

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5402818号
(P5402818)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.

F 1

H05B 33/04	(2006.01)	H05B 33/04
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14
H05B 33/02	(2006.01)	H05B 33/02

A

請求項の数 8 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2010-106186 (P2010-106186)
(22) 出願日	平成22年5月6日(2010.5.6)
(65) 公開番号	特開2011-238355 (P2011-238355A)
(43) 公開日	平成23年11月24日(2011.11.24)
審査請求日	平成24年9月21日(2012.9.21)

(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(74) 代理人	110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
(72) 発明者	工藤 伸司 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

審査官 大竹 秀紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガスバリア性フィルム、及びガスバリア性フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の少なくとも片面に、応力緩和層と、少なくとも珪素と酸素を有する化合物を含有するガスバリア層とを、この順に有するガスバリア性フィルムであって、該応力緩和層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 20) \times 10^{-6}/$ であり、該基材の150、30分における熱収縮率が0.1%以下であり、該ガスバリア層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 5) \times 10^{-6}/$ であり、かつ、該応力緩和層の熱膨張係数 > 該ガスバリア層の熱膨張係数の関係を満たすことを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項 2】

前記基材が、熱安定化した二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムであることを特徴とする請求項1記載のガスバリア性フィルム。 10

【請求項 3】

前記応力緩和層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 10) \times 10^{-6}/$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 4】

前記応力緩和層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 5) \times 10^{-6}/$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 5】

前記応力緩和層が2層以上あって、かつ、少なくとも基材側の1層の熱膨張係数が $(1.0 \sim 20) \times 10^{-6}/$ であり、ガスバリア層側の1層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 10)$

10

20

) × 10⁻⁶ / であり、更に、該基材側の応力緩和層の熱膨張係数の方が該ガスバリア層側の熱膨張係数より大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 6】

前記応力緩和層が、無機物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 7】

前記無機物が、少なくとも酸化珪素、窒化酸化珪素、炭化酸化珪素から選ばれるいづれかであることを特徴とする請求項 6 記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のガスバリア性フィルムのガスバリア層が、ポリシラザン含有液を、基材の上に塗布して塗布膜を形成した後に、180 nm 以下の波長成分を有する真空紫外線の照射処理を施したガスバリア層であることを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に電子デバイス（有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子ともいう）、液晶素子）等のパッケージ、または有機光電変換素子（有機太陽電池）や有機エレクトロル等のプラスチック基材といったディスプレイ材料に用いられるガスバリア性フィルムおよび該ガスバリア性フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、プラスチック基材やフィルムの表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の金属酸化物の薄膜を形成したガスバリアフィルムは、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、食品や工業用品およ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、包装用途以外にも液晶表示素子、光電変換素子（太陽電池）、有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）基材等使用されている。

【0004】

この様な分野での包装材料としてアルミ箔等が広く用いられているが、使用後の廃棄処理が問題となっているほか、基本的には不透明であり、外から内容物を確認することができないという課題を抱えており、更に、太陽電池や有機 EL のフロント側用途の材料では透明性が求められており、適用することができない。

【0005】

特に、液晶表示素子、有機 EL 素子、光電変換素子などへの応用が進んでいる透明基材には、近年、軽量化、大型化という要求に加え、ロール・トゥ・ロールでの生産が可能であること、長期信頼性や形状の自由度が高いこと、曲面表示が可能であること等の高度な要求が加わり、重くて割れやすく大面積化が困難なガラス基材に代わって透明プラスチック等のフィルム基材が採用され始めている。

【0006】

しかしながら、透明プラスチック等のフィルム基材はガラスに対しガスバリア性が劣るという問題がある。例えば、有機光電変換素子用の材料として用いた場合、ガスバリア性が劣る基材を用いると、水蒸気や空気が浸透して有機膜が劣化し、光電変換効率あるいは耐久性等を損なう要因となる。

【0007】

また、電子素子用基材として高分子基材を用いた場合には、酸素や水分子が高分子基材を透過して電子素子内に浸透、拡散し、素子を劣化させてしまうことや、電子素子内で求められる真空度を維持できないといった問題を引き起こす。

10

20

30

40

50

【0008】

その様な問題を解決するためにフィルム基材上に金属酸化物薄膜を形成してガスバリア性フィルム基材とすることが知られている。最近では有機太陽電池や有機EL素子等の水分に弱い有機物のガスバリア性フィルムとしては、水蒸気透過率が $1 \times 10^{-3} \text{ g / m}^2 \cdot \text{day}$ を下回るようなバリア性能が求められている。

【0009】

そのような中、バリア層としては 250 nm 以下の膜厚のポリシラザン膜を湿式法で形成し真空紫外光を照射することを2回以上繰り返すことによりガスバリア層を2層以上積層形成する技術が開示されているが（例えば、特許文献1参照）、基材の熱安定化やバリア層と基材の熱膨張を調整した応力緩和の設計が無く、ガスバリア性は不十分であった。10

【0010】

そこで、従来の剛直なガラスバリアから可撓性のあるバリアフィルム構成とした場合、汎用樹脂基材（代表例：PET）とバリア層の熱物性（熱膨張係数・熱収縮率）が異なるため、製造においてバリア層改質（転化）時の効率を上げるために加熱、ユーザーへの輸送時や、ユーザーの使用時にかかる熱によって伸縮の物性差に伴うバリア層／基材間の剥離やバリア層への負荷によるクラックの発生に伴うバリア性能の低下などの課題があった。。

【0011】

このようなバリア層／基材間の熱物性（熱膨張係数・熱収縮率）差や樹脂基材の寸法安定性が低いという課題を解決すべく、用いる基材自身を改善した特殊な基材を用いる各種の方法が提案されている。20

【0012】

まず、ガラス転移温度が 150°C 以上のポリマーからなるフィルムを、1軸または2軸の方向に延伸した後、または、延伸しながら、前記ポリマーの架橋反応を行うことを特徴とする光学フィルムをバリアフィルムの基材とする技術が開示されているが（例えば、特許文献2参照）、水蒸気バリア性が十分ではなかった。

【0013】

次に、基材を熱膨張係数の小さいスーパーエンジニアリングプラスチックであるポリイミドフィルムとする技術が開示されて（例えば、特許文献3参照）いる。この場合、基材自体が可視光吸収を持つため、特に透明性を要求されるフロントシート側では好適ではなく、尚且つ、水蒸気バリア性も十分得られなかつた。30

【0014】

次に、熱安定化処理した延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムを表示素子（有機ELなど）のバリア基材に用いる技術が開示されているが（例えば、特許文献4参照）、これだけでは十分なバリア性を得ることはできなかつた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2009-255040号公報

【特許文献2】特開2007-90557号公報

【特許文献3】特開2009-31611号公報

【特許文献4】特開2010-7090号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の課題は、ガスバリア性、耐熱性に優れ、尚且つ、ガラス基材などの剛直な基材に依らず、汎用（膜厚・光学特性・その他の市販グレードが最も多い）・安価・可撓性のあるPETフィルムを使用可能とするため工業的な価値が高いガスバリア性フィルム及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【0018】

1. 基材の少なくとも片面に、応力緩和層と、少なくとも珪素と酸素を有する化合物を含有するガスバリア層とを、この順に有するガスバリア性フィルムであって、該応力緩和層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 20) \times 10^{-6}$ /である、該基材の150、30分における熱収縮率が0.1%以下であり、該ガスバリア層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 5) \times 10^{-6}$ /であり、かつ、該応力緩和層の熱膨張係数>該ガスバリア層の熱膨張係数の関係を満たすことを特徴とするガスバリア性フィルム。

2. 前記基材が、熱安定化した二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムであることを特徴とする前記1記載のガスバリア性フィルム。 10

【0019】

3. 前記応力緩和層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 10) \times 10^{-6}$ /であることを特徴とする前記1又は2記載のガスバリア性フィルム。

【0020】

4. 前記応力緩和層の熱膨張係数が $(0.5 \sim 5) \times 10^{-6}$ /であることを特徴とする前記1又は2記載のガスバリア性フィルム。

【0021】

5. 前記応力緩和層が2層以上あって、かつ、少なくとも基材側の1層の熱膨張係数が $(10 \sim 20) \times 10^{-6}$ /であり、ガスバリア層側の1層の熱膨張係数は $(0.5 \sim 10) \times 10^{-6}$ /であり、更に、該基材側の応力緩和層の熱膨張係数の方が該ガスバリア層側の熱膨張係数より大きいことを特徴とする前記1~4のいずれか1項記載のガスバリア性フィルム。 20

【0022】

6. 前記応力緩和層が無機物を含むことを特徴とする前記1~5のいずれか1項記載のガスバリア性フィルム。

【0023】

7. 前記無機物が少なくとも酸化珪素、窒化酸化珪素、炭化酸化珪素から選ばれるいずれかであることを特徴とする前記6記載のガスバリア性フィルム。

【0025】

8. 前記1~7のいずれか1項記載のガスバリア性フィルムのガスバリア層が、ポリシリザン含有液を、基材の上に塗布して塗布膜を形成した後に、180nm以下の波長成分を有する真空紫外線の照射処理を施したガスバリア層であることを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。 30

【発明の効果】

【0028】

本発明により、ガスバリア性、耐熱性に優れ、尚且つ、ガラス基材などの剛直な基材に依らず、汎用・安価・可撓性のあるPETフィルムを使用可能とするため、ロール・トウ・ロールでの生産が可能で工業的な価値が高いガスバリア性フィルムとその製造方法を提供することが可能となる。 40

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明のプラズマCVD装置の一例を示す構成図である。

【図2】本発明の有機電子デバイスの例の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】

<ガスバリア性フィルム>

本発明のガスバリア性フィルムは、基材上の、少なくとも1層の応力緩和層の表面に珪素化合物を含有する液を塗布することで、少なくとも1層のガスバリア層を形成することで得られる。

【0032】

本発明のガスバリアフィルムのガスバリア性としては、JIS K 7129B法に従って測定した水蒸気透過率(水蒸気透過度: 25 ± 0.5 、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 10^{-3} g / (m² · 24h)以下であることが好ましく、更に好ましくは 10^{-4} g / (m² · 24h)以下であり、特に好ましくは 10^{-5} g / (m² · 24h)以下である。

【0033】

また、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過率(酸素透過度)が $0.01\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot 0.1\text{MPa/day})$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.001\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot 0.1\text{MPa/day})$ 以下である。

【0034】

(ガスバリア性フィルムの層構成)

本発明は、樹脂基材の少なくとも片面に、応力緩和層、少なくとも珪素と酸素を含むガスバリア層をこの順に有するガスバリア性フィルムであって、当該応力緩和層の熱膨張係数が(0.5~20) × 10⁻⁶ / であることを特徴とするガスバリア性フィルムである。

【0035】

樹脂基材と無機バリア層の熱的な物性差、より具体的には、熱膨張差を調整した応力緩和をガスバリア性フィルムの層構成として設計することで、基材として従来の剛直なガラスから可撓性のある汎用樹脂基材(代表例: PET)を用いても、製造においてガスバリア層改質(転化)時の効率を上げるための加熱、ユーザーへの輸送時やユーザーの使用時にかかる熱による伸縮率差に伴うガスバリア層/基材間の剥離やガスバリア層への負荷によるガスバリア性能の低下などの課題の改善されたガスバリア性フィルムが提供可能となる。本発明において参考となる熱膨張係数の一覧を表1に記載する。尚、熱膨張係数は同じ組成であっても製造方法(プロセス)により異なることが知られている。特に樹脂ではこの点が顕著であり、表1はあくまでも参考となる代表的な値の例である。

【0036】

10

20

30

【表1】

物質名	組成	熱膨張係数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
石英ガラス 別名：溶融石英、溶融性シリカ	SiO_2	0.5~1.4
結晶性シリカ	SiO_2	5
硬質ガラス(ホウ珪酸ガラス)	$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	3.4~6
Pyrex(硬質ガラス)	$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	3.2
並ガラス(ソーダ石灰ガラス)	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$	9~10
ケイ素	Si	2.8~7.3
シリコン(単結晶・多結晶)	Si	2.5~4.5
アモルファスシリコン	Si	1.5~4
窒化ケイ素	$\text{SiN} (\approx \text{Si}_3\text{N}_4)$	2~5.4
炭化ケイ素	SiC	4~6.5
窒化炭化ケイ素	SiC_3N	4~6.5
アルミニウム	Al	23.1
アルミナ	Al_2O_3	6~9
窒化アルミニウム	AlN	5
鉄	Fe	12
ステンレス鋼：SUS304	$\text{Fe}/\text{Cr}/\text{Ni}=74/18/8$	17~18
ステンレス鋼：SUS410	$\text{Fe}/\text{Cr}=87/13$	10~11
酸化チタン	TiO_2	9
酸化亜鉛	ZnO	2.9
PET樹脂	PET	60~70
PET 2軸延伸フィルム	PET	15~40
PEN 2軸延伸フィルム	PEN	13~40
ポリイミド(一般)	ポリイミド	10~50
低熱膨張ポリイミドフィルム カプトン EN-A	ポリイミド	5
PPS	ポリフェニレンサルファイド	13~23
ガラスクロス強化フィルム	ガラスクロスにエポキシ樹脂含侵	18

※25~100°C

【0037】

上記数値は下記文献から引用した。

http://www.shinano-sic.co.jp/w_sic_data4.html<http://www.asuzac-ceramics.jp/material/material2.htm><http://www.kyocera.co.jp/fcworld/charact/heat/thermaexpan.html><http://mh.rgr.jp/memo/mq0101.htm><http://www.jrg.co.jp/hardglass.html><http://www.hakko.co.jp/qa/qakit/html/h01020.htm><http://www.covalent.co.jp/jpn/products/semicon/tpss.html><http://www.td-net.co.jp/kapton/topics/20080109.html>http://www.shalwin.co.jp/html/technicaldata/tec_other_21.pdf<http://www.idemitsu.co.jp/ipc/resin/pps/index.html><http://www.eisyo.co.jp/kakoho/jusi.htm>

10

20

30

40

50

<http://www.mgc.co.jp/seihin/a/nmxid6/nature.html>
<http://www.cyber-reps.com/ota/netsubouchou.html>
http://www.toray.jp/films/products/mictron/mic_008.html

(熱膨張係数の測定)

本発明の熱膨張係数の測定は、測定装置としてアルバック理工(株)製熱機械試験装置TMA-9500を用いて、引っ張り荷重2gで測定した。温度範囲は25~100(昇温速度5/分、測定環境:25~30%RH)である。線膨張係数としては、10試料測定し上記温度範囲において温度-伸びの関係が直線となる近似をTMA装置上で実施し、その平均値より求めた。

【0038】

$$\text{熱膨張係数(線膨張率)} = \frac{L}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \cdot T$$

(L : 試料の伸び、 L_0 : 試料の長さ、 T : 温度上昇)

本発明のガスバリア性フィルムの層構成の設計思想は、熱膨張係数(Coefficient of thermal expansion: CTE)が大きく異なる層が隣接し積層されると耐熱性が損なわれるという観点から、応力緩和層のCTEが、基材のCTE以下、ガスバリア層のCTE以上を提案するものである。

【0039】

この場合、ガスバリア層が酸化珪素であると、ガスバリア層のCTE値は $(0.5~5) \times 10^{-6}/$ であり、2軸延伸PETフィルムのCTE値が $(15~20) \times 10^{-6}/$ であることから、応力緩和層のCTEが $(0.5~20) \times 10^{-6}/$ であることが特徴であり、更に応力緩和層の熱膨張係数が $(0.5~10) \times 10^{-6}/$ であることがより好ましく、特に $(0.5~5) \times 10^{-6}/$ であることが好適である。

【0040】

(応力緩和層の複数積層化)

本発明のガスバリア性フィルムの層構成の設計思想より、隣接する層間の熱膨張係数の乖離を抑制するために、より好適な構成として、適切な応力緩和層を2層以上の複数積層化する下記構成とすることが提案できる。基材に近い側から、応力緩和層1、2・・・とすると、

応力緩和層1のCTE 応力緩和層2のCTE ... ガスバリア層のCTE

上述の構成により、可撓性と耐熱性の両面を兼ね備え、かつ、高いガスバリア性を保持することが可能となる。

【0041】

応力緩和層は、ガスバリア性を具備した無機層から成る無機の応力緩和層であってもよい。応力緩和層がガスバリア性を有する場合、本発明では、基材から最も遠く、かつCTEが最も低いガスバリア性を有する層をガスバリア層とする。

【0042】

(複数ユニットの積層)

本発明では、複数の応力緩和層のユニットを積層化することで更に高いガスバリア性を発現することが可能である。

【0043】

上記のように複数積層化する場合、基材の応力緩和層上にポリシラザン等の珪素化合物を塗布した後、改質処理を施して無機の応力緩和層とし、更に同様の処理を施して、所望の数の無機の応力緩和層を積層した後ガスバリア層を作製することが好ましい。

【0044】

尚、ユニットを積層する際の各層は次の層を塗布で設ける前に、層の最表面を公知の表面処理方法により濡れ性向上の処理した後に、塗布することが好ましい。

【0045】

しかしながら、次の層を気相積層法で設ける場合は、気相積層法で設置する層の表面処理(前処理)を割愛しても比較的問題なく積層可能である。これらの各層のCTEはそれぞれ、上記条件を満足するように設計する。

10

20

30

40

50

【0046】

(ガスバリア層)

本発明において、基材から、最も外側にあって、C T E の最も小さいガスバリア層は、少なくとも酸化珪素を含有する無機層である。

【0047】

ガスバリア層の膜厚は、30 nm ~ 1000 nmが好ましく、より好ましくは30 nm ~ 500 nm、更に好ましくは30 nm ~ 300 nm、特には30 nm ~ 150 nmである。30 nm以上とすると膜厚均一性が良好となり、ガスバリア性能に優れる。1000 nm以下にすると、屈曲によるクラックが急激に入ることが少くなり、500 nm以下、300 nm以下、150 nm以下と薄膜化していくと順次改善される。

10

【0048】

尚、応力緩和層が、ガスバリア性を具備した無機の応力緩和層であって、積層する場合、1層目の膜厚 2層目の膜厚 3層目の膜厚 n層目の膜厚とすることでクラックを防止することができ、好ましい。

【0049】

ガスバリア層の成膜方法としては、蒸着法、スパッタリング法もしくはイオンプレーティング法等の物理的気相成長法(PVD)、化学的気相成長法(CVD)等の真空系を用いた原子堆積法、ゾルゲル法等を用いることができるが生産性および平滑性の観点から塗布方式であることが好ましい。

【0050】

塗布方法は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、スピンドルコート法、グラビアコート法、スライドコート法などの一般的な塗布方法を用いることが可能である。

20

【0051】

その中でも該ガスバリア層は少なくとも一層のポリシラザン化合物を含有する塗布液を塗布して作製することが好ましい。また、ガスバリア性の観点からガスバリア層は酸化処理されていることが好ましい。

【0052】

特に本発明のガスバリア層は塗布によって得られていることが好ましい。ドライプロセスで作製すると大型真空装置が必要になることから生産性が劣化するばかりでなく、通常の方法だと各層間に明らかな界面が形成され、層間剥離が発生しやすくなる。更には、ドライプロセスで積層構造を作製した場合には表面平滑性も劣化しやすく、パーティクルと呼ばれる副生物である異物が故障点となる場合があるなどの課題が多いことを確認した。

30

【0053】

(ポリシラザン含有液の塗布ガスバリア層)

本発明に係るガスバリア層はポリシラザン化合物を塗布し、改質処理によって得られることが好ましい。

【0054】

具体的には、酸化処理を施すため、雰囲気の酸素比率を0.001% ~ 5%で改質処理を行う。

40

【0055】

尚、膜厚は処理時間により制御可能であり、処理時間を長くすれば厚く、短くすれば薄くすることができる。

【0056】

ポリシラザン化合物から、ガスバリア層(酸化珪素)を得るには、改質として酸化処理が必要であるにも係わらず、低酸素比率の改質雰囲気で酸化可能である理由に関しては、構成や製造工程によっては、改質処理前のポリシラザン塗布層、及びポリシラザン塗布層に隣接する応力緩和層の表面または層内に、水分や酸素などの酸素源が多く存在するためと推測している。

【0057】

50

ポリシラザン化合物の塗布方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体例としては、スピンコート法、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。

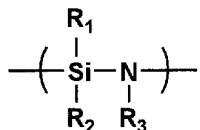
【0058】

本発明で用いられる「ポリシラザン」とは、珪素-窒素結合を持つポリマーで、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 等からなる SiO_2 、 Si_3N_4 および両方の中間固溶体 SiO_xN_y 等のセラミック前駆体無機ポリマーである。

【0059】

【化1】

10



【0060】

式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 のそれぞれは、独立に、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、アルコキシ基などを表す。

20

【0061】

本発明では、得られるガスバリア膜としての緻密性の観点からは、 R_1 、 R_2 および 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。

【0062】

一方、その Si と結合する水素部分が一部アルキル基等で置換されたオルガノポリシラザンは、メチル基等のアルキル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいポリシラザンによるセラミック膜に韌性を持たせることができ、より(平均)膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる利点がある。用途に応じて適宜、これらパーヒドロポリシラザンとオルガノポリシラザンを選択してよく、混合して使用することもできる。

30

【0063】

パーヒドロポリシラザンは直鎖構造と6および8員環を中心とする環構造が存在した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)であり、液体または固体の物質であり、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。

【0064】

低温でセラミック化するポリシラザンの別の例としては、上記化1のポリシラザンに珪素アルコキシドを反応させて得られる珪素アルコキシド付加ポリシラザン(特開平5-238827号公報)、グリシドールを反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン(特開平6-122852号公報)、アルコールを反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン(特開平6-240208号公報)、金属カルボン酸塩を反応させて得られる金属カルボン酸塩付加ポリシラザン(特開平6-299118号公報)、金属を含むアセチルアセトナート錯体を反応させて得られるアセチルアセトナート錯体付加ポリシラザン(特開平6-306329号公報)、金属微粒子を添加して得られる金属微粒子添加ポリシラザン(特開平7-196986号公報)等が挙げられる。

40

【0065】

ポリシラザンを含有する液体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

50

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好ましくない。具体的には、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る。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。これらの溶剤は、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度、等目的にあわせて選択し、複数の溶剤を混合しても良い。

【0066】

ポリシラザン含有塗布液中のポリシラザン濃度は目的とするシリカ膜厚や塗布液のボットライフによっても異なるが、0.2～35質量%程度である。

【0067】

有機ポリシラザンは、そのSiと結合する水素部分が一部アルキル基等で置換された誘導体であってもよい。アルキル基、特にもっとも分子量の少ないメチル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいシリカ膜に韌性を持たせることができ、より膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる。

【0068】

酸化珪素化合物への転化を促進するために、アミンや金属の触媒を添加することもできる。具体的には、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製 アクアミカ NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140などが挙げられる。なかでも、触媒を含有しないパーキドロポリシラザンからなる、NN120、NN110を用いることが、さらに緻密でガスバリア性の高いガスバリア層を形成する上で最も好ましい。

【0069】

また、塗布された膜は溶媒が除去された均一な乾燥膜を得る上で、アニールする様が好ましい。アニール温度は、好ましくは60～200、更に好ましくは70～160である。アニール時間は、好ましくは5秒～24時間程度、更に好ましくは10秒～2時間程度である。

【0070】

このように、次工程に続く転化処理前に、前述した範囲でアニールを行うことにより、均一な塗布膜を安定に得ることができる。

【0071】

尚、アニールは、一定温度で行ってもよく、段階的に温度を変化させてもよく、連続的に温度を変化(昇温および/または降温)させてもよい。アニールの際には、反応を安定化するために湿度を調節することが好ましく、通常30%RHから90%RH、より好ましくは40%RHから80%RHである。

【0072】

<改質処理の前処理>

先述したように、構成や製造工程によっては、改質処理前のポリシラザン塗布層、及びポリシラザン塗布層に隣接する応力緩和層の表面または層内に、水分や酸素などの酸素源が多く存在する。

【0073】

最終形態として、ガスバリア性フィルムは有機電子素子に用いられるが、この際に、ガスバリア性フィルム自体が含有する水分や酸素などが素子の阻害因子であるので、改質処理の実施前に前処理として、真空処理・加熱真空処理を行い余分な水分や酸素などの除去処理を行うことが好適である。プロセス上、このタイミングでの、水分や酸素などの除去処理が有用であるのは、改質処理後のガスバリア性が向上した後で、ガスバリア性フィルムに閉じ込められた水分や酸素の除去処理が困難となるからである。

【0074】

<改質処理>

10

20

30

40

50

ポリシラザンの酸化処理としては、水蒸気酸化および／または加熱処理（乾燥処理を含む）、紫外線照射による処理等が知られている。

【0075】

本発明で好ましく用いられるのは紫外線照射処理である。酸素の存在下で紫外光を照射することで活性酸素やオゾンが発生し、酸化反応をより進行させることができる。

【0076】

この活性酸素やオゾンは非常に反応性が高く、例えば、珪素化合物としてポリシラザンを選択した場合、珪素酸化物の前駆体であるポリシラザン塗布膜は、シラノールを経由することなく直接酸化されることで、より高密度で欠陥の少ない珪素酸化物膜が形成される。

10

【0077】

更に反応性オゾンの不足分を光照射部とは異なる部分で、放電法などの公知の方法により酸素からオゾンを生成し、紫外線照射部に導入しても良い。

【0078】

このときに照射する紫外線の波長は特に限定されるところではないが、紫外光の波長は100 nm～450 nmが好ましく、150 nm～300 nm程度の紫外光を照射することがより好ましい。

【0079】

光源は、低圧水銀灯、重水素ランプ、Xeエキシマーランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザーなどを用いることができる。ランプの出力としては400W～30kW、照度としては100mW/cm²～100kW/cm²、照射エネルギーとしては10mJ/cm²～5000mJ/cm²が好ましく、100mJ/cm²～2000mJ/cm²がより好ましい。また、紫外線照射の際の照度は1mW/cm²～10W/cm²が好ましい。ポリシラザン塗布膜に酸化性ガス雰囲気下で紫外線を照射することにより、ポリシラザンが高密度の珪素酸化物膜、すなわち高密度シリカ膜に転化するが、該シリカ膜の膜厚や密度は紫外線の強度、照射時間、波長（光のエネルギー密度）により制御が可能であり、所望の膜構造を得るためにランプの種類を使い分ける等、適宜選択することが可能である。また、連続的に照射するだけでなく複数回の照射を行ってもよく、複数回の照射が短時間ないわゆるパルス照射で有っても良い。

20

【0080】

また、紫外線照射と同時に該塗膜を加熱することも、反応（酸化反応、転化処理ともいう）を促進するために好ましく用いられる。加熱の方法は、ヒートブロック等の発熱体に基材を接触させ熱伝導により塗膜を加熱する方法、抵抗線等による外部ヒーターにより雰囲気を加熱する方法、IRヒーターの様な赤外領域の光を用いた方法等が挙げられるが、特に限定はされない。塗膜の平滑性を維持できる方法を適宜選択してよい。

30

【0081】

加熱する温度としては、50～200の範囲が好ましく、更に好ましくは80～150の範囲であり、加熱時間としては1秒～10時間の範囲が好ましく、更に好ましくは10秒～1時間の範囲で加熱することである。

【0082】

その中でもよりフォトンエネルギーが大きい180 nm以下の波長成分を有する真空紫外線照射によって処理することが好ましい。エネルギーが小さいとポリシラザンの効果が不十分となりガスバリア性が低くなる為である。

40

【0083】

<180 nm以下の波長成分を有する真空紫外線照射による処理>

本発明において、好ましい方法として、真空紫外線照射による改質処理が挙げられる。真空紫外線照射による処理は、化合物内の原子間結合力より大きい100～180 nmの光エネルギーを用い、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみによる作用により、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、膜の形成を行う方法である。

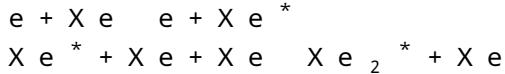
50

【0084】

上述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。

【0085】

1. エキシマ発光とは、 Xe 、 Kr 、 Ar 、 Ne など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、放電など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に 172 nm のエキシマ光を発光する。¹⁰ 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。加えて発光効率が他の希ガスよりも高いことや大面積へ照射するためのランプを石英ガラスで作製できることから Xe エキシマランプを好ましく使用することが出来る。

【0086】

エネルギーの観点だけからだと Ar エキシマ光（波長 126 nm）が最も高く、高いポリシラザン層の改質効果が期待される。しかし、 Ar エキシマ光は石英ガラスでの吸収が無視できないほど大きくなるため、二酸化珪素ガラスではなく炭酸カルシウムガラスを用いる必要がある。しかし、炭酸カルシウムガラスは非常に割れやすく大面積を照射するランプとしては製造が困難であるのが実情である。²⁰

【0087】

Xe エキシマランプは波長の短い 172 nm の紫外線を单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 172 nm 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膜の改質を実現できる。したがって、波長 185 nm、254 nm 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材などへの照射を可能としている。

【0088】

本発明者らの検討によれば、エキシマ照射処理時の環境としては酸素濃度が 0.001 ~ 5 % であると好ましい。さらには 0.01 ~ 3 % であると性能が安定して好ましい。酸素濃度が 5 % を超えると結合の切断よりも活性酸素等を発生させる方にエネルギーを消費してしまい、0.001 % 以下に下げてもエキシマ光の照射効率は殆ど変化せず、改質効率および膜の組成制御性も変化しないため、雰囲気の置換時間を余計に要するため生産性的向上が見込みにくい。また、ステージ温度については熱をかけるとより反応が促進され好ましい。その場合の温度は 50 ℃ 以上、基材の $T_g + 80$ ℃ 以下の温度が好ましく、基材 $T_g + 30$ ℃ 以下が基材を痛めずに反応性が良好になるために更に好ましい。³⁰

【0089】

原理的には、比較的厚膜に塗布した膜に長時間エキシマ照射することで、1回の塗布で形成した塗膜から厚いガスバリア層を得ることが可能であるが、厚膜は欠陥を発生しやすいためガスバリア機能は発現しにくい。逆に薄膜過ぎても十分なガスバリア機能は発現しない。従って、前述したようにポリシラザンの膜厚は、30 nm ~ 1000 nm が好ましく、より好ましくは 30 nm ~ 500 nm、更に好ましくは 30 nm ~ 300 nm、特に 30 nm ~ 150 nm であり、この膜厚の改質をはかりガスバリア層化する。⁴⁰

【0090】

ガスバリア機能を高めるために、ガスバリア層を積層、具体的には、ポリシラザン塗布と改質処理の一連の工程の繰り返しを行っても良い。

【0091】

< 高照射強度処理と最大照射強度 >

10

20

30

40

50

照射強度が高ければ、光子とポリシラザン内の化学結合が衝突する確率が増え、改質反応を短時間化することができる。また、内部まで侵入する光子の数も増加するため改質膜厚も増加および／または膜質の良化（高密度化）が可能である。但し、照射時間を長くしそうすると平面性の劣化やガスバリア性フィルムの他の材料にダメージを与える場合がある。一般的には、照射強度と照射時間の積で表される積算光量で反応進行具合を考えるが、酸化シリコンの様に組成は同一でも、様々な構造形態をとること材料に於いては、照射強度の絶対値が重要になる場合もある。

【0092】

従って、本発明では真空紫外線照射工程において、少なくとも1回は100～200mW/cm²の最大照射強度を与える改質処理を行うことが好ましい。¹⁰ 100mW/cm²以上とすることにより、急激な改質効率が劣化することなく、処理に時間を短期間とでき、200mW/cm²以下とすることにより、ガスバリア性能の効率よく持たせることができ（200mW/cm²を超えて照射してもガスバリア性の上昇は鈍化する）、基材へのダメージばかりでなく、ランプやランプユニットのその他の部材へのダメージも抑えることができ、ランプ自体の寿命も長期化できる。

【0093】

<真空紫外線の照射時間>

照射時間は、任意に設定可能であるが、基材ダメージや膜欠陥生成の観点およびガスバリア性能のバラつき低減の観点から高照度工程での照射時間は0.1秒～3分間が好ましい。より好ましくは0.5秒～1分である。²⁰

【0094】

<真空紫外光照射時の酸素濃度>

本発明における、真空紫外光照射時の酸素濃度は10ppm～50000ppm（5%）とすることが好ましい。より好ましくは、1000ppm～30000ppm（3%）である。前記の濃度範囲より酸素濃度が高いと、酸素過多のガスバリア膜となり、ガスバリア性が劣化する。また前記範囲より低い酸素濃度の場合、大気との置換時間が長くなり生産性を落とすのと同時に、ロール・トゥ・ロールの様な連続生産を行う場合はウエップ搬送によって真空紫外光照射庫内に巻き込む空気量（酸素を含む）が多くなり、多大な流量のガスを流さないと酸素濃度を調整できなくなってくる。

【0095】

発明者らの検討によると、ポリシラザン含有塗膜中には、大気中の塗布時は酸素および微量の水分が混入し、更には塗膜以外の支持体にも吸着酸素や吸着水があり、照射庫内に敢えて酸素を導入しなくとも改質反応に要する酸素を供給する酸素源は十分にあることが分かった。むしろ、酸素ガスが多く（5～10%レベル）含まれる雰囲気で真空紫外光を照射した場合、改質後のガスバリア膜が酸素過多の構造となり、ガスバリア性が劣化する。また、前述した様に172nmの真空紫外光が酸素により吸収され膜面に到達する172nmの光量が減少してしまい、光による処理の効率を低下することになる。すなわち、真空紫外光照射時には、できるだけ酸素濃度の低い状態で、真空紫外光が効率良く塗膜まで到達する状態で改質処理することが好ましい。

【0096】

真空紫外光照射時にこれら酸素以外のガスとしては乾燥不活性ガスとすることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。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。

【0097】

（応力緩和層）

本発明において、基材とガスバリア層との間に、ガスバリア性フィルムにかかる応力を緩和するための層を設けることが特徴である。ここで言う応力とは、曲げ及び熱による基材とガスバリア層との間の伸縮差に起因するものである。

【0098】

10

20

30

40

50

特に、基材などの上に、前述した本発明の塗布型ガスバリア層を形成する場合、無機酸化物などの前駆体であるポリシラザンなどの塗布膜が、二酸化珪素膜および酸化窒化珪素膜に転化する際、高密度化し、膜の収縮が起こるため、応力が集中することで、ガスバリア層にクラックが発生するなどの問題が生じる場合がある。先述したように基材とガスバリア層の、熱膨張係数 (Coefficient of thermal expansion : CTE) に着目すると、その CTE の乖離から隣接し積層されると耐熱性が損なわれるため、下記を満たす材料を選択することになる。

【0099】

本発明において、ガスバリア層の転化に伴うクラック、及び、熱による基材とガスバリア層との間の伸縮差に伴う剥離・クラック、基材の CTE から、応力緩和層の CTE、応力緩和層の CTE からガスバリア層の CTE と順次低くすることにより抑制することができた。10

【0100】

具体的には、後述する有機層としての平滑層の有機物に無機物を混合する。または、有機無機のハイブリッド材料を用いることで形成される。容易ではないが、組成と膜の形成方法の選択により、平滑層兼応力緩和層とすることも可能である。膜の形成方法としてウェットコーティング法が、平滑性・生産性で好適である。また、応力緩和層が 2 層以上ある場合は、ガスバリア層側の応力緩和層は無機層であっても良い。

【0101】

この時、無機物としては、CTE を調整・抑制可能な材料が対象となるが、金属酸化物、珪素、シリコン（単結晶・多結晶）、アモルファス・シリコン、酸窒化珪素、窒化珪素、炭化珪素、窒化炭化珪素、窒化アルミニウムなどから選択できる。本願では特に金属酸化物類が好ましく、更に珪素酸化物類が好ましく、具体的には、酸化珪素、窒化酸化珪素、炭化酸化珪素が挙げられる。20

【0102】

また、有機無機のハイブリッド材料としては、CTE を調整・抑制可能な材料が対象となるが、本願では特に有機ポリシラザン、有機ポリシリコサン、反応性シリカ粒子（シリカ表面に有機反応性基を持つ）などの酸化珪素をセグメントとして持つ材料が、酸化珪素を主成分とするガスバリア層との、CTE 調整や親和性・密着性の点で好ましい。但し、反応性シリカ粒子のような酸化珪素成分が最表面にない材料を用いる場合は、親和性・密着性の点で有效地に寄与できない場合があるので、この場合は応力緩和層の形成後に応力緩和層の表面をスパッタ処理するなどして酸化珪素成分の露出を図ることが好ましい。30

【0103】

無機物及び有機無機のハイブリッド材料を用いる場合は、多くは粒子として扱うことになる。この粒径としては小さいものが好ましい。大きいと平滑性や応力緩和層の膜厚の均一性を損なう。具体的にはナノサイズであり、1 ~ 100 nm である。更に、1 ~ 30 nm であることが好ましい。

【0104】

有機物と無機物を混合し応力緩和層の形成する場合は、その混合比率は、各有機物と無機物の組み合わせによって異なるが、無機物が 80 質量 % 以上、更に好ましくは 90 質量 % 以上である。この程度の高い混合比率にして、所望の層を試験的に作製し、得られた CTE から、応力緩和層の製造方法を決定する。特に、応力緩和層を複数積層する場合はこの試作層の CTE から層順を決める。40

【0105】

本発明における応力緩和層の厚みとしては、10 nm ~ 10 μm、好ましくは 40 nm ~ 7 μm であることが望ましい。10 nm 以上にすることにより、無機物及び有機無機のハイブリッド材料である粒子径より十分に厚くでき平滑性の確保を可能とし、緩和機能を発現可能となる。また、10 μm 以下にすることにより、フィルムの光学特性のバランスを調整し易くなる。

【0106】

10

20

30

40

50

(プラズマ C V D 装置)

本発明の応力緩和層をプラズマ C V D で作製する場合に用いることのできる装置について図を用いて説明する。

【 0 1 0 7 】

図 1 において、プラズマ C V D 装置 1 はチャンバー 2 と、このチャンバー 2 内に配設された平行平板電極を構成する下部電極 3、上部電極 4 と、下部電極 3 に接続されたプラズマ発生装置 5 と、チャンバー 2 に排気弁 6 を介して接続された油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ等の排気装置 7 と、原料ガスをチャンバー 2 に導入するためのガス導入口 8 とを備えている。上記のガス導入口 8 は、原料ガス供給源 9 a , 9 b , 9 c に接続されているとともに、モノマー流量計 10 A、気化器 10 B を介して有機珪素化合物供給源 9 d 、9 e に接続されている。
10

【 0 1 0 8 】

このようなプラズマ C V D 装置 1 を使用したガスバリアフィルムの製造方法では、まず、下部電極 3 上に基材フィルム P を、被成膜面を上側として装着する。次いで、チャンバー 2 内を排気装置 7 により所定の真空中まで減圧し、下部電極 3 に所定の周波数を有する電力を投入する。そして、原料ガス供給源 9 a , 9 b , 9 c から供給される原料ガス、および、有機珪素化合物供給源 9 d 、9 e からモノマー流量計 10 A、気化器 10 B を介して供給される原料ガスをガス導入口 8 からチャンバー 2 内に導入し、排気装置 7 とチャンバー 2 との間にある排気弁 6 の開閉度を制御することにより、チャンバー 2 内を所定の圧力に維持する。これにより、導入された原料ガスが下部電極 3 と上部電極 4 との間でプラズマ化され、基材フィルム P に付着して炭化酸化珪素膜または窒化酸化珪素膜が成膜される。
20

【 0 1 0 9 】

尚、図 1 に示されるプラズマ C V D 装置 1 は、シート形状の基材フィルムに成膜する方式であるが、本発明のプラズマ C V D 装置は巻取り式であってもよい。

【 0 1 1 0 】

(基材)

基材は、ガスバリア層を保持することができる有機材料で形成されたものであれば特に限定されるものではない。

【 0 1 1 1 】

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 (P E T) 、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 (P E N) 、ポリカーボネート (P C) 、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル (P V C) 、ポリエチレン (P E) 、ポリプロピレン (P P) 、ポリスチレン (P S) 、ナイロン (N y) 、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基材、有機無機ハイブリッド構造を有するシリセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム (製品名 S i l a - D E C 、チッソ株式会社製) 、更には前記プラスチックを 2 層以上積層して成る基材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 (P E T) 、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 (P E N) 、ポリカーボネート (P C) などが好ましく用いられ、また、光学的透明性、耐熱性、無機層との密着性の点においては、有機無機ハイブリッド構造を有するシリセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルムが好ましく用いることができる。基材の厚みは 5 ~ 5 0 0 μm 程度が好ましく、更に好ましくは 2 5 ~ 2 5 0 μm である。本発明のガスバリア性フィルムは発光素子として使用する場合も鑑みて、ガラス転移温度 (T g) が 1 0 0 ℃ 以上であることが好ましい。また、熱収縮率も低いことが好ましい。
30
40

【 0 1 1 2 】

さらに、本発明に係る基材は透明であることが好ましい。基材が透明であり、基材上に形成する層も透明であることにより、透明なガスバリア性フィルムとすることが可能となるため、太陽電池や有機 E L 素子等の透明基材とすることも可能となるからである。
50

【0113】

また、上記に挙げたプラスチック等を用いた基材は、未延伸フィルム・延伸フィルムがあるが、寸法安定性や熱安定性の観点から延伸フィルムが優れている。

【0114】

本発明に用いられる基材は、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、材料となるプラスチックを押し出し機により溶融し、環状ダイヤ 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を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、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などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（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、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ 2 ~ 10 倍が好ましい。10

【0115】

本発明の基材としては、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムが特に好ましい。理由としては最も汎用な樹脂フィルムであるため、膜厚種・光学特性・易接着層の有無や種類・熱安定化の処理などの市販グレードの品揃えが突出して多く、最も汎用であるため安価であるということから工業的に有用だからである。

【0116】

本発明の基材としては、フィルムメーカー標準の二軸延伸時の熱安定化に加え、フィルムメーカーがオプション（=追加熱処理）として行う熱安定化の実施が好ましい。これはメーカーにより異なるがインライン、オフライン、インライン・オフライン等がある。インラインではロール・ツウ・ロールの搬送系で扱うため必要最低限の張力を要するのが一般的だが、オフラインでは完全に張力の無い条件での熱処理が可能である。最終的に、延伸方向・延伸の垂直方向を問わず、両方向共に 150 ~ 30 分の熱収縮率が 0 . 1 % 以下とすることが特徴である。フィルムメーカーのオプションの熱安定化を実施しても、熱収縮率が 0 . 1 % 以下とならない場合は購入入手後に更に追加の熱安定化処理することが好ましい。20

【0117】

ここで述べる熱安定化処理とは、延伸成膜に起因するフィルムが本来有する収縮の大部分を生起させる（十分に緩和させる）ことにより、残留する収縮を非常に低く抑制し、その結果、高い熱的な寸法安定性を有するフィルムを作製するために、インラインの場合はフィルムを成膜の伸時に比べ低張力下で P E T のガラス転位温度を超えるがその融点未満の温度で加熱することによりフィルムをさらに熱安定化させる処理である。また、オフラインではより好ましい条件として張力なしでの処理が可能である。30

【0118】

このインライン熱安定化処理中にフィルムに掛ける張力は、フィルム幅に対し代表的には 5 kg / m 未満、好ましくは 3 . 5 kg / m 未満、代表的には 0 . 5 ~ 2 kg / m である。オフライン熱安定化処理に関しては張力なししか可能であり、この条件が好ましい。フィルムに残留する収縮を小さくする・無くすには張力なしでの熱処理 = オフライン熱安定化処理が最も優れている。40

【0119】

この熱安定化処理の温度は、最終フィルムに所望される特性の組合せに応じて変えることができるが、より高い温度ではより優れた、すなわち、低い残留収縮特性をもたらすが、各樹脂の耐熱性も考慮して適宜選択する。本願の P E T においては、135 ~ 250 である。好ましくは 170 ~ 250 である。更に好ましくは 190 ~ 250 である。加熱時間は使用した温度により決まるが、代表的には 10 秒 ~ 1 時間であり、20 秒 ~ 30 分の時間が好ましい。

【0120】

また、本発明に係る基材においては、コロナ処理を施してもよい。

【0121】

10

20

30

40

50

(有機層としての平滑層)

本発明では、ガスバリア性フィルムの曲げに対する応力を緩和する目的のほかに、突起等が存在する透明基材の粗面を平坦化するために、有機層を少なくとも基材と応力緩和層の間に設けてもよい。このような有機層は、たとえば感光性樹脂を含有する組成物を塗布乾燥後、硬化させて形成されることが好ましい態様である。

【0122】

有機層を構成する成分の基本骨格は、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄等からなるものであり、珪素やチタン、アルミニウム、ジルコニウム等の無機原子を基本骨格にした場合は上述のような効果が得られにくい。

【0123】

10

有機層の感光性樹脂としては、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。

【0124】

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、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、-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、-クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスペロン、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-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фин、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプ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、これらの光重合開始剤を1種または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0125】

有機層の形成方法は特に制限はないが、スピンドルティング法、スプレー法、ブレードコーティング法、ディップ法等のウェットコーティング法により形成することが好ましい。

【0126】

20

30

40

50

有機層の形成では、上述の感光性樹脂に、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、有機層の積層位置に関係なく、いずれの有機層においても、製膜性向上およ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。

【0127】

感光性樹脂を溶媒に溶解または分散させた塗布液を用いて有機層を形成する際に使用する溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレンギリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、-もしくは-テルピネオール等のテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、シクロヘキシリニアセテート、2-エトキシエチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等の酢酸エステル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、安息香酸メチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。
10

【0128】

有機層としての平滑層の平滑性は、JIS B 0601で規定される表面粗さで表現される値で、最大断面高さR_t(p)が、30nm以下であることが好ましい。更に10nm未満であることがより好ましい。この範囲よりも大きい場合には、応力緩和層を塗布した後の、凹凸を平滑化することが難しくなる場合がある。
20

【0129】

本発明における有機層の厚みとしては、1~10μm、好ましくは2~7μmであることが望ましい。1μm以上にすることにより、有機層を有するフィルムとしての平滑性を十分なものにし易くなり、10μm以下にすることにより、フィルムの光学特性のバランスを調整し易くなる。
30

【0130】

(有機層としての平滑層への添加剤)

好ましい態様の一つは、前述の感光性樹脂中に表面に光重合反応性を有する感光性基が導入された反応性シリカ粒子(以下、単に「反応性シリカ粒子」ともいう)を含むものである。
40

【0131】

ここで光重合性を有する感光性基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基に代表される重合性不飽和基などを挙げることができる。また感光性樹脂は、この反応性シリカ粒子の表面に導入された光重合反応性を有する感光性基と光重合反応可能な化合物、例えば、重合性不飽和基を有する不飽和有機化合物を含むものであってもよい。

【0132】

また、感光性樹脂としては、このような反応性シリカ粒子や重合性不飽和基を有する不飽和有機化合物に適宜汎用の希釈溶剤を混合することによって固形分を調整したものを用いることができる。

【0133】

ここで反応性シリカ粒子の平均粒子径としては、0.001μm~0.1μmの平均粒
50

子径であることが好ましい。平均粒子径をこのような範囲にすることにより、後述する平均粒子径 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の無機粒子からなるマット剤と組合せて用いることによって、本発明の効果である防眩性と解像性とをバランス良く満たす光学特性と、ハードコート性とを兼ね備えた平滑層を形成し易くなる。

【0134】

尚、このような効果をより得易くする観点からは、更に平均粒子径として $0.001 \mu\text{m} \sim 0.01 \mu\text{m}$ のものを用いることがより好ましい。

【0135】

有機層のガスバリア層との密着性が向上させ、また、基材を湾曲させたり、加熱処理を行った場合にクラックの発生を防止し、ガスバリア性フィルムの透明性や屈折率などの光学的物性を良好に保持する観点から、平滑層中には、上述の様な無機粒子を質量比として、応力緩和層よりも十分に少ない $20\text{ 質量\%} \sim 60\text{ 質量\%}$ の範囲で含有することが好ましい。10

【0136】

本発明では、重合性不飽和基修飾加水分解性シランが、加水分解性シリル基の加水分解反応によって、シリカ粒子との間に、シリルオキシ基を生成して化学的に結合しているようなものを、反応性シリカ粒子として用いることができる。

【0137】

加水分解性シリル基としては、例えば、アルコキシシリル基、アセトキシシリル基等のカルボキシリレートシリル基、クロルシリル基等のハロゲン化シリル基、アミノシリル基、オキシムシリル基、ヒドリドシリル基等が挙げられる。20

【0138】

重合性不飽和基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニイル基、シンナモイル基、マレート基、アクリルアミド基等が挙げられる。

【0139】

本発明に用いられる平滑層の厚みとしては、基材の平滑性を向上し、更に、基材の光学特性のバランスを調整し易くなると共に、平滑層を基材の一方の面にのみ設けた場合における平滑フィルムのカールを防止する観点から、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲である。30

【0140】

(ブリードアウト防止層)

ブリードアウト防止層は、平滑層を有するフィルムを加熱した際に、フィルム基材中から未反応のオリゴマーなどが表面へ移行して、接触する面を汚染してしまう現象を抑制する目的で、平滑層を有する基材の反対面に設けられる。ブリードアウト防止層は、この機能を有していれば、基本的に平滑層と同じ構成をとっても構わない。

【0141】

ブリードアウト防止層に含ませることが可能な、重合性不飽和基を有する不飽和有機化合物としては、分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多価不飽和有機化合物、あるいは分子中に1個の重合性不飽和基を有する単価不飽和有機化合物等を挙げができる。40

【0142】

その他の添加剤として、マット剤を含有しても良い。マット剤としては、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の無機粒子が好ましく、目的は搬送性の付与・巻き(ロール)状態でのプロッキング防止である。

【0143】

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、酸化ジルコニア等の1種または2種以上を併せて使用することができる。

【0144】

10

20

30

40

50

ここで無機粒子からなるマット剤は、ブリードアウト防止層の固形分 100 質量部に対して 2 質量部以上、好ましくは 4 質量部以上、より好ましくは 6 質量部以上、20 質量部以下、好ましくは 18 質量部以下、より好ましくは 16 質量部以下の割合で混合されていることが望ましい。

【0145】

またブリードアウト防止層には、ハードコート剤およびマット剤の他の成分として熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂、光重合開始剤等を含有させてもよい。

【0146】

以上のようなブリードアウト防止層は、ハードコート剤、マット剤、および必要に応じて他の成分を配合して、適宜必要に応じて用いる希釈溶剤によって塗布液として調製し、当該塗布液を支持体フィルム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できる。10

【0147】

尚、電離放射線を照射する方法としては、超高压水銀灯、高圧水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプなどから発せられる 100 nm ~ 400 nm、好ましくは 200 nm ~ 400 nm の波長領域の紫外線を照射する、または走査型やカーテン型の電子線加速器から発せられる 100 nm 以下の波長領域の電子線を照射することにより行うことができる。

【0148】

ブリードアウト防止層の厚みとしては、基材の耐熱性を向上させ、更に、基材の光学特性のバランスを調整し易くなると共に、ブリードアウト防止層を基材の一方の面にのみ設けた場合における基材のカールを防止する観点から、1 μm ~ 10 μm の範囲が好ましく、更に好ましくは 2 μm ~ 7 μm の範囲である。20

【0149】

<ガスバリア性フィルムの用途>

本発明のガスバリア性フィルムは、種々の封止用材料、フィルムとして用いることができる。

【0150】

本発明のガスバリア性フィルムは、光電変換素子、EL 素子に特に有用に用いることができる。本発明のガスバリア性フィルムは透明であるため、このガスバリア性フィルムを支持体として用いて光電変換素子に用いた場合この側から太陽光の受光を行うように構成でき、EL 素子に用いた場合、素子からの発光を妨げないため発光効率を劣化させない。30

【0151】

(有機電子素子の構成)

本発明の有機電子素子の基本的構成の例を図 2 に示す。

【0152】

有機電子素子 1 は、基材 6 の上に第二電極 5 を有し第二電極 5 の上に有機機能層 4 を有し、有機機能層 4 の上に第一電極 3 を有し、第一電極 3 の上に本発明のガスバリア性フィルム 2 を有する。

【0153】

有機機能層 4 としては、有機発光層、有機光電変換層、液晶ポリマー層など特に限定無く挙げることができるが、本発明は、機能層が薄膜でかつ電流駆動系のデバイス（素子）である有機発光層、有機光電変換層を含む層である場合において、特に有効である。40

【0154】

即ち、本発明のガスバリア性フィルムは、電子素子の中でも最もガスバリア性が必要である有機 EL 素子、または、有機光電変換素子に適用することが好ましい。

【0155】

(封止)

本発明のガスバリア性フィルムを、有機電子素子として適用する場合について説明する

【0156】

まず、例えば、有機EL素子の場合、陽極層／正孔注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／陰極層等、各種の有機化合物からなる機能層を作製する。

【0157】

得られた有機EL素子の全体若しくは上部を封止する。

【0158】

封止部材としては、本発明のガスバリア性フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル等のプラスチック、およびこれらの複合物、ガラス等が挙げられ、必要に応じて、特に樹脂フィルムの場合には、基材と同様、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素等のガスバリア層を積層したもの用いることができる。ガスバリア層は、封止部材成形前に封止部材の両面若しくは片面にスパッタリング、蒸着等により形成することもできるし、封止後に封止部材の両面若しくは片面に同様な方法で形成してもよい。これについても、酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度(25 ± 0.5 、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。10

【0159】

<包装形態>

本発明のガスバリア性フィルムは、連続生産しロール形態に巻き取ることが出来る（いわゆるロール・トゥ・ロール生産）。その際、ガスバリア層を形成した面に保護シートを貼合して巻き取ることが好ましい。特に有機薄膜素子の封止材として用いる場合、表面に付着したゴミ（パーティクル）が原因で欠陥となる場合が多く、クリーン度の高い場所で保護シートを貼合してゴミの付着を防止することは非常に有効である。併せて、巻取り時に入るガスバリア層表面への傷の防止に有効である。20

【0160】

保護シートとしては、特に限定するものではないが、膜厚 $100 \mu\text{m}$ 以下程度の基材に弱粘着性の接着層を付与した構成の一般的な「保護シート」、「剥離シート」を用いることが出来る。

【0161】

<ガスバリア層と無機の応力緩和層の元素・膜厚測定>30

透過型電子顕微鏡（TEM）による断層面観察と、X線光電子分光法（XPS）による厚み方向の元素分布から行う。

(FIB加工)

装置：SII製SMI2050

加工イオン：(Ga 30kV)

試料厚み： $100 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$

(TEM観察)

装置：日本電子製JEM2000FX（加速電圧： 200 kV ）

電子線照射時間：5秒から60秒

(スパッタ条件)

イオン種：Arイオン

加速電圧： 1 kV

(X線光電子分光測定条件)

装置：VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200R

X線アノード材：Mg

出力： 600 W （加速電圧 15 kV 、エミッション電流 40 mA ）

<屈曲耐熱試験>

作製したガスバリア性フィルムを、 $25 \sim 50 \% \text{ RH}$ の環境で曲率 10 cm となるようにガスバリア層のある側の面を内側になるように1回、外側となるように1回屈曲させる変形を1往復とし、100往復繰り返す屈曲処理を施した。次に、ガラスケース内に静50

置しファンによる送風でガスバリア性フィルムのバタツキが起きないようにした状態で100のサーモ機に4時間保管した。

【0162】

<水蒸気透過率(WVTR)の測定>

前述のJIS K 7129B法に従って水蒸気透過率を測定には種々の方法が提案されている。例えば、カップ法、乾湿センサー法(Lassy法)、赤外線センサー法(mocan法)が代表として上げられるが、ガスバリア性が向上するに伴って、これらの方法では測定限界に達してしまう場合があり、以下に示方法も提案されている。水蒸気透過率の測定方法は特に限定するところではないが、本発明に於いてはCa法による評価を行った。

10

【0163】

(前記以外の水蒸気透過率測定法)

Ca法

ガスバリア性フィルムに金属Caを蒸着し、該フィルムを透過した水分で金属Caが腐食される現象を利用する方法。腐食面積とそこに到達する時間から水蒸気透過率を算出する。

【0164】

(株)MORESCOの提案する方法(平成21年12月8日News Release)

大気圧下の試料空間と超高真空中の質量分析計の間で水蒸気の冷却トラップを介して受け渡す方法。

20

【0165】

HTO法(米General Atomic社)

三重水素を用いて水蒸気透過率を算出する方法。

【0166】

A-Star(シンガポール)の提案する方法(WO05/95924)

水蒸気または酸素により電気抵抗が変化する材料(例えばCa、Mg)をセンサーに用いて電気抵抗変化とそれに内在する1/f揺らぎ成分から水蒸気透過率を算出する方法。

【0167】

<本発明評価に用いたCa法>

30

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 IG47M

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(3~5mm、粒状)

水蒸気バリア性評価用セルの作製

ガスバリア性フィルム試料のガスバリア層面に、真空蒸着装置(日本電子製真空蒸着装置JEE-400)を用い、透明導電膜を付ける前のガスバリア性フィルム試料の蒸着させたい部分(12mm×12mmを9箇所)以外をマスクし、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もう一つの金属蒸着源から蒸着させた。アルミニウム封止後、真空状態を解除し、速やかに乾燥窒素ガス雰囲気下で、厚さ0.2mmの石英ガラスに封止用紫外線硬化樹脂(ナガセケムテックス製)を介してアルミニウム封止側と対面させ、紫外線を照射することで、評価用セルを作製した。また、屈曲前後のガスバリア性の変化を確認するために、上記屈曲の処理を行わなかったガスバリア性フィルムについても同様に、水蒸気バリア性評価用セルを作製した。

40

【0168】

得られた両面を封止した試料を60、90%RHの高温高湿下で保存し、特開2005-283561号公報に記載の方法に基づき、金属カルシウムの腐食量からセル内に透過した水分量を計算した。

【0169】

50

なお、ガスバリア性フィルム面から以外の水蒸気の透過が無いことを確認するために、比較試料としてガスバリア性フィルム試料の代わりに、厚さ0.2mmの石英ガラス板を用いて金属カルシウムを蒸着した試料を、同様な60%RHの高温高湿下保存を行い、1000時間経過後でも金属カルシウム腐食が発生しないことを確認した。

【実施例】

【0170】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0171】

実施例1

<ガスバリア性フィルム1-1の作製>

10

(基材)

基材として、両面に易接着加工された125μmの厚さのポリエチルフィルム(帝人デュポンフィルム株式会社製、テトロンKDL86W)の基材を用いた。

【0172】

(平滑層の形成)

上記基材上に、JSR株式会社製UV硬化型有機無機ハイブリッドハードコート材OPSTAR Z7501を塗布、乾燥後の(平均)膜厚が4μmになるようにワイヤーバーで塗布した後、乾燥条件；80%RH、3分で乾燥後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプ使用、硬化条件；1.0J/cm²硬化を行い、平滑層を形成した。

【0173】

20

このときの最大断面高さR_t(p)は16nmであった。

【0174】

表面粗さは、AFM(原子間力顕微鏡)で、極小の先端半径の触針を持つ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が30μmの区間に内を多数回測定し、微細な凹凸の振幅に関する平均の粗さである。

【0175】

(応力緩和層1の形成)

[テトラメトキシシランで表面修飾した酸化珪素粒子1の調製]

(酸化珪素粒子の調製)

酸化珪素粒子(日本エアロジル(株)製、一次平均粒子径16nm)10質量部をメチルエチルケトン90質量部中に添加して、高压分散装置を用いて分散を行い、酸化珪素分散液を調製した。

30

【0176】

次いで、酸化珪素分散液100質量部を30%に保温しながら攪拌して、無機酸としてホウ酸を0.1質量部添加した後、表面修飾剤としてテトラメトキシシラン30質量部を添加して、30℃で2時間保持して、テトラメトキシシランにより表面修飾した酸化珪素粒子1を調製した。

【0177】

応力緩和層用塗布液1の調製

ジペンタエリスリトールヘキサクリレート

100質量部

40

光反応開始剤(イルガキュア184(チバ・ジャパン(株)製))

5質量部

メチルエチルケトン(MEK)

240質量部

シリコン化合物(BYK-307(ビックケミージャパン社製))

0.4質量部

シリコーン樹脂で表面修飾した酸化珪素粒子1(メチルエチルケトン分散液)の固形分として

700質量部

を調製した。

【0178】

(応力緩和層1)

上記の応力緩和層用塗布液1を、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルタで濾過した後、これをマイクログラビアコーティング用いて上記樹脂基材の平滑層上に窒素雰囲気下

50

で塗布し、窒素雰囲気下で90°で乾燥の後、窒素雰囲気下で高圧水銀ランプを用い照射量を300mJ/cm²として塗布層を硬化させ、厚さ500nmの応力緩和層1を形成した。

【0179】

表1において、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの有機物の重合体をCHCと略記する。

【0180】

(ガスバリア層の形成)

基材の応力緩和層1表面を、SAMCO社製UVオゾンクリーナー Model UV-1を用いて照射時の雰囲気を窒素置換しながら、オゾン濃度を300ppmとなるように調整して、80°5分間の表面処理を行った。 10

【0181】

前記、表面処理した応力緩和層1表面に、珪素化合物含有液としてパーキドロポリシラザンの10質量%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式会社製、アクアミカNN120-10、無触媒タイプ)を用い、スピンドル(5000rpm、60秒)にて塗布後、80°にて10分間乾燥し、珪素化合物を含有する膜を形成した。

【0182】

その後、MDエキシマ社製のステージ可動型キセノンエキシマ照射装置MODEL: MEC-L-M-1-200を用いて、照射庫内の雰囲気を窒素と酸素を用いて下記の様に制御しながら、ステージの移動速度を5mm/秒の速さで試料を往復搬送させて、合計5往復照射したのち、試料を取り出し試料1-1とした。本装置は有効照射幅10mmのXeエキシマランプが1本装着されており、ステージ搬送速度10mm/secで搬送した場合、1秒処理/パスに相当する。尚、改質処理後のガスバリア層の膜厚は150nmであった。 20

【0183】

(条件)

エキシマ光強度: 60mW/cm² (172nm)

試料と光源の距離: 1mm

ステージ加熱温度: 100

(試料1-1の雰囲気条件)

10往復: 酸素濃度1.5%

<ガスバリア性フィルム1-2の作製>

基材: PETを熱安定化(=アニール)処理し、更に応力緩和層の応力緩和層用塗布液1を下記1-2に変更した以外はガスバリア性フィルム1-1と同様にしてガスバリア性フィルム1-2を作製した。 30

【0184】

応力緩和層用塗布液1-2の調製

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	100質量部
----------------------	--------

光反応開始剤(イルガキュア184(チバ・ジャパン(株)製))	5質量部
--------------------------------	------

メチルエチルケトン(MEK)	240質量部
----------------	--------

シリコン化合物(BYK-307(ビックケミージャパン社製))	0.4質量部
--------------------------------	--------

シリコーン樹脂で表面修飾した酸化珪素粒子1(メチルエチルケトン分散液)の固形分として
800質量部
を調製した。

【0185】

なお、表2の基材の熱安定化(アニール有無)とは、ファン送風の無い真空乾燥機を用い常圧、200°、張力無し、30分の熱処理を実施した。

【0186】

<ガスバリア性フィルム1-3の作製>

10

20

30

40

50

ガスバリア性フィルム1-2の応力緩和層1の応力緩和層用塗布液1-2を下記1-3に変更し、更に下記応力緩和層2を追加した以外はガスバリア性フィルム1-2と同様にしてガスバリア性フィルム1-3を作製した。

【0187】

応力緩和層用塗布液1-3の調製

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	100	質量部
光反応開始剤(イルガキュア184(チバ・ジャパン(株)製))	5	質量部
メチルエチルケトン(MEK)	240	質量部
シリコン化合物(BYK-307(ピックケミージャパン社製))	0.4	質量部
シリコーン樹脂で表面修飾した酸化珪素粒子1(メチルエチルケトン分散液)の固形分として	10	
	900	質量部

を調製した。

【0188】

(応力緩和層2：炭化酸化珪素層)

プラズマCVD成膜条件

基材：ガスバリア性フィルム1-2の応力緩和層1まで形成基材(ガスバリア層塗布前の状態)

装置：図1

基材の設置：チャンバー内の下部電極に、応力緩和層1を上側(成膜面側)として設置

チャンバー内圧力：1×10⁻³Pa

20

酸素ガス(純度99.9999%以上)：流量10sccm

ヘリウムガス(純度99.999%以上)：流量30sccm

ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)：流量5sccm(気化して導入)

注)sccmとは、standard cubic centimeter per minuteの略

平行平板電極：90kHzの周波数を有する電力(投入電力350W)を印加

チャンバー内圧力：33Pa(排気装置とチャンバーとの間にある排気弁の開閉を調整)

応力緩和層2：炭化酸化珪素層、厚み100nm、原子比率Si/O/C=1/1.1

/1.3

30

<ガスバリア性フィルム1-4の作製>

ガスバリア性フィルム1-2の応力緩和層1上に下記応力緩和層2を追加した以外はガスバリア性フィルム1-2と同様にしてガスバリア性フィルム1-4を作製した。

【0189】

(応力緩和層2の形成)

基材の応力緩和層1表面を、SAMCO社製UVオゾンクリーナー Model UV-1を用いて照射時の雰囲気を窒素置換しながら、オゾン濃度を300ppmとなるよう調整して、80~5分間の表面処理を行った。

【0190】

前記、表面処理した応力緩和層1表面に、珪素化合物含有液としてパーキドロポリシラザンの10質量%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式会社製、アクアミカNN120-10、無触媒タイプ)を用い、スピンドル(5000rpm、60秒)にて塗布後、80~10分間乾燥し、珪素化合物を含有する膜を形成した。

【0191】

その後、MDエキシマ社製のステージ可動型キセノンエキシマ照射装置MODEL: MECLE-M-1-200を用いて、照射庫内の雰囲気を窒素と酸素を用いて下記の様に制御しながら、ステージの移動速度を5mm/秒の速さで試料を往復搬送させて、往復照射したのち、試料を取り出た。本装置は有効照射幅10mmのXeエキシマランプが1本装着されており、ステージ搬送速度10mm/secで搬送した場合、1秒処理/パスに相

40

50

当する。

【0192】

(条件)

エキシマ光強度: 60 mW / cm² (172 nm)

試料と光源の距離: 1 mm

ステージ加熱温度: 100

(試料1 - 4の雰囲気条件)

10往復目: 酸素濃度0.01%

応力緩和層2: 窒化酸化珪素層、厚み150 nm、原子比率Si/O/N = 1/1.4
/0.7

10

<ガスバリア性フィルム1 - 5の作製>

ガスバリア性フィルム1 - 3の応力緩和層2上に下記応力緩和層3を追加した以外はガスバリア性フィルム1 - 3と同様にしてガスバリア性フィルム1 - 5を作製した。

【0193】

プラズマCVD成膜条件

基材: ガスバリア性フィルム1 - 3の応力緩和層2まで形成基材(ガスバリア層塗布前の状態)

装置: 図1

基材の設置: チャンバー内の下部電極に、応力緩和層2を上側(成膜面側)として設置

チャンバー内圧力: 1 × 10⁻³ Pa

20

酸素ガス(純度99.9999%以上): 流量10 sccm

ヘリウムガス(純度99.999%以上): 流量30 sccm

テトラメトキシシラン(TMOS): 流量5 sccm(気化して導入)

ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO): 流量5 sccm(気化して導入)

平行平板電極: 90 kHzの周波数を有する電力(投入電力400 W)を印加

チャンバー内圧力: 33 Pa(排気装置とチャンバーとの間にある排気弁の開閉を調整)
)

応力緩和層3: 炭化酸化珪素層、厚み100 nm、原子比率Si/O/C = 1/1.9

/0.7

30

<ガスバリア性フィルム1 - 6の作製>

ガスバリア性フィルム1 - 4の応力緩和層2上に下記応力緩和層3を追加した以外はガスバリア性フィルム1 - 4と同様にしてガスバリア性フィルム1 - 6を作製した。

【0194】

基材の応力緩和層2表面を、SAMCO社製UVオゾンクリーナー Model UV-1を用いて照射時の雰囲気を窒素置換しながら、オゾン濃度を300 ppmとなるよう調整して、80 5分間の表面処理を行った。

【0195】

前記、表面処理した応力緩和層2表面に、珪素化合物含有液としてパーキドロポリシリザンの10質量%ジブチルエーテル溶液(AZエレクトロニックスマテリアルズ株式会社製、アクアミカNN120-10、無触媒タイプ)を用い、スピンドル(5000 rpm、60秒)にて塗布後、80 にて10分間乾燥し、珪素化合物を含有する膜を形成した。

40

【0196】

その後、MDエキシマ社製のステージ可動型キセノンエキシマ照射装置MODEL: MEC-L-M-1-200を用いて、照射庫内の雰囲気を窒素と酸素を用いて下記の様に制御しながら、ステージの移動速度を5 mm/秒の速さで試料を往復搬送させて、合計5往復照射したのち、試料を取り出た。本装置は有効照射幅10 mmのXeエキシマランプが1本装着されており、ステージ搬送速度10 mm/secで搬送した場合、1秒処理/パスに相当する。

【0197】

50

(条件)

エキシマ光強度 : 60 mW / cm² (172 nm)

試料と光源の距離 : 1 mm

ステージ加熱温度 : 100

(試料1 - 4の雰囲気条件)

10往復目 : 酸素濃度 0.2%

応力緩和層3 : 窒化酸化珪素層、厚み150 nm、原子比率Si/O/N = 1/1.9
/0.2

<ガスバリア性フィルム1 - 7の作製>

ガスバリア性フィルム1 - 6のバリア層を1層から、更にバリア層上にバリア層を設けたバリア層2層に追加した以外はガスバリア性フィルム1 - 6と同様にしてガスバリア性フィルム1 - 7を作製した。 10

【0198】

<ガスバリア性フィルム2 - 1の作製>

ガスバリア性フィルム1 - 1で用いた基材上にポリシラザンキシレン溶液(AZエレクトロニックマテリアルズ)をワイヤーバーで塗工し、80°で5分間乾燥して膜厚100 nmのポリシラザン膜を形成した。窒素ガスを流しながらXeエキシマランプ(172 nm; 光量40 mW / cm²以上)をポリシラザン膜の表面に5分間照射して第一層目とした。

【0199】

さらに、その膜上に、ポリシラザンキシレン溶液(AZエレクトロニックマテリアルズ)をワイヤーバーで塗工し、膜厚100 nmのポリシラザン膜とした。さらに80°で5分間乾燥した後、窒素ガスを流しながらXeエキシマランプ(172 nm; 光量40 mW / cm²以上)をポリシラザン膜の表面に5分間照射し、ガスバリア性フィルム2 - 1を作製した。 20

【0200】

<ガスバリア性フィルム2 - 2の作製>

4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアリルフェノールと2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライドおよびテレフタル酸クロライドを縮重合して得られた重量平均分子量21600のポリマーを流延して得た125 μmの厚さの基材を熱安定化して、ガスバリア性フィルム1 - 1のガスバリア層を設けたガスバリア性フィルム2 - 2を得た。 30

【0201】

<ガスバリア性フィルム2 - 3の作製>

ポリイミドフィルム(宇部興産(株)製ユーピレックスフィルム、Sタイプ、フィルム厚み50 μm)の上に、窒化珪素薄膜層(SiN層)を設け、ガスバリア性フィルム2 - 3を作製した。

【0202】

<ガスバリア性フィルム2 - 4の作製>

両面易接着層付きメーカー:アニール処理PENフィルム(帝人(株)製テオネックスQ65FWA 厚み125 μm)上に、メチルトリメトキシシラン(OSi Specia 1 i t i e s社)517 mlを1034 mlの脱塩水に室温で加え24時間攪拌した。別に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(Aldrich Chemical社)54 mlを108 mlの脱塩水に室温で加え24時間攪拌した。上記両溶液に、それぞれ、10%酢酸水溶液(Aldrich Chemical社)53 mlを、700 mlのLudox LSコロイドシリカ(12 nm)の溶液を加えた。この混合物を一緒にし、コーティングの前に12時間攪拌した。組成物の最終pHは6.05であった。組成物を乾燥膜厚2.3 ± 0.2 μmに成るよう塗布した。得られたシラン層の上に、本発明のガスバリア性フィルム1 - 1のガスバリア層を設け、ガスバリア性フィルム2 - 4を得た。 40

【0203】

<ガスバリア性フィルム2-5の作製>

ガスバリア性フィルム1-1の応力緩和層1を下記に変更した以外は同様にしてガスバリア性フィルム2-5を作製した。

【0204】

(応力緩和層1の形成)

[テトラメトキシシランで表面修飾した酸化珪素粒子1の調製]

(酸化珪素粒子の調製)

酸化珪素粒子(日本エクロジル(株)製、一次平均粒子径16nm)10質量部をメチルエチルケトン90質量部中に添加して、高圧分散装置を用いて分散を行い、酸化珪素分散液を調製した。

10

【0205】

次いで、酸化珪素分散液100質量部を30に保温しながら攪拌して、無機酸としてホウ酸を0.1質量部添加した後、表面修飾剤としてテトラメトキシシラン30質量部を添加して、30で2時間保持して、テトラメトキシシランにより表面修飾した酸化珪素粒子1を調製した。

【0206】

応力緩和層用塗布液2の調製

ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート	100質量部
---------------------	--------

光反応開始剤(イルガキュア184(チバ・ジャパン(株)製))	5質量部
--------------------------------	------

メチルエチルケトン(MEK)	240質量部
----------------	--------

シリコン化合物(BYK-307(ビックケミージャパン社製))	0.4質量部
--------------------------------	--------

シリコーン樹脂で表面修飾した酸化珪素粒子1(メチルエチルケトン分散液)の固形分として

100質量部

を調整した。

20

【0207】

(応力緩和層1)

上記の応力緩和層用塗布液2を、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルタで濾過した後、これを、マイクログラビアコーティングを用いて上記樹脂基材の平滑層上に窒素雰囲気下で塗布し、窒素雰囲気下で90で乾燥の後、窒素雰囲気下で高圧水銀ランプを用い照射量を300mJ/cm²として塗布層を硬化させ、厚さ500nmの応力緩和層1を形成した。

30

【0208】

<ガスバリア性フィルム2-6の作製>

基材: PETを熱安定化(アニール)処理した以外はガスバリア性フィルム2-5と同様にしてガスバリア性フィルム2-6を作製した。

【0209】

<評価方法>

(熱膨張係数)

熱膨張係数は測定する層を、下引き無しのPETフィルム上に実施例と同一条件で作製し、HFIP(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)溶剤に室温で24時間静置しPETを溶解した後、十分に同溶剤で洗浄を行い乾燥後、上述した、熱膨張係数の測定方法に従って測定した。

40

【0210】

(基材熱収縮率)

JIS C2318に基づき、150~30分のMDとTD方向の各10点の平均値の値が大きい方(熱的に不安定な方)を採用した。

【0211】

(水蒸気透過率)

得られたガスバリア性フィルム1-1~1-7、2-1~2-6について、上述した、Ca測定方法で、水蒸気透過率を測定し、以下の評価基準で評価し、結果を表2に示す。

50

【0212】

(即時W V T R評価)

C a 法により得られた水分量から、以下の5段階に分類して、水蒸気遮断性(W V T R)を評価した。

【0213】

6：水蒸気透過量が 1×10^{-5} g / m² / day 未満である5：水蒸気透過量が 1×10^{-5} g / m² / day 以上、 1×10^{-4} g / m² / day 未満である4：水蒸気透過量が 1×10^{-4} g / m² / day 以上、 1×10^{-3} g / m² / day 未満である 103：水蒸気透過量が 1×10^{-3} g / m² / day 以上、 1×10^{-2} g / m² / day 未満である2：水蒸気透過量が 1×10^{-2} g / m² / day 以上、 1×10^{-1} g / m² / day 未満である1：水蒸気透過量が 1×10^{-1} g / m² / day 以上である。

【0214】

(屈曲耐熱試験のW V T R評価)

各試料について、80～5%環境にて、ガスバリア層形成面が外側になる様にして半径10mmの曲率で、180度の角度で100回の屈曲を繰り返した後、上記と同様の方法で水蒸気透過率を測定し、屈曲をしなかった試料の水蒸気透過率(上記水蒸気遮断性の評価で得られた水蒸気透過率)から、下式に従って水蒸気遮断性劣化率を測定し、下記の基準に従って折曲耐性を評価した。 20

【0215】

水蒸気遮断性劣化率 = { 1 - [(屈曲試験後の水蒸気遮断度 (= 水蒸気透過率の逆数)) / 屈曲なし試料の水蒸気遮断度 (= 水蒸気透過率の逆数)] } × 100 (%)

5：水蒸気遮断性劣化率が10%未満

4：水蒸気遮断性劣化率が10%以上、20%未満

3：水蒸気遮断性劣化率が20%以上、50%未満

2：水蒸気遮断性劣化率が50%以上、70%未満

1：水蒸気遮断性劣化率が70%以上 30

【0216】

【表2】

ガス バリア性 フィルム	基材		応力緩和層						パリア層			WVTR	屈曲耐熱 試験	備 考
	種類	熱安定化 (アニール 有無)	熱収縮率	熱膨張 係数	組成	熱膨張 係数	組成	熱膨張 係数	組成	熱膨張 係数	即			
1-1	2軸延伸PET	無	0.4%	20	CHC+SiO ₂	-	-	-	-	1	1	3	4	参考例
1-2	2軸延伸PET	有	0.1%以下	16	CHC+SiO ₂	-	-	-	-	1	1	3	5	本発明
1-3	2軸延伸PET	有	0.1%以下	12	CHC+SiO ₂	6	炭化酸化 珪素	-	-	1	1	4	5	本発明
1-4	2軸延伸PET	有	0.1%以下	16	CHC+SiO ₂	10	窒化酸化 珪素	-	-	1	1	4	5	本発明
1-5	2軸延伸PET	有	0.1%以下	12	CHC+SiO ₂	6	炭化酸化 珪素	2	炭化酸化 珪素	1	1	5	5	本発明
1-6	2軸延伸PET	有	0.1%以下	16	CHC+SiO ₂	10	窒化酸化 珪素	5	窒化酸化 珪素	1	1	5	5	本発明
1-7	2軸延伸PET	有	0.1%以下	16	CHC+SiO ₂	10	窒化酸化 珪素	5	窒化酸化 珪素	1	2	6	5	本発明
2-1	2軸延伸PET	無	0.4%	-	-	-	-	-	-	1	2	3	1	比較例
2-2	2軸延伸 架橋フィルム	有	0.1%以下	-	-	-	-	-	-	1	1	2	3	比較例
2-3	2軸延伸PI	無	0.1%以下	-	-	-	-	-	-	1	1	2	4	比較例
2-4	2軸延伸PEN	有	0.1%以下	40	有機修飾 SiO ₂	-	-	-	-	1	1	3	2	比較例
2-5	2軸延伸PET	無	0.4%	30	CHC+SiO ₂	-	-	-	-	1	1	2	1	比較例
2-6	2軸延伸PET	有	0.1%以下	30	CHC+SiO ₂	-	-	-	-	1	1	3	2	比較例

熱膨張係数($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

【0217】

表2から明らかなように本発明のガスバリア性フィルムはガスバリア性が高いことが分かる。

【0218】

参考例 1

実施例 1 で作製したガスバリア性フィルム 1 - 1 ~ 1 - 7、2 - 1 ~ 2 - 6 を用いて、各屈曲耐熱処理有り無しのガスバリア性フィルムを、それぞれ準備し、有機光電変換素子と有機 E L 素子を作製した。

【0219】

< 有機薄膜素子の作製方法 >

< 有機光電変換素子の作製方法 >

実施例 1 で作製したガスバリア性フィルムに、インジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 150 nm 堆積したもの (シート抵抗 10 /) を、通常のフォトリソグラフィ技術と湿式エッチングとを用いて 2 mm 幅にパターニングし第 1 の電極を作製した。 10

【0220】

パターン形成した第 1 の電極を、界面活性剤と超純水による超音波洗浄、超純水による超音波洗浄の順で洗浄後、窒素プローラーで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0221】

この透明基材上に、導電性高分子である Baytron P 4083 (スタルクヴィティック社製) を膜厚が 30 nm になるように塗布乾燥した後、150 で 30 分間熱処理させ正孔輸送層を製膜した。

【0222】

これ以降は、基材を窒素チャンバー中に持ち込み、窒素雰囲気下で作製した。

【0223】

まず、窒素雰囲気下で上記基材を 150 で 10 分間加熱処理した。次に、クロロベンゼンに P3HT (ブレクトロニクス社製: レジオレギュラーポリ-3-ヘキシルチオフェン) と PCBM (フロンティアカーボン社製: 6,6-フェニル-C₆-ブチリックアシッドメチルエステル) を 3.0 質量 % になるように 1 : 0.8 で混合した液を調製し、フィルタでろ過しながら膜厚が 100 nm になるように塗布を行い、室温で放置して乾燥させた。続けて、150 で 15 分間加熱処理を行い、光電変換層を製膜した。

【0224】

次に、上記一連の機能層を製膜した基材を真空蒸着装置チャンバー内に移動し、1 × 10⁻⁴ Pa 以下まで真空蒸着装置内を減圧した後、蒸着速度 0.01 nm / 秒でフッ化リチウムを 0.6 nm 積層し、更に続けて、2 mm 幅のシャドウマスクを通して (受光部が 2 × 2 mm に成るように直行させて蒸着)、蒸着速度 0.2 nm / 秒で Al メタルを 100 nm 積層することで第 2 の電極を形成した。 30

【0225】

得られた各々の有機光電変換素子を窒素チャンバーに移動し、封止用キャップとして実施例 1 で作製したガスバリア性フィルムの同じ試料同士を組み合わせて UV 硬化樹脂を用いて封止を行って、受光部が 2 × 2 mm サイズの有機光電変換素子 1 - 1 ~ 1 - 7、2 - 1 ~ 2 - 6 を作製した。

【0226】

< 有機 E L 素子の作製方法 >

実施例 1 で作製したガスバリア性フィルムの上に厚さ 150 nm の ITO (インジウムチノキシド) をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターニングを行い、第 1 電極層を形成した。なお、パターンは発光面積が 50 mm² になるようなパターンとした。 40

【0227】

正孔輸送層の形成

第 1 電極層が形成されたガスバリア性フィルムの第 1 電極層の上に、以下に示す正孔輸送層形成用塗布液を押し出し塗布機で塗布した後、乾燥し正孔輸送層を形成した。正孔輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚みが 50 nm になるように塗布した。

【0228】

正孔輸送層形成用塗布液を塗布する前に、ガスバリア性フィルムの洗浄表面改質処理を 50

、波長 184.9 nm の低圧水銀ランプを使用し、照射強度 15 mW / cm²、距離 10 mm 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行った。

【0229】

(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。

【0230】

(正孔輸送層形成用塗布液の準備)

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 5% で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。

10

【0231】

(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、製膜面に向け高さ 100 mm、吐出風速 1 m / s、幅手の風速分布 5%、温度 100 で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理装置を用い温度 150 で裏面伝熱方式の熱処理を行い、正孔輸送層を形成した。

【0232】

発光層の形成

引き続き、正孔輸送層を形成したガスバリア性フィルムの正孔輸送層の上に、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、乾燥し発光層を形成した。白色発光層形成用塗布液は乾燥後の厚みが 40 nm になるように塗布した。

20

【0233】

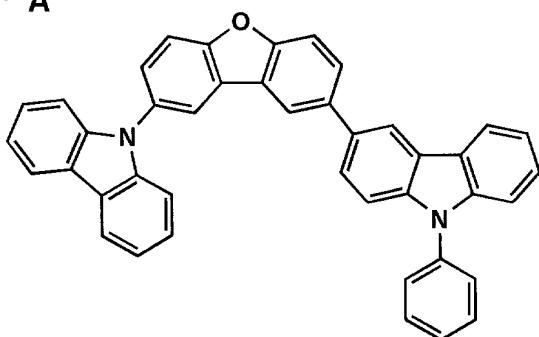
(白色発光層形成用塗布液)

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

【0234】

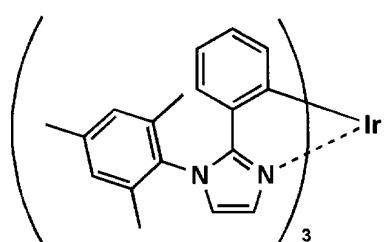
【化2】

H-A

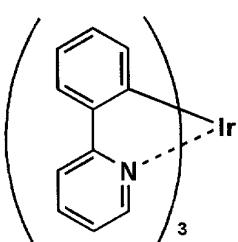


30

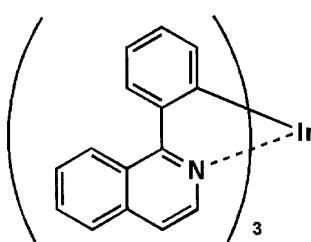
D-A



D-B



D-C



40

50

【0235】

(塗布条件)

塗布工程を窒素ガス濃度99%以上の雰囲気で、塗布温度を25とし、塗布速度1m/minで行った。

【0236】

(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、製膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60で溶媒を除去した後、引き続き、温度130で加熱処理を行い、発光層を形成した。

【0237】

10

電子輸送層の形成

引き続き、発光層を形成したのち、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、乾燥し電子輸送層を形成した。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。

【0238】

(塗布条件)

塗布工程は窒素ガス濃度99%以上の雰囲気で、電子輸送層形成用塗布液の塗布温度を25とし、塗布速度1m/minで行った。

【0239】

20

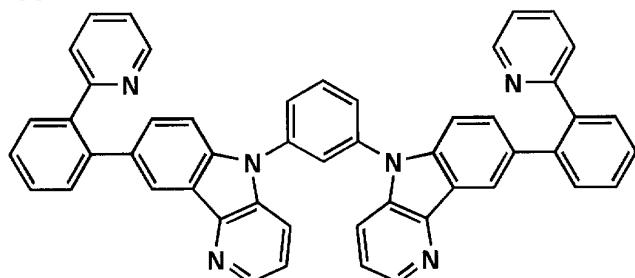
(電子輸送層形成用塗布液)

電子輸送層は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0.5質量%溶液とし電子輸送層形成用塗布液とした。

【0240】

【化3】

E-A



30

【0241】

(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、製膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理部で温度200で加熱処理を行い、電子輸送層を形成した。

【0242】

(電子注入層の形成)

引き続き、形成された電子輸送層の上に電子注入層を形成した。まず、基材を減圧チャンバーに投入し、 5×10^{-4} Paまで減圧した。あらかじめ、真空チャンバーにタンタル製蒸着ポートに用意しておいたフッ化セシウムを加熱し、厚さ3nmの電子注入層を形成した。

【0243】

(第2電極の形成)

50

引き続き、形成された電子注入層の上に第1電極の上に取り出し電極になる部分を除き、形成された電子注入層の上に 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、取り出し電極を有するように蒸着法にて、発光面積が 50 mm² になるようにマスクパターン成膜し、厚さ 100 nm の第2電極を積層した。

【0244】

(裁断)

第2電極まで形成したガスバリア性フィルムを、再び窒素雰囲気に移動し、規定の大きさに裁断し、有機EL素子 1-1-1-7、2-1-2-6 を作製した。

【0245】

(断裁の方法)

断裁の方法として、特に限定するところではないが、紫外線レーザー（例えば、波長 266 nm）、赤外線レーザー、炭酸ガスレーザー等の高エネルギーレーザーによるアブレーション加工で行なうことが好ましい。ガスバリア性フィルムは割れやすい無機の薄膜を有しているため、通常のカッターで断裁すると断細部で亀裂が発生することがある。素子の断裁だけでなく、ガスバリア性フィルム単体での断裁も同様である。更には無機層表面に有機成分を含む保護層を設置することでも断裁時のヒビ割れを抑制することが可能である。

【0246】

(電極リード接続)

作製した有機EL素子に、ソニーケミカル&インフォメーション素子株式会社製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材（ベースフィルム：ポリイミド 12.5 μm、圧延銅箔 18 μm、カバーレイ：ポリイミド 12.5 μm、表面処理 NiAu メッキ）を接続した。

【0247】

圧着条件：温度 170°C（別途熱伝対を用いて測定した ACF 温度 140°C）、圧力 2 MPa、10 秒で圧着を行った。

【0248】

(封止)

電極リード（フレキシブルプリント基材）を接続した有機EL素子を、市販のロールラミネート装置を用いて封止部材を接着し、有機EL素子 101 を製作した。

【0249】

なお、封止部材として、実施例 1 で作製したガスバリア性フィルムの同じ試料同士を組み合わせるようにして、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）を用いラミネートした（接着剤層の厚み 1.5 μm）ものを用いた。

【0250】

上記ドライラミネーション用の接着剤は、バリア層面に熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用して厚み 20 μm で均一に塗布した構成物を用いた。

【0251】

熱硬化接着剤としては以下のエポキシ系接着剤を用いた。

【0252】

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA)

ジアンジアミド (DICY)

エポキシアダクト系硬化促進剤

しかる後、封止基板を、取り出し電極および電極リードの接合部を覆うようにして密着配置して、圧着ロールを用いて圧着条件、圧着ロール温度 120°C、圧力 0.5 MPa、装置速度 0.3 m/min で密着封止した。

【0253】

<評価方法>

<有機電子素子の評価>

評価は以下の基準で各素子をランク付けした。実用可能範囲は 以上である。

10

20

30

40

50

【0254】

(有機光電変換素子：OPVのランク)

ソーラーシミュレーター(AM1.5Gフィルタ)の100mW/cm²の強度の光を照射し、有効面積を4.0mm²にしたマスクを受光部に重ね、IV特性を評価することで、短絡電流密度Jsc(mA/cm²)、開放電圧Voc(V)およびフィルファクタ－FF(%)を、同素子上に形成した4箇所の受光部をそれぞれ測定し、下記式1に従つて求めたエネルギー変換効率PCE(%)の4点平均値を見積もった。

【0255】

(式1)

$$PCE(\%) = [Jsc(mA/cm^2) \times Voc(V) \times FF(\%)] / 100mW \quad 10 \\ / cm^2$$

ガスバリア性フィルムの屈曲耐熱試験無しに対して、屈曲耐熱試験有りのフィルムを用いた場合の変換効率維持率を算出し以下の様にランク付けを行った。

【0256】

変換効率維持率 = 屈曲耐熱試験済みフィルムを用いた素子の変換効率 / 屈曲耐熱試験無しのフィルムを用いた素子の変換効率 × 100(%)

: 90%以上

: 60%以上、90%未満

: 20%以上、60%未満

x : 20%未満

(有機EL素子：OLEDのランク)

(黒点の評価)

試料に1mA/cm²の電流を印加し、300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)でパネルの一部分を拡大し、撮影を行った。撮影画像を2mm四方に切り抜き、目視で観察を行い、黒点の状況を調べ、ガスバリア性フィルムの屈曲耐熱試験無しに対して、屈曲耐熱試験有りのフィルムを用いた場合の性能維持率を算出して以下のランク付けを行った。

【0257】

300時間寿命維持率 = 屈曲耐熱試験済みフィルムを用いた素子で発生した黒点の面積 / 屈曲耐熱試験無しのフィルムを用いた素子で発生した黒点の面積 × 100(%)

: 90%以上

: 60%以上、90%未満

: 20%以上、60%未満

x : 20%未満

: SiN層バリア/Piフィルムの構成は可視光透過率が低くOPV & OLEDに不適合

試料1-1~1-7、2-1~2-6の評価結果を表3に示す。

【0258】

10

20

30

【表3】

有機光電変換素子	OPV	有機EL素子	OLED
1-1	○	1-1	○
1-2	◎	1-2	◎
1-3	◎	1-3	◎
1-4	◎	1-4	◎
1-5	◎	1-5	◎
1-6	◎	1-6	◎
1-7	◎	1-7	◎
2-1	×	2-1	×
2-2	△	2-2	△
2-3	★	2-3	★
2-4	△	2-4	△
2-5	×	2-5	×
2-6	△	2-6	△

10

【0259】

また、本発明のガスバリア性フィルムを用いた素子は屈曲耐熱試験を実施しても、有機電子素子の性能が殆ど変化しない。すなわち、高いガスバリア性と屈曲性と耐熱性の全てを満足していることが分かる。

20

【符号の説明】

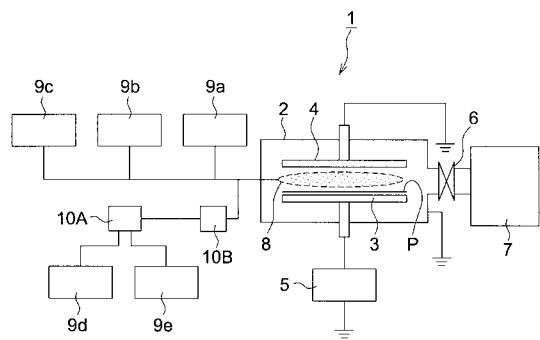
【0260】

- 1 プラズマ CVD 装置
- 2 チャンバー
- 3 下部電極
- 4 上部電極
- 5 プラズマ発生装置
- 6 排気弁
- 7 排気装置
- 8 ガス導入口
- 9 a , 9 b , 9 c 原料ガス供給源
- 9 d 、 9 e 有機珪素化合物供給源
- 10 A モノマー流量計
- 10 B 気化器
- 11 有機電子素子
- 12 ガスバリア性フィルム
- 13 第一電極
- 14 有機機能層
- 15 第二電極
- 16 基材

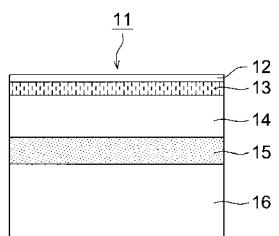
30

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-044231(JP,A)
特開2009-255040(JP,A)
特開2010-007090(JP,A)
特開2009-226861(JP,A)
特開平08-067549(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/04
H01L 51/50

专利名称(译)	气体屏障膜和生产气体保护膜的方法		
公开(公告)号	JP5402818B2	公开(公告)日	2014-01-29
申请号	JP2010106186	申请日	2010-05-06
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	工藤伸司		
发明人	工藤 伸司		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H05B33/02		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A H05B33/02		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/CC23 3K107/CC24 3K107/CC43 3K107/CC45 3K107/DD16 3K107/DD18 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/EE50 3K107/FF05 3K107/GG06 3K107/GG28		
其他公开文献	JP2011238355A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种具有优异的阻气性和耐热性的阻气性层压板，并且广泛用于通用（膜厚度，光学性能，其他商业等级最大），廉价且柔韧，不管玻璃基板等刚性基板如何提供具有高工业价值的阻气膜以使PET膜可用，并提供有机电子元件如有机光电转换元件和使用其的有机EL元件。解决方案：该阻气膜具有应力缓和层和阻气层，该阻气层在基材的至少一侧上依次含有至少具有硅和氧的化合物，其中应力松弛层具有热膨胀系数0.5至20×10⁻⁶ /°C，有机光电转换器件和使用该阻气膜的有机电致发光器件。【选择图】无

物質名	組成	熱膨脹係數 10 ⁻⁶ /°C
石英ガラス 別名：溶融石英、溶融性シリカ	SiO ₂	0.5~1.4
結晶性シリカ	SiO ₂	5
硬質ガラス(ホウ珪酸ガラス) Pyrex(硬質ガラス)	SiO ₂ /B ₂ O ₃	3.4~6
並ガラス(ソーダ石灰ガラス)	SiO ₂ /Na ₂ O/CaCO ₃	9~10
ケイ素	Si	2.8~7.3
シリコン(単結晶・多結晶)	Si	2.5~4.5
フモルファースシリコン	Si	1.5~4
窒化ケイ素	SiN(≈Si ₃ N ₄)	2~5.4
炭化ケイ素	SiC	4~6.5
窒化炭化ケイ素	Si ₃ N ₄	4~6.5
アルミニウム	Al	23.1
アルミナ	Al ₂ O ₃	6~9
窒化アルミニウム	AlN	5
鉄	Fe	12
ステンレス鋼：SUS304	Fe/Cr/Ni = 74/18/8	17~18
ステンレス鋼：SUS410	Fe/Cr = 87/13	10~11
酸化チタン	TiO ₂	9
酸化亜鉛	ZnO	2.9
PET樹脂	PET	60~70
PET 2軸延伸フィルム	PET	15~40
PEN 2軸延伸フィルム	PEN	13~40
ポリイミド(一般)	ポリイミド	10~50
低熱膨脹ポリイミドフィルム カブトン EN-A	ポリイミド	5
FPS	ポリフェニレンサルファイド	13~23
ガラスクロス強化フィルム	ガラスクロスにエボキン樹脂含浸	18

*25~100°C