

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6041039号
(P6041039)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(51) Int.Cl.	F I
B32B 9/00 (2006.01)	B32B 9/00 A
B05D 3/06 (2006.01)	B05D 3/06 102Z
B05D 3/10 (2006.01)	B05D 3/10 E
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 302Y
C23C 16/42 (2006.01)	C23C 16/42

請求項の数 11 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-256888 (P2015-256888)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成27年12月28日(2015.12.28)		コニカミノルタ株式会社
(62) 分割の表示	特願2012-526400 (P2012-526400) の分割		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
原出願日	平成23年7月7日(2011.7.7)	(74) 代理人	110000671
(65) 公開番号	特開2016-137710 (P2016-137710A)		八田国際特許業務法人
(43) 公開日	平成28年8月4日(2016.8.4)	(72) 発明者	井 宏元
審査請求日	平成28年1月26日(2016.1.26)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-4588 (P2011-4588)	(72) 発明者	本田 誠
(32) 優先日	平成23年1月13日(2011.1.13)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大石 清
(31) 優先権主張番号	特願2010-285519 (P2010-285519)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(32) 優先日	平成22年12月22日(2010.12.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルム、ガスバリア性フィルムの製造方法及び電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の少なくとも一方の面側に、第1のバリア層及び第2のバリア層を含むガスバリア層ユニットをこの順で有するガスバリア性フィルムであって、

前記第1のバリア層は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、またはその複合化合物を有する蒸着層であり、

前記第2のバリア層は、珪素化合物の改質処理層であり、かつ、前記基材面側に非改質領域を、表層側に改質領域を有することを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項2】

前記基材と、前記ガスバリア層ユニットとの間に、平滑層を有することを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】

前記珪素化合物が、ポリシラザン化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項4】

前記第2のバリア層の表層側に位置する改質領域の厚みが、該第2のバリア層の全膜厚に対し、厚み比率で0.2以上、0.9以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項5】

前記第1のバリア層が、酸化珪素または酸窒化珪素を有し、該第1のバリア層の弾性率

をE1とし、前記第2のバリア層における改質領域の弾性率をE2とし、前記第2のバリア層における非改質領域の弾性率をE3としたときに、弾性率がE1 > E2 > E3の関係を満たすことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項6】

前記第1のバリア層の膜密度をD1とし、前記第2のバリア層における改質領域の膜密度をD2とし、前記第2のバリア層における非改質領域の膜密度をD3としたとき、膜密度がD1 > D2 > D3の関係を満たすことを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項7】

JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度(60 ± 0.5、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項8】

請求項1から7のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルムを用いたことを特徴とする電子デバイス。

【請求項9】

有機エレクトロルミネッセンス素子である、請求項8に記載の電子デバイス。

【請求項10】

基材の少なくとも一方の面側に、第1のバリア層及び第2のバリア層をこの順で含むガスバリア層ユニット有するガスバリアフィルムの製造方法であって、

化学蒸着法を行うことで、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、またはその複合化合物を有する前記第1のバリア層を形成し、

前記第2のバリア層を、珪素化合物が含有された塗布液を塗布して形成した塗膜に改質処理を施して形成し、

前記第2のバリア層における前記基材面側に非改質領域を、表層側に改質領域を有させることを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法。

【請求項11】

前記第2のバリア層に施される改質処理が、180nm以下の波長成分を有する真空紫外線を照射する処理であることを特徴とする、請求項10に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性フィルムと、その製造方法及びガスバリア性フィルムを用いた有機光電変換素子に関し、より詳しくは、主に電子デバイス等のパッケージ、太陽電池や有機EL素子、液晶等のプラスチック基板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、その製造方法及びガスバリア性フィルムを用いた電子デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、プラスチック基板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、酸化ケイ素等の金属酸化物の薄膜を形成したガスバリア性フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装用途や、食品、工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途で広く用いられている。また、上記包装用途以外にも、液晶表示素子、太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス(EL)基板等で使用されている。

【0003】

このようなガスバリア性フィルムを製造する方法としては、主には、プラズマCVD法(Chemical Vapor Deposition:化学気相成長法、化学蒸着法)によりガスバリア層を形成する方法や、ポリシラザンを主成分とする塗布液を塗布した後、表面処理を施す方法、あるいはそれらを併用する方法が知られている(例えば、特許

10

20

30

40

50

文献 1 ~ 3 参照)。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 に記載の発明では、高いガスバリア性のための厚膜化とクラックの抑制の両立を、250 nm 以下の膜厚のポリシラザン膜を湿式法で形成し、次いで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る積層形成方法により達成することが開示されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、特許文献 1 に記載の方法では、より高いガスバリア性を得ようと単に積層を繰り返していくと、屈曲性については必ずしも十分とはいえないという課題が残った。さらに断裁加工する際に加えられる応力によって断裁の端部がガラスのように勢いよくフィルムごと割れる現象が発生し、断裁面のクラックから製品として有効な面積が少なくなり、生産性が悪いという問題が新たに判明した。

【 0 0 0 6 】

また、特許文献 2 に記載された発明では、樹脂基材上に真空プラズマ CVD 法で形成されたガスバリア層にポリシラザンを積層塗布し、熱処理によりガスバリア層を補修することにより、更にバリア性能を高める方法が開示されている。しかしながら、有機光電変換素子等のガスバリア層としての機能は不十分であり、水蒸気透過率としても、 $1 \times 10^{-2} \text{ g / m}^2 \cdot \text{day}$ を大きく下回る様なレベルのガスバリア性を備えたガスバリア層の開発が求められていた。加えて、ポリシラザンの熱処理には 160 で 1 時間も要するため、耐熱性に優れる樹脂基材に適用範囲が限定されてしまう難点があった。

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 3 に記載の発明では、大気圧プラズマ CVD 法で得られるガスバリア層にポリシラザンを塗布して平滑化したのちに、導電膜を製膜する製造方法が開示されている。この方式に関しては、高いバリア性と表面の平滑性を両立は達成できるものの、屈曲時に加わる応力がガスバリア層に集中し、緩和されない応力によりバリア層が破壊されてしまい、屈曲性に劣る難点を抱えているのが現状である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 9 - 2 5 5 0 4 0 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 3 5 1 1 3 2 5 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 2 3 5 1 6 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、高いバリア性能、折り曲げ耐性、平滑性に優れ、かつ断裁加工適性を有するガスバリア性フィルムとその製造方法及びそのガスバリア性フィルムを用いた電子デバイスを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【 0 0 1 1 】

1 . 基材の少なくとも一方の面側にガスバリア層ユニットを有し、該ガスバリア層ユニットが化学蒸着法で形成された第 1 のバリア層と、該第 1 のバリア層上に珪素化合物を塗布して形成された塗膜に改質処理が施された第 2 のバリア層を有し、該第 2 のバリア層は、前記基材面側に非改質領域を、表層側に改質領域を有することを特徴とするガスバリア性フィルム。

【 0 0 1 2 】

2 . 基材と第 1 のバリア層の間に、該第 1 のバリア層が形成される側の面の、J I S K 5 4 0 0 が規定する鉛筆硬度が H 以上、かつ J I S B 0 6 0 1 で規定される最大

10

20

30

40

50

断面高さ $R_t(p)$ が $10\text{ nm} < R_t(p) < 30\text{ nm}$ である平滑層が設けられたことを特徴とする前記 1 に記載のガスバリア性フィルム。

【0013】

3. 前記平滑層は、平滑層全体の 10 質量% 以上が無機成分である平滑層であることを特徴とする前記 2 に記載のガスバリア性フィルム。

【0014】

4. 前記化学蒸着法で形成された第 1 のバリア層が、酸化珪素、酸窒化珪素または窒化珪素を有することを特徴とする前記 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

【0015】

5. 前記第 2 のバリア層が、ポリシラザン含有液を塗布して形成された塗膜に改質処理が施されたものであることを特徴とする前記 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

【0016】

6. 前記第 2 のバリア層の表層側に位置する改質領域の厚みが、該第 2 のバリア層の全膜厚に対し、厚み比率で 0.2 以上、0.9 以下であることを特徴とする前記 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

【0017】

7. 前記化学蒸着法で形成された第 1 のバリア層が、酸化珪素または酸窒化珪素を有し、該第 1 のバリア層の弾性率を E_1 とし、前記第 2 のバリア層における改質領域の弾性率を E_2 とし、前記第 2 のバリア層における非改質領域の弾性率を E_3 としたときに、弾性率が $E_1 > E_2 > E_3$ の関係を満たすことを特徴とする前記 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

【0018】

8. 前記第 1 のバリア層の膜密度を D_1 とし、前記第 2 のバリア層における改質領域の膜密度を D_2 とし、前記第 2 のバリア層における非改質領域の膜密度を D_3 としたとき、膜密度が $D_1 > D_2 > D_3$ の関係を満たすことを特徴とする前記 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

【0019】

9. 前記膜密度 D_1 と膜密度 D_2 との膜密度差 ($D_1 - D_2$) が 0.05 以上、1.30 以下であり、

前記膜密度 D_1 と膜密度 D_3 との膜密度差 ($D_1 - D_3$) が 0.15 以上、1.40 以下であり、

かつ前記膜密度 D_2 と膜密度 D_3 との膜密度差 ($D_2 - D_3$) が 0.10 以上であることを特徴とする前記 8 に記載のガスバリア性フィルム。

【0020】

10. 前記第 1 のバリア層の厚みが 50 nm ~ 300 nm の酸化珪素または酸窒化珪素層であり、前記第 2 のバリア層の厚みが 60 nm ~ 600 nm であることを特徴とする前記 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

【0021】

11. 前記第 1 のバリア層の厚みが 50 nm ~ 200 nm、前記第 2 のバリア層の厚みが 60 nm ~ 300 nm であることを特徴とする前記 10 に記載のガスバリア性フィルム。

【0022】

12. 前記 1 から 11 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルムを製造するガスバリア性フィルムの製造方法であって、第 2 のバリア層に施される改質処理が、180 nm 以下の波長成分を有する真空紫外線を照射する処理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。

【0023】

13. 前記 1 から 11 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルムを用いたことを特

10

20

30

40

50

徴とする電子デバイス。

【発明の効果】

【0024】

本発明により、高いバリア性能、折り曲げ耐性、平滑性に優れ、かつ断裁加工適性を有するガスバリア性フィルムとその製造方法及びそのガスバリア性フィルムを用いた有機光電変換素子を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明のガスバリア性フィルムの層構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。

10

【図3】タンデム型のバルクヘテロジャンクション層を備える有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。

【図4】タンデム型のバルクヘテロジャンクション層を備える有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。

【図5】本発明に係る第1のバリア層の形成に用いる真空プラズマCVD装置の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

20

【0027】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、基材の少なくとも一方の面側にガスバリア層ユニットを有し、該ガスバリア層ユニットが、化学蒸着法で形成された第1のバリア層と、該第1のバリア層上に珪素化合物を塗布して形成された塗膜に改質処理が施された第2のバリア層を有し、該第2のバリア層は、前記基材面側に非改質領域を、表層側に改質領域を有することを特徴とするガスバリア性フィルムにより、高いバリア性能、折り曲げ耐性、平滑性に優れ、かつ断裁加工適性を有するガスバリア性フィルムを実現することができることを見出し、本発明に至った次第である。

【0028】

また、前記基材と前記第1のバリア層の間に、該第1のバリア層が形成される側の面の鉛筆硬度がH以上かつ最大断面高さ $R_t(p)$ が $10\text{nm} < R_t < 30\text{nm}$ である平滑層が設けられていることが好ましく、第2のバリア層の形成時の応力受けることによる第1のバリア層の欠陥の発生を緩和するための層を有することが好ましい。

30

【0029】

また、本発明の好ましい態様としては、基材の少なくとも一方の面側にガスバリア層ユニットを有し、該ガスバリア層ユニットが化学蒸着法で形成された第1のバリア層と、該第1のバリア層上にポリシラゼン含有液を塗布して形成された後、改質処理が施された第2のバリア層を有することが好ましい。これにより、更に、高いバリア性能、折り曲げ耐性、平滑性に優れ、かつ断裁加工適性を有するガスバリア性フィルムを実現することができる。

40

【0030】

図1に、本発明のガスバリア性フィルムの層構成の一例を示す概略断面図で示す。

【0031】

図1において、本発明のガスバリア性フィルム1は、基材2上に化学蒸着法で形成された第1のバリア層3と、その上にポリシラゼン含有液を塗布して形成された第2のバリア層4から構成されるガスバリア層ユニット5を有する構成からなる。

【0032】

該第2のバリア層4は、第1のバリア層3上に形成した後、上部より改質処理手段L、例えば、 180nm 以下の波長成分を有する真空紫外線の照射等を用いて改質処理が施される。

50

【0033】

改質処理が施された第2のバリア層4内では、改質処理手段L側の表層側では改質が進行し、第1のバリア層3面側では改質が進まないか、あるいは改質が起こらないこととなり、層内で改質が施された改質領域4Aと、改質がなされていない非改質領域4Bとが形成される。

【0034】

本発明において、第2のバリア層4に改質処理を施した後、改質が施された改質領域4Aと、改質がなされていない非改質領域4Bとを確認する方法としては、第2のバリア層4を深さ方向で、トリミングを行いながら、特性値、例えば、密度、弾性率、組成比率（例えば、 SiO_x におけるxの比率）を順次測定を行い、特性値の屈曲点を求め、それを改質領域4Aと非改質領域4Bとの界面として求めることができる。更に、最も有効な方法としては、作製したガスバリア性フィルムの断面をマイクロームにより切り出し、得られた超薄切片を透過型電子顕微鏡により観察する。この際、観察時に電子線を照射することにより、改質領域4Aと非改質領域4Bとの界面が明確に現れ、その位置を確定することにより、改質領域4Aの厚さと非改質領域4Bの厚さを容易に求めることができる。

10

【0035】

本発明に係るガスバリア層の好ましい態様においては、図1に示したように化学蒸着法により形成された第1のバリア層3と、改質処理が施され非改質領域4B及び改質領域4Aを有する第2のバリア層4を有することを特徴とする。緻密な第1のバリア層3と第2のバリア層4の改質領域4Aとの間に、非改質領域4Bを存在させる構成とすることにより、特定の層への折り曲げ時の応力集中を抑制でき、折り曲げ耐性が飛躍的に向上することが判明し、本発明に至った次第である。

20

【0036】

更には、本発明に係る第2のバリア層4の形成に用いる珪素化合物を含有する塗布液が、珪素化合物としてポリシラザンを含有することが好ましい。

【0037】

更には、本発明に係る第2のバリア層4の表面側に形成される改質領域4Aの厚みが、第2のバリア層4の全膜厚に対し、0.2以上、0.9以下の膜厚比率であることが好ましく、さらには0.4以上、0.8以下であることが好ましい。

【0038】

また、本発明に係る化学蒸着法で形成された第1のバリア層3は、酸化珪素または酸窒化珪素を有し、第1のバリア層3の弾性率を E_1 とし、第2のバリア層4における改質領域4Aの弾性率を E_2 とし、第2のバリア層4における非改質領域4Bの弾性率を E_3 としたときに、弾性率が $E_1 > E_2 > E_3$ の関係を満たすことが好ましい。

30

【0039】

また、第1のバリア層3の膜密度を D_1 とし、本発明に係る第2のバリア層4における改質領域4Aの膜密度を D_2 とし、本発明に係る第2のバリア層4における非改質領域4Bの膜密度を D_3 としたとき、膜密度が $D_1 > D_2 > D_3$ の関係を満たすことが好ましい。

【0040】

また、上記膜密度 D_1 と膜密度 D_2 との膜密度差($D_1 - D_2$)が0.05以上、1.30以下であり、上記膜密度 D_1 と膜密度 D_3 との膜密度差($D_1 - D_3$)が0.15以上、1.40以下であり、かつ上記膜密度 D_2 と膜密度 D_3 との膜密度差($D_2 - D_3$)が0.10以上であることが好ましい。

40

【0041】

また、第1のバリア層の厚みは、50nm~300nmの酸化珪素または酸窒化珪素層であることが好ましく、更に好ましくは、第1のバリア層の厚みは50nm~200nmである。また、第2のバリア層の厚みが60nm~600nmであることが好ましく、更に好ましいのは60nm~300nmである。

【0042】

50

本発明のガスバリア性フィルムの製造方法においては、第2のバリア層に施す改質処理が、180nm以下の波長成分を有する真空紫外線を照射する処理であることが好ましい。

【0043】

本発明の有機光電変換素子においては、本発明のガスバリア性フィルムを用いることを特徴とする。

【0044】

以下、本発明のガスバリア性フィルムの構成要素の詳細について説明する。

【0045】

《ガスバリア性フィルム》

本発明のガスバリア性フィルムでは、基材の少なくとも一方の面側に、ガスバリア層ユニットを有することを特徴とする。

【0046】

なお、本発明でいうガスバリア層ユニットとは、化学蒸着法で形成された第1のバリア層と、該第1のバリア層上に珪素化合物、例えば、ポリシラザン含有液を塗布し、改質処理が施された第2のバリア層を有し、該ガスバリア層ユニットを複数のユニットで構成することによりガスバリア性を更に向上させることもできる。また、基材の両面に、ガスバリア層ユニットを配置させた構成であっても良い。

【0047】

また、本発明でいうガスバリア性とは、JIS K 7129 - 1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 (60 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2)%RH) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であり、JIS K 7126 - 1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下 (1 atm とは、 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ である) であると定義する。

【0048】

〔第1のバリア層〕

本発明においては、第1のバリア層が化学蒸着法で形成されたことを特徴の1つとする。

【0049】

一般に、基材上に機能性薄膜を形成する方法としては、大別して、物理気相成長法及び化学気相成長法(化学蒸着法)が挙げられ、物理的気相成長法は、気相中で物質の表面に物理的手法により目的とする物質(例えば、炭素膜等)の薄膜を堆積する方法であり、これらの方法としては、蒸着(抵抗加熱法、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー)法、また、イオンプレーティング法、スパッタ法等がある。一方、化学気相成長法(化学蒸着法、Chemical Vapor Deposition)は、基材上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面或いは気相での化学反応により膜を堆積する方法である。また、化学反応を活性化する目的で、プラズマなどを発生させる方法などがあり、熱CVD法、触媒化学気相成長法、光CVD法、プラズマCVD法、大気圧プラズマCVD法など公知のCVD方式等が挙げられるが、本発明においては、いずれも有利に用いることができる。特に限定されるものではないが、製膜速度や処理面積の観点からプラズマCVD法が好ましい。

【0050】

以下、プラズマCVD法の1つである真空プラズマCVD法について、図5を用いて具体的に説明する。

【0051】

図5の符号101は、本発明で使用できる真空プラズマCVD装置の一例を示している。

【0052】

この真空プラズマCVD装置101は、真空槽102を有しており、真空槽102の内部の底面側には、サセプタ105が配置されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

真空槽 1 0 2 の内部の天井側には、サセプタ 1 0 5 と対向する位置にカソード電極 1 0 3 が配置されている。

【 0 0 5 4 】

真空槽 1 0 2 の外部には、熱媒体循環系 1 0 6 と、真空排気系 1 0 7 と、ガス導入系 1 0 8 と、高周波電源 1 0 9 が配置されている。

【 0 0 5 5 】

熱媒体循環系 1 0 6 内には熱媒体が配置されている。

【 0 0 5 6 】

熱媒体循環系 1 0 6 には、熱媒体を移動させるポンプと、熱媒体を加熱する加熱装置と、冷却する冷却装置と、熱媒体の温度を測定する温度センサーと、熱媒体の設定温度を記憶する記憶装置とを有する加熱冷却装置 1 6 0 が設けられている。

10

【 0 0 5 7 】

加熱冷却装置 1 6 0 は、熱媒体の温度を測定し、熱媒体を記憶された設定温度まで加熱又は冷却し、サセプタ 5 に供給するように構成されている。供給された熱媒体はサセプタ 1 0 5 の内部を流れ、サセプタ 5 を加熱又は冷却して加熱冷却装置 1 6 0 に戻る。このとき、熱媒体の温度は、設定温度よりも高温又は低温になっており、加熱冷却装置 1 6 0 は熱媒体を設定温度まで加熱又は冷却し、サセプタ 1 0 5 に供給する。かくて冷却媒体はサセプタと加熱冷却装置 1 6 0 の間を循環し、サセプタ 1 0 5 は、供給された設定温度の熱媒体によって加熱又は冷却される。

20

【 0 0 5 8 】

真空槽 1 0 2 は真空排気系 1 0 7 に接続されており、このプラズマ C V D 装置 1 0 1 によって成膜処理を開始する前に、予め真空槽 1 0 2 の内部を真空排気すると共に、熱媒体を加熱して室温から設定温度まで昇温させておき、設定温度の熱媒体をサセプタ 1 0 5 に供給する。サセプタ 1 0 5 は使用開始時には室温であり、設定温度の熱媒体が供給されると、サセプタ 1 0 5 は昇温される。

【 0 0 5 9 】

一定時間、設定温度の熱媒体を循環させた後、真空槽 1 0 2 内の真空雰囲気を維持しながら真空槽 1 0 2 内に成膜対象の基板 1 1 0 を搬入し、サセプタ 1 0 5 上に配置する。

【 0 0 6 0 】

カソード電極 1 0 3 のサセプタ 1 0 5 に対面する面には多数のノズル（孔）が形成されている。

30

【 0 0 6 1 】

カソード電極 1 0 3 はガス導入系 1 0 8 に接続されており、ガス導入系 1 0 8 からカソード電極 1 0 3 に C V D ガスを導入すると、カソード電極 1 0 3 のノズルから真空雰囲気の真空槽 1 0 2 内に C V D ガスが噴出される。

【 0 0 6 2 】

カソード電極 1 0 3 は高周波電源 1 0 9 に接続されており、サセプタ 1 0 5 と真空槽 1 0 2 を接地電位に接続されている。

【 0 0 6 3 】

ガス導入系 1 0 8 から真空槽 1 0 2 内に C V D ガスを供給し、加熱冷却装置 1 6 0 から一定温度の熱媒体をサセプタ 1 0 5 に供給しながら高周波電源 1 0 9 を起動し、カソード電極 1 0 3 に高周波電圧を印加すると、導入された C V D ガスのプラズマが形成される。

40

【 0 0 6 4 】

プラズマ中で活性化された C V D ガスがサセプタ 1 0 5 上の基板 1 1 0 の表面に到達すると、基板 1 1 0 の表面に薄膜が成長する。

【 0 0 6 5 】

薄膜成長中は、加熱冷却装置 1 6 0 から一定温度の熱媒体がサセプタ 1 0 5 に供給されており、サセプタ 1 0 5 は、熱媒体によって加熱又は冷却され、一定温度に維持された状態で薄膜が形成される。一般に、薄膜を形成する際の成長温度の下限温度は、薄膜の膜質

50

から決まっており、上限温度は基板 110 上に既に形成されている薄膜のダメージの許容範囲で決まっている。

【0066】

下限温度や上限温度は形成する薄膜の材質や、既に形成されている薄膜の材質等によって異なるが、ハイバリアフィルム等に用いられる SiN 膜や SiON 膜を形成する場合は、膜質を確保するために下限温度が 50 であり、上限温度は基材の耐熱温度以下である。

【0067】

プラズマ CVD 方法で形成される薄膜の膜質と成膜温度の相関関係と、成膜対象物（基板 110）が受けるダメージと成膜温度の相関関係とは予め求めておく。例えば、プラズマ CVD プロセス中の基板 110 の下限温度は 50、上限温度は 250。

【0068】

更に、カソード電極 103 に 13.56 MHz 以上の高周波電圧を印加してプラズマを形成した場合の、サセプタ 105 に供給する熱媒体の温度と基板 110 温度の関係が予め測定されており、プラズマ CVD プロセス中に基板 110 温度を、下限温度以上、上限温度以下に維持するために、サセプタ 105 に供給する熱媒体の温度が求められている。

【0069】

例えば、下限温度が（ここでは 50）が記憶され、下限温度以上の温度に温度制御された熱媒体がサセプタ 105 に供給されるように設定されている。サセプタ 105 から還流された熱媒体は、加熱又は冷却され、50 の設定温度の熱媒体がサセプタ 105 に供給される。例えば、CVD ガスとして、シランガスとアンモニアガスと窒素ガスの混合ガスが供給され、基板 110 が、下限温度以上、上限温度以下の温度に維持された状態で SiN 膜が形成される。

【0070】

プラズマ CVD 装置 101 の起動直後は、サセプタ 105 は室温であり、サセプタ 105 から加熱冷却装置 160 に還流された熱媒体の温度は設定温度よりも低い。従って、起動直後は、加熱冷却装置 160 は還流された熱媒体を加熱して設定温度に昇温させ、サセプタ 105 に供給することになる。この場合、サセプタ 105 及び基板 110 は熱媒体によって加熱、昇温され、基板 110 は下限温度以上、上限温度以下の範囲に維持される。

【0071】

複数枚の基板 110 に連続して薄膜を形成すると、プラズマから流入する熱によってサセプタ 105 が昇温する。この場合、サセプタ 105 から加熱冷却装置 160 に還流される熱媒体は下限温度（50）よりも高温になっているため、加熱冷却装置 160 は熱媒体を冷却し、設定温度の熱媒体をサセプタ 105 に供給する。これにより、基板 110 を下限温度以上、上限温度以下の範囲に維持しながら薄膜を形成することができる。

【0072】

このように、加熱冷却装置 160 は、還流された熱媒体の温度が設定温度よりも低温の場合には熱媒体を加熱し、設定温度よりも高温の場合は熱媒体を冷却し、いずれの場合も設定温度の熱媒体をサセプタに供給しており、その結果、基板 110 は下限温度以上、上限温度以下の温度範囲が維持される。

【0073】

薄膜が所定膜厚に形成されたら、基板 110 を真空槽 102 の外部に搬出し、未成膜の基板 110 を真空槽 102 内に搬入し、上記と同様に、設定温度の熱媒体を供給しながら薄膜を形成する。

【0074】

以上、真空プラズマ CVD 法による第 1 のバリア層の形成方法について一例を挙げたが、第 1 のバリア層の形成方法としては、真空を必要としない大気圧プラズマ CVD 法も用いることができる。

【0075】

大気圧近傍でのプラズマ CVD 処理を行う大気圧プラズマ CVD 法は、真空下のプラズ

10

20

30

40

50

マCVD法に比べ、減圧にする必要がなく生産性が高いだけでなく、プラズマ密度が高密度であるために成膜速度が速く、更には通常のCVD法の条件に比較して、大気圧下という高圧力条件では、ガスの平均自由行程が非常に短いため、極めて均質の膜が得られる。

【0076】

大気圧プラズマ処理の場合は、放電ガスとしては窒素ガスまたは周期表の第18属原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。これらの中でも窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられ、特に窒素がコストも安く好ましい。

【0077】

異なる周波数の電界を二つ以上形成した大気圧プラズマ処理

10

次に、大気圧プラズマ処理について好ましい形態を説明する。大気圧プラズマ処理は、具体的には、国際公開第2007-026545号明細書に記載されるように、放電空間に異なる周波数の電界を2つ以上形成したもので、第1の高周波電界と第2の高周波電界とを重畳した電界を形成する方式を用いることが好ましい。

【0078】

具体的には、第1の高周波電界の周波数 1より第2の高周波電界の周波数 2が高く、かつ、第1の高周波電界の強さ V_1 と、第2の高周波電界の強さ V_2 と、放電開始電界の強さ IV との関係が、

$$V_1 \quad IV > V_2 \quad \text{または} \quad V_1 > IV \quad V_2$$

を満たし、第2の高周波電界の出力密度が、 $1W/cm^2$ 以上であることが好ましい。

20

【0079】

このような放電条件を採用することにより、例えば、窒素ガスのように放電開始電界強度が高い放電ガスでも、放電を開始し、高密度で安定なプラズマ状態を維持でき、高性能な薄膜形成を行うことができる。

【0080】

上記の測定により放電ガスを窒素ガスとした場合、その放電開始電界強度 $IV(1/2V_p - p)$ は $3.7kV/mm$ 程度であり、従って、上記の関係において、第1の印加電界強度を、 $V_1 \quad 3.7kV/mm$ として印加することによって窒素ガスを励起し、プラズマ状態にすることができる。

【0081】

ここで、第1電源の周波数としては、 $200kHz$ 以下が好ましく用いることができる。またこの電界波形としては、連続波でもパルス波でもよい。下限は $1kHz$ 程度が望ましい。

30

【0082】

一方、第2電源の周波数としては、 $800kHz$ 以上が好ましく用いられる。この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は $200MHz$ 程度が望ましい。

【0083】

このような2つの電源から高周波電界を形成することは、第1の高周波電界によって高い放電開始電界強度を有する放電ガスの放電を開始するのに必要であり、また第2の高周波電界の高い周波数及び高い出力密度によりプラズマ密度を高くして緻密で良質な薄膜を形成することができる。

40

【0084】

本発明でいう大気圧もしくはその近傍の圧力とは、 $20kPa \sim 110kPa$ 程度であり、本発明に記載の良好な効果を得るためには、 $93kPa \sim 104kPa$ が好ましい。

【0085】

また、本発明でいう励起したガスとは、エネルギーを得ることによって、ガス中の分子の少なくとも一部が、今ある状態からより高い状態へ移ることをいい、励起ガス分子、ラジカル化したガス分子、イオン化したガス分子を含むガスがこれに該当する。

【0086】

50

本発明に係る第1のバリア層は、大気圧もしくはその近傍の圧力下で、高周波電界を発生させた放電空間に、珪素を含有する原料ガスを含有するガスを、励起した放電ガスと混合して二次励起ガスを形成し、基材をこの二次励起ガスに晒すことにより無機膜を形成する方法である。

【0087】

すなわち、第1ステップとして、対向電極間（放電空間）を、大気圧もしくはその近傍の圧力とし、放電ガスを対向電極間に導入し、高周波電圧を対向電極間に印加して、放電ガスをプラズマ状態とし、続いてプラズマ状態になった放電ガスと原料ガスを、放電空間外で混合させて、この混合ガス（二次励起ガス）に基材を晒して、基材上に第1のバリア層を形成する。

10

【0088】

本発明における化学蒸着法により形成される第1のバリア層は、透過性の観点から金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、またはその複合化合物から選ぶことができる。また、第1のバリア層は実質的にもしくは完全に無機層として形成されているのが望ましい。中でも、第1のバリア層としては、酸化珪素または酸窒化珪素または窒化珪素を有することが好ましい。

【0089】

〔第2のバリア層〕

（珪素化合物含有塗布液による第2のバリア層の形成）

本発明に係る第2のバリア層は、化学蒸着法で形成した第1のバリア層上に珪素化合物を含有する塗布液を積層塗布することにより形成される。

20

【0090】

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。塗布厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗布厚さは、乾燥後の厚さが好ましくは1nm～100μm程度、さらに好ましくは10nm～10μm程度、最も好ましくは10nm～1μm程度となるように設定され得る。

【0091】

本発明に係る第2のバリア層は、化学蒸着法で形成した第1のバリア層上に珪素化合物を含有する塗布液を積層塗布することにより形成される。

30

【0092】

（珪素化合物）

本発明に係る珪素化合物としては、珪素化合物を含有する塗布液の調製が可能であれば特に限定はされないが、ポリシラザン化合物、ポリシロキサン等が好ましい。

【0093】

本発明に係る珪素化合物としては、例えば、パーヒドロポリシラザン、シルセスキオキサン、テトラメチルシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、1,1-ジメチル-1-シラシクロブタン、トリメチルビニルシラン、メトキシジメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジビニルシラン、ジメチルエトキシエチニルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジメトキシメチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、アリールトリメトキシシラン、エトキシジメチルビニルシラン、アリールアミノトリメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルトリビニルシラン、ジアセトキシメチルビニルシラン、メチルトリアセトキシシラン、アリールオキシジメチルビニルシラン、ジエチルビニルシラン、ブチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、テトラビニルシラン、トリアセトキシビニ

40

50

ルシラン、テトラアセトキシシラン、3 - トリフルオロアセトキシプロピルトリメトキシシラン、ジアリールジメトキシシラン、ブチルジメトキシビニルシラン、トリメチル - 3 - ビニルチオプロピルシラン、フェニルトリメチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、フェニルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルイソペンチロキシビニルシラン、2 - アリールオキシエチルチオメトキシトリメチルシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アリールアミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ジメチルエチキシフェニルシラン、ベンゾイロキシトリメチルシラン、3 - メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシ - 3 - グリシドキシプロピルシラン、ジブトキシジメチルシラン、3 - ブチルアミノプロピルトリメチルシラン、3 - ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、2 - (2 - アミノエチルチオエチル) トリエトキシシラン、ビス(ブチルアミノ)ジメチルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジアセトキシメチルフェニルシラン、ジメチル - p - トリルビニルシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、ジエチルメチルフェニルシラン、ベンジルジメチルエトキシシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、デシルメチルジメトキシシラン、ジエトキシ - 3 - グリシドキシプロピルメチルシラン、オクチロキシトリメチルシラン、フェニルトリビニルシラン、テトラアリールオキシシラン、ドデシルトリメチルシラン、ジアリールメチルフェニルシラン、ジフェニルメチルビニルシラン、ジフェニルエトキシメチルシラン、ジアセトキシジフェニルシラン、ジベンジルジメチルシラン、ジアリールジフェニルシラン、オクタデシルトリメチルシラン、メチルオクタデシルジメチルシラン、ドコシルメチルジメチルシラン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシラザン、1, 4 - ビス(ジメチルビニルシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アセトキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5 - トリメチル - 1, 3, 5 - トリビニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5 - トリス(3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) - 1, 3, 5 - トリメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラエトキシ - 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロペンタシロキサン等

10

20

30

【0094】

シルセスキオキサンとしては、Maya materials製Q8シリーズのOctakis(tetramethylammonium)pentacyclo-octasiloxane-octakis(yloxide)hydrate; Octa(tetramethylammonium)silsesquioxane、Octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxane、Octa[[3 - [(3-ethyl-3-oxetanyl)methoxy]propyl]dimethylsiloxy]octasilsesquioxane; Octaallyloxetane silsesquioxane、Octa[(3-Propylglycidylether)dimethylsiloxy]silsesquioxane; Octakis[[3 - (2,3-epoxypropoxy)propyl]dimethylsiloxy]octasilsesquioxane、Octakis[[2 - (3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]dimethylsiloxy]octasilsesquioxane、Octakis[2 - (vinyl)dimethylsiloxy]silsesquioxane; Octakis(dimethylvinylsiloxy)octasilsesquioxane、Octakis[(3-hydroxypropyl)dimethylsiloxy]octasilsesquioxane、Octa[(methacryloylpropyl)dimethylsilyloxy]silsesquioxane、Octakis[(3-methacryloxypropyl)dimethylsiloxy]oct

40

50

asilsesquioxane及び有機基を含まない水素化シルセスキオキサン等が挙げられる。

【0095】

珪素化合物の中でも無機珪素化合物が好ましく、特に中でも常温で固体である、珪素化合物が好ましく、パーヒドロポリシラザン、水素化シルセスキオキサン等がより好ましく用いられる。

【0096】

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、Si-N、Si-H、N-H等からなるSiO₂、Si₃N₄及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。

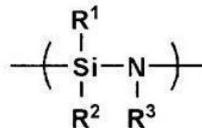
【0097】

フィルム基材を損なわないように塗布するためには、比較的低温でセラミック化してシリカに変性する化合物がよく、例えば、特開平8-112879号公報に記載の下記一般式(1)で表される単位からなる主骨格を有する化合物が好ましい。

【0098】

【化1】

一般式(1)



【0099】

上記一般式(1)において、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、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、アルキルアミノ基またはアルコキシ基を表す。

【0100】

本発明では、得られる第2のバリア層としての緻密性の観点からは、R¹、R²、及びR³の全てが水素原子である前記パーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

【0101】

一方、そのSiと結合する水素原子部分の一部が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である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。

【0102】

パーヒドロポリシラザンは、直鎖構造と6及び8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は数平均分子量(Mn)で約600~2000程度(ポリスチレン換算)で、液体または固体の物質があり、その状態は分子量により異なる。これらは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。

【0103】

低温でセラミック化するポリシラザンの他の例としては、上記一般式(1)で表される単位からなる主骨格を有するポリシラザンに、ケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ素アルコキシド付加ポリシラザン(例えば、特開平5-238827号公報参照)、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(例えば、特開平6-122852号公報参照)、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(例えば、特開平6-240208号公報参照)、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(例えば、特開平6-299118号公報参照)

、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（例えば、特開平6 - 306329号公報参照）、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（例えば、特開平7 - 196986号公報参照）等が挙げられる。

【0104】

ポリシラザンを含有する塗布液を調製する有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応する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。従って、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や、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。詳しくは、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、トリコロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。これらの有機溶媒は、ポリシラザンの溶解度や有機溶媒の蒸発速度等の特性にあわせて選択し、複数の有機溶媒を混合してもよい。

10

【0105】

ポリシラザン含有の塗布液中におけるポリシラザン濃度は、目的とする第2のバリア層の膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、0.2～35質量%程度であることが好ましい。

【0106】

ポリシラザン含有の塗布液中には、酸化珪素化合物への転化を促進するため、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）製のアクアミカ NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140等が挙げられる。

20

【0107】

（第2のバリア層の有機溶媒、水分除去操作）

本発明に係るポリシラザン含有の塗布液により形成された第2のバリア層は、改質処理前または改質処理中に水分が除去されていることが好ましい。そのために、第2のバリア層中の有機溶媒の除去を目的とする第一工程と、それに続く第2のバリア層中の水分の除去を目的とする第二工程とに分かれていることが好ましい。

30

【0108】

第一工程においては、主に有機溶媒を取り除くため、乾燥条件を熱処理等の方法で適宜決めることができ、このときに水分が除去される条件にあってもよい。熱処理温度は迅速処理の観点から高い温度であることが好ましいが、樹脂フィルム基材に対する熱ダメージを考慮し、温度と処理時間を適宜決定することが好ましい。例えば、樹脂基材として、ガラス転位温度（ T_g ）が70のポリエチレンテレフタレート基材を用いる場合には、熱処理温度は200以下を設定することができる。処理時間は溶媒が除去され、かつ基材への熱ダメージが少なくなるように短時間に設定することが好ましく、熱処理温度が200以下であれば30分以内に設定することができる。

【0109】

第二工程は、第2のバリア層中の水分を取り除くための工程で、水分を除去する方法としては低湿度環境に維持して除湿する形態が好ましい。低湿度環境における湿度は温度により変化するので、温度と湿度の関係は露点温度の規定により好ましい形態が示される。好ましい露点温度は4以下（温度25 / 湿度25%）で、より好ましい露点温度は-8（温度25 / 湿度10%）以下、さらに好ましい露点温度は-31（温度25 / 湿度1%）以下であり、維持される時間は第2のバリア層の膜厚によって適宜設定することが好ましい。第2のバリア層の膜厚が1.0 μm 以下の条件においては、露点温度は-8以下で、維持される時間は5分以上であることが好ましい。また、水分を取り除きやすくするため、減圧乾燥してもよい。減圧乾燥における圧力は常圧～0.1MPaを選ぶことができる。

40

50

【0110】

第一工程の条件に対する第二工程の好ましい条件としては、例えば、第一工程において温度60～150、処理時間1分～30分間で溶媒を除去したときには、第二工程の露点は4以下で、処理時間は5分～120分により水分を除去する条件を選ぶことができる。第一工程と第二工程の区分は露点の変化で区別することができ、工程環境の露点の差が10以上変わることによって区分ができる。

【0111】

本発明に係る第2のバリア層は、第二工程により水分が取り除かれた後も、その状態を維持しながら改質処理を施すことが好ましい。

【0112】

(第2のバリア層の含水量)

本発明に係る第2のバリア層の含水率は、以下に示す分析方法に従って測定することができる。

【0113】

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ / 質量分析法

装置：HP6890GC / HP5973MSD

オープン：40 (2min)、その後、10 / minの速度で150まで昇温

カラム：DB-624 (0.25mmid x 30m)

注入口：230

検出器：SIM m/z = 18

HS条件：190 · 30min

本発明における第2のバリア層中の含水率は、上記の分析方法により得られる含水量から、第2のバリア層の体積で除した値として定義され、第二工程により水分が取り除かれた状態においては、好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましい含水率は、0.01%以下(検出限界以下)である。

【0114】

本発明においては、改質処理前、あるいは改質処理中に水分を除去することが、シラノールに転化した第2のバリア層の脱水反応を促進する観点から好ましい形態である。

【0115】

(第2のバリア層の改質処理)

本発明における改質処理とは、珪素化合物の酸化ケイ素または酸化窒化珪素への転化反応をいう。

【0116】

本発明における改質処理は、第2のバリア層の転化反応に基づく公知の方法を選ぶことができる。珪素化合物の置換反応による酸化ケイ素膜または酸化窒化珪素層の形成には450以上の高温が必要であり、プラスチック等のフレキシブル基板においては、適応が難しい。

【0117】

従って、本発明のガスバリア性フィルムを作製するに際しては、プラスチック基板への適応という観点から、より低温で、転化反応が可能なプラズマやオゾンや紫外線を使う転化反応が好ましい。

【0118】

(プラズマ処理)

本発明において、改質処理として用いることのできるプラズマ処理は、公知の方法を用いることができるが、好ましくは前述の大気圧プラズマ処理等をあげることが出来る。

【0119】

(熱処理)

珪素化合物を含有する塗膜を加熱処理することで、前記改質処理を行うことが出来る。

【0120】

加熱処理としては、例えば、ヒートブロック等の発熱体に基板を接触させ熱伝導により

10

20

30

40

50

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上げられるが特に限定はされない。また、珪素化合物を含有する塗膜の平滑性を維持できる方法を適宜選択してよい。

【0121】

加熱処理時の塗膜の温度としては、50 ~ 250 の範囲に適宜調整することが好ましく、更に好ましくは100 ~ 250 の範囲である。

【0122】

また、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時間の範囲が好ましい。

【0123】

(紫外線照射処理)

本発明において、改質処理の方法の1つとして、紫外線照射による処理も好ましい。紫外線(紫外光と同義)によって生成されるオゾンや活性酸素原子は高い酸化能力を有しており、低温で高い緻密性と絶縁性を有する酸化ケイ素膜または酸化窒化珪素膜を形成することが可能である。

【0124】

この紫外線照射により、基材が加熱され、セラミックス化(シリカ転化)に寄与する O_2 と H_2O や、紫外線吸収剤、ポリシラザン自身が励起、活性化されるため、ポリシラザンが励起し、ポリシラザンのセラミックス化が促進され、また得られるセラミックス膜が一層緻密になる。紫外線照射は、塗膜形成後であればいずれの時点で実施しても有効である。

【0125】

本発明に係る方法では、常用されているいずれの紫外線発生装置を使用することが可能である。

【0126】

なお、本発明でいう紫外線とは、一般には、10~400nmの波長を有する電磁波をいうが、後述する真空紫外線(10~200nm)処理以外の紫外線照射処理の場合は、好ましくは210~350nmの紫外線を用いる。

【0127】

紫外線の照射は、照射される第2のバリア層を担持している基材がダメージを受けない範囲で、照射強度や照射時間を設定することが好ましい。

【0128】

基材としてプラスチックフィルムを用いた場合を例にとると、例えば、2kW(80W/cm \times 25cm)のランプを用い、基材表面の強度が20~300mW/cm 2 、好ましくは50~200mW/cm 2 になるように基材-紫外線照射ランプ間の距離を設定し、0.1秒~10分間の照射を行うことができる。

【0129】

一般に、紫外線照射処理時の基材温度が150以上になると、プラスチックフィルム等の場合には、基材が変形したり、その強度が劣化したりする等、基材の特性が損なわれることになる。しかしながら、ポリイミド等の耐熱性の高いフィルムや、金属等の基板の場合には、より高温での改質処理が可能である。従って、この紫外線照射時の基材温度としては、一般的な上限はなく、基材の種類によって当業者が適宜設定することができる。また、紫外線照射雰囲気特に制限はなく、空气中で実施すればよい。

【0130】

このような紫外線の発生手段としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ(172nm、222nm、308nmの単一波長、例えば、ウシオ電機(株)製)、UV光レーザー、等が挙げられるが、特に限定されない。また、発生させた紫外線を第2のバリア層に照射する際には、効率向上と均一な照射を達成する観点から、発生源からの紫外線を反射板で反射させてから第2のバリア層に当てることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0131】

紫外線照射は、バッチ処理にも連続処理にも適合可能であり、使用する基材の形状によって適宜選定することができる。例えば、バッチ処理の場合には、第2のバリア層を表面に有する基材（例、シリコンウェハー）を上記のような紫外線発生源を具備した紫外線焼成炉で処理することができる。紫外線焼成炉自体は一般に知られており、例えば、アイグラフィクス（株）製の紫外線焼成炉を使用することができる。また、第2のバリア層を表面に有する基材が長尺フィルム状である場合には、これを搬送させながら上記のような紫外線発生源を具備した乾燥ゾーンで連続的に紫外線を照射することによりセラミックス化することができる。紫外線照射に要する時間は、使用する基材や第2のバリア層の組成、濃度にもよるが、一般に0.1秒～10分であり、好ましくは0.5秒～3分である。

10

【0132】

（真空紫外線照射処理：エキシマ照射処理）

本発明において、最も好ましい改質処理方法は、真空紫外線照射による処理（エキシマ照射処理）である。真空紫外線照射による処理は、ポリシラザン化合物内の原子間結合より大きい100～200nmの光エネルギーを用い、好ましくは100～180nmの波長の光のエネルギーを用い、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみの作用により、直接切断しながら活性酸素やオゾンによる酸化反応を進行させることで、比較的低温で、酸化珪素膜の形成を行う方法である。

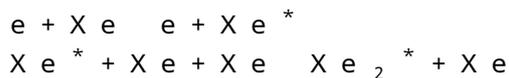
【0133】

これ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。

20

【0134】

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



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

【0135】

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低いことが挙げられる。また、余分な光が放射されないので、対象物の温度を低く保つことができる。さらには始動・再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

30

【0136】

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

40

【0137】

効率よくエキシマ発光を得る方法としては、誘電体バリア放電以外には無電極電界放電でも可能である。

【0138】

容量性結合による無電極電界放電で、別名RF放電とも呼ばれる。ランプと電極及びその配置は、基本的には誘電体バリア放電と同じでよいが、両極間に印加される高周波は数MHzで点灯される。無電極電界放電はこのように空間的にまた時間的に一様な放電が得

50

られるため、チラツキがない長寿命のランプが得られる。

【0139】

誘電体バリア放電の場合は、micro dischargeが電極間のみで生じるため、放電空間全体で放電を行わせるには外側の電極は外表面全体を覆い、かつ外部に光を取り出すために光を透過するものでなければならない。このため細い金属線を網状にした電極が用いられる。この電極は光を遮らないようにできるだけ細い線が用いられるため、酸素雰囲気中では真空紫外光により発生するオゾン等により損傷しやすい。

【0140】

これを防ぐためにはランプの周囲、すなわち照射装置内を窒素等の不活性ガスの雰囲気にし、合成石英の窓を設けて照射光を取り出す必要が生じる。合成石英の窓は高価な消耗品であるばかりでなく、光の損失も生じる。

【0141】

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

【0142】

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

【0143】

細管エキシマランプの最大の特徴は、構造がシンプルなことである。石英管の両端を閉じ、内部にエキシマ発光を行うためのガスを封入しているだけである。従って、非常に安価な光源を提供できる。

【0144】

二重円筒型ランプは、内外管の両端を接続して閉じる加工をしているため、細管ランプに比べ取り扱いや輸送で破損しやすい。細管ランプの管の外径は6~12mm程度で、あまり太いと始動に高い電圧が必要になる。

【0145】

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

【0146】

Xeエキシマランプは、波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいため、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。また、有機物の結合を解離させる波長の短い172nmの光のエネルギーは能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間でポリシラザン膜の改質を実現できる。従って、波長185nm、254nmの発する低圧水銀ランプやプラズマ洗浄と比べて高スループットに伴うプロセス時間の短縮や設備面積の縮小、熱によるダメージを受けやすい有機材料やプラスチック基板等への照射を可能としている。

【0147】

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

10

20

30

40

50

【 0 1 4 8 】

〔第2のバリア層内における改質領域の確認〕

図1に示す如く本発明の好ましい態様においては、第2のバリア層は基材面側に低改質領域を、また表層側に高改質領域を有するが、改質処理によって形成される改質領域は、様々な方法で確認することができるが、改質処理後の第2のバリア層の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察することにより確認する方法が最も有効である。

【 0 1 4 9 】

（断面TEM観察）

ガスバリア性フィルムを、以下のFIB加工装置により薄片を作製した後、断面TEM観察を行う。このとき試料に電子線を照射し続けると、電子線ダメージを受ける部分とそうでない部分にコントラスト差が現れる。本発明に係る改質領域は、改質処理によって緻密化するために電子線ダメージを受けにくい、非改質領域では電子線ダメージを受け変質が確認される。このようにして確認できた断面TEM観察により、改質領域と非改質領域の膜厚の算出が可能になる。

【 0 1 5 0 】

（FIB加工）

装置：SII製SMI2050
加工イオン：（Ga 30kV）
試料厚み：100nm～200nm

（TEM観察）

装置：日本電子製JEM2000FX（加速電圧：200kV）
電子線照射時間：5秒から60秒

（深さ方向の膜組成分析）

ガスバリア性フィルムを、深さ方向で、トリミングを行いながら、組成比率の順次測定を行い、組成比率の屈曲点を求め、それを改質領域と非改質領域との界面として求めても良い。本発明に係る膜組成分析には、XPS（X線光電子分光）表面分析装置を用いてその値を測定することができる。XPS表面分析装置は、本発明では、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。具体的には、X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なAg3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5eV～1.7eVとなるように設定した。測定は、はじめに第2のバリア層表面の組成分析を行った後、順次第2のバリア層の膜厚の1%厚さに相当する層をエッチング除去しながら測定した。第2のバリア層の除去には、希ガスイオンが利用できるイオン銃を用いることが好ましく、イオン種としては、He、Ne、Ar、Xe、Krなどが利用できる。本測定では、Arイオンエッチングを用いて、順次第2のバリア層を除去した。測定としては、まず、結合エネルギー0eV～1100eVの範囲を、データ取り込み間隔1.0eVで測定し、いかなる元素が検出されるかを求めた。次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を0.2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロースキャンを行い、各元素のスペクトルを測定した。得られたスペクトルは、測定装置、あるいは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM（Ver.2.3以降が好ましい）上に転送した後、同ソフトで処理を行い、各分析ターゲットの元素（炭素、酸素、ケイ素、チタン等）の含有率の値を原子数濃度（atomic concentration：at%）として求めた。定量処理を行う前に、各元素についてCount Scaleのキャリブレーションを行い、5ポイントのスミージング処理を行った。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度（cps×eV）を用いた。バックグラウンド処理には、Shirleyによる方法を用いた。また、Shirley法については、D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709（1972）を参考にすることができる。

10

20

30

40

50

【0151】

本発明において、珪素化合物がポリシラザンの場合、改質領域は SiO_x 、非改質領域は SiO_xN_y が主成分として検出される。

【0152】

このようにして見積もる改質領域4Aの膜厚は、第2のバリア層4の厚みに対する膜厚比率として、0.2以上、0.9以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.4以上、0.8以下である。第2のバリア層4の総膜厚に対する改質領域4Aの膜厚が、0.2未満であると、第2のバリア層のバリア性能が低下し好ましくなく、逆に0.9を越えると、均質に改質された第2のバリア層となってしまう、屈曲性が劣るため好ましくない。

10

【0153】

第2のバリア層の総膜厚は60nm~600nmであることが好ましく、更に好ましくは60nm~300nmである。

【0154】

本発明のように、第2のバリア層に改質処理を施すことにより得られるガスバリア層は、第2のバリア層における改質領域の比率を上記で規定する範囲にすることで、応力集中による割れ(クラック)を防ぎ、高いバリア性と応力緩和機能を両立することができる。特に、改質処理方法として真空紫外処理を採用することにより、真空紫外光で短時間に効率よく表面処理ができるため、本発明の効果が顕著に現れるので好ましい。

【0155】

(弾性率測定の方法：ナノインデンテーション)

本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様においては、化学蒸着法で形成された第1のバリア層3が、酸化珪素または酸窒化珪素から構成され、第1のバリア層3の弾性率を E_1 とし、第2のバリア層4における改質領域4Aの弾性率を E_2 とし、第2のバリア層4における非改質領域4Bの弾性率を E_3 としたときに、弾性率として $E_1 > E_2 > E_3$ の関係を満たすことが好ましい。

20

【0156】

上記第1のバリア層、第2のバリア層における改質領域及び非改質領域の弾性率は、従来公知の弾性率測定方法により求めることができ、例えば、オリエンテック社製のパイプロンDDV-2を用いて一定の歪みを一定の周波数(Hz)で掛ける条件下で測定する方法、測定装置としてRSA-II(レオメトリックス社製)を用い、透明基材上に第2のバリア層を形成した後、一定周波数で印加歪を変化させたときに得られる測定値により求める方法、あるいは、ナノインデンション法を適用したナノインデント、例えば、MTSシステム社製のナノインデント(Nano Indenter TMXP/DCM)を用いて測定することができる。

30

【0157】

本発明に係る極めて薄い各層の弾性率を高い精度で測定できる観点から、ナノインデントを用いて測定して求める方法が好ましい。

【0158】

ここでいう「ナノインデンション法」とは、測定対象物である透明基材上に設けた第2のバリア層に対し、超微小な荷重で先端半径が0.1~1 μ m程度の三角錐の圧子を押し込んで負荷を付与した後、圧子を戻して除荷し、荷重-変位曲線を作成し、荷重-変位曲線から得られた負荷荷重と押し込み深さより、弾性率(Reduced modulus)を測定する方法である。このナノインデンション法では、超低荷重、例えば、最大荷重20mN、荷重分解能1nNのヘッドアセンブリを用いて、変位分解能として0.01nmの高精度で測定することができる。

40

【0159】

特に本発明のような、断面方向に異なる弾性率を有する第2のバリア層に関しては、断面部より超微小な三角錐の圧子を押し込んで、断面部における基材側と反対側の弾性率を測定する方法が好ましく、この様な場合には、より精度を高める観点から走査型電子顕微

50

鏡内で作動するナノインデントーも開発されており、それらを適用して求めることもできる。

【0160】

上記の弾性率の測定値から、各層の弾性率の関係は $E_1 > E_2 > E_3$ の関係を満たすことが好ましい。この関係を満たすことで、改質処理側にある改質領域 (E_2) と第1のバリア層 (E_1) に、折り曲げ時の応力集中を抑制でき、折り曲げ耐性が飛躍的に向上する。弾性率値としての E_1 は第1のバリア層を構成する材質にもよるが、例えば、酸化珪素あるいは酸化窒素である場合には、好ましくは $10 \sim 100 \text{ GPa}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 50 \text{ GPa}$ であり、上記の関係式を満たす範囲で第2のバリア層の E_2 、 E_3 を改質処理の条件で任意に調整できる。

10

【0161】

(第1のバリア層及び第2のバリア層(改質領域と非改質領域)の膜密度)

本発明のガスバリア性フィルムにおいては、化学蒸着法で形成された第1のバリア層3が、酸化珪素、酸化窒素及び窒化珪素から選ばれる少なくとも1つで構成され、第1のバリア層3の膜密度を D_1 とし、第2のバリア層4における改質領域4Aの膜密度を D_2 とし、第2のバリア層4における非改質領域4Bの膜密度を D_3 としたとき、膜密度が $D_1 > D_2 > D_3$ の関係を満たすことが好ましい。

【0162】

上記で規定する膜密度構成は、下記の理由から好ましいことが分かる。

【0163】

本来、緻密な膜ほど水や酸素が通過しにくいため、高密度な第1のバリア層3のみでも十分なバリア性能は得られるはずである。しかしながら、このような高密度なバリア層でも、実際にはマイクロクラックと呼ばれる観察が困難な一次的な欠陥や最表層であるが故に加工する工程の起因で発生する二次的な欠陥から、水や酸素が通過することが多く、バリア性能が十分でない虞がある。さらに折り曲げ耐性不良や密着性不良もバリア性能の劣化させる一因となる。第1のバリア層3上に第2のバリア層4が存在し、膜密度が上述した $D_1 > D_2 > D_3$ の関係を満たすことで、そのような欠陥を通過した水や酸素が迷路効果により非常に通過しにくくなり、また折り曲げ耐性や密着性の劣化も抑制でき、さらには第2のバリア層4が第1のバリア層3の保護膜の役割もはたすことで、高いバリア性能、折り曲げ耐性に優れ、かつ断裁加工適性を有するガスバリア性フィルムを実現することができる。

20

30

【0164】

また、上記膜密度 D_1 と膜密度 D_2 との膜密度差 ($D_1 - D_2$) が 0.05 以上、 1.30 以下であり、上記膜密度 D_1 と膜密度 D_3 との膜密度差 ($D_1 - D_3$) が 0.15 以上、 1.40 以下であり、かつ上記膜密度 D_2 と膜密度 D_3 との膜密度差 ($D_2 - D_3$) が 0.10 以上であることが好ましく、より好ましくは膜密度 D_2 と膜密度 D_3 との膜密度差 ($D_2 - D_3$) が 0.10 以上、 0.40 以下である。

【0165】

上記で規定する膜密度差とすることにより、適切な迷路効果が発現し、折り曲げ耐性や密着性の劣化を防止し、更には、加工工程における保護膜効果も十分に得られ、総合的なデバイスの耐久性を向上させることができる。

40

【0166】

本発明においては、第1のバリア層3の膜密度 D_1 、第2のバリア層4における改質領域4Aの膜密度 D_2 、及び第2のバリア層4における非改質領域4Bの膜密度 D_3 は、以下の方法に従って求めることができる。

【0167】

(膜密度分布のX線反射率測定)

- ・ X線反射率測定装置：理学電気製薄膜構造評価装置 ATX - G
- ・ X線源ターゲット：銅 (1.2 kW)

・ 測定：4結晶モノクロメータを用いてX線反射率曲線を測定し、密度分布プロファイ

50

ルのモデルを作成、フィッティングを行い、膜厚方向の密度分布を算出。

【0168】

本発明に係る第2のバリア層4では、改質領域4Aが存在することが好ましい態様であるが、本発明に係る改質領域は、以下の特性を有する。

【0169】

1)本発明に係る第2のバリア層4は、その断面の超高解像透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope;TEM)による転位線観察において、性質が異なる領域の明確な界面が観察されない。

【0170】

一方、性質の異なる領域を蒸着法により積層しようとする、その性質上必ず界面が存在する。そして界面で起きる微小な不均一が原因で、積層方向における気相分子の堆積時にらせん転位、刃状転位等の転位線が発生し、超高解像TEMにより観察される。

【0171】

本発明に係る第2のバリア層4は、珪素化合物から構成される塗布膜の改質処理であるため、気相分子の堆積時に発生しやすい転位線が発生させることなく、無界面で性質の異なる領域を形成できると推察される。

【0172】

2)本発明に係る第2のバリア層のうち、改質領域4Aには密度の高い領域が形成されるが、さらに、深さ方向のFT-IR分析から密度の高い領域のSi-O原子間距離を測定すると、微結晶領域が確認され、最も密度の高い領域には結晶化領域が確認される。

【0173】

SiO₂は、通常では、1000以上の熱処理で結晶化が確認されるのに対し、本発明に係る第2のバリア層の表面領域SiO₂は、樹脂基材上で200以下の低温処理でも結晶化が達成できる。明確な理由は不明であるが、本発明者は、ポリシラザンに含まれる3~5の環状構造が、結晶構造を形成するのに有利な原子間距離をとっているため、通常の1000以上での溶解・再配列・結晶化のプロセスが不要で、すでにある短距離秩序に改質処理が関与し、少ないエネルギーで秩序化できるためと推察している。特に真空紫外線を照射する処理においては、真空紫外線照射によるSi-OH等の化学結合の切断と、照射空間で生成されるオゾンによる酸化処理とを併用すると効率的な処理ができるために好ましい。

【0174】

特に、本発明の好ましい態様における第2のバリア層の改質処理において、改質領域を形成する上で真空紫外線照射による改質処理が最も好ましい。この改質領域が形成される機構は明確にはなっていないが、本発明者は光エネルギーによるシラザン化合物の直接切断と、気相で生成する活性酸素やオゾンによる表面酸化反応が同時に進行し、改質処理の表面側と内側で改質速度差が生じ、その結果、改質領域が形成されるものと推定している。さらに、その改質速度差を積極的に制御するための手段として、気相で生成する活性酸素やオゾンによる表面酸化反応をコントロールすることが挙げられる。すなわち、酸素濃度や処理温度、湿度、照射距離、照射時間等の表面酸化反応に寄与する因子を照射途中で条件変更することで、改質領域の所望の組成と膜厚と密度を得ることができる。特に、酸素濃度を照射途中で条件変更する形態が好ましく、条件変更に伴い酸素濃度を上げることで表面側の窒素含有量を減らし、膜厚を上げることができる。

【0175】

上記の改質処理条件として、例えば、第2のバリア層の膜厚が50~1000nmにおいては、真空紫外照度10~200mJ/cm²、照射距離0.1~10mm、酸素濃度0~5%、露点温度10~-50、温度25~200、処理時間0.1~150secから選択できる。

【0176】

(表面粗さ:平滑性)

本発明に係る第2のバリア層の改質処理側の表面の表面粗さ(Ra)は、2nm以下で

10

20

30

40

50

あることが好ましく、さらに好ましくは1 nm以下である。表面粗さが上記で規定する範囲にあることで、有機光電変換素子用の樹脂基材として使用する際に、凹凸が少ない平滑な膜面により光透過効率の向上と、電極間リーク電流の低減によりエネルギー変換効率が向上するので好ましい。本発明に係るガスバリア層の表面粗さ(Ra)は以下の方法で測定することができる。

【0177】

表面粗さ測定の方法；AFM測定

表面粗さは、AFM(原子間力顕微鏡)、例えば、Digital Instruments社製DI3100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数十 μm の区間内を多数回測定し、微細な凹凸の振幅に関する粗さである。

10

【0178】

(断裁加工性)

本発明のガスバリア性フィルムは、断裁加工適性に優れる。すなわち、断裁しても断裁面でのほつれ等がなく、有効な面積を稼げる。

【0179】

従来のガスバリア性フィルムは、断裁加工する際に、加えられる応力によって、断裁の端部がガラスのように勢いよくフィルムごとに割れる現象が発生し、断裁面のクラックから製品として有効な面積が少なくなり、生産性が悪いという問題があった。本発明者は、従来のガスバリア性フィルムが断裁時にガラスのように勢いよく割れる原因を鋭意追究したが、そのメカニズムは明らかにすることはできなかった。しかし、本発明の好ましい態様においては、特に、第2のバリア層の改質処理で、改質領域と非改質領域を有する第2のバリア層を用いることで、断裁加工時の端部にかかる応力を分散し、ガラスのように勢いよく割れる現象を改善できることを見出し、本発明に至った。

20

【0180】

(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。さらには第1のバリア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。

30

【0181】

(ガスバリア性フィルムの構成)

(基材：基材)

本発明のガスバリア性フィルムの基材(以下、基材ともいう)としては、ガスバリア性を有するガスバリア層(第1のバリア層+第2のバリア層)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。

【0182】

例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ナイロン(Ny)、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の各樹脂フィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム(製品名Sila-DEC、チッソ株式会社製)、さらには前記樹脂を2層以上積層して成る樹脂フィルム等を挙げることができる。コストや入手の容易性の点では、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)等が好ましく用いられ、また、光学的透明性、耐熱性、第1のバリア層、ガスバリア層との

40

50

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ル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。基材の厚さは5 ~ 500 μm程度が好ましく、さらに好ましくは25 ~ 250 μmである。

【0183】

また、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、有機EL素子等の透明基板とすることも可能となるからである。

【0184】

また、上記に挙げた樹脂等を用いた基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【0185】

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、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材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等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、縦軸方向及び横軸方向にそれぞれ2 ~ 10倍が好ましい。

【0186】

また、本発明に係る基材においては、第1のバリア層を形成する前にコロナ処理してもよい。

【0187】

さらに、本発明に係る基材表面には、第1のバリア層との密着性の向上を目的としてアンカーコート層を形成してもよい。このアンカーコート層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、及びアルキルチタネート等を、1または2種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、0.1 ~ 5 g/m²（乾燥状態）程度が好ましい。

【0188】

（平滑層）

さらに、本発明に係る基材表面には、表面が、JIS K 5400が規定する鉛筆硬度がH以上、かつ表面粗さがJIS B 0601で規定される最大断面高さRt(p)で10 nm < Rt(p) < 30 nmとなる様な平滑層を設けることが好ましい。

【0189】

表面鉛筆硬度とRt(p)がこの範囲にあれば特に平滑層の膜厚は制限されないが、樹脂基材表面の凹凸を覆って平滑な表面を形成しかつフレキシビリティを確保するには、平滑層の膜厚は0.1 μm ~ 10 μmが好ましく、0.5 μm ~ 6 μmが更に好ましい範囲である。

【0190】

特に本発明の様に化学気相堆積法による第1バリア層上に珪素化合物の塗布膜を改質して第2バリア層を形成する場合、第2バリア層は、第1バリア層の欠陥補修や表面の平滑化と言うメリットを持つ反面、塗布膜から高いガスバリア性を持つ高密度無機膜への改質過程で収縮を伴うことにより、第1バリア層がその応力を受ける事で欠陥が発生してしまうことがあり、本発明の構成を十分生かしきれない場合があるというデメリットも存在する。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 1 】

本発明者らが鋭意検討した結果、第1バリア層下部の層が鉛筆硬度H以上、かつ表面最大高低差 R_t が $10\text{ nm} < R_t < 30\text{ nm}$ となる様な平滑層を設けることで、第2バリア層形成時の収縮応力を第1バリア層へ集中する事を防ぎ、本発明の構成の効果を最も発揮できることが分かった。

【 0 1 9 2 】

さらに、平滑層の無機成分が高い方が、第1バリア層と基材の密着性の観点及び平滑層の硬度アップの観点で好ましく、平滑層全体の組成比率で10質量%以上とすることが好ましく、20質量%以上が更に好ましい。平滑層は有機樹脂バインダー（感光性樹脂）と無機粒子の混合の様な有機無機ハイブリッド組成でも良いし、ゾルゲル法等で形成可能な無機層であっても良い。また、ポリシラザン等の無機ポリマー（オリゴマー）を熱や紫外線で硬化した層を平滑化層としても良い。更には、これらの層を目的に合わせて積層構造とすることも可能である。

【 0 1 9 3 】

平滑層は、また、突起等が存在する透明樹脂フィルム基材の粗面を平坦化し、あるいは、透明樹脂フィルム基材に存在する突起により、透明の第1のバリア層に生じた凹凸やピンホールを埋めて平坦化するために設けられる。このような平滑層は、基本的には感光性樹脂を硬化させて形成される。

【 0 1 9 4 】

平滑層の形成に用いる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。

【 0 1 9 5 】

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

アリルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピオンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン

10

20

30

40

50

オキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、1, 2, 4 - ブタンジオールトリアクリレート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタジオールジアクリレート、ジアルルフマレート、1, 10 - デカンジオールジメチルアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、及び、上記のアクリレートをメタアクリレートに換えたもの、 - メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1 - ビニル - 2 - ピロリドン等が挙げられる。上記の反応性モノマーは、1種または2種以上の混合物として、あるいは、その他の化合物との混合物として使用することができる。

【0196】

感光性樹脂の組成物は、光重合開始剤を含有する。

【0197】

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4 - ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4, 4 - ビス(ジエチルアミン)ベンゾフェノン、 - 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、 - クロロアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4 - アジドベンジルアセトフェノン、2, 6 - ビス(p - アジドベンジリデン)シクロヘキサン、2, 6 - ビス(p - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン、2 - フェニル - 1, 2 - ブタジオン - 2 - (o - メトキシカルボニル)オキシム、1 - フェニル - プロパントリオン - 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、トリフェニルホスフィン、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。

【0198】

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

【0199】

平滑層の形成では、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、平滑層の積層位置に関係なく、いずれの平滑層においても、成膜性向上及び膜のピンホール発生防止等のために適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。

【0200】

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平滑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、エチレングリコール、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

10

20

30

40

50

ール等のテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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、カルピトール、メチルカルピトール、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、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、カルピトールアセテート、エチルカルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、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、シクロヘキシルアセテート、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

【0201】

前記のように、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Rt(p)が、10nm以上、30nm以下であることが好ましい。10nmよりも小さい場合には、平滑層の製造に非常に長い時間を要するばかりでなく、第1のバリア層との密着性が劣化する場合がある。また、30nmよりも大きい場合には、第1のバリア層形成時に欠陥を生成しやすくなり、更には、第1のバリア層表面の凹凸が大きくなる事により、第2のバリア層を形成する際、ケイ素化合物を塗布した後に、凹凸を平滑化することが難しくなる場合があり、ガスバリア性を劣化してしまう。

20

【0202】

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数十μmの区間内を多数回測定し、微細な凹凸の振幅に関する粗さである。

【0203】

平滑層への添加剤

好ましい態様のひとつは、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。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等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。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を用いることができる。

30

【0204】

ここで、反応性シリカ粒子の平均粒子径としては、0.001~0.1μmの平均粒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1~10μmの無機粒子からなるマツ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よ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。なお、このような効果をより得易くする観点からは、さらに平均粒子径として0.001~0.01μmのものをを用いることがより好ましい。

40

【0205】

本発明に用いられる平滑層中には、上述の様な無機粒子を質量比として10%以上含有することが好ましい。更に20%以上含有することが好ましい。10%以上添加することで、ガスバリア層との密着性が向上する。

【0206】

50

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。

【0207】

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。

【0208】

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。

10

【0209】

本発明において、平滑層の厚さとしては、0.1 ~ 10 μm 、好ましくは1 ~ 6 μm であることが望ましい。1 μm 以上にすることにより、平滑層を有するフィルムとしての平滑性を十分なものにし、表面硬度も向上させやすくなり、10 μm 以下にすることにより、平滑フィルムの光学特性のバランスを調整し易くなると共に、平滑層を透明高分子フィルム的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抑え易くすることができるようになる。

【0210】

(ブリードアウト防止層)

20

本発明のガスバリア性フィルムにおいては、ブリードアウト防止層を設けることができる。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、フィルム基材から未反応のオリゴマー等が表面へ移行して、接触する面を汚染する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。

【0211】

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ることができる。

30

【0212】

ここで、多価不飽和有機化合物としては、例え、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

【0213】

また、単価不飽和有機化合物としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒ

50

ドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0214】

その他の添加剤として、マツト剤を含有してもよい。マツト剤としては、平均粒子径が0.1~5 μ m程度の無機粒子が好ましい。

【0215】

このような無機粒子としては、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等の1種または2種以上を併せて使用することができる。

【0216】

ここで、無機粒子からなるマツト剤は、ハードコート剤の固形分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。

20

【0217】

また、ブリードアウト防止層には、ハードコート剤及びマツ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。

【0218】

このような熱可塑性樹脂としては、アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、酢酸ビニル及びその共重合体、塩化ビニル及びその共重合体、塩化ビニリデン及びその共重合体等のビニル系樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のアセタール系樹脂、アクリル樹脂及びその共重合体、メタクリル樹脂及びその共重合体等のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、線状ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

30

【0219】

また、熱硬化性樹脂としては、アクリルポリオールとイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0220】

また、電離放射線硬化性樹脂としては、光重合性プレポリマーもしくは光重合性モノマー等の1種または2種以上を混合した電離放射線硬化塗料に、電離放射線(紫外線または電子線)を照射することで硬化するものを使用することができる。ここで光重合性プレポリマーとしては、1分子中に2個以上のアクリロイル基を有し、架橋硬化することにより3次元網目構造となるアクリル系プレポリマーが特に好ましく使用される。このアクリル系プレポリマーとしては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート等が使用できる。また光重合性モノマーとしては、上記に記載した多価不飽和有機化合物等が使用できる。

40

【0221】

また、光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイン、ベンジルメチルケタール、ベンゾインベンゾエート、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-(4-モル

50

フォリニル) - 1 - プロパン、 - アシロキシムエステル、チオキサンソン類等が挙げられる。

【0222】

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、及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、塗布液を基材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。なお、電離放射線を照射する方法としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等から発せられる100～400nm、好ましくは200～400nmの波長領域の紫外線を照射する、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100nm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。

10

【0223】

本発明におけるブリードアウト防止層の厚さとしては、1～10 μ m、好ましくは2～7 μ mであることが望ましい。1 μ m以上にすることにより、フィルムとしての耐熱性を十分なものにし易くなり、10 μ m以下にすることにより、平滑フィルムの光学特性のバランスを調整し易くなると共に、平滑層を透明高分子フィルム的一方の面に設けた場合におけるバリアフィルムのカールを抑え易くすることができるようになる。

【0224】

《ガスバリア性フィルムの包装形態》

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できる(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、本発明のガスバリア性フィルムを有機薄膜デバイス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

【0225】

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 μ m程度の樹脂基板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」を用いることができる。

30

【0226】

《ガスバリア性フィルムの特性値の測定方法》

本発明のガスバリア性フィルムの各特性値は、下記の方法に従って測定することができる。

【0227】

〔水蒸気透過率の測定〕

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(moccon法)が代表として挙げられるが、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する場合があります。以下に示す方法も提案されている。

40

【0228】

前記以外の水蒸気透過率測定方法

1. 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。

【0229】

2. (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

50

け渡す方法。

【0230】

3. 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。

【0231】

4. A-Star(シンガポール)の提案する方法(国際公開第005/95924号)

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。

10

【0232】

本発明のガスバリア性フィルムにおいて、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、本発明においては水蒸気透過率測定方法として、下記Ca法による測定を行った。

【0233】

本発明で用いたCa法

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)

20

水蒸気バリア性評価用セルの作製

バリア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バリア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バリア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。

30

【0234】

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。

【0235】

なお、バリアフィルム面以外からの水蒸気の透過がないことを確認するために、比較試料としてバリア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、90%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。

【0236】

《有機光電変換素子》

本発明のガスバリア性フィルムは、種々の封止用材料、封止用フィルムとして用いることができ、例えば、有機光電変換素子の封止用フィルムに用いることができる。

40

【0237】

有機光電変換素子に本発明のガスバリア性フィルムを用いる際、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基材として用いて、このガスバリア性フィルムの配置側から太陽光の受光を行うように構成できる。即ち、このガスバリア性フィルム上に、例えば、ITO等の透明導電性薄膜を透明電極として設け、有機光電変換素子用樹脂基材を構成することができる。そして、基材上に設けられたITO透明導電膜を陽極としてこの上に多孔質半導体層を設け、さらに金属膜からなる陰極を形成して

50

有機光電変換素子を形成し、この上に別の封止材料を（同じでもよいが）重ねて前記ガスバリア性フィルム基材と周囲を接着、素子を封じ込めることで有機光電変換素子を封止することができる、これにより外気の湿気や酸素等のガスによる有機光電変換素子への影響を封じることができる。

【0238】

有機光電変換素子用の樹脂基材は、このようにして形成されたガスバリア性フィルムのガスバリア層上に、透明導電性膜を形成することによって得られる。

【0239】

透明導電膜の形成は、真空蒸着法やスパッタリング法等を用いることにより、また、インジウム、スズ等の金属アルコキシド等を用いたゾルゲル法等塗布法によっても製造できる。透明導電膜の（平均）膜厚としては、0.1～1000nmの範囲の透明導電膜が好ましい。

10

【0240】

次いで、本発明のガスバリア性フィルム、またこれに透明導電膜が形成された有機光電変換素子用樹脂基材を用いた有機光電変換素子について説明する。

【0241】

〔封止フィルムとその製造方法〕

本発明において、封止フィルムに本発明のガスバリア性フィルムを基板として用いることができる。

【0242】

20

本発明のガスバリア性フィルムにおいて、ガスバリア層ユニット上にさらに透明導電膜を形成し、これを陽極としてこの上に、有機光電変換素子を構成する層、陰極となる層とを積層し、この上にさらにもう一つのガスバリア性フィルムを封止フィルムとして、重ね接着することで封止することができる。

【0243】

また、特に、樹脂ラミネート（ポリマー膜）された金属箔は、光取り出し側のガスバリア性フィルムとして用いることはできないが、低コストでさらに透湿性の低い封止材料であり光取り出しを意図しない（透明性を要求されない）場合、封止フィルムとして好ましい。

【0244】

30

本発明において、金属箔とは、スパッタや蒸着等で形成された金属薄膜や、導電性ペースト等の流動性電極材料から形成された導電膜と異なり、圧延等で形成された金属の箔またはフィルムを指す。

【0245】

金属箔としては、金属の種類に特に限定はなく、例えば銅（Cu）箔、アルミニウム（Al）箔、金（Au）箔、黄銅箔、ニッケル（Ni）箔、チタン（Ti）箔、銅合金箔、ステンレス箔、スズ（Sn）箔、高ニッケル合金箔等が挙げられる。これらの各種の金属箔の中で特に好ましい金属箔としてはAl箔が挙げられる。

【0246】

金属箔の厚さは6～50μmが好ましい。6μm未満の場合は、金属箔に用いる材料によっては使用時にピンホールが空き、必要とするバリア性（透湿度、酸素透過率）が得られなくなる場合がある。50μmを越えた場合は、金属箔に用いる材料によってはコストが高くなったり、有機光電変換素子が厚くなったりフィルムのメリットが少なくなる場合がある。

40

【0247】

樹脂フィルム（ポリマー膜）がラミネートされた金属箔において、樹脂フィルムとしては、機能性包装材料の新展開（株式会社 東レリサーチセンター）に記載の各種材料を使用することが可能であり、例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体系

50

樹脂、セロハン系樹脂、ビニロン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等が挙げられる。ポリプロピレン系樹脂、ナイロン系樹脂等の樹脂は、延伸されていてもよく、さらに塩化ビニリデン系樹脂をコートされていてもよい。また、ポリエチレン系樹脂は、低密度あるいは高密度のものも用いることができる。

【0248】

後述するが、2つのフィルムの封止方法としては、例えば、一般に使用されるインパルスシーラー熱融着性の樹脂層をラミネートして、インパルスシーラーで融着させ、封止する方法が好ましく、この場合、ガスバリア性フィルム同士の封止は、フィルム（平均）膜厚が300 μm を超えると封止作業時のフィルムの取り扱い性が悪化するとインパルスシーラー等による熱融着が困難となるため（平均）膜厚としては300 μm 以下が望ましい。

10

【0249】

〔有機光電変換素子の封止〕

本発明では、本発明のガスバリア層ユニットを有する樹脂フィルム（ガスバリア性フィルム）上に透明導電膜を形成し、作製した有機光電変換素子用樹脂基材上に、有機光電変換素子各層を形成した後、上記封止フィルムを用いて、不活性ガスによりパージされた環境下で、上記封止フィルムで陰極面を覆うようにして、有機光電変換素子を封止することができる。

【0250】

不活性ガスとしては、 N_2 の他、 He 、 Ar 等の希ガスが好ましく用いられるが、 He と Ar を混合した希ガスも好ましく、気体中に占める不活性ガスの割合は、90～99.9体積%であることが好ましい。不活性ガスによりパージされた環境下で封止することにより、保存性が改良される。

20

【0251】

また、樹脂フィルム（ポリマー膜）がラミネートされた金属箔を用いて、有機光電変換素子を封止するにあたっては、ラミネートされた樹脂フィルム面ではなく、金属箔上にセラミック層を形成し、このセラミック層面を有機光電変換素子の陰極に貼り合わせることが好ましい。封止フィルムのポリマー膜面を有機光電変換素子の陰極に貼り合わせると、部分的に導通が発生することがある。

【0252】

封止フィルムを有機光電変換素子の陰極に貼り合わせる封止方法としては、一般に使用されるインパルスシーラーで融着可能な樹脂フィルム、例えばエチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）やポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム等の熱融着性フィルムを積層して、インパルスシーラーで融着させ封止する方法がある。

30

【0253】

接着方法としてはドライラミネート方式が作業性の面で優れている。この方法は一般には1.0～2.5 μm 程度の硬化性の接着剤層を使用する。ただし接着剤の塗設量が多すぎる場合には、トンネル、浸み出し、縮緬皺等が発生することがあるため、好ましくは接着剤量を乾燥（平均）膜厚で3～5 μm になるように調節することが好ましい。

【0254】

ホットメルトラミネーションとは、ホットメルト接着剤を溶融し基材に接着層を塗設する方法であるが、接着剤層の厚さは一般に1～50 μm と広い範囲で設定可能な方法である。一般に使用されるホットメルト接着剤のベースレジンとしては、EVA、EEA、ポリエチレン、ブチルラバー等が使用され、ロジン、キシレン樹脂、テルペン系樹脂、スチレン系樹脂等が粘着付与剤として、ワックス等が可塑剤として添加される。

40

【0255】

エクストルージョンラミネート法とは、高温で溶融した樹脂をダイスにより基材上に塗設する方法であり、樹脂層の厚さは一般に10～50 μm と広い範囲で設定可能である。

【0256】

エクストルージョンラミネートに使用される樹脂としては一般に、LDPE、EVA、

50

PP等が使用される。

【0257】

〔セラミック層〕

本発明のガスバリア性フィルムにおいては、上述のように、有機光電変換素子を封止するにあたって、ガスバリア性をより一層高める等の観点から、無機酸化物、窒化物、炭化物、等による化合物により形成されるセラミック層をガスバリア性フィルム上に追加して設けることができる。

【0258】

具体的には、 SiO_x 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 TiO_x 、ITO（スズ・インジウム酸化物）、 AlN 、 Si_3N_4 、 SiO_xN 、 TiO_xN 、 SiC 等により形成することができる。

10

【0259】

セラミック層は、ゾルゲル法、蒸着法、CVD、PVD、スパッタリング法、等の公知な手法により積層されていて構わない。

【0260】

例えば、ポリシラザンを用いて、第2のバリア層と同様の方法により形成することもできる。この場合、ポリシラザンを含有する組成物を塗布し、ポリシラザン被膜を形成した後、セラミックに転化させることにより形成することができる。

【0261】

また、本発明に係るセラミック層は、大気圧プラズマ法において、原料（原材料ともいう。）である有機金属化合物、分解ガス、分解温度、投入電力等の条件を選ぶことで、酸化珪素、また酸化珪素を主体とした金属酸化物、また、金属炭化物、金属窒化物、金属硫化物、金属ハロゲン化物等との混合物（金属酸窒化物、金属酸化ハロゲン化物等）等の組成を作り分けることができる。

20

【0262】

例えば、珪素化合物を原料化合物として用い、分解ガスに酸素を用いれば、珪素酸化物が生成する。また、シラザン等を原料化合物として用いれば、酸化窒化珪素が生成する。これはプラズマ空間内では非常に活性な荷電粒子・活性ラジカルが高密度で存在するため、プラズマ空間内では多段階の化学反応が非常に高速に促進され、プラズマ空間内に存在する元素は熱力学的に安定な化合物へと非常に短時間で変換されるためである。

30

【0263】

このようなセラミック層の形成原料としては、珪素化合物であれば、常温常圧下で気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合にはそのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、バブリング、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用する。また、溶媒によって希釈して使用してもよく、溶媒は、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン等の有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。なお、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解されるため、影響は殆ど無視することができる。

【0264】

このような珪素化合物としては、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*t*-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、（3,3,3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（エチルアミノ）ジメチルシラン、*N*,*O*-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ビス（トリメチルシリル）カルボジイミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノジメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラキスジメチル

40

50

アミノシラン、テトライソシアナートシラン、テトラメチルジシラザン、トリス（ジメチルアミノ）シラン、トリエトキシフルオロシラン、アリルジメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビス（トリメチルシリル）アセチレン、1,4-ビストリメチルシリル-1,3-ブタジイン、ジ-t-ブチルシラン、1,3-ジシラブタン、ビス（トリメチルシリル）メタン、シクロペンタジエニルトリメチルシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、プロパルギルトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメチルシリルアセチレン、1-（トリメチルシリル）-1-プロピン、トリス（トリメチルシリル）メタン、トリス（トリメチルシリル）シラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、Mシリケート 51等が挙げられる。

10

【0265】

また、これら珪素を含む原料ガスを分解してセラミック層を得るための分解ガスとしては、水素ガス、メタンガス、アセチレンガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、窒素ガス、アンモニアガス、亜酸化窒素ガス、酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、酸素ガス、水蒸気、フッ素ガス、フッ化水素、トリフルオロアルコール、トリフルオロトルエン、硫化水素、二酸化硫黄、二硫化炭素、塩素ガス等が挙げられる。

【0266】

珪素を含む原料ガスと、分解ガスを適宜選択することで、酸化珪素、また、窒化物、炭化物等を含有するセラミック層を得ることができる。

20

【0267】

大気圧プラズマ法においては、これらの反応性ガスに対して、主にプラズマ状態になりやすい放電ガスを混合し、プラズマ放電発生装置にガスを送りこむ。このような放電ガスとしては、窒素ガス及び/または周期表の第18属原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。これらの中でも特に、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。

【0268】

上記放電ガスと反応性ガスを混合し、薄膜形成（混合）ガスとして大気圧プラズマ放電発生装置（プラズマ発生装置）に供給することで膜形成を行う。放電ガスと反応性ガスの割合は、得ようとする膜の性質によって異なるが、混合ガス全体に対し、放電ガスの割合を50%以上として反応性ガスを供給する。

30

【0269】

本発明に係るガスバリア性樹脂基材を構成する積層されたセラミック層においては、例えば、上記有機珪素化合物に、さらに酸素ガスや窒素ガスを所定割合で組み合わせ、O原子とN原子の少なくともいずれかと、Si原子とを含む本発明に係る酸化珪素を主体としたセラミック層を得ることができる。

【0270】

本発明に係るセラミック層の厚さとしては、ガスバリア性と光透過性とを考慮すれば、10~2000nmの範囲内であることが望ましいが、さらに可撓性も考慮し、全てにおいてバランス良く好適な性能を発揮するためには、10~200nmであることが好ましい。

40

【0271】

次いで、有機光電変換素子を構成する有機光電変換素子材料各層（構成層）について説明する。

【0272】

〔有機光電変換素子及び太陽電池の構成〕

本発明の有機光電変換素子の好ましい態様を説明するが、これに限定されるものではない。

【0273】

有機光電変換素子としては特に制限がなく、陽極と陰極と、両者に挟まれた発電層（p

50

型半導体とn型半導体が混合された層、バルクヘテロジャンクション層、i層ともいう。)が少なくとも1層以上あり、光を照射すると電流を発生する素子であればよい。

【0274】

有機光電変換素子の層構成の好ましい具体例を以下に示す。

(i)陽極/発電層/陰極

(ii)陽極/正孔輸送層/発電層/陰極

(iii)陽極/正孔輸送層/発電層/電子輸送層/陰極

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

(v)陽極/正孔輸送層/第1発光層/電子輸送層/中間電極/正孔輸送層/第2発光層/電子輸送層/陰極

10

ここで、発電層は、正孔を輸送できるp型半導体材料と電子を輸送できるn型半導体材料を含有していることが必要であり、これらは実質2層でヘテロジャンクションを形成していてもよいし、1層の内部で混合された状態となっているバルクヘテロジャンクションを形成してもよいが、バルクヘテロジャンクション構成の方が、光電変換効率が高いため、好ましい。発電層に用いられるp型半導体材料、n型半導体材料については後述する。

【0275】

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

20

【0276】

太陽光利用率(光電変換効率)の向上を目的として、図2に示す有機光電変換素子10におけるサンドイッチ構造に替わって、一对の櫛歯状電極上にそれぞれ正孔輸送層14、電子輸送層16を形成し、その上に光電変換部15を配置するといった、バックコンタクト型の有機光電変換素子が構成とすることもできる。

【0277】

さらに、詳細な本発明に係る有機光電変換素子の好ましい態様を下記に説明する。

30

【0278】

図2は、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子からなる太陽電池の一例を示す断面図である。図2において、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子10は、基板11の一方面上に、陽極12、正孔輸送層17、バルクヘテロジャンクション層の発電層14、電子輸送層18及び陰極13が順次積層されている。

【0279】

基板11は、順次積層された陽極12、発電層14及び陰極13を保持する部材である。本実施形態では、基板11側から光電変換される光が入射するので、基板11は、この光電変換される光を透過させることが可能な、すなわち、この光電変換すべき光の波長に対して透明な部材である。基板11は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が用いられる。この基板11は、必須ではなく、例えば、発電層14の両面に陽極12及び陰極13を形成することでバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子10が構成されてもよい。

40

【0280】

発電層14は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p型半導体材料とn型半導体材料とを一樣に混合したバルクヘテロジャンクション層を有して構成される。p型半導体材料は、相対的に電子供与体(ドナー)として機能し、n型半導体材料は、相対的に電子受容体(アクセプタ)として機能する。

【0281】

図2において、基板11を介して陽極12から入射された光は、発電層14のバルクへ

50

テロジャンクション層における電子受容体あるいは電子供与体で吸収され、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）が形成される。発生した電荷は、内部電界、例えば、陽極 1 2 と陰極 1 3 の仕事関数が異なる場合では陽極 1 2 と陰極 1 3 との電位差によって、電子は、電子受容体間を通り、また正孔は、電子供与体間を通り、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流が検出される。例えば、陽極 1 2 の仕事関数が陰極 1 3 の仕事関数よりも大きい場合では、電子は、陽極 1 2 へ、正孔は、陰極 1 3 へ輸送される。なお、仕事関数の大小が逆転すれば電子と正孔は、これとは逆方向に輸送される。また、陽極 1 2 と陰極 1 3 との間に電位をかけることにより、電子と正孔の輸送方向を制御することもできる。

【 0 2 8 2 】

10

なお、図 2 には記載していないが、正孔ブロック層、電子ブロック層、電子注入層、正孔注入層、あるいは平滑層等の他の層を有していてもよい。

【 0 2 8 3 】

さらに好ましい構成としては、前記発電層 1 4 が、いわゆる p - i - n の三層構成となっている構成（図 3）である。通常バルクヘテロジャンクション層は、p 型半導体材料と n 型半導体層が混合した、i 層単体であるが、p 型半導体材料単体からなる p 層、及び n 型半導体材料単体からなる n 層で挟むことにより、正孔及び電子の整流性がより高くなり、電荷分離した正孔・電子の再結合等によるロスが低減され、一層高い光電変換効率を得ることができる。

【 0 2 8 4 】

20

さらに、太陽光利用率（光電変換効率）の向上を目的として、このような光電変換素子を積層した、タンデム型の構成としてもよい。

【 0 2 8 5 】

図 4 は、タンデム型のバルクヘテロジャンクション層を備える有機光電変換素子からなる太陽電池を示す断面図である。タンデム型構成の場合、基板 1 1 上に、順次透明電極 1 2、第 1 の発電層 1 4 ' を積層した後、電荷再結合層 1 5 を積層した後、第 2 の発電層 1 6、次いで対電極 1 3 を積層することで、タンデム型の構成とすることができる。第 2 の発電層 1 6 は、第 1 の発電層 1 4 ' の吸収スペクトルと同じスペクトルを吸収する層でもよいし、異なるスペクトルを吸収する層でもよいが、好ましくは異なるスペクトルを吸収する層である。また第 1 の発電層 1 4 '、第 2 の発電層 1 6 がともに前述の p - i - n の

30

三層構成であってもよい。

【 0 2 8 6 】

以下に、これらの層を構成する材料について述べる。

【 0 2 8 7 】

〔有機光電変換素子材料〕

（p 型半導体材料）

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

【 0 2 8 8 】

40

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

【 0 2 8 9 】

また、上記の縮合多環を有する誘導体の例としては、国際公開第 0 3 / 1 6 5 9 9 号明

50

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

【0290】

共役系ポリマーとしては、例えば、ポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT)等のポリチオフェン及びそのオリゴマー、またはTechnical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェン、Nature Material, (2006) vol. 5, p. 328に記載のポリチオフェン-チエノチオフェン共重合体、国際公開第2008/000664号に記載のポリチオフェン-ジケトピロロピロール共重合体、Adv Mater, 2007 p. 4160に記載のポリチオフェン-チアゾロチアゾール共重合体、Nature Mat., vol. 6 (2007), p. 497に記載のPCPD TBT等のようなポリチオフェン共重合体、ポリピロール及びそのオリゴマー、ポリアニリン、ポリフェニレン及びそのオリゴマー、ポリフェニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリチエニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリシラン、ポリゲルマン等の共役系ポリマー等のポリマー材料が挙げられる。

【0291】

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

【0292】

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

【0293】

また、発電層上に電子輸送層を塗布で製膜する場合、電子輸送層溶液が発電層を溶かしてしまうという課題があるため、溶液プロセスで塗布した後に不溶化できるような材料を用いてもよい。

【0294】

このような材料としては、Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェンのような、塗布後に塗布膜を重合架橋して不溶化できる材料、または米国特許出願公開第2003/136964号、及び特開2008-16834号公報等に記載されているような、熱等のエネルギーを加えることによって可溶性置換基が反応して不溶化する(顔料化する)材料等を挙げることができる。

【0295】

(n型半導体材料)

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

【0296】

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

10

【0297】

中でも[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッドメチルエステル(略称PCBM)、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-nブチルエステル(PCBnB)、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-イソブチルエステル(PCBiB)、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-nヘキシルエステル(PCBH)、Adv. Mater., vol. 20(2008), p 2116等に記載のbis-PCBM、特開2006-199674号公報等のアミノ化フラレン、特開2008-130889号公報等のメタロセン化フラレン、米国特許第7329709号明細書等の環状エーテル基を有するフラレン等のような、置換基を有してより溶解性が向上したフラレン誘導体を用いることが好ましい。

20

【0298】

(正孔輸送層・電子ブロック層)

本発明の有機光電変換素子10は、バルクヘテロジャンクション層と陽極との中間には正孔輸送層17を、バルクヘテロジャンクション層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となるため、これらの層を有していることが好ましい。

【0299】

これらの層を構成する材料としては、例えば、正孔輸送層17としては、スタルクヴィテック社製、商品名BaytronP等のPEDOT、ポリアニリン及びそのドーブ材料、WO2006019270号等に記載のシアン化合物、等を用いることができる。なお、バルクヘテロジャンクション層に用いられるn型半導体材料のLUMO準位よりも浅いLUMO準位を有する正孔輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した電子を陽極側には流さないような整流効果を有する、電子ブロック機能が付与される。このような正孔輸送層は、電子ブロック層とも呼ばれ、このような機能を有する正孔輸送層を使用するほうが好ましい。このような材料としては、特開平5-271166号公報等に記載のトリアリールアミン系化合物、また酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化タングステン等の金属酸化物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたp型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。バルクヘテロジャンクション層を形成する前に、下層に塗布膜を形成すると塗布面をレベルリングする効果があり、リーク等の影響が低減するため好ましい。

30

40

【0300】

(電子輸送層・正孔ブロック層)

本発明の有機光電変換素子10は、バルクヘテロジャンクション層と陰極との中間には電子輸送層18を形成することで、バルクヘテロジャンクション層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となるため、これらの層を有していることが好ましい。

【0301】

また電子輸送層18としては、オクタアザポルフィリン、p型半導体のパーフルオロ体(パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等)を用いることができるが、同様に、バルクヘテロジャンクション層に用いられるp型半導体材料のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する電子輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した

50

正孔を陰極側には流さないような整流効果を有する、正孔ブロック機能が付与される。このような電子輸送層は、正孔ブロック層とも呼ばれ、このような機能を有する電子輸送層を使用するほうが好ましい。このような材料としては、バソキュプロイン等のフェナントレン系化合物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等のn型半導体材料、及び酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ガリウム等のn型無機酸化物及びフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属化合物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたn型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。

10

【0302】

(その他の層)

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

【0303】

(透明電極：第1電極)

本発明の有機光電変換素子において、透明電極は、陰極あるいは陽極のいずれであっても良く、有機光電変換素子構成により選択することができるが、好ましくは透明電極を陽極として用いることである。例えば、陽極として用いる場合、好ましくは380~800nmの光を透過する電極である。材料としては、例えば、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の透明導電性金属酸化物、金、銀、白金等の金属薄膜、金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブ用いることができる。

20

【0304】

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

30

【0305】

(対電極：第2電極)

対電極は、導電材料の単独層であってもよいが、導電性を有する材料に加えて、これらを保持する樹脂を併用してもよい。対電極の導電材料としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子の取り出し性能及び酸化等に対する耐久性の点から、これら金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。対電極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、(平均)膜厚は通常10nm~5 μm 、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。

40

【0306】

対電極の導電材として金属材料を用いれば対電極側に来た光は反射されて第1電極側に反射され、この光が再利用可能となり、光電変換層で再度吸収され、より光電変換効率が

50

向上し好ましい。

【0307】

また、対電極13は、金属（例えば金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等）、炭素からなるナノ粒子、ナノワイヤ、ナノ構造体であってもよく、ナノワイヤの分散物であれば、透明で導電性の高い対電極を塗布法により形成でき好ましい。

【0308】

また、対電極側を光透過性とする場合は、例えば、アルミニウム及びアルミニウム合金、銀及び銀化合物等の対電極に適した導電性材料を薄く1~20nm程度の（平均）膜厚で作製した後、上記透明電極の説明で挙げた導電性光透過性材料の膜を設けることで、光透過性対電極とすることができる。

10

【0309】

（中間電極）

また、前記(v)（または図4）に記載したようなタンデム構成の場合に必要な中間電極の材料としては、透明性と導電性を併せ持つ化合物を用いた層であることが好ましく、前記透明電極で用いたような材料（ITO、AZO、FTO、酸化チタン等の透明金属酸化物、Ag、Al、Au等の非常に薄い金属層またはナノ粒子・ナノワイヤを含有する層、PEDOT:PSS、ポリアニリン等の導電性高分子材料等）を用いることができる。

【0310】

なお前述した正孔輸送層と電子輸送層の中には、適切に組み合わせて積層することで中間電極（電荷再結合層）として働く組み合わせもあり、このような構成とすると一層形成する工程を省くことができ好ましい。

20

【0311】

（金属ナノワイヤ）

本発明の有機光電変換素子では導電性繊維を用いることができ、導電性繊維としては、金属でコーティングした有機繊維や無機繊維、導電性金属酸化物繊維、金属ナノワイヤ、炭素繊維、カーボンナノチューブ等を用いることができるが、金属ナノワイヤが好ましい。

【0312】

一般に、金属ナノワイヤとは、金属元素を主要な構成要素とする線状構造体のことをいう。特に、本発明における金属ナノワイヤとはnmサイズの直径を有する線状構造体を意味する。

30

【0313】

本発明に係る金属ナノワイヤとしては、1つの金属ナノワイヤで長い導電パスを形成するために、また、適度な光散乱性を発現するために、平均長さが3μm以上であることが好ましく、さらには3~500μmが好ましく、特に3~300μmであることが好ましい。併せて、長さの相対標準偏差は40%以下であることが好ましい。また、平均直径は、透明性の観点からは小さいことが好ましく、一方で、導電性の観点からは大きい方が好ましい。本発明においては、金属ナノワイヤの平均直径として10~300nmが好ましく、30~200nmであることがより好ましい。併せて、直径の相対標準偏差は20%以下であることが好ましい。

40

【0314】

本発明において、金属ナノワイヤの金属組成としては特に制限はなく、貴金属元素や卑金属元素の1種または複数の金属から構成することができるが、貴金属（例えば、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスmium等）及び鉄、コバルト、銅、錫からなる群に属する少なくとも1種の金属を含むことが好ましく、導電性の観点から少なくとも銀を含むことがより好ましい。また、導電性と安定性（金属ナノワイヤの硫化や酸化耐性、及びマイグレーション耐性）を両立するために、銀と、銀を除く貴金属に属する少なくとも1種の金属を含むことも好ましい。本発明に係る金属ナノワイヤ

50

が2種類以上の金属元素を含む場合には、例えば、金属ナノワイヤの表面と内部で金属組成が異なっているとしてもよいし、金属ナノワイヤ全体が同一の金属組成を有しているとしてもよい。

【0315】

本発明において、金属ナノワイヤの製造手段には特に制限はなく、例えば、液相法や気相法等の公知の手段を用いることができる。また、具体的な製造方法にも特に制限はなく、公知の製造方法を用いることができる。例えば、Agナノワイヤの製造方法としては、Adv. Mater., 2002, 14, 833~837; Chem. Mater., 2002, 14, 4736~4745等、Auナノワイヤの製造方法としては特開2006-233252号公報等、Cuナノワイヤの製造方法としては特開2002-266007号公報等、Coナノワイヤの製造方法としては特開2004-149871号公報等を参考にすることができる。特に、上述した、Adv. Mater. 及び Chem. Mater. で報告されたAgナノワイヤの製造方法は、水系で簡便にAgナノワイヤを製造することができ、また銀の導電率は金属中で最大であることから、本発明に係る金属ナノワイヤの製造方法として好ましく適用することができる。

10

【0316】

本発明においては、金属ナノワイヤが互いに接触し合うことにより3次元的な導電ネットワークを形成し、高い導電性を発現するとともに、金属ナノワイヤが存在しない導電ネットワークの窓部を光が透過することが可能となり、さらに、金属ナノワイヤの散乱効果によって、有機発電層部からの発電を効率的に行うことが可能となる。第1電極において金属ナノワイヤを有機発電層部に近い側に設置すれば、この散乱効果がより有効に利用できるものでより好ましい実施形態である。

20

【0317】

(光学機能層)

本発明の有機光電変換素子は、太陽光のより効率的な受光を目的として、各種の光学機能層を有している。光学機能層としては、例えば、反射防止膜、マイクロレンズアレイ等の集光層、陰極で反射した光を散乱させて再度発電層に入射させることができるような光拡散層等を設けてもよい。

【0318】

反射防止層としては、各種公知の反射防止層を設けることができるが、例えば、透明樹脂フィルムが二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである場合は、フィルムに隣接する易接着層の屈折率を1.57~1.63とすることで、フィルム基板と易接着層との界面反射を低減して透過率を向上させることができるのでより好ましい。屈折率を調整する方法としては、酸化スズゾルや酸化セリウムゾル等の比較的屈折率の高い酸化物ゾルとバインダー樹脂との比率を適宜調整して塗設することで実施できる。易接着層は単層でもよいが、接着性を向上させるためには2層以上の構成にしてもよい。

30

【0319】

集光層としては、例えば、支持基板の太陽光受光側にマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせたりすることにより特定方向からの受光量を高めたり、逆に太陽光の入射角度依存性を低減することができる。

【0320】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が30 μm でその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は10~100 μm が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

40

【0321】

また、光散乱層としては、各種のアンチグレア層、金属または各種無機酸化物等のナノ粒子・ナノワイヤ等を無色透明なポリマーに分散した層等を挙げることができる。

【0322】

(製膜方法・表面処理方法)

各種の層の形成方法

50

電子受容体と電子供与体とが混合されたバルクヘテロジャンクション層、及び輸送層・電極の形成方法としては、蒸着法、塗布法（キャスト法、スピコート法を含む）等を例示することができる。このうち、バルクヘテロジャンクション層の形成方法としては、蒸着法、塗布法（キャスト法、スピコート法を含む）等を例示することができる。このうち、前述の正孔と電子が電荷分離する界面の面積を増大させ、高い光電変換効率を有する素子を作製するためには、塗布法が好ましい。また塗布法は、製造速度にも優れている。

【0323】

この際に使用する塗布方法に制限はないが、例えば、スピコート法、溶液からのキャスト法、ディップコート法、ブレードコート法、ワイヤバーコート法、グラビアコート法、スプレーコート法等が挙げられる。さらには、インクジェット法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法等の印刷法でパターンニングすることもできる。

10

【0324】

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

【0325】

発電層（バルクヘテロジャンクション層）14は、電子受容体と電子供与体とが均一に混在された単一層で構成してもよいが、電子受容体と電子供与体との混合比を変えた複数層で構成してもよい。この場合、前述したような塗布後に不溶化できるような材料を用いることで形成することが可能となる。

20

【0326】

パターンニング

本発明の有機光電変換素子の製造において、電極、発電層、正孔輸送層、電子輸送層等をパターンニングする方法やプロセスには特に制限はなく、公知の手法を適宜適用することができる。

【0327】

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

30

【0328】

電極材料等の不溶性の材料の場合は、電極を真空堆積時にマスク蒸着を行うこと、あるいはエッチングまたはリフトオフ等の公知の方法によってパターンニングすることができる。また、別の基板上に形成したパターンを転写することによってパターンを形成してもよい。

【0329】

以上、本発明に係るガスバリア性フィルムの用途の一例として、有機光電変換素子及び太陽電池の構成について説明したが、本発明に係るガスバリア性フィルムの用途はこれに限られず、有機EL素子等の他の電子デバイスにも有利に適用することができる。

40

【実施例】

【0330】

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るものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0331】

実施例1

《試料1（ガスバリア性フィルム）の作製》

〔第1のバリア層1の形成〕

50

大気圧プラズマ製膜装置（特開2008-56967号の図3に記載、ロールツーロール形態の大気圧プラズマCVD装置）を用いて、大気圧プラズマ法により、透明樹脂基材（きもと社製クリアハードコート層（CHC）付ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、PETの厚さ125 μ m、CHCの厚さ6 μ m）上に、以下の薄膜形成条件で酸化珪素の第1のバリア層1（100nm）を形成した。

【0332】

（混合ガス組成物）

放電ガス：窒素ガス 94.9体積%

薄膜形成ガス：テトラエトキシシラン 0.1体積%

添加ガス：酸素ガス 5.0体積%

10

（成膜条件）

第1電極側

電源種類：ハイデン研究所 100kHz（連続モード） PHF-6k

周波数：100kHz

出力密度：10W/cm²

電極温度：120

第2電極側

電源種類：パール工業 13.56MHz CF-5000-13M

周波数：13.56MHz

出力密度：10W/cm²

20

電極温度：90

上記方法に従って形成した第1のバリア層1は、酸化珪素（SiO₂）で構成されている。

【0333】

〔第2のバリア層1の形成〕

上記方法で形成した第1のバリア層1上に、パーヒドロポリシラザン（PHPS、アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）の10質量%ジブチルエーテル溶液をワイヤレスパーにて、乾燥後の（平均）膜厚が、0.10 μ mとなるように塗布し、塗布試料を得た。

【0334】

30

（第一工程：乾燥処理）

得られた塗布試料を、温度85、湿度55%RHの雰囲気下で1分間処理し、乾燥試料を得た。

【0335】

（第二工程：除湿処理）

乾燥試料をさらに温度25、湿度10%RH（露点温度-8）の雰囲気下に10分間保持し、除湿処理を行った。

【0336】

（改質処理A）

除湿処理を行った試料に対し、下記の条件で改質処理を施して、第2のバリア層1を形成した。改質処理時の露点温度は-8で実施した。

40

【0337】

改質処理装置

装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL：MECL-M-1-200

波長：172nm

ランプ封入ガス：Xe

改質処理条件

稼働ステージ上に固定した試料を、以下の条件で改質処理を行って、第2のバリア層1を形成した。

50

【0338】

エキシマ光強度 : 130 mW / cm² (172 nm)
 試料と光源の距離 : 1 mm
 ステージ加熱温度 : 70
 照射装置内の酸素濃度 : 1.0 %
 エキシマ照射時間 : 5 秒

以上により、ガスバリア性フィルムである試料1を作製した。

【0339】

(改質領域の確認)

上記作製した試料1を、後述の方法に従って断面のTEMによる観察を行った結果、第2のバリア層1において、改質領域が表面から深さ方向で30 nmまで存在していることを確認した。

10

【0340】

《試料2の作製》

[第1のバリア層2の形成]

上記試料1における第1のバリア層1の形成において、製膜条件を下記のように変更した以外は同様にして、酸窒化珪素から構成される第1のバリア層2(100 nm)を形成した。

【0341】

(混合ガス組成物)

放電ガス：窒素ガス 94.9 体積 %
 薄膜形成ガス：テトラエトキシシラン 0.1 体積 %
 添加ガス：水素ガス 1.0 体積 %

20

(成膜条件)

第1電極側

電源種類：ハイデン研究所 100 kHz (連続モード) PHF-6k
 周波数 : 100 kHz
 出力密度 : 12 W / cm²
 電極温度 : 120

第2電極側

電源種類：パール工業 13.56 MHz CF-5000-13M
 周波数 : 13.56 MHz
 出力密度 : 12 W / cm²
 電極温度 : 90

30

得られた第1のバリア層2は酸窒化珪素(SiON)で構成され、窒素含有率は元素比率で0.8%であった。

【0342】

[第2のバリア層2の形成]

上記方法で形成した第1のバリア層2上に、パーヒドロポリシラザン(PHPS、アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製)の10質量%ジブチルエーテル溶液をワイヤレスバーにて、乾燥後の(平均)膜厚が、0.10 μmとなるように塗布し、塗布試料を得た。

40

【0343】

(第一工程：乾燥処理)

得られた塗布試料を、温度65、湿度55%RHの雰囲気下で1分間処理し、乾燥試料を得た。

【0344】

(第二工程：除湿処理)

乾燥試料をさらに温度25、10%RH(露点温度-8)の雰囲気下に10分間保持し、除湿処理を行った。

50

【 0 3 4 5 】

(改質処理 A)

除湿処理を行った試料に対し、上記試料 1 の第 2 のバリア層 1 の形成に用いたのと同様の条件で改質処理 A を施し、第 2 のバリア層 2 を形成した。

【 0 3 4 6 】

(改質領域の確認)

上記作製した試料 2 を、後述の方法に従って断面の TEM による観察を行った結果、第 2 のバリア層 2 において、改質領域が表面から深さ方向で 30 nm まで存在していることを確認した。

【 0 3 4 7 】

《試料 3 の作製》

〔第 1 のバリア層 3 の形成〕

上記試料 1 におけるバリア層 1 の形成において、製膜条件を下記のように代えた以外は同様にして、酸化窒素の第 1 のバリア層 3 (100 nm) を形成した。

【 0 3 4 8 】

(混合ガス組成物)

放電ガス：窒素ガス 94.9 体積%

薄膜形成ガス：テトラエトキシシラン 0.1 体積%

添加ガス：水素ガス 1.0 体積%

(成膜条件)

第 1 電極側

電源種類：ハイデン研究所 100 kHz (連続モード) PHF - 6 k

周波数 : 100 kHz

出力密度 : 12 W / cm²

電極温度 : 120

第 2 電極側

電源種類：パール工業 13.56 MHz CF - 5000 - 13 M

周波数 : 13.56 MHz

出力密度 : 12 W / cm²

電極温度 : 90

得られた第 1 のバリア層 3 は酸化窒素 (SiON) で、窒素含有率は元素比率で 0.8 % であった。

【 0 3 4 9 】

〔第 2 のバリア層 3 の形成〕

引き続き、得られた第 1 のバリア層 3 上に、パーヒドロポリシラザン (PHPS、アクアミカ NN120 - 10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製) の 10 質量%ジブチルエーテル溶液をワイヤレスバーにて、乾燥後の(平均)膜厚が、0.10 μm となるように塗布し、塗布試料を得た。

【 0 3 5 0 】

(第一工程：乾燥処理)

得られた塗布試料を、温度 85、湿度 55% RH の雰囲気下で 1 分間処理し、乾燥試料を得た。

【 0 3 5 1 】

(第二工程：除湿処理)

乾燥試料を、さらに温度 25、湿度 10% RH (露点温度 - 8) の雰囲気下に 10 分間保持し、除湿処理を行った。

【 0 3 5 2 】

(改質処理 B)

除湿処理を行った試料に対し、下記の条件で改質処理を施して、第 2 のバリア層 3 を形成した。改質処理時の露点温度は - 8 で実施した。

10

20

30

40

50

【 0 3 5 3 】

改質処理装置

装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置 MODEL : MECL - M - 1 - 200

波長：172 nm

ランプ封入ガス：Xe

改質処理条件

稼働ステージ上に固定した試料を以下の条件で改質処理を行って、第2のバリア層3を形成した。

【 0 3 5 4 】

エキシマ光強度 : 130 mW / cm² (172 nm)

試料と光源の距離 : 1 mm

ステージ加熱温度 : 90

照射装置内の酸素濃度 : 0 . 1 %

エキシマ照射時間 : 3 秒

以上により、ガスバリア性フィルムの試料3を作製した。

【 0 3 5 5 】

試料3の断面をTEMにより観察した結果、第2のバリア層2の表面から60 nmの厚みで改質領域が形成されていることが確認された。

【 0 3 5 6 】

《 試料4の作製 》

〔 第1のバリア層4の形成 〕

サムコ社製プラズマCVD装置 Model PD - 270 STPを用いて、透明樹脂基材（きもと社製クリアハードコート層（CHC）付ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（PETの厚さ125 μm、CHCの厚さ6 μm））上に、以下の薄膜形成条件で第1のバリア層4を形成した。

【 0 3 5 7 】

（ 薄膜形成条件 ）

酸素圧力：53 . 2 Pa

反応ガス：テトラエトキシシラン（TEOS）5 sccm (standard cubic centimeter per minute) 濃度0 . 5 %

電力：13 . 56 MHzで100W

基材保持温度：120

得られた第1のバリア層4は、酸化珪素（SiO₂）で構成されていた。

【 0 3 5 8 】

〔 第2のバリア層4の形成 〕

引き続き、得られた第1のバリア層4に、第2のバリア層1の形成と同様の処理を施した第2のバリア層4を形成し、ガスバリア性フィルムの試料4を作製した。

【 0 3 5 9 】

試料4の断面をTEMにより観察した結果、第2のバリア層4の表面より深さ30 nmの領域で、改質領域が形成されていることを確認した。

【 0 3 6 0 】

《 試料5の作製 》

〔 第1のバリア層5の形成 〕

図5に示す真空プラズマCVD装置を用いて、第1のバリア層5として、SiON膜を透明樹脂基材（きもと社製クリアハードコート層（CHC）付ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、PETの厚さ125 μm、CHCの厚さ6 μm）上に成膜を行った。

【 0 3 6 1 】

この時使用した高周波電源は、27 . 12 MHzの高周波電源で、電極間距離は20 m

mとした。

【0362】

原料ガスとしては、シランガスを流量として7.5 sccm、アンモニアガスを流量として100 sccm、亜酸化窒素ガスを流量として50 sccmで、真空チャンバー内へ導入した。

【0363】

成膜開始時に、透明樹脂基材の温度を100、成膜時のガス圧を100 Paに設定し、窒化珪素を主成分とする窒化珪素薄膜層(SiON層)を膜厚50 nm形成し、第1のバリア層5を形成した。

【0364】

得られた第1のバリア層5は、窒化珪素(SiON)で構成されていた。

【0365】

〔第2のバリア層5の形成〕

次いで、上記形成した第1のバリア層5上に、パーヒドロポリシラザン(PHPS、アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製)の10質量%ジブチルエーテル溶液をワイヤレスバーにて、乾燥後の(平均)膜厚が、0.10 μmとなるように塗布し、塗布試料を得た。

【0366】

(第一工程：乾燥処理)

得られた塗布試料を、温度95、湿度55%RHの雰囲気下で1分間処理し、乾燥試料を得た。

【0367】

(第二工程：除湿処理)

乾燥試料を、さらに温度25、湿度10%RH(露点温度-8)の雰囲気下に10分間保持し、除湿処理を行った。

【0368】

(改質処理B)

除湿処理を行った試料に対し、上記試料3の第2のバリア層3の形成に用いたのと同様の条件で、改質処理Bを施し、第2のバリア層5を形成した。

【0369】

以上により、ガスバリア性フィルムの試料5を作製した。

【0370】

《試料6の作製》

〔第1のバリア層6の形成〕

図5に示す真空プラズマCVD装置を用いて、第1のバリア層6として、SiN膜を透明樹脂基材(きもと社製クリアハードコート層(CHC)付ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、PETの厚さ125 μm、CHCの厚さ6 μm)上に成膜を行った。

【0371】

この時に使用した高周波電源は、27.12 MHzの高周波電源で、電極間距離は20 mmとした。

【0372】

原料ガスとしては、シランガスを流量として7.5 sccm、アンモニアガスを流量として50 sccm、水素ガスを流量として200 sccmで真空チャンバー内へ導入した。

【0373】

成膜開始時に、透明樹脂基材の温度を100、成膜時のガス圧を30 Paに設定して窒化珪素を主成分とする窒化珪素薄膜層(Si₃N_{2.5}層)を膜厚50 nm形成して、第1のガスバリア層6を形成した。

【0374】

10

20

30

40

50

〔第2のバリア層6の形成〕

前記試料5の第2のバリア層5の形成条件と同様にして、第2のバリア層6を形成した。

【0375】

《試料7の作製》

〔第1のバリア層7の形成〕

図5に示す真空プラズマCVD装置を用いて、第1のバリア層7として、SiN膜を透明樹脂基材（きもと社製クリアハードコート層（CHC）付ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、PETの厚さ125 μ m、CHCの厚さ6 μ m）上に成膜を行った。

10

【0376】

この時に使用した高周波電源は、27.12MHzの高周波電源で、電極間距離は20mmとした。

【0377】

原料ガスとしては、シランガスを流量として7.5sccm、アンモニアガスを流量として100sccm、水素ガスを流量として150sccmで、真空チャンバー内へ導入した。

【0378】

成膜開始時に、透明樹脂基材の温度を100 $^{\circ}$ C、成膜時のガス圧を30Paに設定して窒化珪素を主成分とする窒化珪素薄膜層（Si₃N₄層）を膜厚50nmで形成し、第1のバリア層7を得た。

20

【0379】

〔第2のバリア層7の形成〕

前記試料5の第2のバリア層5の形成条件と同様にして、第2のバリア層7を形成した。

【0380】

《試料8の作製》

〔第1のバリア層8の形成〕

前記試料7の第1のバリア層7の形成条件と同様にして、第1のバリア層8を形成した。

30

【0381】

〔第2のバリア層8の形成〕

前記試料2の第2のバリア層2の形成条件と同様にして、第2のバリア層8を形成した。

【0382】

《試料9の作製》

〔第1のバリア層9の形成〕

試料1における第1のバリア層1と同様の形成方法より、酸窒化珪素の第1のバリア層9（100nm）を形成した。

【0383】

〔第2のバリア層9の形成〕

試料1の作製において、第2のバリア層1の改質処理で用いた改質処理Aを、下記の改質処理Cに変更した以外は同様にして、第1のバリア層9上に第2のバリア層9を形成し、ガスバリア性フィルムの試料9を作製した。

40

【0384】

（改質処理C）

除湿処理を行った試料を下記の条件でプラズマ処理を行い、第2のバリア層9を形成した。また、製膜時の基材保持温度は、120 $^{\circ}$ Cとした。

【0385】

ロール電極型放電処理装置を用いて処理を実施した。ロール電極に対向する棒状電極を

50

複数個フィルムの搬送方向に対し平行に設置し、各電極部にガス及び電力を投入し以下のように、塗工面が20秒間プラズマ照射されるように適宜処理を行った。

【0386】

なお、プラズマ放電処理装置の上記の各電極を被覆する誘電体は、対向する両電極共に、セラミック溶射加工により片肉で1mm厚のアルミナを被覆したものを使用した。

【0387】

また、被覆後の電極間隙は、0.5mmに設定した。また誘電体を被覆した金属母材は、冷却水による冷却機能を有するステンレス製ジャケット仕様であり、放電中は冷却水による電極温度コントロールを行いながら実施した。ここで使用する電源は、応用電機製高周波電源(100kHz)、パール工業製高周波電源(13.56MHz)を使用した。

10

【0388】

放電ガス：N₂ガス

反応ガス：酸素ガスを全ガスに対し7%

低周波側電源電力：100kHzを6W/cm²

高周波側電源電力：13.56MHzを10W/cm²

プラズマ処理時間；20秒

試料9の断面をTEMにより観察を行った結果、第2のバリア層9の表面より深さ方向で10nmの領域で改質領域が存在していることを確認した。

【0389】

《試料10の作製》

〔第1のバリア層10の形成〕

試料1における第1のバリア層1の形成と同様にして、酸化珪素の第1のバリア層10(100nm)を形成した。

20

【0390】

〔第2のバリア層10の形成〕

試料1の第2のバリア層1の形成において、第2のバリア層の膜厚を0.06μmとし、改質処理Aを下記の改質処理Dに変更した以外は同様にして、第1のバリア層10上に第2のバリア層10を形成し、ガスバリア性フィルムの試料10を作製した。

【0391】

(改質処理D)

除湿処理を行った試料を下記の条件で改質処理を行い、第2のバリア層10を形成した。改質処理時の露点温度は-8℃で実施した。

30

【0392】

改質処理装置

装置：株式会社 ウシオ製、紫外照射装置 型式UVH-0252C

改質処理条件

稼働ステージ上に固定した試料を以下の条件で改質処理を行った。

【0393】

UV光強度 : 2000mW/cm²

試料と光源の距離 : 30mm

ステージ加熱温度 : 40℃

照射装置内の酸素濃度 : 5%

UV照射時間 : 180秒

試料5の断面をTEMにより観察した結果、第2のバリア層10における改質領域が、表面から深さ方向で55nmの厚みで存在していることが確認された。

40

【0394】

《試料11の作製：比較例》

特開2009-255040号公報に記載の実施例1の条件で、厚さ100nmの第2のバリア層を2層積層し、これを試料11とした。試料11には、断面をTEMにより観察した結果、改質領域は確認されなかった。

50

【 0 3 9 5 】

《 試料 1 2 の作製：比較例 》

特許第 3 5 1 1 3 2 5 号公報の実施例 1 に記載の条件で、プラズマ C V D 法により厚さ 1 0 0 n m の第 1 のバリア層 1 2 (酸化珪素) を形成し、第 1 のバリア層 1 2 上に、同様に第 2 のバリア層 1 2 を 1 0 0 n m の厚さで形成し、試料 1 2 を得た。試料 1 2 の断面を T E M により観察した結果、改質領域の存在は確認されなかった。

【 0 3 9 6 】

《 試料 1 3 の作製：比較例 》

特開 2 0 0 8 - 2 3 5 1 6 5 号公報の実施例に記載のバリア膜に積層する平坦化膜を、前記試料 1 の第 2 のバリア層 1 の形成に用いた塗布条件を適用し、更に改質処理を 9 0 10
で 1 0 分間の加熱処理とした以外は同様にして、試料 1 3 とした。試料 1 3 の断面を T E M により観察した結果、改質領域の存在は確認されなかった。

【 0 3 9 7 】

《 試料 1 4 の作製 》

〔 第 1 のバリア層 1 4 の形成 〕

前記試料 1 の第 1 のバリア層 1 の形成条件と同様にして、第 1 のバリア層 1 4 を形成した。

【 0 3 9 8 】

〔 第 2 のバリア層 1 4 の形成 〕

前記試料 1 の第 2 のバリア層 1 の形成の改質処理において、エキシマ照射時間を 3 0 秒 20
に変更し、第 2 のバリア層全域を改質領域とした以外は同様にして、第 2 のバリア層 1 4 を形成した。

【 0 3 9 9 】

《 試料 1 5 の作製 》

〔 第 1 のバリア層 1 5 の形成 〕

前記試料 1 の第 1 のバリア層 1 の形成条件と同様にして、第 1 のバリア層 1 5 を形成した。

【 0 4 0 0 】

〔 第 2 のバリア層 1 5 の形成 〕

前記試料 1 の第 2 のバリア層 1 の形成において、珪素化合物として、パーヒドロポリシ 30
ラザン (P H P S) に代えて、水素化シルセスキオキサン (H S Q) を用いた以外は同様にして、第 2 のバリア層 1 5 を形成した。

【 0 4 0 1 】

《 試料 1 6 の作製 》

〔 第 1 のバリア層 1 6 の形成 〕

前記試料 1 の第 1 のバリア層 1 の形成条件と同様にして、第 1 のバリア層 1 6 を形成した。

【 0 4 0 2 】

〔 第 2 のバリア層 1 6 の形成 〕

前記試料 1 の第 2 のバリア層 1 の形成において、特許第 4 3 1 0 7 8 4 号公報の実施例 40
2 に記載の方法に従って、ゾルゲル法により、珪素化合物として T E O S (テトラエトキシシラン) / 水 / I P A (イソプロピルアルコール) / 3 級アミン / - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物を含む溶液を、乾燥後の膜厚が 1 0 0 n m となる条件で塗布し、1 3 0 で、改質領域 4 A の膜厚が 3 0 n m となる条件で熱処理した以外は同様にして、酸化ケイ素から構成される第 2 のバリア層 1 6 を形成した。

【 0 4 0 3 】

《 試料 1 7 の作製 》

〔 第 1 のバリア層 1 7 の形成 〕

大気圧プラズマ製膜装置 (特開 2 0 0 8 - 5 6 9 6 7 号公報の図 3 に記載のロールツー 50
ロール形態の大気圧プラズマ C V D 装置) を用いて、大気圧プラズマ C V D 法により、透

明樹脂基材（きもと社製クリアハードコート層（C H C）付ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム、P E Tの厚さ125 μm、C H Cの厚さ6 μm）上に、以下の薄膜形成条件で酸化珪素から構成される第1のバリア層17（100 nm）を形成した。

【0404】

（混合ガス組成物）

放電ガス：窒素ガス 94.9体積%

薄膜形成ガス：テトラエトキシシラン 0.1体積%

添加ガス：酸素ガス 5.0体積%

（成膜条件）

第1電極側

電源種類：ハイデン研究所 100 kHz（連続モード） P H F - 6 k

周波数：100 kHz

出力密度：7 W / c m ²

電極温度：120

第2電極側

電源種類：パール工業 13.56 MHz C F - 5 0 0 0 - 1 3 M

周波数：13.56 MHz

出力密度：7 W / c m ²

電極温度：90

上記方法に従って形成した第1のバリア層17は、酸化珪素（S i O ₂）で構成され、膜密度は、膜厚方向で一様に2.12 g / c m ³（= D 1）であった。

【0405】

〔第2のバリア層17の形成〕

前記試料3の第2のバリア層3の形成条件と同様にして、第2のバリア層17を形成した。

【0406】

《ガスバリア性フィルムの特性値の測定》

上記作製した各ガスバリア性フィルムについて、以下の方法で特性値の測定を行った。

【0407】

〔改質領域の膜厚測定〕

上記作製した各ガスバリア性フィルムについて、以下のF I B加工装置により超薄切片を作製した後、T E M観察を行った。このとき、試料に電子線を照射し続けると、電子線によりダメージを受ける部分とそうでない部分にコントラスト差が現れるため、その領域を測定することで、改質領域4 A及び非改質領域4 Bの厚さを算出した。

【0408】

（F I B加工）

装置：S I I製S M I 2 0 5 0

加工イオン：（G a 30 k V）

試料厚み：200 nm

（T E M観察）

装置：日本電子製J E M 2 0 0 0 F X（加速電圧：200 k V）

電子線照射時間：30秒

〔第1のバリア層、第2のバリア層における改質領域4 A及び非改質領域4 Bの弾性率の測定〕

上記と同様にして、F I B加工により、各ガスバリア性フィルムの断面を露出させた後、M T Sシステム社製のナノインデント（N a n o I n d e n t e r T M X P / D C M）を用いて、断面部の各領域に対し、超微小な三角錐の圧子を押し込んで、第1のバリア層、第2のバリア層における改質領域、非改質領域の弾性率を測定した。

【0409】

〔第1のバリア層、第2のバリア層における改質領域4 A及び非改質領域4 Bの膜密度

10

20

30

40

50

の測定]

- ・ X線反射率測定装置：理学電気製薄膜構造評価装置 A T X - G
- ・ X線源ターゲット：銅 (1 . 2 k W)
- ・ 測定：4 結晶モノクロメータを用いて X 線反射率曲線を測定し、密度分布プロファイルのモデルを作成、フィッティングを行い、膜厚方向の密度分布を算出し、第 1 のバリア層、第 2 のバリア層における改質領域 4 A 及び非改質領域 4 B の膜密度の測定と、膜密度差 (D 1 - D 2)、(D 1 - D 3)、(D 2 - D 3) を求めた。

【 0 4 1 0 】

以上により作製した各ガスバリア性フィルムの各バリア層の形成条件、膜厚を、表 1 に示す。

【 0 4 1 1 】

【 表 1 】

ガスバリア性 フィルム 番号	第1のバリア層の 形成方法	原料	改質手段	第2のバリア層				備考
				膜厚 (nm)		改質領域		
				全膜厚	改質領域	非改質領域	改質領域 膜厚比率(%)	
1	大気圧プラズマCVD法	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
2	大気圧プラズマCVD法	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
3	大気圧プラズマCVD法	PHPS	エキシマ照射	100	60	40	60	本発明
4	真空CVD法(SiO ₂)	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
5	真空CVD法(SiON)	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
6	真空CVD法(Si ₃ N _{2.5})	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
7	真空CVD法(Si ₃ N ₄)	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
8	真空CVD法(Si ₃ N ₄)	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
9	大気圧プラズマCVD法	PHPS	大気圧プラズマ処理	100	10	90	10	本発明
10	大気圧プラズマCVD法	PHPS	UVランプ処理	60	55	5	92	本発明
11	—	ポリシラザン1	エキシマ照射	100	0	100	0	比較例
12	真空CVD法	ポリシラザン2	熱処理	100	0	100	0	比較例
13	大気圧プラズマCVD法	TEOS	熱処理	100	0	100	0	比較例
14	大気圧プラズマCVD法	PHPS	エキシマ照射	100	100	0	100	比較例
15	大気圧プラズマCVD法	HSQ	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明
16	大気圧プラズマCVD法	TEOS	熱処理	100	30	70	30	本発明
17	大気圧プラズマCVD法	PHPS	エキシマ照射	100	30	70	30	本発明

PHPS : パーヒドロポリシラザン
 ポリシラザン1 : AZエレクトロニックマテリアル社製
 ポリシラザン2 : 東燃社製、分子量600
 HSQ : 水素化シルセシキオキサン
 TEOS : テトラエトキシシラン

【 0 4 1 2 】

また、各ガスバリア性フィルムを構成する各バリア層の弾性率及び膜密度の測定結果を、まとめて表2に示す。

【 0 4 1 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

ガスバリア性 フィルム 番号	弾性率(GPa)			膜密度(g/cm ³)			備 考			
	第1の バリア層 E1	第2のバリア層		第1の バリア層 D1	第2のバリア層					
		改質領域 E2	非改質領域 E3		改質領域 D2	非改質領域 D3		膜密度差(g/cm ³)		
					D1-D2	D1-D3	D2-D3			
1	30	20	15	2.18	2.00	1.88	0.18	0.30	0.12	本発明
2	45	35	15	2.21	2.16	1.85	0.05	0.36	0.31	本発明
3	45	30	15	2.21	2.10	1.89	0.11	0.32	0.21	本発明
4	30	30	25	2.15	2.10	1.95	0.05	0.20	0.15	本発明
5	50	30	25	2.40	2.10	1.95	0.30	0.45	0.15	本発明
6	55	30	25	2.90	2.10	1.95	0.80	0.95	0.15	本発明
7	60	30	25	3.20	2.10	1.95	1.10	1.25	0.15	本発明
8	60	35	15	3.20	2.16	1.85	1.04	1.35	0.31	本発明
9	30	15	10	2.18	1.95	1.85	0.23	0.33	0.10	本発明
10	45	35	20	2.21	2.13	1.92	0.08	0.29	0.21	本発明
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例
12	30	—	30	2.15	—	2.15	—	0.00	—	比較例
13	30	—	30	2.18	—	2.18	—	0.00	—	比較例
14	30	20	—	2.18	2.00	—	0.18	—	—	比較例
15	30	30	15	2.18	2.00	1.85	0.18	0.33	0.15	本発明
16	30	25	10	2.18	1.95	1.82	0.23	0.36	0.13	本発明
17	30	30	15	2.12	2.12	1.89	0.00	0.23	0.23	本発明

【0414】

《ガスバリア性フィルムの性能評価》

上記作製した各ガスバリア性フィルムについて、以下の方法で各性能評価を行った。

【0415】

〔水蒸気バリア性の評価〕

10

20

30

40

50

以下の測定方法に従って、各ガスバリア性フィルムの水蒸気バリア性を評価した。

【0416】

(装置)

蒸着装置：日本電子(株)製真空蒸着装置 J E E - 4 0 0

恒温恒湿度オープン：Y a m a t o H u m i d i c C h a m b e r I G 4 7 M

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)

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 J E E - 4 0 0)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。

10

【0417】

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。

20

【0418】

なお、バリアフィルム面以外からの水蒸気の透過がな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、90%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。

【0419】

以上により測定された各ガスバリア性フィルムの水分量を下記の5段階に分類し、水蒸気バリア性を評価した。3以上のランクであれば実用上許容範囲にあると判断した。

【0420】

5：水分量が $1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満

4：水分量が $1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上、 $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満

3：水分量が $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上、 $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満

2：水分量が $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上、 $1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満

1：水分量が $1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上

〔折り曲げ耐性の評価〕

各ガスバリア性フィルムを、半径が10mmの曲率になるように、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、屈曲処理前後での水蒸気透過率の変化より、下式に従って耐劣化度を測定し、下記の基準に従って折り曲げ耐性を評価した。3以上のランクであれば実用上許容範囲にあると判断した。

40

【0421】

耐劣化度 = (屈曲試験後の水蒸気透過度 / 屈曲試験前の水蒸気透過度) × 100 (%)

5：耐劣化度が、90%以上である

4：耐劣化度が、80%以上、90%未満である

3：耐劣化度が、60%以上、80%未満である

2：耐劣化度が、30%以上、60%未満である

1：耐劣化度が、30%未満である

〔断裁加工適性の評価〕

各ガスバリア性フィルムを、ディスクカッターDC-230(CADL社)を用いてB5サイズに断裁した後、断裁した各端部をルーペ観察し、四辺のクラックの総発生数を確

50

認め、下記の基準に従って断裁加工適性を評価した。3以上のランクであれば実用上許容範囲にあると判断した。

【0422】

- 5：クラック発生が全く認められなかった
- 4：クラックの発生数が、1本以上、2本以下である
- 3：クラックの発生数が、3本以上、5本以下である
- 2：クラックの発生数が、6本以上、10本以下である
- 1：クラックの発生数が、1本以上である

以上により得られた各ガスバリア性フィルムの評価結果を表3に示す。

【0423】

【表3】

ガスバリア性 フィルム番号	水蒸気バリア性	折り曲げ耐性	断裁加工適性	備考
1	5	5	4	本発明
2	5	4	5	本発明
3	5	5	5	本発明
4	4	4	4	本発明
5	5	5	4	本発明
6	4	5	4	本発明
7	5	4	4	本発明
8	5	4	5	本発明
9	4	4	4	本発明
10	3	4	3	本発明
11	3	3	1	比較例
12	3	2	1	比較例
13	2	2	2	比較例
14	4	2	1	比較例
15	3	4	4	本発明
16	3	4	3	本発明
17	3	4	3	本発明

【0424】

表3に記載の結果より明らかなように、本発明のガスバリア性フィルム1～10、15～17は、比較例のガスバリア性フィルム11～14に比べ、水蒸気バリア性に優れ、かつ折り曲げ耐性と断裁加工適性に優れていることが分る。

【0425】

実施例2

《電子デバイスの作製》

実施例1で作製したガスバリア性フィルム1～17に、それぞれ、インジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を150nm堆積したものを（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2mm幅にパターンニングして第1電極を形成した。パターン形成した第1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、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0426】

この透明基板上に、導電性高分子であるBaytron P4083（スタルクヴィテック社製）を（平均）膜厚が30nmになるように塗布乾燥した後、150 で30分間

10

20

30

40

50

熱処理させ正孔輸送層を製膜した。

【0427】

これ以降は、基板を窒素チャンバー中に持ち込み、窒素雰囲気下で操作を行った。

【0428】

まず、窒素雰囲気下で上記基板を150℃で10分間加熱処理した。次に、クロロベンゼンにP3HT（プ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-C₆₀-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（平均）膜厚が100nm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。

10

【0429】

次に、上記一連の機能層を製膜した基板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0.01nm/秒でフッ化リチウムを0.6nm積層し、さらに続けて、2mm幅のシャドウマスクを通して（受光部が2×2mmに成るように直行させて蒸着）、蒸着速度0.2nm/秒でAlメタルを100nm積層することで第2電極を形成した。得られた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UV硬化樹脂を用いて封止を行って、受光部が2×2mmサイズの電子デバイスとして有機光電変換素子1~17を作製した。

【0430】

〔有機光電変換素子の封止〕

20

窒素ガス（不活性ガス）によりパージされた環境下で、実施例1で作製したガスバリア性フィルム1~17の二枚を用い、ガスバリア層ユニットを設けた面に、シール材としてエポキシ系光硬化型接着剤を塗布した。上述した方法によって得られたガスバリア性フィルム1~17に対応する有機光電変換素子を、上記接着剤を塗布した二枚のガスバリア性フィルム1~17の接着剤塗布面の間に挟み込んで密着させた後、片側の基板側からUV光を照射して硬化させ、それぞれ有機光電変換素子1~17とした。

【0431】

《有機光電変換素子の評価》

作製した有機光電変換素子について、以下の方法で耐久性の評価を行った。

【0432】

30

〔耐久性の評価〕

エネルギー変換効率

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J_{sc}（mA/cm²）、開放電圧V_{oc}（V）及びフィルファクター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に従っ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。

【0433】

式1

$$PCE(\%) = [J_{sc}(\text{mA/cm}^2) \times V_{oc}(\text{V}) \times FF(\%)] / 100 \text{ mW/cm}^2$$

40

初期電池特性としての変換効率を測定し、性能の経時的低下の度合いを温度60℃、湿度90%RH環境で1000時間保存した加速試験後の変換効率残存率により評価した。

【0434】

変換効率残存率 = 加速試験後の変換効率 / 初期変換効率 × 100（%）

5：変換効率残存率が90%以上

4：変換効率残存率が70%以上、90%未満

3：変換効率残存率が40%以上、70%未満

2：変換効率残存率が20%以上、40%未満

1：変換効率残存率が20%未満

50

以上により得られた結果を、表 4 に示す。

【 0 4 3 5 】

【表 4】

有機光電変換 素子番号	ガスバリア性 フィルム番号	耐久性	備 考
1	1	5	本発明
2	2	5	本発明
3	3	5	本発明
4	4	5	本発明
5	5	5	本発明
6	6	4	本発明
7	7	4	本発明
8	8	5	本発明
9	9	5	本発明
10	10	5	本発明
11	11	2	比較例
12	12	1	比較例
13	13	2	比較例
14	14	2	比較例
15	15	3	本発明
16	16	3	本発明
17	17	3	本発明

10

20

【 0 4 3 6 】

表 4 に記載の結果より明らかなように、本発明のガスバリア性フィルムを用いて作製した本発明の有機光電変換素子は、比較例の有機光電変換素子に較べ過酷な環境下でも性能劣化が発生し難いことが分かる。

【符号の説明】

30

【 0 4 3 7 】

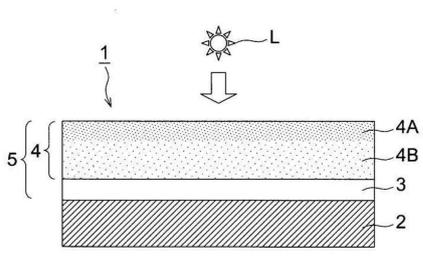
- 1 ガスバリア性フィルム
- 2 基材
- 3 第 1 のバリア層
- 4 第 2 のバリア層
- 4 A 改質領域
- 4 B 非改質領域
- 5 ガスバリア層ユニット
- L 改質処理手段
- 1 0 バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子
- 1 1 基板
- 1 2 透明電極
- 1 3 対極
- 1 4 光電変換部 (バルクヘテロジャンクション層)
- 1 4 p p 層
- 1 4 i i 層
- 1 4 n n 層
- 1 4 ' 第 1 の光電変換部
- 1 5 電荷再結合層
- 1 6 第 2 の光電変換部

40

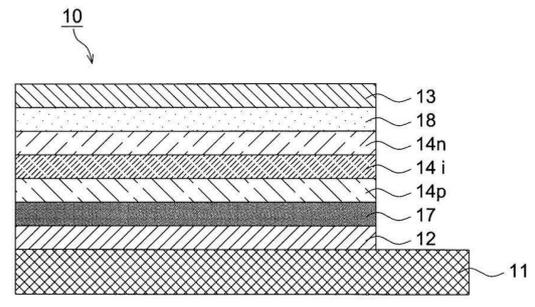
50

- 1 7 正孔輸送層
- 1 8 電子輸送層
- 1 0 1 本発明で利用できる真空プラズマCVD装置
- 1 0 2 真空槽
- 1 0 3 カソード電極
- 1 0 5 サセプタ
- 1 0 6 熱媒体循環系と、
- 1 0 7 真空排気系
- 1 0 8 ガス導入系
- 1 0 9 高周波電源

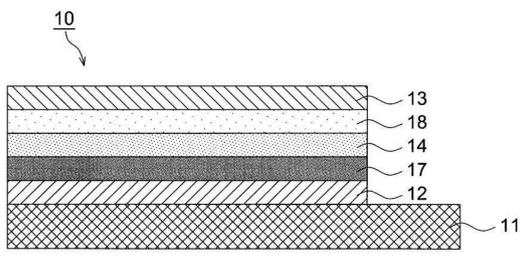
【図1】



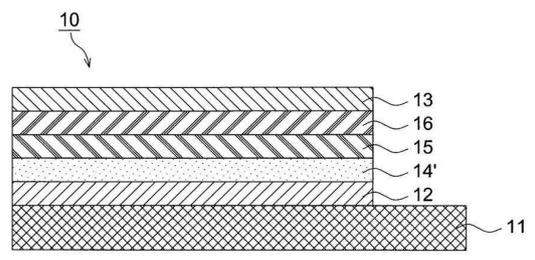
【図3】



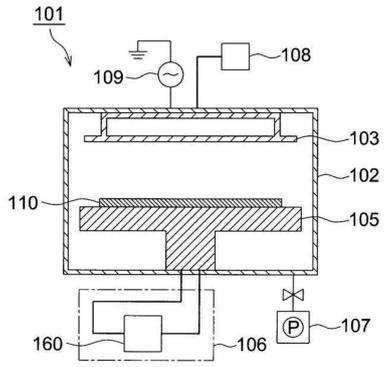
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 7/04 (2006.01) C 0 8 J 7/04 C F D P

(31)優先権主張番号 特願2010-257660(P2010-257660)

(32)優先日 平成22年11月18日(2010.11.18)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2010-167914(P2010-167914)

(32)優先日 平成22年7月27日(2010.7.27)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 鈴木 一生

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

(72)発明者 伊藤 聡

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

審査官 安積 高靖

(56)参考文献 特許第3511325(JP, B2)

特開平09-070917(JP, A)

特開平11-151774(JP, A)

特開2003-118030(JP, A)

国際公開第2012/077553(WO, A1)

国際公開第2004/088370(WO, A1)

国際公開第2010/024378(WO, A1)

国際公開第2009/139391(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6

C 0 8 J 7 / 0 4 - 7 / 0 6

C 2 3 C 1 6 / 4 2