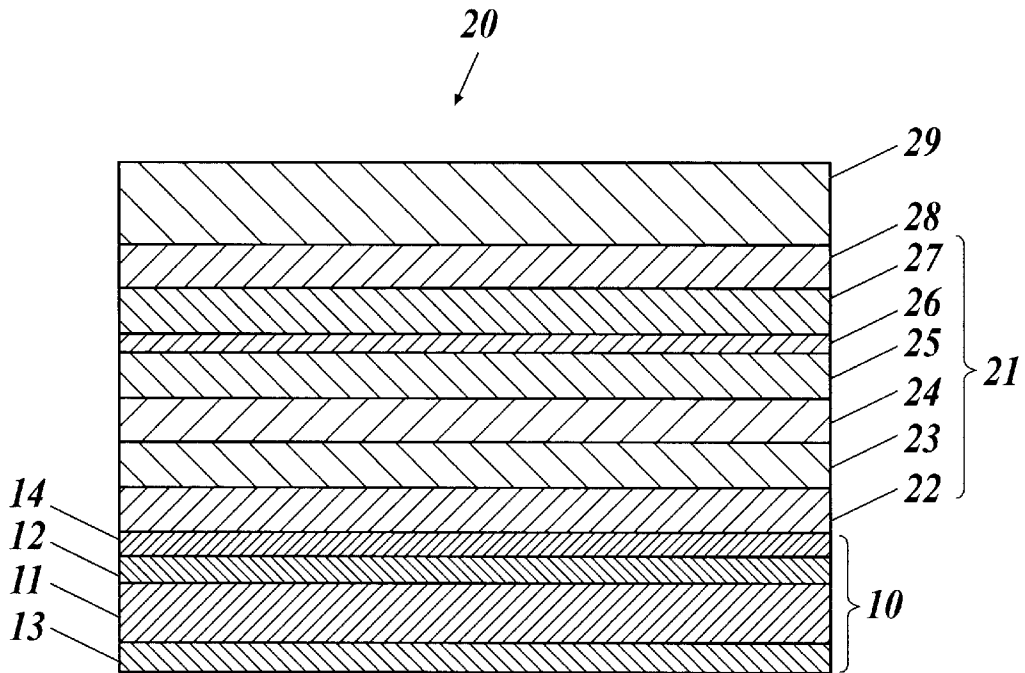
FIG.1

[図2]

FIG.2



[図3]

FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00 (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)

B32B9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
P, A	WO 2012/117990 A1 (AZ Electronic Materials Kabushiki Kaisha), 07 September 2012 (07.09.2012), entire text; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-9
A	WO 2006/016672 A1 (AZ Electronic Materials Kabushiki Kaisha), 16 February 2006 (16.02.2006), paragraph [0019] & US 2007/0259106 A1 & EP 1785459 A1 & JP 2006-054353 A	1-9
A	JP 2009-503157 A (Clariant International Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraph [0028] & US 2010/166977 A1 & EP 1910488 A	1-9

 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
30 November, 2012 (30.11.12)Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079732

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 2000-229384 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 August 2000 (22.08.2000), paragraphs [0112] to [0119] (Family: none)	1-9

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		
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		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
PA	WO 2012/117990 A1 (AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社) 2012.09.07, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2006/016672 A1 (AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社) 2006.02.16, 【0019】 & US 2007/0259106 A1 & EP 1785459 A1 & JP 2006-054353 A	1-9
A	JP 2009-503157 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッ ド) 2009.01.29, 【0028】 & US 2010/166977 A1 & EP 1910488 A	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 30.11.2012	国際調査報告の発送日 11.12.2012	
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) 山崎 利直 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 2932

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	JP 2000-229384 A (旭硝子株式会社) 2000.08.22, 【0112】 - 【0119】 (ファミリーなし)	1 - 9