



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103958182 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201280057161. 3  
(22) 申请日 2012. 11. 16  
(30) 优先权数据  
2011-255660 2011. 11. 24 JP  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2014. 05. 21  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2012/079732 2012. 11. 16  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02013/077255 JA 2013. 05. 30  
(73) 专利权人 柯尼卡美能达株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 森孝博  
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 张涛  
(51) Int. Cl.  
B32B 9/00(2006. 01)

(56) 对比文件  
CN 101233200 A, 2008. 07. 30,  
CN 101001930 A, 2007. 07. 18,  
US 4617238 A, 1986. 10. 14,  
WO 2011/027619 A1, 2011. 03. 10,  
JP 特开 2000-229384 A, 2000. 08. 22,  
JP 特表 2009-503157 A, 2009. 01. 29,  
US 2009/0252975 A1, 2009. 10. 08,

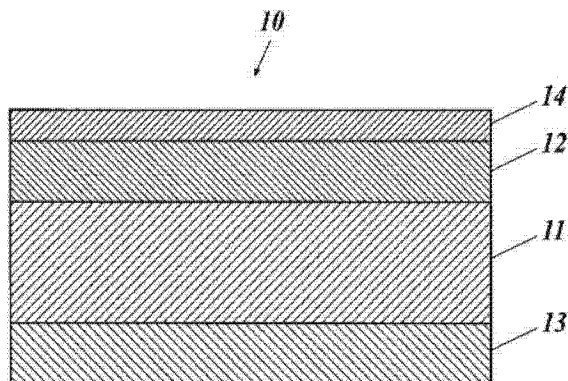
审查员 李杰

权利要求书1页 说明书39页 附图3页

(54) 发明名称  
气体阻隔膜及电子设备

(57) 摘要

本发明提供一种气体阻隔膜(10),其在基体材料(11)上具备对含有聚硅氮烷的层实施真空紫外线照射而成的气体阻隔层(14),其中,所述气体阻隔层(14)相对于该气体阻隔层整体在1质量%以上且40质量%以下的范围含有满足下述(a)、(b)、(c)全部的化合物A。(a)具有Si-O键,且具有与Si直接键合的有机基团。(b)具有Si-H基或Si-OH基。(c)分子量为90以上且1200以下。

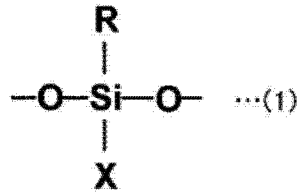


1. 一种气体阻隔膜,其在基体材料上具有对含有聚硅氮烷的层实施了真空紫外线照射而得到的气体阻隔层,其特征在于,

所述气体阻隔层在相对于该气体阻隔层整体为 1 质量%以上且 40 质量%以下的范围含有满足全部下述 (a)、(b)、(c) 的化合物 A,

- (a) 具有 Si-O 键,且具有与 Si 直接键合的有机基团,
- (b) 具有 Si-H 基或 Si-OH 基,
- (c) 分子量为 90 以上且 1200 以下。

2. 如权利要求 1 所述的气体阻隔膜,其中,所述化合物 A 具有下述通式 (1) 的结构,  
[化学式 1]



式中,R 表示有机基团,X 表示 H 或 OH。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的气体阻隔膜,其中,所述化合物 A 具有由 Si-O-Si 键构成的环状结构或笼状结构。

4. 如权利要求 1 所述的气体阻隔膜,其中,所述有机基团中所含的碳原子数为 6 以下。

5. 如权利要求 1 所述的气体阻隔膜,其中,所述有机基团为甲基、乙基、苯基中的任一者。

6. 如权利要求 1 所述的气体阻隔膜,其中,所述基体材料的表面粗糙度 Rz 为 200nm 以上且 500nm 以下。

7. 如权利要求 1 所述的气体阻隔膜,其中,在所述基体材料和所述气体阻隔层之间至少具有一层中间层,与所述气体阻隔层相接的所述中间层的表面粗糙度 Rz 为 200nm 以上且 500nm 以下。

8. 如权利要求 1 所述的气体阻隔膜,其中,所述气体阻隔层具有至少 250nm 的膜厚。

9. 一种电子设备,其具有权利要求 1 所述的气体阻隔膜和由所述气体阻隔膜密封的电子器件。

## 气体阻隔膜及电子设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种气体阻隔膜及使用气体阻隔膜的电子设备。

### 背景技术

[0002] 目前,在塑料基板及树脂膜的表面叠层包含氧化铝、氧化镁、氧化硅等金属氧化物薄膜的多个层而形成的气体阻隔膜被广泛用于需要阻断水蒸气及氧等各种气体的物品的包装用途、例如用于防止食品或工业用品及医药品等的变质的包装用途。

[0003] 另外,气体阻隔膜除包装用途以外,还有望应用于密封具有柔性的太阳能电池元件、有机电致发光(EL)元件、液晶显示元件等电子器件的用途,并进行了大量的研究。但是,关于这些电子器件的密封,要求玻璃基体材料水平的非常高的气体阻隔性,因此,目前仍未得到具有充分的性能的气体阻隔膜。

[0004] 作为形成气体阻隔膜的方法,已知一边在减压下用氧等离子体对四乙氧基硅烷(TEOS)所代表的有机硅化合物进行氧化一边在基板上形成无机膜的化学沉积法(等离子体CVD法:Chemical Vapor Deposition)及在氧的存在下使用半导体激光使金属Si蒸发而在基板上沉积无机膜的物理沉积法(真空蒸镀法及溅射法)这样的气相法。

[0005] 这些利用气相法的无机膜成膜方法被用作形成氧化硅及氮化硅、氮氧化硅等无机膜的优选的技术,进行有大量用于得到良好的气体阻隔性的无机膜的组成范围的研究及含有这些无机膜的层构成的研究。但是,未实现确定气体阻隔性特别良好的组成范围及层构成。

[0006] 另外,如上所述的气相法形成不具有针孔或开裂等缺陷的无机膜非常困难,例如需要极端地降低制膜速率来抑制缺陷的生成。因此,在要求生产率的工业水平方面,无法得到具有电子器件的密封中所要求的气体阻隔性的气体阻隔膜。另外,也进行有单纯地增加利用气相法形成的无机膜的膜厚或叠层多个无机膜这样的研究,但由于缺陷连续生长或反而开裂增加,因此,未实现气体阻隔性的提高。

[0007] 与此相对,也进行有以下的研究:以在通过气相法成膜的无机膜上叠层有机膜的方式交替形成多层无机膜和有机膜,由此,在不使无机膜的缺陷连续生长的情况下确保无机膜的合计厚度,同时进一步通过谋求各无机膜的面内的缺陷位置不同导致的气体的透路径长的增加的所谓迷宫效果来提高气体阻隔性。但是,现状是气体阻隔性不充分,而且制造工序变得复杂等、生产率相对于气体阻隔膜的性能显著低,因此,认为即使在成本方面也难以实用化。

[0008] 作为解决上述课题的方法之一,进行有利用热处理法等对通过将无机前体化合物的溶液涂布在基体材料上并干燥而形成的涂膜进行改性来提高其涂膜的气体阻隔性而制成气体阻隔层的技术研究。特别是也进行有通过使用聚硅氮烷作为无机前体化合物来使其表现出高气体阻隔性的研究。

[0009] 聚硅氮烷为以 $-(SiH_2-NH)-$ 为基本结构的化合物(例如全氢聚硅氮烷)。若在氧化性气氛中对聚硅氮烷实施加热处理或湿热处理,则经由氮氧化硅变为氧化硅。此时,已知

通过气氛中的氧或水蒸气产生从氮向氧的直接的取代,因此,在体积收缩较少的状态下变为氧化硅,因此,可得到体积收缩导致的膜中缺陷少的较致密的膜。另外,也可以通过控制气氛的氧化性来得到较致密的氮氧化硅膜。

[0010] 然而,通过对聚硅氮烷进行热改性或湿热改性来形成致密的氮氧化硅膜或者氧化硅膜的气体阻隔层需要 450℃ 以上的高温,因此,不可能在塑料等柔性基板(树脂基体材料)上形成该气体阻隔层。

[0011] 作为解决该问题的方法,提出有通过对涂布聚硅氮烷溶液而形成的涂膜进行真空紫外线照射来实施改性,由此形成氮氧化硅膜或者氧化硅膜的方法。使用具有比聚硅氮烷的各原子结合大的能量的被称为真空紫外线(以下也称为“VUV”、“VUV 光”)的光能(波长 100 ~ 200nm),通过被称为光量子工艺的仅光子的作用一边直接切断原子的结合一边进行利用活性氧或臭氧的氧化反应,由此可在较低温下形成氮氧化硅膜或者氧化硅膜。

[0012] 在非专利文献 1 中公开有一种使用准分子灯对聚硅氮烷涂膜照射 VUV 光来制造气体阻隔膜的方法。但是,未详细研究气体阻隔膜的层构成及制造条件,得到的气体阻隔膜的气体阻隔性也远远不及电子器件所要求的气体阻隔性。

[0013] 在专利文献 1 中公开有一种对含有碱性催化剂的聚硅氮烷涂膜照射 VUV 光及 UV 光来制造气体阻隔膜的方法。而且,在实施例,也举出有叠层 3 层在树脂基体材料上涂布聚硅氮烷并干燥且进行 VUV 光照射而形成的气体阻隔层而成的气体阻隔膜的例子,但该膜的气体阻隔性也远远不及电子器件所要求的气体阻隔性。另外,作为可追加于含有聚硅氮烷的涂布液中的催化剂以外的成分,可以举出在含有聚硅氮烷的涂料的制造中所惯用使用的粘合剂树脂,但完全未显示通过通过添加适当量的催化剂以外的具有特定结构的化合物来提高气体阻隔性。

[0014] 在专利文献 2 中公开有一种在具有平滑的表面(表面 Ra 值低于 12nm)的树脂基体材料上叠层 2 层以上对膜厚为 250nm 以下的聚硅氮烷涂膜照射 VUV 光而成的气体阻隔层而得到的气体阻隔膜。而且,想要通过减薄聚硅氮烷涂膜来抑制 VUV 光照射时的开裂生成,且通过将其叠层多层进行厚膜化来提高气体阻隔性,但即使在叠层薄层的情况下,若气体阻隔层的总膜厚超过一定值,则也会生成开裂,因此无法得到电子器件所要求的气体阻隔性。另外,多层叠层为前提,而且具有平滑的表面的树脂基体材料在在输送时容易产生划痕,因此,是包含成品率在内的生产率差的技术。

[0015] 在专利文献 3 中公开有一种混合聚硅氮烷和硅氧烷系高分子而成的具有热固性含硅有机无机复合共聚物膜的气体阻隔膜。但是,该有机无机复合共聚物膜为实质上没有气体阻隔性,具有提高与其上所形成的气体阻隔性无机氧化物层的粘接性的功能和通过应力松弛来抑制无机氧化物层的开裂的功能的膜。而且,完全未显示通过在聚硅氮烷中添加适当量的具有特定结构的化合物且照射 VUV 光来提高气体阻隔性。

[0016] 如上所述,寻求可兼备电子器件等所要求的高气体阻隔性和生产率的气体阻隔膜。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献 1 :日本特表 2009-503157 号公报

[0020] 专利文献 2 :日本特开 2009-255040 号公报

[0021] 专利文献 3 :日本特开 2010-167777 号公报

[0022] 非专利文献

[0023] 非专利文献 1 :Leibniz Institute of Surface Modification Biannual Report2008/2009 :P18-P21

## 发明内容

[0024] 发明所要解决的技术问题

[0025] 本发明是鉴于上述技术问题而完成的,其目的在于,提供一种具有高气体阻隔性能的气体阻隔膜和使用其的电子器件。

[0026] 用于解决技术问题的技术方案

[0027] 为了解决以上的技术问题,本发明的第一方面所述的发明涉及一种气体阻隔膜,其在基体材料上具有对含有聚硅氮烷的层实施了真空紫外线照射而得到的气体阻隔层,其中,

[0028] 所述气体阻隔层在相对于该气体阻隔层整体为 1 质量%以上且 40 质量%以下的范围含有满足全部下述 (a)、(b)、(c) 的化合物 A。

[0029] (a) 具有 Si-O 键,且具有与 Si 直接键合的有机基团。

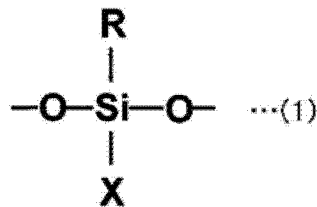
[0030] (b) 具有 Si-H 基或 Si-OH 基。

[0031] (c) 分子量为 90 以上且 1200 以下。

[0032] 本发明的第二方面所述的发明涉及本发明的第一方面所述的气体阻隔膜,其中,所述化合物 A 具有下述通式 (1) 的结构。

[0033] [化学式 1]

[0034]



[0035] (式中, R 表示有机基团。X 表示 H 或 OH。)

[0036] 本发明的第三方面所述的发明涉及本发明的第一方面或第二方面所述的气体阻隔膜,其中,所述化合物 A 具有由 Si-O-Si 键构成的环状结构或笼状结构。

[0037] 本发明的第四方面所述的发明涉及本发明的第一方面~第三方面中任一项所述的气体阻隔膜,其中,所述有机基团中所含的碳原子数为 6 以下。

[0038] 本发明的第五方面所述的发明涉及本发明的第一方面~第四方面中任一项所述的气体阻隔膜,其中,所述有机基团为甲基、乙基、苯基中的任一者。

[0039] 本发明的第六方面所述的发明涉及本发明的第一方面~第五方面中任一项所述的气体阻隔膜,其中,所述基体材料的表面粗糙度 Rz 为 200nm 以上且 500nm 以下。

[0040] 本发明的第七方面所述的发明涉及本发明的第一方面~第六方面中任一项所述的气体阻隔膜,其中,在所述基体材料和所述气体阻隔层之间至少具备一层中间层,与所述气体阻隔层相接的所述中间层的表面粗糙度 Rz 为 200nm 以上且 500nm 以下。

[0041] 本发明的第八方面所述的发明涉及本发明的第一方面~第七方面中任一项所述的气体阻隔膜,其中,气体阻隔层具有至少 250nm 的膜厚。

[0042] 本发明的第九方面所述的发明为一种电子设备,其具有本发明的第一方面~第八方面中任一项所述的气体阻隔膜和由所述气体阻隔膜密封的电子器件。

[0043] 发明效果

[0044] 根据本发明,可以得到一种具有高气体阻隔性能的气体阻隔膜和使用该气体阻隔膜的电子设备。

## 附图说明

[0045] 图 1 是表示本发明的气体阻隔膜的一个例子的概略剖面图;

[0046] 图 2 是表示真空紫外线照射装置的一个例子的示意图;

[0047] 图 3 是表示使用本发明的气体阻隔膜的有机 EL 面板的一个例子的概略剖面图。

## 具体实施方式

[0048] 下面,使用附图对用于实施本发明的优选方式进行说明。但是,在以下叙述的实施方式中,为了实施本发明,附有技术上优选的各种限定,但发明的范围并限定于以下的实施方式及图示例。

[0049] 本发明人进行了潜心研究,结果发现,在基体材料上具有至少一层对含有聚硅氮烷的层实施了真空紫外线照射(VUV 光照射)而得到的气体阻隔层的气体阻隔膜中,通过在气体阻隔层中以相对于气体阻隔层整体为 1 质量%以上且 40 质量%以下的范围含有满足全部下述(a)、(b)、(c)的化合物 A,能够以生产率优异的涂布方式制造,可以实现具有电子器件的密封用途中所要求的高气体阻隔性能的气体阻隔膜,以至完成了本发明。

[0050] (a) 具有 Si-O 键,且具有与 Si 直接键合的有机基团。

[0051] (b) 具有 Si-H 基或 Si-OH 基。

[0052] (c) 分子量为 90 以上且 1200 以下。

[0053] 迄今为止,对于对含有聚硅氮烷的涂膜照射 VUV 光而提高气体阻隔性进行了各种研究。

[0054] 例如,已知可通过对不具有有机基团的全氢聚硅氮烷涂膜照射 VUV 光来得到一定程度的气体阻隔性。但是,由于全氢聚硅氮烷不具有有机基团,因此,若通过 VUV 光照射对该涂膜进行改性,则得到  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  组成(通常 x 为 0.2 ~ 2.3、y 为 0.0 ~ 1.0、H 没有记载)的硬度非常高的无机膜。此时,由于涂膜的密度增加而收缩,因此,产生拉伸的残留应力。若增加对全氢聚硅氮烷涂膜的 VUV 光照射能量,则通常作为膜质的气体阻隔性提高,但涂膜的收缩也增加而容易产生开裂,因此,实质上气体阻隔性的提高达到顶点。另外,柔性也降低,膜弯曲时也容易产生开裂。

[0055] 全氢聚硅氮烷涂膜的膜厚越厚,容易产生该开裂的程度及容易降低柔性的程度变得越显著。另外,虽然通过叠层多层全氢聚硅氮烷涂膜的薄层,可以稍微改善在整个膜厚上产生开裂的容易程度,但总膜厚越厚,越容易产生开裂的倾向没有改变。因此,无法期望通过增加 VUV 光照射能量或者增加涂膜的总膜厚这样简单的方法的组合来大幅提高使用全氢聚硅氮烷涂膜的气体阻隔层的气体阻隔性。

[0056] 另外,作为抑制全氢聚硅氮烷涂膜产生开裂的方法,还研究了在全氢聚硅氮烷中混合有机树脂或具有有机基团的聚硅氮烷,但在可抑制开裂生成的添加量范围中,气体阻隔性大幅降低,因此无法解决问题。

[0057] 本发明人进行了各种研究,结果发现,通过在聚硅氮烷涂膜中混合适当量范围的具有特定的结构、且处于特定分子量范围的化合物,可兼顾提高成为气体阻隔层的涂膜的气体阻隔性以及抑制开裂。另外,还发现由于可进行涂膜的厚膜化,因此,气体阻隔层不易受到基体材料的表面粗糙度的影响。其结果,可以得到具有高气体阻隔性和柔性、良好的生产率的气体阻隔膜。

[0058] 而且,本发明的气体阻隔膜 10 在树脂膜等基体材料 11 上具备至少一层气体阻隔层 14。

[0059] 该气体阻隔层 14 是对含有聚硅氮烷的层实施了真空紫外线照射而得到的层,气体阻隔层 14 在相对于气体阻隔层整体为 1 质量%以上且 40 质量%以下的范围含有满足全部下述 (a)、(b)、(c) 的化合物 A。

[0060] (a) 具有 Si-O 键,且具有与 Si 直接键合的有机基团。

[0061] (b) 具有 Si-H 基或 Si-OH 基。

[0062] (c) 分子量为 90 以上且 1200 以下。

[0063] 具体而言,如图 1 所示,气体阻隔膜 10 具备基体材料 11、形成在该基体材料 11 的一面上的中间层 12 以及叠层在中间层 12 上的气体阻隔层 14,还具有形成在基体材料 11 的另一面上的渗出防止层 13。

[0064] 另外,优选具有以覆盖气体阻隔层 14 的方式叠层的外涂层(保护层)。另外,也可以采用在基体材料 11 的两面具有气体阻隔层 14 的结构。

[0065] 下面,对本发明的气体阻隔膜 10 的结构详细地进行说明。

[0066] [基体材料]

[0067] 本发明的气体阻隔膜 10 中的基体材料 11 为具有挠性的可弯曲的树脂基体材料。该基体材料 11 只要是能够保持气体阻隔层 14 的膜状基体材料即可,没有特别限定。

[0068] 作为可应用于基体材料 11 的树脂基体材料,例如可以举出:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、聚芳酯、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、尼龙(Ny)、芳香族聚酰胺、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺等各树脂的膜、以具有有机无机混合结构的倍半硅氧烷为基本骨架的耐热透明膜(例如商品名 Sila-DEC, Chisso 株式会社制造及商品名 Silplus, 新日铁化学公司制造等)、以及叠层二层以上上述的树脂而构成的树脂膜等。

[0069] 从成本及容易获得方面考虑,可优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)等膜材料。另外,从光学透明性及耐热性、与中间层及气体阻隔层等构成层的密合性的方面考虑,可以优选使用以具有有机无机混合结构的倍半硅氧烷为基本骨架的耐热透明膜。

[0070] 另一方面,例如在具有柔性的电子设备的电子器件用途中使用气体阻隔膜 10 的情况下,有时在阵列制造工序中工艺温度超过 200℃。在利用卷对卷的制造方式的情况下,由于总是对基体材料 11 施加一定程度的张力,因此,基体材料 11 被置于高温下使基体材料

温度上升而超过玻璃化点温度导致基体材料 11 的弹性模量急剧降低,此时,基体材料 11 由于张力而拉伸,可能存在对气体阻隔层 14 造成损伤的隐患。因此,在这样的用途中,优选使用玻璃化转变点为 150°C 以上的耐热性树脂材料作为基体材料 11。即,优选使用聚酰亚胺或聚醚酰亚胺、以具有有机无机混合结构的倍半硅氧烷为基本骨架的耐热透明膜。但是,由于这些所代表的耐热性树脂为非结晶性,因此,与结晶性的 PET 及 PEN 相比,吸水率大,因湿度导致的基体材料 11 的尺寸变化大,因此,存在对气体阻隔层 14 造成损伤的隐患。但是,即使在将这些耐热性树脂材料用作基体材料 11 时,通过在基体材料 11 的两面形成气体阻隔层 14,也可以在高温高湿的苛刻的条件下抑制基体材料 11 自身的吸脱湿从而抑制尺寸变化,可以减少对气体阻隔层 14 的损伤。因此,将耐热性树脂材料用作基体材料 11,且在基体材料 11 的两面形成气体阻隔层 14 为更优选的实施方式之一。

[0071] 该基体材料 11 的厚度优选为 5.0 ~ 500  $\mu\text{m}$  左右,进一步优选为 25 ~ 250  $\mu\text{m}$ 。

[0072] 另外,基体材料 11 优选为透明的。在此,所谓透明的基体材料 11 是指可见光(400 ~ 700nm)的透光率为 80% 以上的基体材料。只要基体材料 11 透明且形成在基体材料 11 上的气体阻隔层 14 等透明,则可形成具有透光性的气体阻隔膜 10。只要基体材料 11 具有透光性,则可透过有机 EL 元件发出的光或者通过射向太阳能电池的太阳光,因此,可以优选用作密封有机 EL 元件及太阳能电池的密封膜(透明基板)。

[0073] 另外,使用上述的树脂材料的基体材料 11 可以是未拉伸膜,也可以为拉伸膜。

[0074] 本发明中所使用的基体材料 11 可通过现有公知的一般方法制造。例如将作为材料的树脂用挤出机熔融,利用环状模具或 T 模具进行挤出并骤冷,由此,可以制造实质上是非晶质且未取向的未拉伸的基体材料 11。

[0075] 另外,通过将未拉伸的基体材料 11 利用单轴拉伸、拉幅机式逐次双轴拉伸、拉幅机式同时双轴拉伸、管式同时双轴拉伸等公知方法沿基体材料 11 的输送(纵轴)方向、或与基体材料 11 的流动方向为直角(横轴)方向进行拉伸,由此可以制造拉伸基体材料。此时的拉伸倍率可以根据作为基体材料 11 的原料的树脂适宜选择,但纵轴方向及横轴方向分别优选 2 倍 ~ 10 倍。另外,为了提高作为拉伸膜的基体材料 11 的尺寸稳定性,优选进行拉伸后的松弛处理。

[0076] 另外,可以在基体材料 11 上形成中间层 12 及气体阻隔层 14 之前,对该基体材料 11 的表面实施电晕处理。

[0077] 特别是在本发明中,可如后所述以厚膜形成气体阻隔层 14,因此,即使 JIS B0601 中所规定的基体材料 11 的表面的 10 点平均粗糙度  $R_z$  为 200nm 以上也可优选使用,作为基体材料 11 的表面粗糙度  $R_z$ ,只要为 200nm 以上且 500nm 以下即可。另外,基体材料 11 的表面粗糙度  $R_z$  若在 1nm 以上且 500nm 以下的范围,则优选,若在 5nm 以上且 400nm 以下的范围,则更优选。

[0078] [中间层]

[0079] 在本发明的气体阻隔膜 10 中,可以在基体材料 11 和气体阻隔层 14 之间设置至少一层具有后述的各种功能的中间层 12。中间层 12 的表面粗糙度  $R_z$  也与基体材料 11 的表面粗糙度同样,即使 10 点平均粗糙度  $R_z$  为 200nm 以上也可优选使用,作为与气体阻隔层 14 相接的中间层 12 的表面粗糙度  $R_z$ ,只要为 200nm 以上且 500nm 以下即可。另外,中间层 12 的表面粗糙度  $R_z$  若在 1nm 以上且 500nm 以下的范围,则优选,若在 5nm 以上且 400nm 以下



的范围,则更优选。

[0080] 例如可以在该中间层 12 中应用锚定涂层及平滑层、底涂层。

[0081] (锚定涂层)

[0082] 作为本发明的中间层 12,可以使用具有提高与气体阻隔层 14 的密合性的功能的锚定涂层。

[0083] 作为该锚定涂层中所使用的锚定涂剂,可以使用一种或组合使用两种以上聚酯树脂、异氰酸酯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂、乙烯-乙烯醇树脂、乙烯改性树脂、环氧树脂、改性苯乙烯树脂、改性硅树脂、及钛酸烷基酯等。也可以在这些锚定涂剂中加入现有公知的添加剂。而且,上述的锚涂剂可通过利用辊涂、凹版涂布、刀涂、浸涂、喷涂等公知的方法涂布在基体材料上并干燥除去溶剂、稀释剂等来形成锚定涂层。

[0084] 作为该锚定涂剂的涂布量,优选在干燥状态下为  $0.1 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$  左右。

[0085] 另外,锚定涂层也可以通过物理蒸镀法或化学蒸镀法这样的气相法形成。例如如日本特开 2008-142941 号公报中所记载那样,也可以出于改善粘接性·密合性等的目的形成以氧化硅为主体的无机膜的锚定涂层。或者,通过如日本特开 2004-314626 号公报中所记载那样出于阻断从基体材料侧产生的气体的目的形成锚定涂层,在利用气相法在该锚定涂层上形成无机薄膜时,可某种程度地阻断从基体材料侧产生的气体,并可以控制无机薄膜的组成。

[0086] (平滑层)

[0087] 作为本发明的中间层 12,可以使用具有填埋基体材料 11 表面的突起使其平滑化的功能的平滑层。已知的是,通常位于气体阻隔层 14 的下方并与气体阻隔层 14 相接的层的表面为平滑面的情况与表面为粗糙面的情况相比,气体阻隔性提高。

[0088] 本发明中所使用的平滑层基本上是使感光性材料或热固性材料固化来制造的。

[0089] 作为感光性材料,例如可以举出:含有具有自由基反应性不饱和化合物的丙烯酸酯化合物的树脂组合物、含有丙烯酸酯化合物和具有硫醇基的硫醇化合物的树脂组合物、使环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸甘油酯等多官能丙烯酸酯单体溶解而成的树脂组合物等。另外,也可以使用如上所述的树脂组合物的任意的混合物,只要是含有在分子内具有 1 个以上光聚合性不饱和键的反应性的单体的感光性树脂就没有特别限制。

[0090] 作为热固性材料,具体而言,可以举出:Clariant 公司制造的 Stuttgart prom 系列(有机聚硅氮烷)、Ceramic Coat 株式会社制造的 SP COAT 耐热透明涂料、ADEKA 公司制造的纳米混合聚硅氧烷、DIC 株式会社制造的 UNIDIC V-8000 系列、EPICLON EXA-4710(超高耐热性环氧树脂)、信越化学公司制造的各种硅树脂、日东纺公司制造的无机·有机纳米复合材料 SSG Coat、由丙烯酸多元醇和异氰酸酯预聚物构成的热固性聚氨酯树脂、酚醛树脂、脲三聚氰胺树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、硅树脂(聚硅氧烷,聚倍半硅氧烷)等。其中,特别优选为具有耐热性的环氧树脂类材料、或硅树脂类材料。

[0091] 平滑层的形成方法没有特别限制,但优选通过喷雾法、刮刀涂布法、浸渍法等湿式涂布法、或者、蒸镀法等干式涂布法来形成。

[0092] 在平滑层的形成过程中,还可以根据需要在上述感光性树脂材料中加入抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂等添加剂。另外,为了提高成膜性及防止膜产生针孔等,可以在任

一平滑层中使用适当的树脂及添加剂,这与平滑层的叠层位置无关。

[0093] 例如,平滑层可以通过利用现有公知的涂布方法在基体材料 11 表面涂布涂布液并干燥,然后,照射电离放射线使其固化或者通过加热使其固化来形成,所述涂布液是在上述材料中适当添加添加剂并利用视需要使用的稀释溶剂而制备的。另外,作为照射电离放射线的处理,可以利用如下方法进行:照射由超高压水银灯、高压水银灯、低压水银灯、碳弧、金属卤化物灯等所发出的 100 ~ 400nm、优选 200 ~ 400nm 的波长区域的紫外线的方法或照射由扫描型或帘型的电子束加速器所发出的 100nm 以下的波长区域的电子束的方法。

[0094] 作为平滑层的厚度,从调整膜的光学特性的平衡及调整卷曲等观点考虑,优选 1.0 ~ 10  $\mu\text{m}$  的范围,进一步优选 2  $\mu\text{m}$  ~ 7  $\mu\text{m}$  的范围。

[0095] 平滑层的平滑性优选 JIS B0601 中规定的中心线平均粗糙度 Ra 为 0.5nm 以上且 12nm 以下。在本发明的情况下,如后所述,由于能够以厚膜形成气体阻隔层 14,因此,平滑层的平滑性只要 JIS B0601 中所规定的 10 点平均粗糙度 Rz 为 200nm 以上且 500nm 以下即可。通常平滑层的表面粗糙度 Rz 优选为 1nm 以上且 50nm 以下。

[0096] 另外,平滑层可以设置在基体材料 11 的两面。

[0097] [ 渗出防止层 ]

[0098] 在本发明的气体阻隔膜 10 中,在将气体阻隔层 14 设置于基体材料 11 的一面的情况下,优选在与设置该气体阻隔层 14 的面相反侧的基体材料面设置渗出防止层 13。

[0099] 渗出防止层 13 可出于抑制在加热基体材料 11 时未反应的低聚物等从基体材料 11 中移至表面而污染基体材料表面的现象的目的来设置。渗出防止层 13 只要具有该功能即可,可以采用基本上与上述平滑层相同的原材料·构成。

[0100] 渗出防止层 13 中也可以含有消光剂作为其它添加剂。作为消光剂,优选平均粒径为 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  左右的无机粒子。作为这样的无机粒子,可以使用二氧化硅、氧化铝、滑石、粘土、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、氢氧化铝、二氧化钛、氧化锆等的一种或二种以上。另外,作为由无机粒子构成的消光剂的含量,在将渗出防止层整体设为 100 质量份的情况下,优选为 2 质量份以上且 20 质量份以下,更优选为 6 质量份以上且 16 质量份以下。

[0101] [ 气体阻隔层 ]

[0102] 本发明中的气体阻隔层 14 可通过对含有聚硅氮烷及本发明中所规定的化合物 A 的层(涂膜)实施真空紫外线照射来形成。例如利用湿式涂布法在基体材料 11 上或者基体材料 11 上的中间层 12 上涂布含有聚硅氮烷及化合物 A 的涂布液并干燥而形成涂膜,对该涂膜照射真空紫外线而实施改性,由此可形成气体阻隔层 14。另外,在此所谓的聚硅氮烷的改性处理是指使聚硅氮烷化合物的一部分或全部转化为氧化硅或氮氧化硅的反应。

[0103] 作为在基体材料 11 上涂布含有聚硅氮烷的涂布液的方法,可采用任意的适当的方法。作为具体例,可以举出:辊涂法、流涂法、喷墨法、喷涂法、印刷法、浸涂法、流延成膜法、棒涂法、凹版印刷法等。

[0104] 涂膜的厚度可根据目的适当地设定。例如涂膜的厚度以干燥后的厚度计优选为 50nm 以上且 2  $\mu\text{m}$  以下的范围。更优选为 100nm 以上且 1.5  $\mu\text{m}$  以下的范围,进一步优选为 250nm 以上且 1  $\mu\text{m}$  以下的范围。

[0105] 由于本发明的气体阻隔层 14 可以形成为厚膜,因此,优选在覆盖基体材料 11 及中间层 12 的表面凹凸的基础上具有至少 250nm 的膜厚。

[0106] (聚硅氮烷)

[0107] 本发明中所谓的“聚硅氮烷”是在结构内具有硅-氮键的聚合物,并且是作为氮氧化硅的前体的聚合物,可优选使用具有下述的结构物质。

[0108]  $-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{N}(\text{R}^3)-$

[0109] 上述结构式中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 分别表示氢原子、烷基、烯基、环烷基、芳基、烷基甲硅烷基、烷基氨基、烷氧基。

[0110] 在本发明中,从得到的气体阻隔层 14 作为膜的致密性的观点考虑,特别优选  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 全部为氢原子的全氢聚硅氮烷。

[0111] 推定全氢聚硅氮烷是存在直链结构和以六元环及八元环为中心的环结构的结构。其分子量以数均分子量 ( $M_n$ ) 计约为 600 ~ 2000 左右(聚苯乙烯换算),具有液体或固体的物质,其状态根据分子量不同而不同。这些全氢聚硅氮烷以溶解于有机溶剂中的溶液状态市售,可以将市售品直接作为含聚硅氮烷的涂布液来使用。作为聚硅氮烷溶液的具体的产品,可以举出:AZ Electronic Materials(株)制造的 NN120-20、NAX120-20、NL120-20 等。

[0112] 作为制备含有聚硅氮烷的涂布液的有机溶剂,优选避免使用含有容易与聚硅氮烷反应这样的醇系或水分的物质。

[0113] 因此,作为制备含有聚硅氮烷的涂布液的有机溶剂,例如可使用脂肪族烃、脂环式烃、芳香族烃等烃溶剂、卤代烃溶剂、脂肪族醚、脂环式醚等醚类,具体而言,有戊烷、己烷、环己烷、甲苯、二甲苯、Solvesso、松节油等烃;二氯甲烷、三氯乙烷等卤代烃;二丁醚、二噁烷、四氢呋喃等醚类等。

[0114] 这些有机溶剂根据聚硅氮烷的溶解度及溶剂的蒸发速度等选择,可以混合多种有机溶剂。

[0115] 含聚硅氮烷涂布液中的聚硅氮烷的浓度也根据目标气体阻隔层 14 的膜厚及涂布液的适用期的不同而不同,通常为 0.2 ~ 35 质量%左右。

[0116] 为了促进向氧化硅化合物的改性,也可以在含聚硅氮烷的涂布液中添加胺催化剂及 Pt 化合物(例如乙酰丙酮铂)、Pd 化合物(例如丙酸钯)、Rh 化合物(例如乙酰丙酮铑)这样的金属催化剂。在本发明中,特别优选使用胺催化剂。作为具体的胺催化剂,可以举出:N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺、3-吗啉基丙胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,6-二氨基己烷等。

[0117] 这些催化剂相对于聚硅氮烷的添加量优选为 0.1 ~ 10 质量%的范围,更优选为 0.2 ~ 5 质量%的范围,进一步优选为 0.5 ~ 2 质量%的范围。通过将催化剂添加量设为该范围,可抑制急剧进行反应导致形成过量的硅烷醇、及避免膜密度降低、膜缺陷增大等。

[0118] (化合物 A)

[0119] 本发明中所使用的化合物 A 为满足全部下述 (a)、(b)、(c) 的化合物。

[0120] (a) 具有 Si-O 键,且具有与 Si 直接键合的有机基团。

[0121] (b) 具有 Si-H 基或 Si-OH 基。

[0122] (c) 分子量为 90 以上且 1200 以下。

[0123] 这表示化合物 A 基本上是具有有机基团的硅氧烷化合物或者倍半硅氧烷化合物,由于具有 Si-H 基或 Si-OH 基这样的反应性基团,因此表明可与利用 VUV 光照射对聚硅氮烷进行改性而得到的  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  组成的基质键合而局部地导入有机基团并一体化。

[0124] 而且,通过将化合物 A 的分子量设为上述范围,在气体阻隔层 14 中导入有有机基团的区域形成以纳米尺寸均匀地分散的状态。在气体阻隔层 14 中有机基团存在的区域,即气体阻隔性降低的区域分散而不连续,因此,可作为气体阻隔层 14 整体维持良好的气体阻隔性。

[0125] 另外,由于在气体阻隔层 14 中有机基团存在的区域通过添加化合物 A 的而成为以纳米尺寸均匀地分散的状态,因此,能够在整个气体阻隔层 14 上均匀地对利用 VUV 光照射对聚硅氮烷进行改性时产生的收缩进行松弛。因此,可以在未导入大量的有机基团,即未产生气体阻隔性的降低而将气体阻隔层 14 厚膜化时,得到抑制开裂的效果。认为该抑制开裂的效果即使气体阻隔层 14 为薄膜也发挥作用,大概通过抑制微小的开裂、膜缺陷的生成来实现气体阻隔层单位膜厚的气体阻隔性的提高。

[0126] 另外,不具有 Si-H 基或 Si-OH 基作为反应性基团的化合物不会与气体阻隔层基质反应,因此,在涂布干燥中容易挥发,无法得到上述效果。进而,即使在 VUV 光照射工序中也容易挥发,因此,有可能污染 VUV 照射装置。另外,具有 Si-OR 基作为反应性基团的化合物即使在涂布液中也容易进行与聚硅氮烷的反应,涂布液稳定性差,故不优选。

[0127] 另外,在化合物 A 的分子量超过 1200 的情况下,在气体阻隔层 14 中导入有有机基团的区域一部分发生连续,气体阻隔性有可能降低。由于分子量低于 90 时,化合物 A 在室温下为气体状或者在干燥中容易挥发,因此,无法得到上述效果。

[0128] 作为化合物 A 的有机基团没有特别限制,但优选有机基团中所含的碳原子数为 6 以下。作为具体的有机基团,优选甲基、乙基、苯基,从有机基团的尺寸的方面考虑,特别优选甲基。

[0129] 化合物 A 的含量相对于气体阻隔层 14 整体为 1 质量%以上且 40 质量%以下的范围。若超过 40 质量%,则在气体阻隔层 14 中导入有有机基团的区域一部分发生连续,气体阻隔性有可能降低。在低于 1 质量%的情况下,无法得到实质上的添加效果。

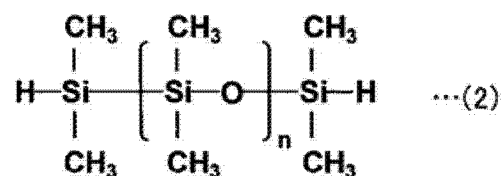
[0130] 作为化合物 A 的具体的化合物,可以举出后述的有机硅氧烷化合物。这些有机硅氧烷化合物的分子量以平均分子量计在 90 以上且 1200 以下的范围,作为分子量分布的范围,优选 90 质量%以上在该范围。

[0131] (末端为 Si-H 的聚硅氧烷)

[0132] 下述通式 (2) 表示具有甲基作为有机基团,且末端为 Si-H 的聚硅氧烷的一个例子。有机基团除甲基以外,例如可以为苯基,也可以为各有机基团以不同方式混合等。

[0133] [化学式 2]

[0134]

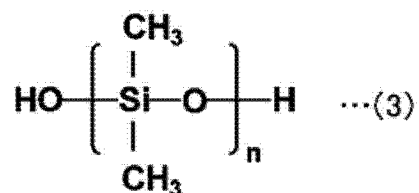


[0135] (末端为 Si-OH 的聚硅氧烷)

[0136] 下述通式 (3) 表示具有甲基作为有机基团,且末端为 Si-OH 的聚硅氧烷的一个例子。有机基团除甲基以外,例如可以为苯基,也可以为各有机基团以不同方式混合等。

[0137] [化学式 3]

[0138]

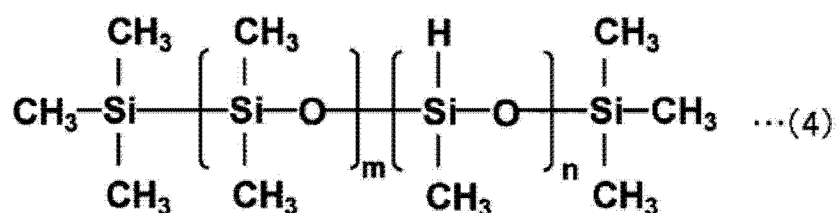


[0139] (侧链具有 Si-H 的聚硅氧烷)

[0140] 下述通式 (4) 表示具有甲基作为有机基团,且侧链具有 Si-H 的聚硅氧烷的一个例子。有机基团除甲基以外,例如可以为苯基,也可以为各有机基团以不同方式混合等。

[0141] [化学式 4]

[0142]



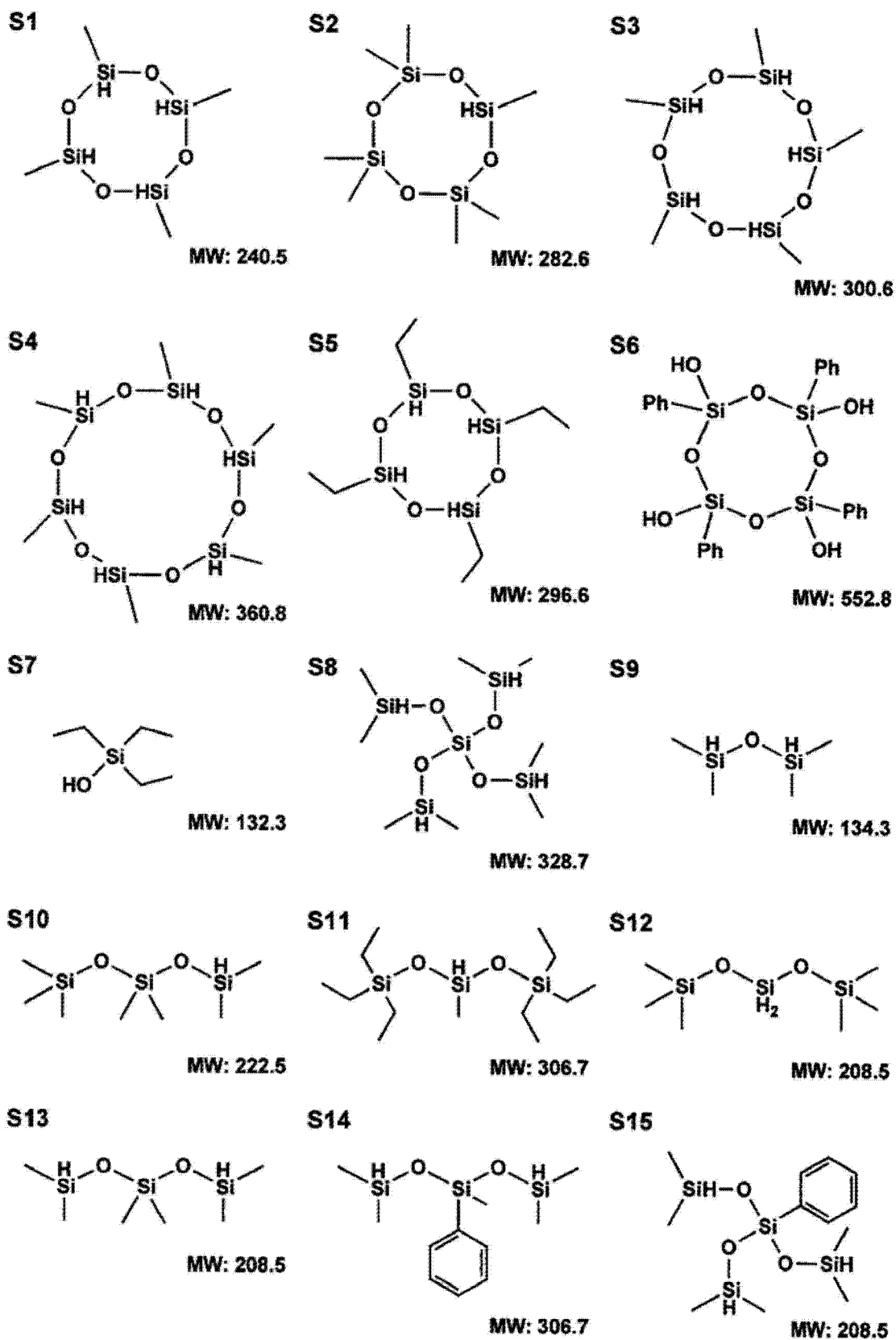
[0143] (式中,在  $m+n = 100$  时,  $n$  为  $1 \sim 100$  的范围,优选为  $30 \sim 100$ ,更优选为  $50 \sim 100$ 。)

[0144] 另外,将化合物 A 的具体的化合物 (S1 ~ S20) 与其分子量 ( $M_w$ ) 一起例示如下。作为化合物 A,优选具有由 Si-O-Si 键构成的环状结构或笼状结构。

[0145] 另外,化合物 A 并不限于这些物质 (S1 ~ S20)。

[0146] [化学式 5]

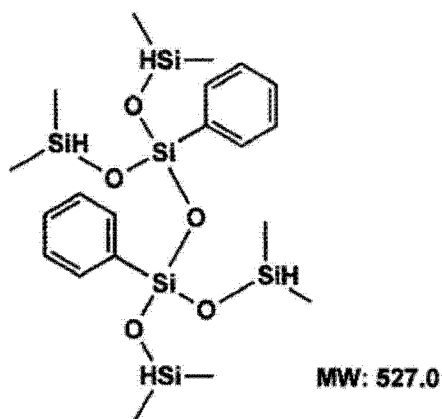
[0147]



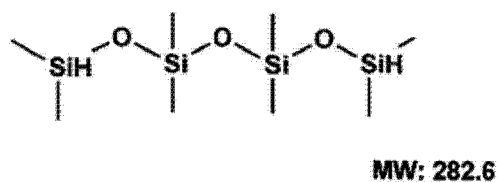
[0148] [化学式 6]

[0149]

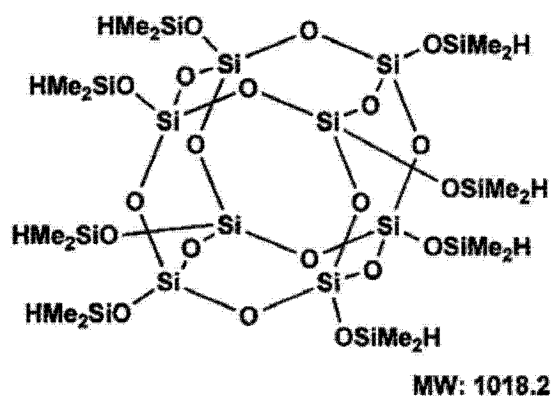
S16



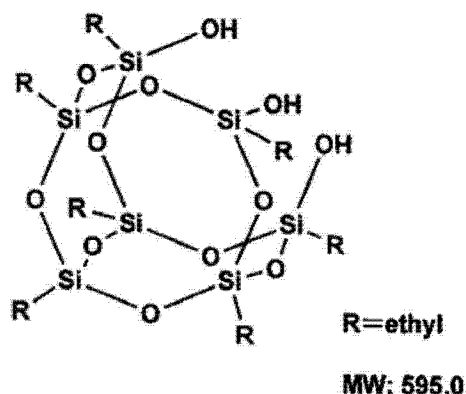
S17



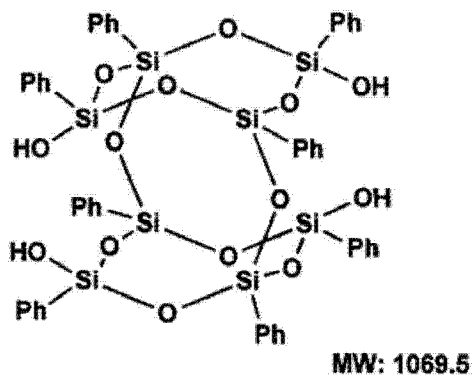
S18



S19



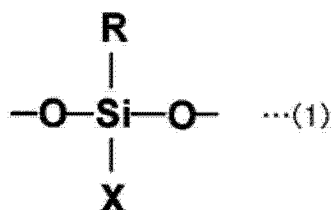
S20



[0150] 特别是作为本发明中所使用的化合物 A 的更优选实施方式,可以举出化合物 A 具有下述通式 (1) 的结构。

[0151] [化学式 7]

[0152]



[0153] (式中, R 表示有机基团。X 表示 H 或 OH。)

[0154] 在化合物 A 具有通式 (1) 的结构的情况下,与一个有机基团键合的 Si 的剩余三个

连接键实质上全部与气体阻隔层 14 中的基质形成 Si-O-Si 键。通过形成这样的结构,可以将有机基团导入并分散于更微小的区域,可得到更良好的气体阻隔性提高效果和开裂抑制效果。

[0155] 另外,更优选化合物 A 中的 Si 的 50% 以上具有通式 (1) 的结构,进一步优选化合物 A 中的 Si 全部具有通式 (1) 的结构。

[0156] [真空紫外线照射工序]

[0157] 对本发明中的气体阻隔层 14 而言,通过对含有聚硅氮烷和化合物 A 的涂膜照射真空紫外线,聚硅氮烷的至少一部分改性为氮氧化硅,同时聚硅氮烷的至少一部分与化合物 A 的反应性基团键合,形成为具有有机基团的微小区域分散而成的致密的有机无机复合层。

[0158] 在此,以全氢聚硅氮烷为例对利用真空紫外线照射工序来改性含有聚硅氮烷的涂膜而得到  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  的特定组成的推定机理进行说明。

[0159] 全氢聚硅氮烷可以用“ $-(\text{SiH}_2-\text{NH})_n-$ ”的组成表示。在用  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  表示全氢聚硅氮烷的情况下,  $x = 0, y = 1$ 。

[0160] 为了实现  $x > 0$ , 需要外部的氧源, 该氧源为: (i) 聚硅氮烷涂布液中所含的氧及水分、(ii) 从涂布干燥过程的气氛中导入到涂膜中的氧及水分、(iii) 从真空紫外线照射工序中的气氛中导入到涂膜中的氧及水分、臭氧、单态氧、(iv) 通过真空紫外线照射工序中所施加的热等从基体材料侧以脱气的形式转移至涂膜中的氧及水分、(v) 在非氧化性气氛下进行真空紫外线照射工序时, 从其非氧化性气氛向氧化性气氛移动时, 从该气氛中导入到涂膜中的氧及水分等。

[0161] 另一方面, 关于  $y$ , 认为与 Si 的氧化相比, 进行氮化的条件非常特殊, 因此, 基本上 1 为上限。

[0162] 另外, 根据 Si、O、N 的连接键的关系,  $x, y$  基本上在  $2x+3y \leq 4$  的范围。在氧化完全进行的  $y = 0$  的状态下, 涂膜中含有硅烷醇基, 也有时达到  $2 < x < 2.5$  的范围。

[0163] 下面对推定在真空紫外线照射工序中产生全氢聚硅氮烷的反应机理进行说明。

[0164] (I) 脱氢、伴随其的 Si-N 键的形成

[0165] 通常认为, 通过真空紫外线照射引起的激发等可较容易地切断全氢聚硅氮烷中的 Si-H 键及 N-H 键, 在不活泼气氛下以 Si-N 的形式再键合 (也有时形成 Si 的未连接键)。即, 在未氧化的情况下以  $\text{SiN}_y$  组成的形式固化。此时, 未发生聚合物主链的切断。可通过存在催化剂在或加热来促进 Si-H 键及 N-H 键的切断。被切掉的 H 以  $\text{H}_2$  的形式放出到膜外。

[0166] (II) 水解·脱水缩合引起的 Si-O-Si 键的形成

[0167] 全氢聚硅氮烷中的 Si-N 键可利用水水解从而切断聚合物主链, 形成 Si-OH。两个 Si-OH 脱水缩合而形成 Si-O-Si 键并固化。通常认为, 其是即使在大气中也会产生的反应, 在不活泼气氛下的真空紫外线照射中, 通过照射的热量从基体材料中以脱气的形式产生的水蒸气成为主要的水分源。若水分过剩, 则会残留未完全脱水缩合的 Si-OH, 成为  $\text{SiO}_{2.1 \sim 2.3}$  的组成所示的气体阻隔性低的固化膜。

[0168] (III) 单态氧引起的直接氧化、Si-O-Si 键的形成

[0169] 在真空紫外线照射中, 若气氛下存在适当量的氧, 则可形成氧化力非常强的单态氧。全氢聚硅氮烷中的 H 及 N 替换为 O 而形成 Si-O-Si 键并固化。通常认为, 也有时通过聚合物主链的切断来产生键的重组。



[0170] (IV) 伴随真空紫外线照射·激发引起的 Si-N 键切断的氧化

[0171] 通常认为,由于真空紫外线的能量比全氢聚硅氮烷中的 Si-N 的键能高,因此,可切断 Si-N 键,若在周围存在氧源(氧、臭氧、水等),则可氧化产生 Si-O-Si 键(根据情况有时为 Si-O-N 键)。通常认为,也有时利用切断聚合物主链来产生键的重组。

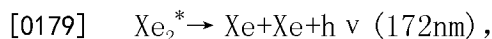
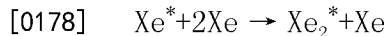
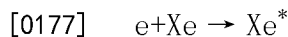
[0172] 对含有聚硅氮烷的层实施真空紫外线照射而得到的层中氮氧化硅的组成的调整可以通过适当组合上述的(I)~(IV)的氧化机理控制氧化状态来进行。

[0173] 在本发明中的真空紫外线照射工序中,聚硅氮烷涂膜所接受的涂膜面上的真空紫外线的照度优选为  $30\text{mW}/\text{cm}^2$  以上且  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  以下,更优选为  $50\text{mW}/\text{cm}^2$  以上且  $160\text{mW}/\text{cm}^2$  以下。在低于  $30\text{mW}/\text{cm}^2$  的情况下,担心改性效率大幅降低,若超过  $200\text{mW}/\text{cm}^2$ ,则存在在涂膜上产生烧蚀或者对基体材料造成损伤的隐患。

[0174] 另外,聚硅氮烷涂膜面上的真空紫外线的照射能量优选为  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上且  $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$  以下,更优选为  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上且  $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$  以下。在低于  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$  的情况下,有时改性不充分,若超过  $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,则有时存在过剩改性导致产生开裂、及基体材料发生热变形的隐患。

[0175] 作为真空紫外线照射处理所需要的真空紫外光源,可优选使用稀有气体准分子灯。

[0176] 另外,由于 Xe、Kr、Ar、Ne 等稀有气体的原子无法化学性键合而形成分子,因此,被称为不活泼气体。但是,通过放电等获得能量的稀有气体的原子(激发原子)可以与其它的原子键合而形成分子。在稀有气体为氙气的情况下为:



[0180] 被激发的准分子分子即  $\text{Xe}_2^*$  跃迁至基底状态时发出 172nm 的准分子光(真空紫外光)。

[0181] 作为准分子灯的特征,可以举出:放射集中于一个波长,几乎不放射需要光以外的光,因此,效率高。另外,由于未放射多余的光,因此,可以将对象物的温度保持为较低。另外,起动及再起动不需要时间,因此,可以进行瞬间的亮灯灭灯。

[0182] 为了得到准分子发光,已知使用电介质阻挡放电的方法。所谓电介质阻挡放电是在两电极间隔着电介质(在准分子灯的情况下为透明石英)配置气体空间,对电极施加数 10kHz 的高频高电压,由此在气体空间产生的与雷相似的非常细小的被称为微放电的放电。若微放电的流光到达管壁(电介质),则电荷积存在电介质表面,从而微放电消失。简言之,所谓电介质阻挡放电为该微放电扩展至管壁整体且重复生成·消失的放电。因此,产生即使肉眼也可见的光的闪烁。另外,由于温度非常高的流光局部地直接到达管壁,因此,也有可能加速管壁的劣化。

[0183] 作为高效地得到准分子发光的方法,除电介质阻挡放电以外,还包括无电极电场放电。所谓无电极电场放电为利用电容耦合的放电,别名也称为 RF 放电。灯和电极及其配置基本上可以与电介质阻挡放电相同,但施加于两极间的高频以数 MHz 进行点亮。无电极电场放电可如上得到空间上或时间上一样的放电,因此,可得到没有闪烁的长寿命的灯。

[0184] 在电介质阻挡放电的情况下,微放电仅在电极间产生,因此,为了在放电空间整体

中进行放电,外侧的电极必须覆盖外表面整体,且为了将光取出至外部而透过光。因此,可使用将细小的金属线制成网状的电极。该电极以不会遮挡光的方式尽可能地使用细小的线,因此,容易因在氧气氛中通过真空紫外光而产生的臭氧等而受损。为了防止所述损伤,需要使灯的周围、即照射装置内为氮等不活泼气体的气氛并设置合成石英的窗来取出照射光。合成石英的窗不仅为高价的消耗品,而且也产生光的损失。

[0185] 双重圆筒型灯由于外径为 25mm 左右,因此,在灯轴的正下方和灯侧面无法无视至照射面的距离的差,照度产生大的差。因此,即使暂时将灯密合排列也无法得到一样的照度分布。若为设有合成石英的窗的照射装置,则可以使氧气氛中的距离一样,可得到一样的照度分布。

[0186] 在使用无电极电场放电的情况下,不需要使外部电极为网状。辉光放电仅在灯外面的一部分设置外部电极而扩展至放电空间整体。对外部电极而言,通常用铝的块制作的兼有光的反射板的电极在灯背面使用。但是,由于灯的外径与电介质阻挡放电的情况同样大,因此,为了形成一样的照度分布,需要合成石英。

[0187] 对细管准分子灯的最大的特征而言,结构是简单的。仅封闭石英管的两端并向内部封入用于进行准分子发光的气体。因此,细管灯的管的外径为 6 ~ 12mm 左右,若太粗,则起动需要高电压。

[0188] 放电的方式也可以使用电介质阻挡放电及无电极电场放电中的任一种。对电极的形状而言,与灯相接的面可以为平面,但若为符合灯的曲面的形状,则可以牢固地固定灯,同时通过电极密合于灯,放电更稳定。另外,若用铝将曲面形成为镜面,则也可以成为光的反射板。

[0189] Xe 准分子灯由于以单一波长放射波长短的 172nm 的紫外线,因此,发光效率优异。该光由于氧的吸收系数大,因此,能够用微量的氧以高浓度产生自由基的氧原子种及臭氧。

[0190] 另外,已知使有机物的结合解离的波长短的 172nm 的光的能量的能力高。通过该活性氧、臭氧和紫外线放射所具有的高能量,能够以短时间实现聚硅氮烷膜的改性。

[0191] 因此,与发出波长 185nm、254nm 的低压水银灯及等离子体清洗相比,可以缩短伴随高吞吐量的工艺时间及缩小设备面积,可以进行向容易受到热引起的损伤的有机材料及塑料基板等的照射。

[0192] 由于准分子灯的光的发生效率高,因此,可以通过投入低电力进行点亮。另外,由于未发出作为光引起的温度上升的主要原因的波长长的光,在紫外线区域照射单一波长的能量,因此,具有可抑制照射对象物的表面温度的上升的特征。因此,适于认为容易受到热的影响的 PET 等柔性膜材料。

[0193] (真空紫外线(VUV)照射时的氧浓度)

[0194] 真空紫外线照射工序中的反应需要氧,但真空紫外线由于具有氧引起的吸收,因此,抑制紫外线照射效率的降低,因此,真空紫外线的照射优选尽可能在氧浓度低的状态下进行。

[0195] 本发明中的真空紫外线(VUV)照射时的氧浓度优选为 10 ~ 10000ppm(1%),进一步优选为 50 ~ 5000ppm。

[0196] 作为真空紫外线照射时使用的满足照射气氛的气体,优选干燥不活泼气体,从成本的观点考虑,特别优选干燥氮气。氧浓度的调整可通过测量向照射库内导入的氧气、不活

泼气体的流量,改变流量比来调整。

[0197] [外涂层]

[0198] 可以在本发明的气体阻隔膜 10 中设置覆盖气体阻隔层 14 的外涂层。

[0199] (外涂层中所使用的原材料)

[0200] 作为外涂层的材料,可以优选使用有机单体、低聚物、聚合物等有机树脂、使用了具有有机基团的硅氧烷及倍半硅氧烷的单体、低聚物、聚合物等的有机无机复合树脂等。

[0201] 用于外涂层的有机树脂及有机无机复合树脂优选具有聚合性基团或交联性基团。优选对涂布含有这些有机树脂或者有机无机复合树脂且根据需要含有聚合引发剂或交联剂等的树脂组合物涂布液而形成的层实施光照射处理或热处理使其固化来得到外涂层。

[0202] 在此,所谓“交联性基团”是可以由光照射处理或热处理引起的化学反应来使粘合剂聚合物交联的基团。只要是具有这样的功能的基团,则其化学结构没有特别限定,例如,作为可加聚的官能团,可以举出:乙烯性不饱和基团、及环氧基/氧杂环丁烷基等环状醚基。另外,可以是可通过光照射而成为自由基的官能团,作为这样的交联性基团,例如可以举出:硫醇基、卤素原子、镧盐结构等。其中,优选乙烯性不饱和基团,含有日本特开 2007-17948 号公报的 [0130] ~ [0139] 段中所记载的官能团。

[0203] 另外,作为有机无机复合树脂,例如可以优选使用美国专利 6503634 号公报中记载为“ORMOCER”的有机无机复合树脂。

[0204] 可以通过适宜调整有机树脂或有机无机复合树脂的结构、聚合性基团的密度、交联性基团的密度、交联剂等的比率及固化条件等来将外涂层的弹性模量调整为期望的值。

[0205] 作为具体的有机树脂组合物,例如可以举出:含有具有自由基反应性不饱和化合物的丙烯酸酯化合物的树脂组合物、含有丙烯酸酯化合物和具有硫醇基的硫醇化合物的树脂组合物、使环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、甘油甲基丙烯酸酯等多官能丙烯酸酯单体溶解而成的树脂组合物等。另外,也可以使用如上所述的树脂组合物的任意的混合物,只要是含有在分子内具有 1 个以上光聚合性不饱和键的反应性单体的感光性树脂即可,没有特别限制。

[0206] 作为在分子内具有 1 个以上光聚合性不饱和键的反应性单体,可以举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸丁氧基乙酯、丁氧基乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸二环戊基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甘油丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲氧基乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸硬脂酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、2,2-二羟甲基丙烷二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚氧乙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇三丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇四丙烯酸酯、环氧丙烷改性季戊四醇三丙烯酸酯、环氧丙烷改性季戊四醇四丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、1,2,4-丁二醇

三丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二丙烯酸酯、富马酸二烯丙酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇六丙烯酸酯及将上述的丙烯酸酯替换为甲基丙烯酸酯的物质、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、1-乙炔基-2-吡咯烷酮等。

[0207] 上述的反应性单体可以使用1种或使用2种以上的混合物,或者与其它的化合物制成混合物使用。

[0208] 另外,上述的感光性树脂的组合物含有光聚合引发剂。

[0209] 作为光聚合引发剂,例如可以举出:二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4,4-双(二甲基胺)二苯甲酮、4,4-双(二乙基胺)二苯甲酮、 $\alpha$ -氨基·苯乙酮、4,4-二氯二苯甲酮、4-苯甲酰基-4-甲基二苯基酮、二苄基酮、茚酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、苄基二甲基缩酮、苄基甲氧基乙基缩醛、苯偶姻甲醚、苯偶姻丁醚、葱醌、2-叔丁基葱醌、2-戊基葱醌、 $\beta$ -氯葱醌、苯并葱酮、二苯并环庚酮、亚甲基葱酮、4-叠氮苄基苯乙酮、2,6-双(对叠氮苄亚甲基)环己烷、2,6-双(对叠氮苄亚甲基)-4-甲基环己酮、2-苯基-1,2-丁二酮-2-(邻甲氧基羰基)脞、1-苯基-丙烷二酮-2-(邻乙氧基羰基)脞、1,3-二苯基-丙烷三酮-2-(邻乙氧基羰基)脞、1-苯基-3-乙氧基-丙烷三酮-2-(邻苯甲酰基)脞、米氏酮、2-甲基[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙烷、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、萘磺酰氯、喹啉磺酰氯、正苯基硫代吡啶酮、4,4-偶氮双异丁腈、二苯基二硫醚、苯并噻唑二硫醚、三苯基膦、樟脑醌、四溴化碳、三溴苯基砷、过氧化苯偶姻、曙红、亚甲基蓝等光还原性的色素和抗坏血酸、三乙醇胺等还原剂的组合等。这些光聚合引发剂可以使用1种或组合使用2种以上。

[0210] 在外涂层中可以含有无机原材料。含有无机原材料一般而言与外涂层的弹性模量增加有关。通过适宜调整无机原材料的含有比率,也可以将外涂层的弹性模量调整为期望的值。

[0211] 作为无机原材料,优选数均粒径为1~200nm的无机微粒,更优选数均粒径为3~100nm的无机微粒。从透明性的观点考虑,作为无机微粒,优选金属氧化物。

[0212] 作为金属氧化物没有特别限制,可以举出:SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、SrO、CaO、MgO、VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CrO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、ZnSnO<sub>3</sub>、Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、ZnSnO<sub>3</sub>、Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等。这些金属氧化物可以使用单体,也可以组合使用二种以上。

[0213] 为了得到无机微粒的分散物,可以按照近年的学术论文进行制备,但也可以优选使用市售的无机微粒分散物。具体而言,可以举出:日产化学公司制造的SNOWTEX系列、有机硅溶胶、BYK Japan公司制造的NANOBYK系列、Nanophase Technologies公司制造的NanoDur等各种金属氧化物的分散物。

[0214] 这些无机微粒也可以进行表面处理来使用。

[0215] 作为无机原材料,也可以使用天然云母、合成云母等云母类、3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O所示的滑石、带云母、蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、磷酸锆等平板状微粒。具体而言,作为上述天然云母,可以举出:白云母、钠云母、金云母、黑云母及磷云母。另外,作为合成云母,可以举出:氟金云母KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>、钾四硅云母KMg<sub>2.5</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>等非溶胀性云母、及钠四硅云母NaMg<sub>2.5</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>、钠或锂带云母(Na, Li)Mg<sub>2</sub>Li(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>、蒙脱石系的钠或锂蒙脱石

(Na, Li)<sub>1</sub>/8Mg<sub>2</sub>/5Li<sub>1</sub>/8(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>等溶胀性云母等。另外,还可以使用合成蒙皂石。

[0216] 作为外涂层中的无机原材料的比率,优选相对于外涂层整体为 10 ~ 95 质量%的范围,更优选为 20 ~ 90 质量%的范围。

[0217] 在外涂层中,可以单独使用所谓的偶联剂或者与其它的原材料混合使用。作为偶联剂,硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、铝酸酯类偶联剂等没有特别限制,但从涂布液稳定性的观点考虑,优选硅烷偶联剂。

[0218] 作为具体的硅烷偶联剂,例如可以举出:含卤素的硅烷偶联剂(2-氯乙基三甲氧基硅烷、2-氯乙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷等)、含环氧基的硅烷偶联剂[2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷、2-缩水甘油氧基乙基三甲氧基硅烷、2-缩水甘油氧基乙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等]、含氨基的硅烷偶联剂(2-氨基乙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-[N-(2-氨基乙基)氨基]乙基三甲氧基硅烷、3-[N-(2-氨基乙基)氨基]丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基]丙基三乙氧基硅烷、3-[N-(2-氨基乙基)氨基]丙基甲基二甲氧基硅烷等)、含巯基的硅烷偶联剂(2-巯基乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷等)、含乙烯基的硅烷偶联剂(乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等)、含(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂(2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)等。这些硅烷偶联剂可单独使用,或组合使用二种以上。

[0219] 外涂层优选通过如下操作形成:配合上述有机树脂及无机原材料等以及根据需要的其它成分,适当地通过现有公知的涂布方法将利用稀释溶剂调节过的涂布液涂布在基体材料表面上,然后,照射电离放射线使其固化。需要说明的是,作为照射电离放射线的处理,可以通过照射由超高压水银灯、高压水银灯、低压水银灯、碳弧、金属卤化物灯等发出的 100 ~ 400nm、优选 200 ~ 400nm 的波长区域的紫外线的方法或照射由扫描型或帘型的电子束加速器发出的 100nm 以下的波长区域的电子束的方法来进行。

[0220] < 气体阻隔膜的用途 >

[0221] 本发明的气体阻隔膜 10 主要可以应用于电子器件等的封装,例如有机 EL 元件、液晶显示元件、有机光电转化元件(太阳能电池元件)等中使用的膜基板及密封膜。

[0222] 作为具备本发明的气体阻隔膜 10 的电子设备的一个例子,对具备有机光电转化元件的太阳能电池进行说明。

[0223] < 有机光电转化元件·太阳能电池 >

[0224] 太阳能电池具有作为电子器件的有机光电转化元件和密封有机光电转化元件的气体阻隔膜 10。太阳能电池中所使用的气体阻隔膜 10 优选为透明,可采用如下构成:将该气体阻隔膜 10 用作基板(也称为支持体),从该面侧接收太阳光。

[0225] 例如,通过在本发明的气体阻隔膜 10 上设置 ITO 等透明导电性薄膜作为透明电极,形成有机光电转化元件用树脂支持体。

[0226] 而且,将设置在有机光电转化元件用树脂支持体上的透明电极作为阳极,在其上

设置多孔质半导体层（发电层），进而在其上设置由金属膜构成的阴极，形成具备阳极、多孔质半导体层和阴极的有机光电转化元件。进而，可以在其上重叠另一密封材料（可以为相同的气体阻隔膜），将有机光电转化元件用树脂支持体和其周围粘接并密封有机光电转化元件而形成太阳能电池。可以通过这样密封有机光电转化元件，隔绝外部的湿气及氧等气体造成的影响。

[0227] 另外，有机光电转化元件用树脂支持体可通过在气体阻隔膜 10 的陶瓷层（在此所谓的陶瓷层是指对聚硅氮烷进行改性处理而形成的氧化硅层·氮氧化硅层）上形成透明导电性膜（透明电极）来得到。

[0228] 透明导电性膜可使用真空蒸镀法或溅射法等形成，另外，也可通过使用了铟、锡等的金属醇盐等的溶胶凝胶法等涂布方式形成。另外，作为透明导电性膜的膜厚，优选 0.1 ~ 1000nm 的范围的膜。

[0229] < 有机光电转化元件及太阳能电池的构成 >

[0230] 对构成有机光电转化元件的各种构成层进行说明，对有机光电转化元件及太阳能电池优选的实施方式进行说明。需要说明的是，下面对有机光电转化元件优选的样态详细地进行说明，但太阳能电池为用气体阻隔膜密封有机光电转化元件而成的电子设备，具有有机光电转化元件作为其构成，因此，关于太阳能电池也可以同样地进行说明。

[0231] 作为有机光电转化元件没有特别限制，只要为具有阳极、阴极以及至少一层夹在二者中的发电层（p 型半导体和 n 型半导体混合而成的层，也称为本体异质结层、i 层），并且照射光时产生电流的元件即可。

[0232] 将有机光电转化元件的层构成（太阳能电池的层构成）优选的具体例示于以下，但本发明并不限定于这些具体例。

[0233] (1) 阳极（第一电极）/ 发电层 / 阴极（第二电极）

[0234] (2) 阳极 / 空穴传输层 / 发电层 / 阴极

[0235] (3) 阳极 / 空穴传输层 / 发电层 / 电子传输层 / 阴极

[0236] (4) 阳极 / 空穴传输层 / p 型半导体层 / 发电层 / n 型半导体层 / 电子传输层 / 阴极

[0237] (5) 阳极 / 空穴传输层 / 第一发电层 / 电子传输层 / 中间电极 / 空穴传输层 / 第二发电层 / 电子传输层 / 阴极

[0238] 在此，发电层需要含有可传输空穴的 p 型半导体材料和可传输电子的 n 型半导体材料。发电层中的 p 型半导体材料和 n 型半导体材料可以采用实质上二层的异质结结构，也可以采用在一层的内部成为混合状态的本体异质结结构，但由于本体异质结结构的光电转化效率高，故优选。发电层中所使用的 p 型半导体材料、n 型半导体材料将在后面叙述。

[0239] 另外，可以通过用空穴传输层或电子传输层夹持发电层来提高空穴及电子向阳极·阴极的导出效率，因此，优选具有它们的结构（(2) (3)）。另外，由于发电层自身也提高空穴和电子的整流性（载流子导出的选择性），因此，也可以是如（4）的构成那样用由 p 型半导体材料和 n 型半导体材料单体构成的层夹持发电层这样的结构（也称为“p-i-n 结构”）。另外，为了提高太阳光的利用效率，也可以用各自的发电层吸收不同波长的太阳光这样的串联结构（(5) 的结构）。

[0240] 下面对构成这些层的材料等进行说明。

[0241] (有机光电转化元件材料)

[0242] 有机光电转化元件的发电层(也称为“光电转化层”)中使用 p 型半导体材料、n 型半导体材料。

[0243] <p 型半导体材料>

[0244] 作为有机光电转化元件的发电层(本体异质结层)中优选使用的 p 型半导体材料,可以举出各种稠合多环芳香族低分子化合物及共轭类聚合物·低聚物。

[0245] 作为稠合多环芳香族低分子化合物,例如可以举出:葱、并四苯、并五苯、并六苯、并七苯、蒽、苝、苯并 [c] 苝 (Fulminene)、苝、二苯并 [cd, lm] 花、花、三联并苯、夸特锐烯 (Quaterrylene)、晕苯、卵苯、循环葱、菲并花 (bisanthene)、二苯并丁省 (zethrene)、庚二苯并稠四苯、皮葱、紫葱、异紫葱、萘并 [2, 1', 8', 7':4, 10, 5] 葱并 [1, 9, 8-abcd] 六苯并苯 (Circobiphenyl)、双噻吩葱等化合物、卟啉及铜酞菁、四硫富瓦烯 (TTF)-四氰基对苯醌二甲烷 (TCNQ) 络合物、双亚乙基四硫富瓦烯 (BEDTTF)-过氯酸络合物、及它们的衍生物或前体。

[0246] 另外,作为具有稠合多环的衍生物的例子,可以举出:国际公开第 03/16599 号小册子、国际公开第 03/28125 号小册子、美国专利第 6,690,029 号说明书、日本特开 2004-107216 号公报等中记载的具有取代基的并五苯衍生物、美国专利申请公开第 2003/136964 号说明书等中记载的并五苯前体、J. Amer. Chem. Soc., vol.127. No.14. 4986、J. Amer. Chem. Soc., vol. 123, p9482、J. Amer. Chem. Soc., vol. 130 (2008)、No. 9, 2706 等中记载的被三烷基甲硅烷基乙炔基取代了的并苯类化合物等。

[0247] 作为共轭类聚合物·低聚物,例如可以举出:聚 3-己基噻吩 (P3HT) 等聚噻吩及其低聚物、或 Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225 中记载的具有聚合性基团的聚噻吩、Nature Material, (2006) vol. 5, p328 中记载的聚噻吩-噻吩并噻吩共聚物、国际公开第 08/000664 号小册子中记载的聚噻吩-二酮基吡咯并吡咯共聚物、Adv Mater, 2007p4160 中记载的聚噻吩-噻唑并噻唑共聚物、Nature Mat. vol. 6 (2007), p497 中记载的 PCPDTBT 等这样的聚噻吩共聚物、聚吡咯及其低聚物、聚苯胺、聚亚苯基及其低聚物、聚亚苯基亚乙烯基及其低聚物、聚噻吩乙炔及其低聚物、聚乙炔、聚二乙炔、聚硅烷、聚锗烷等  $\sigma$  共轭类聚合物等聚合物材料。

[0248] 另外,作为不是聚合物材料而是低聚物材料的物质,可以优选使用作为噻吩六聚物的  $\alpha$ -六噻吩、 $\alpha, \omega$ -二己基- $\alpha$ -六噻吩、 $\alpha, \omega$ -二己基- $\alpha$ -五噻吩、 $\alpha, \omega$ -双(3-丁氧基丙基)- $\alpha$ -六噻吩等的低聚物。

[0249] 这些化合物中,优选在可进行溶液工艺的程度下在有机溶剂中的溶解性高、且干燥后形成结晶性薄膜、可实现高移动度(电子及空穴的移动度)的化合物。

[0250] 另外,在以涂布方式在发电层上形成电子传输层的情况下,存在电子传输层溶液溶解发电层这样的问题,因此,优选使用在用溶液工艺涂布后可以不熔化那样的材料。作为这样的材料,可以举出:Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225 中记载的具有聚合性基团的聚噻吩那样的可以在涂布后对涂布膜进行聚合交联而不溶化的材料、或美国专利申请公开第 2003/136964 号说明书、及日本特开 2008-16834 号公报等中所记载那样的可溶性取代基通过施加热等能量发生反应而不溶化的(颜料化)材料等。

[0251] <n 型半导体材料 >

[0252] 作为用于发电层（本体异质结层）的 n 型半导体材料，没有特别限定，例如可以举出：富勒烯、八氮杂卟啉等、将 p 型半导体的氢原子取代为氟原子的全氟体（全氟并五苯及全氟酞菁等）、含有萘四羧酸酐、萘四羧酸二酰亚胺、茱四羧酸酐、茱四羧酸二酰亚胺等芳香族羧酸酐、其酰亚胺化物作为骨架的高分子化合物等。

[0253] 特别优选可以与各种 p 型半导体材料高速（ $\sim 50\text{fs}$ ）且有效地进行电荷分离的富勒烯衍生物。作为富勒烯衍生物，可以举出：富勒烯 C60、富勒烯 C70、富勒烯 C76、富勒烯 C78、富勒烯 C84、富勒烯 C240、富勒烯 C540、混合富勒烯、富勒烯纳米管、多层纳米管、单层纳米管、纳米角（圆锥型）等、及它们的一部分被氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、环烷基、甲硅烷基、醚基、硫醚基、氨基、甲硅烷基等取代了的富勒烯衍生物。

[0254] 其中，优选使用 [6,6]-苯基 C61-丁酸甲酯（简称 PCBM）、[6,6]-苯基 C61-丁酸正丁酯（PCBnB）、[6,6]-苯基 C61-丁酸异丁酯（PCBiB）、[6,6]-苯基 C61-丁酸正己酯（PCBH）、Adv. Mater., vol. 20(2008), p2116 等中记载的 bis-PCBM、日本特开 2006-199674 号公报等中记载的氨基化富勒烯、日本特开 2008-130889 号公报等中记载的茂金属化富勒烯、美国专利第 7,329,709 号说明书等中记载的具有环状醚基的富勒烯等通过具有取代基使溶解性进一步提高的富勒烯衍生物。

[0255] （空穴传输层·电子阻挡层）

[0256] 有机光电转化元件可通过在发电层（本体异质结层）和阳极之间具备空穴传输层来更有效地导出发电层中产生的电荷。

[0257] 作为构成空穴传输层的材料，例如可以使用 Starck-V TECH 制造的商品名 BaytronP 等 PEDOT（聚-3,4-乙烯二氧噻吩）、聚苯胺及其掺杂材料、国际公开第 06/19270 号小册子等中记载的氰化物等。

[0258] 需要说明的是，对具有比在发电层中使用的 n 型半导体材料的 LUMO 能级还浅的 LUMO 能级的空穴传输层赋予具有整流效果的电子阻挡功能，从而使发电层中生成的电子不会流入阳极侧。这样的空穴传输层也被称为电子阻挡层，优选使用具有电子阻挡功能的空穴传输层。作为电子阻挡层用的材料，可以使用日本特开平 5-271166 号公报等中记载的三芳基胺类化合物、以及氧化钼、氧化镍、氧化钨等金属氧化物等。

[0259] 另外，空穴传输层也可以使用由用于发电层的 p 型半导体材料的单体构成的层。

[0260] 作为形成空穴传输层（电子阻挡层）的方法，可以为真空蒸镀法、溶液涂布法中的任一者，但优选溶液涂布法。另外，在形成发电层之前，在其下层形成涂布膜时，具有使涂布面均化的效果，漏电等的影响降低，故优选。

[0261] （电子传输层·空穴阻挡层）

[0262] 有机光电转化元件可通过在发电层（本体异质结层）和阴极之间具备电子传输层来更有效地导出发电层中产生的电荷。

[0263] 作为构成电子传输层的材料，例如可以使用八氮杂卟啉、p 型半导体的全氟体（全氟并五苯及全氟酞菁等）。

[0264] 另外，对具有比发电层中所使用的 p 型半导体材料的 HOMO 能级还深的 HOMO 能级的电子传输层赋予具有整流效果的空穴阻挡功能，从而使发电层中生成的电子不会流入阴



极侧。这样的电子传输层也被称为空穴阻挡层,优选使用具有空穴阻挡功能的电子传输层。作为空穴阻挡层用的材料,可以使用浴铜灵等菲类化合物、萘四羧酸酐、萘四羧酸二酰亚胺、茚四羧酸酐、茚四羧酸二酰亚胺等 n 型半导体材料、及氧化钛、氧化锌、氧化镓等 n 型无机氧化物及氟化锂、氟化钠、氟化铯等碱金属化合物等。

[0265] 另外,电子传输层也可以使用由用于发电层的 n 型半导体材料的单体构成的层。

[0266] 作为形成电子传输层(空穴阻挡层)的方法,可以为真空蒸镀法、溶液涂布法中的任一者,但优选溶液涂布法。

[0267] (透明电极(第一电极))

[0268] 透明电极是阴极还是阳极没有特别限定,可以根据元件构成来选择,但透明电极优选用作阳极。例如,在将透明电极用作阳极的情况下,优选透过 380 ~ 800nm 的光的材料。

[0269] 作为其材料,例如可以使用氧化铟锡(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO 等透明导电性金属氧化物、金、银、铂等金属薄膜、金属纳米线、碳纳米管等。另外,也可以使用选自聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚(亚噻吩基亚乙烯基)、聚甘菊环、聚异硫茛(polyisothianaphtene)、聚咪唑、聚乙炔、聚对苯、聚(亚苯基亚乙烯基)、聚并苯、聚苯基乙炔、聚二乙炔及聚萘的各衍生物的导电性高分子等。另外,也可以组合多个这些导电性化合物而形成透明电极。

[0270] (对电极(第二电极))

[0271] 作为阴极的对电极可以为导电材料单层,但除具有导电性的材料以外,也可以组合使用支持它们的树脂。作为对电极的导电材料,可使用将功函数小的(4eV 以下)金属、合金、导电性化合物及它们的混合物形成的电极物质。

[0272] 作为这样的电极物质的具体例,可以举出:钠、钠-钾合金、镁、锂、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、铟、锂/铝混合物、稀土金属等。

[0273] 其中,从电子的导出性能及对于氧化等的耐久性的方面考虑,可以优选使用这些金属和功函数值比这些金属大且稳定的金属即的第二金属的混合物,例如镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、锂/铝混合物等。

[0274] 对电极可以通过蒸镀及溅射等方法将这些电极物质形成薄膜来形成。另外,其膜厚通常在 10nm ~ 5 μm 的范围、优选在 50 ~ 200nm 的范围中进行选择。

[0275] 另外,若使用金属材料作为对电极的导电材料,则达到对电极侧的光被第一电极侧反射,其反射光可以进行再利用,在光电转化层被再次吸收,因此光电转化效率提高,因而优选。

[0276] 另外,对电极可以为金属(例如金、银、铜、铂、铑、钌、铝、镁、铟等)、由碳构成的纳米粒子、纳米线、纳米结构体,若为纳米线的分散物,则可通过涂布法形成透明且导电性高的对电极,故优选。

[0277] 另外,在使对电极形成为透光性的情况下,例如将铝及铝合金、银及银化合物等适用于对电极的导电性材料薄薄地形成 1 ~ 20nm 左右的膜厚,然后,设置上述透明电极的说明中举出的兼备导电性和透光性的材料的膜,由此也可以形成具有透光性的对电极。

[0278] (中间电极)

[0279] 作为在有机光电转化元件的层结构为串联结构((5)的结构)的情况下所需要的中间电极的材料,优选使用兼备透明性和导电性的化合物,可以使用上述的透明电极中使

用的材料（ITO、AZO、FTO、氧化钛等透明金属氧化物、Ag、Al、Au 等非常薄的金属层或含有纳米粒子·纳米线的层、PEDOT:PSS、聚苯胺等导电性高分子材料等）。

[0280] 需要说明的是，在上述的空穴传输层和电子传输层中，还包括通过适当组合并进行叠层来当做中间电极（电荷再结合层）发挥作用的情况。若形成如上所述的层结构，则可以进一步省略单独形成一层的工序，故优选。

[0281] （金属纳米线）

[0282] 作为用于电极的材料等的导电性纤维，可以使用用金属进行了涂布的有机纤维或无机纤维、导电性金属氧化物纤维、金属纳米线、碳纤维、碳纳米管等，但优选金属纳米线。通常，所谓金属纳米线是指金属元素作为主要的构成要素的线状结构体。特别是本发明中的所谓金属纳米线是指具有 nm 尺寸的直径的线状结构体。

[0283] 为了用一根金属纳米线制作长导电通路，另外，为了表现出适度的光散射性，金属纳米线优选平均长度为 3  $\mu\text{m}$  以上，进一步优选为 3  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$ ，特别优选为 3  $\mu\text{m}$  ~ 300  $\mu\text{m}$ 。同时，长度的相对标准偏差优选为 40% 以下。

[0284] 另外，从透明性的观点考虑，优选平均直径小，另一方面，从导电性的观点考虑，优选平均直径大。在本发明中，作为金属纳米线的平均直径，优选为 10nm ~ 300nm，更优选为 30nm ~ 200nm。同时，优选直径的相对标准偏差为 20% 以下。

[0285] 作为金属纳米线的金属组成没有特别限制，可以由贵金属元素、贱金属元素中的 1 种或多种金属构成，但优选含有属于贵金属（例如金、铂、银、钯、铑、铱、钌、钨等）、以及铁、钴、铜、锡中的至少 1 种金属，从导电性的观点考虑，更优选至少含有银。

[0286] 另外，为了兼备导电性和稳定性（金属纳米线的耐硫化性、抗氧化性及耐迁移性），也优选含有属于银和除银以外的贵金属中的至少 1 种金属。在本发明中金属纳米线含有 2 种以上金属元素的情况下，例如可以在金属纳米线的表面和内部存在不同的金属组成，金属纳米线整体也可以具有相同的金属组成。

[0287] 金属纳米线的制造方法没有特别限制，例如可以使用液相法或气相等公知的方法。另外，具体的制造方法也没有特别限制，可以使用公知的制造方法。

[0288] 例如，作为 Ag 纳米线的制造方法，可以参考 Adv. Mater. , 2002, 14, 833 ~ 837、Chem. Mater. , 2002, 14, 4736 ~ 4745 等，作为 Au 纳米线的制造方法，可以参考日本特开 2006-233252 号公报等，作为 Cu 纳米线的制造方法，可以参考日本特开 2002-266007 号公报等，作为 Co 纳米线的制造方法，可以参考日本特开 2004-149871 号公报等。特别是上述的 Adv. Mater. 及 Chem. Mater. 中报告的 Ag 纳米线的制造方法可以在水系中简便地制造 Ag 纳米线，另外，由于银的导电率在金属中最大，因此，可以优选作为银纳米线的制造方法来应用。

[0289] 另外，若通过金属纳米线互相接触来制作三维的导电网络，则表现出高导电性，并且，光可以从不存在金属纳米线的导电网络的窗部透过，进而，通过金属纳米线的散射效果，可在有机发电层部中有效地进行发电。在第一电极中若将金属纳米线设置在接近有机发电层部的一侧，则可更有效地利用该散射效果，这是更优选的实施方式。

[0290] （光学功能层）

[0291] 处于更有效地接受太阳光的目的，有机光电转化元件可以具有各种光学功能层。作为光学功能层，例如有防反射层、微透镜阵列等的集光层、使被阴极反射的光发生散射而

再次入射到发电层的光扩散层等。

[0292] 作为防反射层,可以设置各种公知的防反射层。例如若在透明树脂膜(气体阻隔膜 10)为双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的情况下设置防反射层,则通过将膜邻接的易粘接层的折射率设为 1.57 ~ 1.63,从而可以降低膜和易粘接层的界面反射而使透过率提高,故优选。作为调整折射率的方法,可通过对氧化锡溶胶或氧化铈溶胶等折射率较高的氧化物溶胶和粘合剂树脂的比率进行适宜调整而进行涂设来实施。易粘接层可以为单层,但为了提高粘接性,可以形成二层以上的结构。

[0293] 就集光层而言,例如对支持基板(气体阻隔膜 10)的太阳光接收侧进行加工从而设置微透镜阵列状的结构,或者与所谓集光片材组合来形成。集光层可提高来自特定方向的光接收量,相反地,会降低太阳光的入射角度依赖性。作为微透镜阵列的例子,包括:在基板的光导出侧二维地排列一边为 30  $\mu\text{m}$  且其顶角为 90 度的四棱锥。该四棱锥的一边优选 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  的范围。若比其小,则产生衍射的效果而着色,若过大,则厚度变厚,不优选。

[0294] 作为光扩散层,可以举出:各种防眩光层、将金属或各种无机氧化物等的纳米粒子·纳米线等分散于无色透明的聚合物中形成的层等。

[0295] (其它层)

[0296] 处于提高能量转化效率、提高元件寿命的目的,可以采用在元件内具有各种中间层的结构。作为中间层的例子,可以举出:空穴阻挡层、电子阻挡层、空穴注入层、电子注入层、激发子阻挡层、UV 吸收层、光反射层、波长转换层等。

[0297] (成膜方法·表面处理方法)

[0298] 作为电子受体和电子供给体混合而成的发电层(本体异质结层)、电极、各种层的制造方法,可以例示蒸镀法、涂布法(包括浇注法、旋涂法)等。

[0299] 作为发电层的制造方法,可以例示蒸镀法、涂布法(包括流延法、旋涂法)等。其中,为了使空穴和电子进行电荷分离的界面的面积增大、制作具有高光电转化效率的元件,优选涂布法。另外,涂布法的制造速度也优异。

[0300] 制造发电层时的涂布方法没有限制,例如可以举出:旋涂法、溶液流延法、浸涂法、刮刀涂布法、线棒涂布法、凹版涂布法、喷涂法等。进而,也可以通过喷墨法、丝网印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、胶版印刷法、柔版印刷法等印刷法进行图案形成。

[0301] 涂布后为了实现除去残留溶剂及水分、气体以及由于半导体材料的结晶化引起的移动度提高·吸收长波长化,优选进行加热。另外,若在制造工序中在规定温度下进行退火处理,则微观地促进一部分凝聚或结晶化,可以将本体异质结层形成适当的相分离结构。其结果,本体异质结层的载流子移动度提高,可以得到高的发电效率。

[0302] 发电层(本体异质结层)可以由电子受体和电子供给体均匀混合而成的单一层构成,但也可以由改变了电子受体和电子供给体的混合比的多层构成。此时,可使用能在如上所述的涂布后不溶化的材料来制作。

[0303] (图案形成)

[0304] 将电极、发电层、空穴传输层、电子传输层等的图案形成的方法、工艺没有特别限制,可以适宜应用公知的方法。

[0305] 若为本体异质结层、传输层等中的可溶性的材料,则可以在模涂、浸涂等整面涂布后仅擦去不需要的部分,也可以使用喷墨法、丝网印刷等方法在涂布时直接进行图案形成。

[0306] 若为电极等中的不溶性的材料,则可以通过在真空堆积时进行掩模蒸镀或者通过蚀刻或剥离等公知的方法进行图案形成。另外,也可以通过将在其它的基板上制作的图案进行转印来制作图案。

[0307] 实施例

[0308] 下面,举出具体的实施例对本发明的气体阻隔膜详细地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,在实施例中,使用“份”或者“%”的表示,只要没有特别说明,则表示“质量份”或者“质量%”。

[0309] • 实施例 1

[0310] 《阻隔基体材料的制造》

[0311] [阻隔基体材料(1)的制作]

[0312] 作为热塑性树脂基体材料(基体材料 11),使用对两面实施了易粘接加工的厚度 125  $\mu\text{m}$  的聚酯膜(帝人杜邦膜株式会社制造,极低热收缩 PET Q83),如下所示,将在一面形成了渗出防止层、在另一面形成了平滑层的膜作为阻隔基体材料(1)。

[0313] <渗出防止层的形成>

[0314] 在干燥后的膜厚为 4.0  $\mu\text{m}$  的条件下,在上述热塑性树脂基体材料(基体材料 11)的一面侧涂布 JSR 株式会社制造的 UV 固化型有机/无机杂化硬涂材料 OPSTAR Z7535 后,在 80 $^{\circ}\text{C}$  下进行 3 分钟的干燥处理,并且在空气气氛下、使用高压水银灯进行照射能量 1.0J/ $\text{cm}^2$  的光照射从而进行固化处理,形成渗出防止层。

[0315] <平滑层的形成>

[0316] 接着,在干燥后的膜厚为 4.0  $\mu\text{m}$  的条件下,在上述热塑性树脂基体材料(基体材料 11)的形成了渗出防止层的面相反侧的面涂布 JSR 株式会社制造的 UV 固化型有机/无机杂化硬涂材料 OPSTAR Z7501 后,在 80 $^{\circ}\text{C}$  下进行 3 分钟的干燥处理,并且在空气气氛下使用高压水银灯以照射能量 1.0J/ $\text{cm}^2$  的光照射进行固化处理,形成平滑层。

[0317] 依据 JIS B0601 中所规定的方法测定得到的平滑层的表面粗糙度,结果, Ra 为 1nm。另外, Rz 为 20nm。

[0318] 表面粗糙度使用 SII 公司制造的 AFM(原子间力显微镜)SPI3800N DFM 进行测定。一次的测定范围设为 80  $\mu\text{m}$   $\times$  80  $\mu\text{m}$ ,改变测定处进行三次测定,将各次测定中得到的 Ra 值、及 10 点平均粗糙度 Rz 值分别平均而得到的值作为测定值。

[0319] [阻隔基体材料(2)的制作]

[0320] 作为耐热性基体材料(基体材料 11),使用对两面实施了易粘接加工的厚度 200  $\mu\text{m}$  的透明聚酰亚胺类膜(三菱瓦斯化学株式会社制造,NEOPULIM L),如下所示,将在基体材料 11 的两面形成了平滑层的膜作为阻隔基体材料(2)。

[0321] <平滑层涂布液的制造>

[0322] 混合三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(Epolight100MF 共荣社化学公司制造)8.0g、乙二醇二缩水甘油醚(Epolight40E 共荣社化学公司制造)5.0g、具有氧杂环丁烷基的倍半硅氧烷:OX-SQ-H(东亚合成公司制造)12.0g、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 32.5g、乙酰丙酮 Al(III) 2.2g、甲醇硅溶胶(日产化学公司制造、固体成分浓度 30 质量%)134.0g、BYK333(BYK Japan 公司制造、硅类表面活性剂)0.1g、丁基溶纤剂 125.0g、0.1 摩尔/L 的盐酸水溶液 15.0g,充分地搅拌。将其在室温下进一步进行静置脱气,得到平滑层涂布液。

[0323] < 第一平滑层的形成 >

[0324] 利用常规方法对上述耐热性基体材料（基体材料 11）的一面侧实施电晕放电处理后，在干燥后膜厚为  $3.0\ \mu\text{m}$  的条件下涂布上述平滑层涂布液，在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 3 分钟。再在  $120^\circ\text{C}$  下实施 10 分钟的加热处理，形成第一平滑层。

[0325] < 第二平滑层的形成 >

[0326] 与第一平滑层的形成方法同样地在与上述耐热性基体材料（基体材料 11）的形成了第一平滑层的面相反侧的面上形成第二平滑层。

[0327] 依据 JIS B0601 中所规定的方法测定第一平滑层及第二平滑层的表面粗糙度，结果， $R_a$  为  $2\text{nm}$ ， $R_z$  为  $25\text{nm}$ 。需要说明的是，表面粗糙度的测定通过与上述阻隔基体材料（1）同样的方法进行。

[0328] [ 阻隔基体材料（3）的制作 ]

[0329] 在上述阻隔基体材料（2）的制造中，作为耐热性基体材料（基体材料 11），使用以具有有机无机杂化结构的倍半硅氧烷为基本骨架的膜即厚度  $100\ \mu\text{m}$  的新日铁化学公司制造的 SilplusH100 代替对两面实施了易粘接加工的厚度  $200\ \mu\text{m}$  的透明聚酰亚胺类膜（三菱瓦斯化学公司制造，Neopulim L），除此以外，同样地制作阻隔基体材料（3）。另外，通过同样的方法测定阻隔基体材料（3）的第一平滑层及第二平滑层的表面粗糙度，结果， $R_a$  为  $1\text{nm}$ ， $R_z$  为  $20\text{nm}$ 。

[0330] [ 阻隔基体材料（4）的制作 ]

[0331] 将作为热塑性树脂基体材料（基体材料 11）的对两面进行了易粘接加工的厚度  $125\ \mu\text{m}$  的聚酯膜（帝人杜邦膜公司制造，KDL86W）直接用作阻隔基体材料（4）。同样地测定表面粗糙度，结果， $R_a$  为  $4\text{nm}$ ， $R_z$  为  $320\text{nm}$ 。

[0332] [ 阻隔基体材料（5）的制作 ]

[0333] 将作为热塑性树脂基体材料（基体材料 11）的对两面进行了易粘接加工的厚度  $125\ \mu\text{m}$  的聚酯膜（东洋纺公司制造，A4300）直接用作阻隔基体材料（5）。同样地测定表面粗糙度，结果， $R_a$  为  $13\text{nm}$ ， $R_z$  为  $270\text{nm}$ 。

[0334] [ 阻隔基体材料（6）的制作 ]

[0335] 使用对两面进行了易粘接加工的厚度  $125\ \mu\text{m}$  的聚酯膜（帝人杜邦膜公司制造，KDL86W）作为热塑性树脂基体材料（基体材料 11），以  $0.2\text{g}/\text{m}^2$  的涂敷量在其一面涂布下述的第一底涂层涂布液，在  $100^\circ\text{C}$  下干燥 3 分钟而形成第一底涂层，得到阻隔基体材料（6）。同样地测定第一底涂层的表面粗糙度，结果， $R_a$  为  $6\text{nm}$ ， $R_z$  为  $220\text{nm}$ 。

[0336] < 第一底涂层涂布液的制作 >

[0337] 以固体成分质量计为 80/19.8/0.2 的比率混合胶态二氧化硅 SNOWTEX NXS（日产化学公司制造）、胶乳 AE986B（JSR 公司制造）和表面活性剂 SURFYNOL465（Airproducts 公司制造），进而，用纯水稀释为 5 质量%，然后，将其过滤，形成第一底涂层涂布液。

[0338] 《气体阻隔膜的制作》

[0339] 使用如上制作的阻隔基体材料（1）～（6）形成对应表 1-1、表 1-2 所示的各种条件（阻隔基体材料种类、气体阻隔层叠层结构、气体阻隔层组成・膜厚、真空紫外线照射条件等的组合）的气体阻隔层 14，制作气体阻隔膜 No. 1～27。

[0340] < 气体阻隔层的形成 >

[0341] 使用旋涂机在干燥后膜厚分别为设定膜厚的条件下在作为对象的阻隔基体材料上涂布下述含聚硅氮烷涂布液。干燥条件设为 100℃ 下进行 2 分钟,形成涂膜,对该涂膜实施真空紫外线照射处理,形成气体阻隔层 14。

[0342] <含聚硅氮烷涂布液的制备>

[0343] 在使用含有无催化剂的全氢聚硅氮烷 20 质量%的二丁醚溶液 (AZ Electronic Materials(株)制造的 NN120-20) 和作为胺催化剂的 N,N,N',N' - 四甲基 -1,6- 二氨基己烷并进一步根据需要添加化合物的情况下,加入规定量(参照表 1-1、表 1-2)的表 1-1、表 1-2 所示的化合物(在上述的化合物 A 的说明中,作为化合物 A 例示的化合物 S1 ~ S20 中的任一者、或化合物 S21、或比较用的化合物 S22 ~ S24 中的任一者),制备含聚硅氮烷涂布液。另外,在添加的化合物在二丁醚中的溶解性低的情况下,另行用甲基乙基酮溶解后混合。另外,胺催化剂的添加量相对于涂布液的固体成分为 1 质量%。进而,根据设定膜厚用二丁醚适宜稀释,制备涂布液。

[0344] 需要说明的是,表 1-1、表 1-2 的化合物的栏中记载的 S21 ~ S24 为下述的化合物。

[0345] S21:上述通式(4)所示的具有在侧链具有 Si-H 的有机基团的聚硅氧烷,且分子量在 400 ~ 700 的范围,包含在化合物 A 中的物质。

[0346] S22:上述通式(3)所示的具有末端为 Si-OH 的有机基团的聚硅氧烷,且分子量在 400 ~ 700 的范围,包含在化合物 A 中的物质。

[0347] S23:上述通式(4)所示的具有在侧链具有 Si-H 的有机基团的聚硅氧烷,且分子量在 1800 ~ 2100 的范围,不包含在化合物 A 中的物质。

[0348] S24:不包含在化合物 A 中的十甲基环五硅氧烷。

[0349]

[表 1-1]

气体阻隔膜 试样 No.	基材材料 种类	气体阻隔层 叠层结构	气体阻隔层组成·膜厚			VUV 照射条件			备注
			化合物 A 或 比较化合物	左侧化合物的 含量 [质量 %]	干燥 膜厚 [nm]	氧浓度 [%]	试样台 温度 [°C]	累计照射能量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	
1	(1)	第一层	无	/	200	0.1	80	3000	比较例
2	(1)	第一层	无	/	600	0.1	80	4500	比较例
3	(1)	第一层	无	/	250	0.1	80	2000	比较例
		第二层	无	/	250	0.1	80	2000	
4	(1)	第一层	无	/	250	0.1	80	2000	比较例
		第二层	无	/	250	0.1	80	2000	
		第三层	无	/	250	0.1	80	2000	
5	(1)	第一层	S1	5	200	0.1	80	3000	本发明
6	(1)	第一层	S1	10	600	0.1	80	4500	本发明
7	(1)	第一层	S1	20	750	0.1	80	4500	本发明
8	(1)	第一层	S3	10	200	0.1	80	3000	本发明
9	(1)	第一层	S3	30	400	0.1	80	3000	本发明
10	(1)	第一层	S6	5	200	0.1	80	3000	本发明
11	(1)	第一层	S20	10	200	0.1	80	3000	本发明
12	(1)	第一层	S20	10	600	0.1	80	4500	本发明
13	(1)	第一层	S20	30	600	0.1	80	6000	本发明
14	(1)	第一层	S21	5	200	0.1	80	3000	本发明
15	(2)	第一层	S1	20	200	0.1	80	3000	本发明

[0350]

[表 1-2]

气体阻隔膜 试样 No.	基材材料 种类	气体阻隔层 叠层结构	气体阻隔层组成·膜厚			VUV 照射条件			备注
			化合物 A 或 比较化合物	左侧化合物的 含量 [质量 %]	干燥 膜厚 [nm]	氧浓度 [%]	试样台 温度 [°C]	累计照射能量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	
16	(3)	第一层	S3	10	200	0.1	80	3000	本发明
17	(4)	第一层	S1	10	600	0.1	80	4500	本发明
18	(5)	第一层	S1	15	500	0.1	80	4500	本发明
19	(6)	第一层	S1	10	400	0.1	80	6000	本发明
20	(6)	第一层	S20	5	400	0.1	80	4500	本发明
21	(6)	第一层	S20	20	600	0.1	80	4500	本发明
22	(6)	第一层	无		200	0.1	80	3000	比较例
23	(6)	第一层	无		600	0.1	80	4500	比较例
24	(1)	第一层	S1	50	200	0.1	80	3000	比较例
25	(1)	第一层	S22	45	200	0.1	80	3000	比较例
26	(1)	第一层	S23	20	200	0.1	80	3000	比较例
27	(1)	第一层	S24	20	200	0.1	80	3000	比较例

[0351] (真空紫外线照射处理)

[0352] 如上形成含有聚硅氮烷的涂膜后,使用下述装置,按照规定的方法对涂膜实施真空紫外线照射处理,形成气体阻隔层 14。照射处理条件的详细内容示于表 1-1、表 1-2。

[0353] <真空紫外线照射装置·照射能量的测定>

[0354] 真空紫外线照射处理使用示意性地示于图 2 的真空紫外线照射装置 100 进行。如



图 2 所示,真空紫外线照射装置 100 具备装置室 1、Xe 准分子灯 2、灯支架 3、试样台 4 和遮光板 6 等。

[0355] 装置室 1 可以从未图示的气体供给口向室内部适量供给氮和氧,从未图示的气体排出口排气,由此可以从室内部基本上除去水蒸气,将氧浓度维持在规定的浓度。

[0356] Xe 准分子灯 2 例如为具有可照射 172nm 的真空紫外线的双重管结构的灯。

[0357] 灯支架 3 为保持 Xe 准分子灯 2 的支架,兼作外部电极。

[0358] 试样台 4 可以利用未图示的移动装置在装置室 1 内以规定的速度水平往复移动。另外,试样台 4 可以利用未图示的加热装置维持在规定的温度。该试样台 4 的上面载置有形成了聚硅氮烷涂膜的试样 5,可进行真空紫外线照射。另外,在试样台 4 水平移动时,以试样 5 的涂膜表面和 Xe 准分子灯 2 的管面的最短距离为 3mm 的方式调整试样台 4 的高度。

[0359] 在 Xe 准分子灯 2 的老化中,遮光板 6 使真空紫外光不会照射于试样 5 的涂膜。

[0360] 在利用该真空紫外线照射装置 100 的真空紫外线照射工序中,照射于试样 5 的含聚硅氮烷涂膜的表面的能量使用浜松 Photonics 公司制的紫外线累计光量计 :C8026/H8025UV POWER METER,使用 172nm 的传感器头测定。在测定时,以 Xe 准分子灯 2 的管面和传感器头的测定面的最短距离为 3mm 的方式将传感器头设置在试样台 4 的中央,且装置室 1 内的气氛以与真空紫外线照射工序同样的氧浓度的方式供给氮和氧,以 0.5m/min 的速度使试样台 4 移动进行测定。在测定之前,为了使 Xe 准分子灯 2 的照度稳定,在 Xe 准分子灯点亮后设置 10 分钟的老化时间,然后,使试样台 4 移动开始测定。

[0361] 通过以该测定中得到的照射能量为基础调整试样台 4 的移动速度进行处理,以达到表 1-1、表 1-2 所示的照射能量。另外,在真空紫外线照射处理时,与照射能量测定时同样地在 10 分钟老化后进行。

[0362] (气体阻隔膜的评价)

[0363] 对如上制作的气体阻隔膜 No. 1 ~ 27 进行作为气体阻隔膜的性能评价。

[0364] 气体阻隔膜的性能评价中,对有无开裂、水蒸气阻隔性、柔性的评价项目进行评价。

[0365] (评价 1 :涉及开裂的评价)

[0366] 目视确认各气体阻隔膜 No. 1 ~ 27 中的气体阻隔层 14 有无开裂,将其评价结果示于表 2-1、表 2-2。

[0367] (评价 2 :水蒸气阻隔性的评价)

[0368] 在进行水蒸气阻隔性的评价时,使用以下的装置和材料。

[0369] <使用装置>

[0370] 蒸镀装置 :日本电子(株)制造的真空蒸镀装置 JEE-400

[0371] 恒温恒湿烘箱 :Yamato Humidic ChamberIG47M

[0372] <评价材料>

[0373] 与水分反应而发生腐蚀的金属 :钙(粒状)

[0374] 不能透过水蒸气的金属 :铝( $\phi 3 \sim 5\text{mm}$ 、粒状)

[0375] <水蒸气阻隔性评价用试样的制作>

[0376] 使用真空蒸镀装置(JEE-400),通过掩膜以  $12\text{mm} \times 12\text{mm}$  的尺寸在制作的气体阻隔膜(试样 No. 1 ~ 27)的气体阻隔层 14 表面蒸镀金属钙。

[0377] 然后,在真空状态下除去掩膜,在片材单面整面上蒸镀铝进行暂时密封。接着,解除真空状态,迅速地移至干燥氮气体气氛下,在铝蒸镀面上隔着密封用紫外线固化树脂(Nagasechemtex 公司制造)粘贴厚度 0.2mm 的石英玻璃,照射紫外线使树脂固化粘接进行正式密封,由此,制作水蒸气阻隔性评价用试样。

[0378] 然后,使用恒温恒湿烘箱在 60℃、90% RH 的高温高湿下将得到的评价用试样分别保存 20 小时、40 小时、60 小时,以%表示算出金属钙腐蚀的面积相对于 12mm×12mm 的金属钙蒸镀面积,按照下述的标准评价水蒸气阻隔性。

[0379] ○:金属钙发生腐蚀的面积低于 1.0%

[0380] △:金属钙发生腐蚀的面积为 1.0%以上且低于 5.0%

[0381] ×:金属钙发生腐蚀的面积为 5.0%以上

[0382] 将这样得到的评价结果示于表 2-1、表 2-2。

[0383] (评价 3:柔性的评价)

[0384] 相对于各气体阻隔膜 No. 1 ~ 27,重复 100 次相当于 20mm $\phi$  的往复弯曲。此时,保持测定器的部件及测定者的手等不会接触气体阻隔膜的气体阻隔层 14 表面。目视确认往复弯曲后的气体阻隔层 14 有无开裂,将评价结果示于表 2-1、表 2-2。

[0385] 接着,进行与上述的评价 2 的水蒸气阻隔性的评价同样的水蒸气阻隔性评价。将其评价结果示于表 2-1、表 2-2。

[0386]

[表 2-1]

气体阻隔膜 试样 No.	评价 1 开裂	评价 2 水蒸气阻隔性			评价 3 柔性、开裂 水蒸气阻隔性				备注
		20 小时	40 小时	60 小时	开裂	20 小时	40 小时	60 小时	
1	无	○	△	×	无	○	△	×	比较例
2	有	×	×	×	有	×	×	×	比较例
3	无	○	○	△	有	×	×	×	比较例
4	有	×	×	×	有	×	×	×	比较例
5	无	○	○	△	无	○	○	△	本发明
6	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明
7	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明
8	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明
9	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明
10	无	○	○	△	无	○	○	△	本发明
11	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明
12	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明
13	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明
14	无	○	○	△	无	○	○	△	本发明

[0387]

[表 2-2] 气体阻隔膜 试样 No.	评价 1 开裂	评价 2 水蒸气阻隔性			评价 3 柔性、开裂 水蒸气阻隔性				备注			
		20 小时	40 小时	60 小时	开裂	20 小时	40 小时	60 小时				
15	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明			
16	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明			
17	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明			
18	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明			
19	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明			
20	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明			
21	无	○	○	○	无	○	○	○	本发明			
22	无	△	×	×	无	△	×	×	比较例			
23	有	×	×	×	有	×	×	×	比较例			
24	无	△	×	×	无	△	×	×	比较例			
25	无	×	×	×	无	×	×	×	比较例			
26	无	×	×	×	无	×	×	×	比较例			
27	无	×	×	×	无	×	×	×	比较例			

[0388] 由表 2-1、表 2-2 所示的评价结果可以明确得知,具备气体阻隔层 14 的本发明的气体阻隔膜 (No. 5 ~ 21) 具有非常高的气体阻隔性和柔性,所述气体阻隔层 14 以相对于气体阻隔层整体为 1 质量%以上且 40 质量%以下的范围含有满足“(a) 具有 Si-O 键、且具有与 Si 直接键合的有机基团”、“(b) 具有 Si-H 基或 Si-OH 基”、“(c) 分子量为 90 以上且 1200 以下”这全部 3 个条件的化合物 A。

[0389] 另外,可知即使阻隔基体材料的表面粗糙度  $R_z$  为 200nm 以上且 500nm 以下,也可维持高的气体阻隔性。

[0390] 另外,也对气体阻隔膜 No. 15 和 16 进行了耐热性的评价。

[0391] (评价 4:耐热性的评价)

[0392] 在 220°C、大气氛围下对气体阻隔膜 No. 15 和 16 实施 10 分钟加热处理。此时,保持测定器的部件及测定者的手等不会接触气体阻隔膜的气体阻隔层 14 表面。加热处理后,将膜转移到室温的大气中,直接冷却至室温。接着,进行与上述的评价 2 的水蒸气阻隔性的评价同样的水蒸气阻隔性评价。

[0393] 其评价结果与未加热处理时同样良好。如上所述,可知本发明的气体阻隔膜 No. 15、16 的耐热性优异,且具有非常高的阻隔性。

[0394] • 实施例 2

[0395] 《电子设备·有机 EL 面板的制作》

[0396] 将实施例 1 中制作的气体阻隔膜的一部分 (No. 1、3、5、7、11、13、15、16、19、21) 用作密封膜密封作为电子器件的有机 EL 元件,制作作为电子设备的有机 EL 面板 (元件 No. 1 ~ 10)。另外,在此使用的气体阻隔膜是通过实施例 1 中进行的同样的方法重复 100 次相当于 20mm  $\Phi$  的往复弯曲后的膜。

[0397] 在此,对有机 EL 面板的概要进行说明。另外,图 3 中作为一个例子示出的有机 EL 面板 20 以使用了气体阻隔膜 10 的结构为例进行说明。

[0398] 如图 3 所示,有机 EL 面板 20 具有在气体阻隔膜 10 的气体阻隔层 14 上依次叠层第一电极层 22、空穴传输层 23、发光层 24、电子传输层 25、电子注入层 26、第二电极层 27、粘接剂层 28、铝箔 /PET 膜复合密封部件 29 (仅为密封部件 29) 的结构。

[0399] 例如,由第一电极层 22、空穴传输层 23、发光层 24、电子传输层 25、电子注入层 26、第二电极层 27 构成有机 EL 元件 21,且将该有机 EL 元件 21 夹在气体阻隔膜 10 和铝箔 /PET 膜复合密封部件 29 (及粘接剂层 28) 之间,并且覆盖密封到侧面,由此制作有机 EL 面板 20。

[0400] [有机 EL 元件的制造]

[0401] (第一电极层的形成)

[0402] 利用溅射法在气体阻隔膜的气体阻隔层 14 上形成厚度 150nm 的 ITO (氧化铟锡),利用光刻法进行图案形成,形成第一电极层 22。需要说明的是,进行图案形成使得发光面积达到 50mm 见方。

[0403] (空穴传输层的形成)

[0404] 用挤出涂布机在形成于气体阻隔膜上的第一电极层 22 上涂布以下所示的空穴传输层形成用涂布液后,干燥形成空穴传输层 23。空穴传输层形成用涂布液以干燥后厚度为 50nm 的方式涂布。另外,在涂布空穴传输层形成用涂布液之前,使用波长 184.9nm 的低压水银灯,在照射强度 15mW/cm<sup>2</sup>、距离 10mm 的条件下,实施膜 (第一电极层 22) 的清洗表面改性处理。带电除去处理使用利用微弱 X 射线的除电器进行。

[0405] <空穴传输层形成用涂布液>

[0406] 准备将聚乙烯二氧噻吩·聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT/PSS、Bayer 公司制造,Bytron P AI4083) 用纯水 65%、甲醇 5% 稀释而成的溶液作为空穴传输层形成用涂布液。

[0407] <涂布条件>

[0408] 涂布工序在大气中、25℃相对湿度 50%的环境下进行。

[0409] <干燥及加热处理条件>

[0410] 涂布空穴传输层形成用涂布液后,面向成膜面从高度 100mm 以喷出风速 1m/s、横向的风速分布 5%吹出温度 100℃的暖风除去溶剂,然后,接下来使用加热处理装置在温度 150℃下以背面传热方式进行热处理,形成空穴传输层 23。

[0411] (发光层的形成)

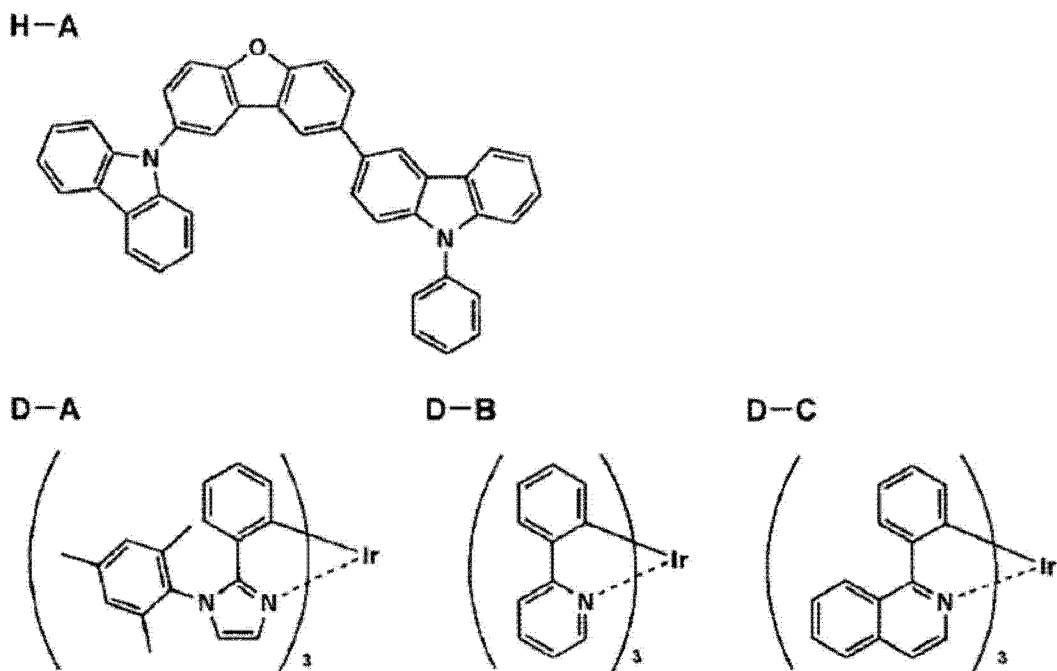
[0412] 用挤出涂布机在气体阻隔膜上所形成的空穴传输层 23 上涂布以下所示的白色发光层形成用涂布液后,干燥形成发光层 24。白色发光层形成用涂布液以干燥后的厚度为 40nm 的方式涂布。

[0413] <白色发光层形成用涂布液>

[0414] 准备溶解主体材料“H-A”1.0g、掺杂材料“D-A”100mg、掺杂材料“D-B”0.2mg、掺杂材料“D-C”0.2mg 于 100g 的甲苯中而成的溶液作为白色发光层形成用涂布液。

[0415] [化学式 8]

[0416]



[0417] <涂布条件>

[0418] 涂布工序在氮气浓度 99%以上的气氛下、将涂布液的涂布温度设为 25℃、以涂布速度 1m/min 进行。

[0419] <干燥及加热处理条件>

[0420] 涂布白色发光层形成用涂布液后,面向成膜面从高度 100mm 以喷出风速 1m/s、横向的风速分布 5%吹出温度 60℃的暖风除去溶剂,然后,接下来在温度 130℃下进行加热处理,形成发光层 24。

[0421] (电子传输层的形成)

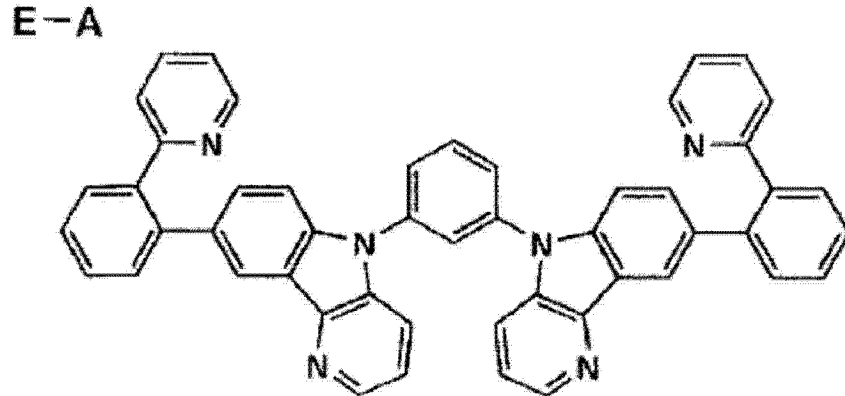
[0422] 用挤出涂布机在气体阻隔膜上所形成的发光层 24 上涂布以下所示的电子传输层形成用涂布液后,干燥形成电子传输层 25。电子传输层形成用涂布液以干燥后的厚度为 30nm 的方式涂布。

[0423] < 电子传输层形成用涂布液 >

[0424] 将电子传输层材料“E-A”溶解于 2, 2, 3, 3- 四氟 -1- 丙醇中, 将得到的 0.5 质量% 溶液作为电子传输层形成用涂布液。

[0425] [ 化学式 9 ]

[0426]



[0427] < 涂布条件 >

[0428] 涂布工序在氮气浓度 99% 以上的气氛下、将涂布液的涂布温度设为 25℃、以涂布速度 1m/min 进行。

[0429] < 干燥及加热处理条件 >

[0430] 涂布电子传输层形成用涂布液后, 面向成膜面从高度 100mm 以喷出风速 1m/s、横向的风速分布 5% 吹出温度 60℃ 的暖风除去溶剂, 然后, 接下来在温度 200℃ 下进行加热处理, 形成电子传输层 25。

[0431] ( 电子注入层的形成 )

[0432] 在形成于气体阻隔膜上的电子传输层 25 上形成电子注入层 26。

[0433] 首先, 将形成有电子传输层 25 的气体阻隔膜导入到减压室中, 减压至  $5 \times 10^{-4}$  Pa。接着, 对预先准备在减压室内的钽制蒸镀舟中的氟化铯进行加热, 由此形成厚度 3nm 的电子注入层 26。

[0434] ( 第二电极层的形成 )

[0435] 在形成于气体阻隔膜上的电子注入层 26 上形成第二电极层 27。

[0436] 在此, 在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 的真空下使用铝作为第二电极形成材料, 通过蒸镀法以发光面积为 50mm 平方的方式, 在除去第一电极层 22 上成为导出电极的部分而形成的电子注入层 26 上进行掩膜图案成膜, 叠层厚度 100nm 的蒸镀膜, 形成第二电极层 27。

[0437] ( 裁切 )

[0438] 将在气体阻隔膜上形成了第一电极层 22 ~ 第二电极层 27 的膜再次移至氮气气氛下, 使用紫外线激光裁切成规定的大小, 制作有机 EL 元件 21。

[0439] ( 电极引线连接 )

[0440] 使用索尼化学 & 信息部件株式会社制造的各向异性导电膜 DP3232S9 将柔性印刷基板 ( 基体材料膜 : 聚酰亚胺 12.5 μm、压延铜箔 18 μm、覆盖层 : 聚酰亚胺 12.5 μm、表面处理镀 NiAu ) 连接于制作的有机 EL 元件 21 上。

[0441] 连接条件 : 在温度 170℃ ( 另行使用热电偶测得的 ACF 温度 140℃ )、压力 2MPa 下、

进行 10 秒压接。

[0442] (密封)

[0443] 使用市售的辊层压装置,在连接了电极引线(柔性印刷基板)的有机 EL 元件 21 上粘接密封部件 29,制作有机 EL 面板(元件 No. 1 ~ 10)。需要说明的是,作为密封部件 29,利用使用干式层压用粘接剂(二液反应型的聚氨酯类粘接剂)在厚度 30 μm 的铝箔(东洋铝株式会社制造)上层压厚度 12 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(粘接剂层的厚度 1.5 μm)的材料。

[0444] 使用分配器在该密封部件 29 的铝箔面以厚度 20 μm 均匀地涂布热固性粘接剂。作为热固化粘接剂,使用混合双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)、双氰胺(DICY)、环氧加成物系固化促进剂而成的环氧类粘接剂。

[0445] 对涂布了粘接剂的密封部件 29 中进行密合处理,覆盖有机 EL 元件 21 侧的导出电极及电极引线的接合部,使用压接辊密合密封,制作有机 EL 面板(元件 No. 1 ~ 10)。需要说明的是,压接条件为压接辊温度 120°C、压力 0.5MPa、装置速度 0.3m/min。

[0446] (有机 EL 元件·有机 EL 面板的评价)

[0447] 按照下述的方法对如上制作的有机 EL 面板(元件 No. 1 ~ 10)进行耐久性的评价。

[0448] (耐久性的评价)

[0449] 在 60°C、90% RH 的环境下对如上制作的有机 EL 面板(元件 No. 1 ~ 10)实施 400 小时的加速劣化处理后,与未实施加速劣化处理的有机 EL 面板一起进行涉及下述的黑点评价。

[0450] (黑点评价)

[0451] 对实施了加速劣化处理的有机 EL 面板及未实施加速劣化处理的有机 EL 面板分别施加 1mA/cm<sup>2</sup>的电流,使其连续发光 24 小时后,用 100 倍的显微镜(株式会社 MORITEX 制造,MS-804,透镜 MP-ZE25-200)将面板的一部分放大,进行摄影。将摄影图像切出 2mm 见方,求出黑点的产生面积比率,按照下式算出元件耐劣化率,按照下述的标准评价耐久性。

[0452] 评价等级若为◎、○,则判定为实用上优选的特性。

[0453] • 元件耐劣化率(%) = (未实施加速劣化处理的元件(面板)中产生的黑点的面积 / 实施了加速劣化处理的元件(面板)中产生的黑点的面积) × 100

[0454] ◎ :元件耐劣化率为 90%以上

[0455] ○ :元件耐劣化率为 60%以上且低于 90%

[0456] △ :元件耐劣化率为 20%以上且低于 60%

[0457] × :元件耐劣化率低于 20%

[0458] 将这样得到的评价结果示于表 3。

[0459] 表 3

[0460]

元件 No.	气体阻隔膜试样 No.	有机 EL 元件评价	备注
1	1	×	比较例
2	3	×	比较例



3	5	○	本发明
4	7	◎	本发明
5	11	◎	本发明
6	13	◎	本发明
7	15	◎	本发明
8	16	◎	本发明
9	19	○	本发明
10	21	○	本发明

[0461] 由表 3 所示的评价结果明确,可知本发明的气体阻隔膜可用作有机 EL 元件的密封膜,具有非常高的气体阻隔性,可知使用了本发明的气体阻隔膜的有机 EL 面板的耐久性优异。

[0462] 如上所述,本发明的气体阻隔膜 10 具有高的气体阻隔性能,使用了该气体阻隔膜 10 的电子设备的耐久性优异。

[0463] 需要说明的是,本发明的应用并不限定于上述的实施方式,可在不脱离本发明的主旨的范围内适宜变更。

[0464] 工业实用性

[0465] 本发明由于具有以上技术方案,因此,可用作气体阻隔膜及使用了气体阻隔膜的电子设备。

[0466] 符号说明

[0467] 10 气体阻隔膜

[0468] 11 基体材料

[0469] 12 中间层

[0470] 13 渗出防止层

[0471] 14 气体阻隔层

[0472] 20 有机 EL 面板(电子设备)

[0473] 21 有机 EL 元件(电子器件)

[0474] 100 真空紫外线照射装置

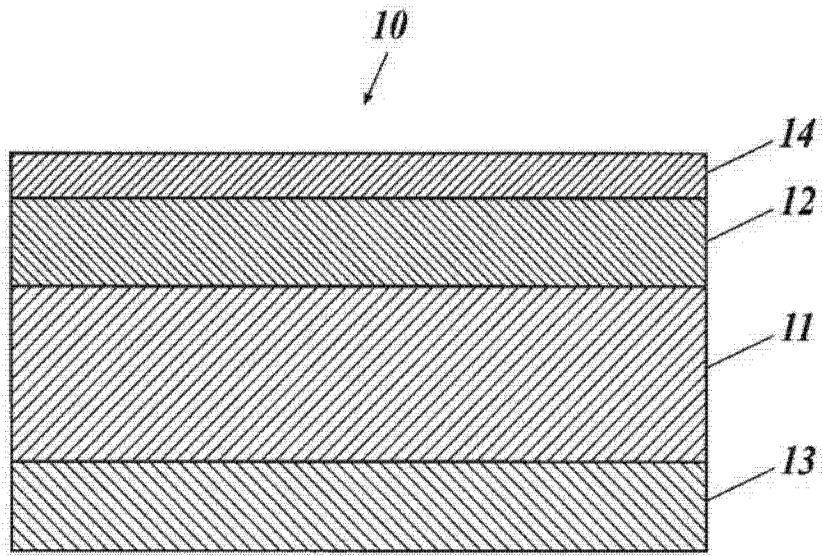


图 1

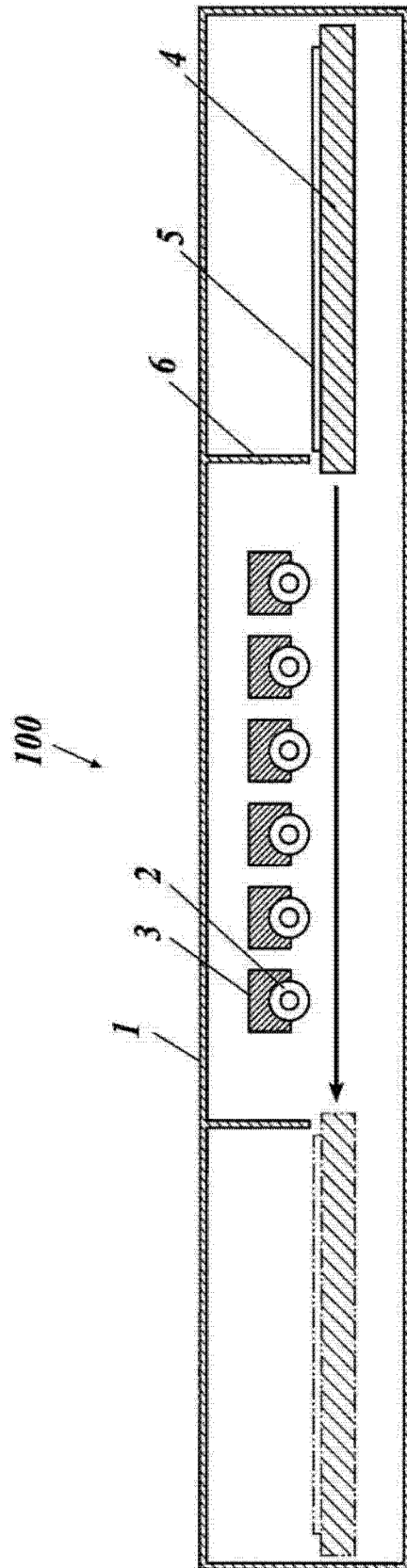


图 2

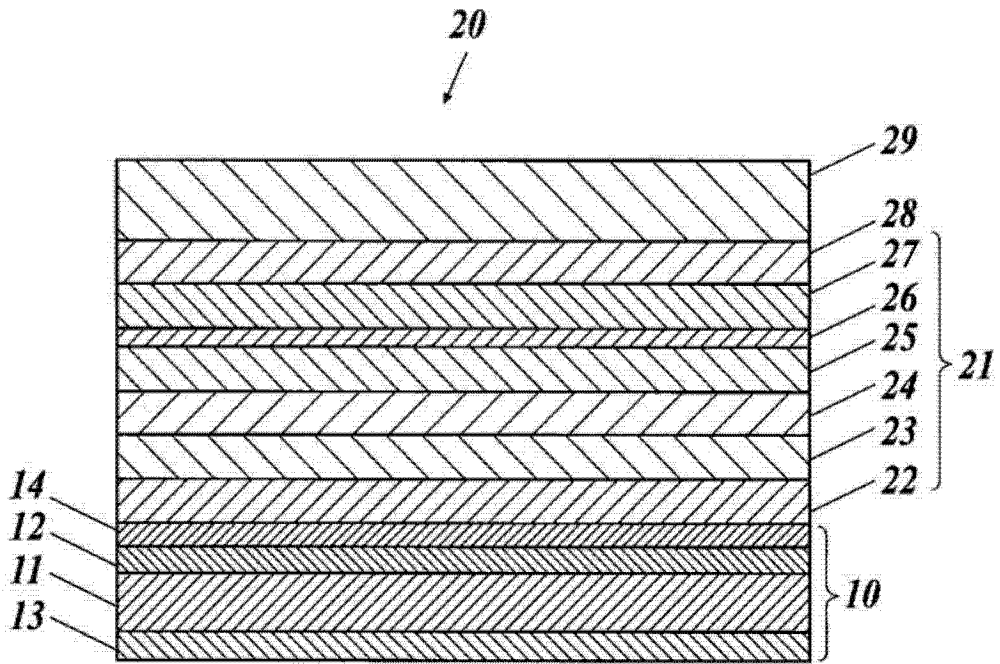


图 3