

明 細 書

発明の名称：被膜形成用組成物およびそれを用いた被膜形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、表示デバイス、半導体素子の製造に利用することが可能な、ガスバリア性能の高い被膜を製造するための組成物およびそれを用いた被膜形成方法に関するものである。

背景技術

[0002] ケイ素質膜は、硬度および密閉性が比較的高いため、半導体素子の製造分野では各種の用途に使用されるものである、具体的には、基板や回路等のハードコート膜、ガスバリア膜、基材強度向上膜などの用途に用いられるものである。このようなケイ素質膜としては各種のものが検討されている。

[0003] これらのうち、特にガスバリア性能が優れた被膜を形成する方法が検討されている。これらの方法では、被膜生成材料としてポリシラザンを用いるものが一般的である。たとえば、特許文献1には複数のガスバリア膜を積層させてガスバリアフィルムを製造する方法が、特許文献2には基板の両面に、紫外線カット層およびガスバリア膜をそれぞれ形成したガスバリアフィルムが、特許文献3にはブリードアウト防止層、UVカット性を有している層、および必要に応じてフッ素樹脂層を含むガスバリア性フィルムが、それぞれ開示されており、いずれもガスバリア膜の材料の一部にポリシラザン材料が使用されている。また特許文献4には、触媒を含むポリシラザン膜に 水蒸気の存在下で真空紫外線（波長230nm以下）及び紫外線（波長230～300nm）を照射し、ガスバリア膜を形成する方法が開示されている、また、特許文献5には遷移金属を含むポリシラザン組成物から形成された塗膜に、窒素雰囲気下で真空紫外線（波長230nm以下）を照射してガスバリア膜を形成させる方法が開示されている。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、ポリシラザンを主成分とする被膜形成材料から形成された被膜は、ガスバリア性能が不十分である場合が

多く、よりガスバリア性能が改良された被膜を形成できる被膜形成用組成物および被膜形成方法が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2011-173057号公報
 特許文献2：特開2011-194766号公報
 特許文献3：特開2012-006154号公報
 特許文献4：特表2009-503157号公報
 特許文献5：特開2012-148416号公報
 特許文献6：米国特許第6329487号明細書

発明の概要

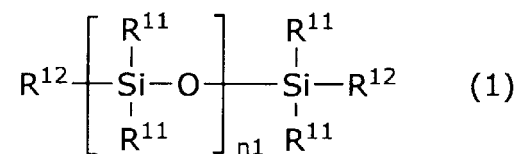
発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、上記の課題に鑑みて、ガスバリア性能がより優れた被膜、ならびにそのような被膜を形成させることができる被膜形成用組成物および被膜形成方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明による被膜形成用組成物は、下記一般式（1）：

[化1]



{式中、R¹¹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、アルコキシ基、アミノ基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基であり、R¹¹が水素原子以外の基であるとき、1またはそれ以上の、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シリル基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基に

より置換されていてもよく、式中のすべての R^{11} に含まれるアミノ基、およびアルコキシ基の総数が、 R^{11} の総数の5%以下であり、 R^{12} は、それぞれ独立に、炭素数1～8の炭化水素基、または $-R^{13}-N-R^{14}_2$ （ここで、 R^{13} は炭素数1～5の炭化水素基であり、 R^{14} はそれぞれ独立に水素または炭素数1～3の炭化水素基である）である}

であらわされるポリシロキサンと、ポリシラザンと、有機溶剤とを含んでなることを特徴とするものである。

[0007] また、本発明による被膜形成方法は、下記の工程：

（１）前記の被膜形成用組成物を、有機材料からなる基板上に塗布して塗膜を形成させる塗布工程、および

（２）前記塗膜に光を照射する露光工程
を含んでなることを特徴とするものである。

[0008] また、本発明による被膜は、前記の方法で製造されたことを特徴とするものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れたガスバリア性能を有し、また高い緻密性と熱安定性とを兼ね備えた被膜を形成させることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0011] 被膜形成用組成物

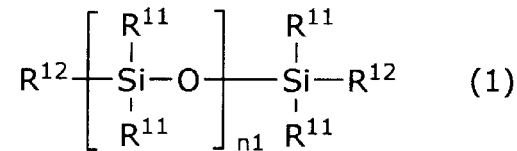
本発明による被膜形成用組成物は、ポリシロキサンと、ポリシラザンと、有機溶剤とを必須成分として含んでなり、必要に応じてその他の添加剤を含むこともできる。これらの各成分について説明すると以下のとおりである。

[0012] ポリシロキサン

本発明において、ポリシロキサンは特定の構造を有するものが用いられる。本発明による被膜形成用組成物から形成された塗膜が露光されたとき、このポリシロキサンと後述するポリシラザンとが反応し、硬化された被膜が形成される。このポリシロキサンは、下記一般式（１）によりあらわされるも

のである。

[化2]



R¹¹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、アルコキシ基、アミノ基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基である。これらの基は、1またはそれ以上の、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シリル基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基により置換されていてもよい。これらのR¹¹は、ポリシロキサンの側鎖を形成するものであるが、不要な反応を防ぐために反応性の高い置換基を含まないことが好ましい。このため、アルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基がもっとも好ましい。式中のR¹¹は、それぞれ異なった基であってもよいが、すべてがアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

[0013] また、R¹¹は本発明の効果を損なわない範囲で、すなわち微量の反応性基を含んでもよい。具体的には、すべてのR¹¹に含まれるアミノ基、およびアルコキシ基の総数が、R¹¹の総数の5%以下、好ましくは3%以下であれば本発明の効果を発現させることができる。一方で、R¹¹が水酸基、カルボキシル基などを含むと、膜中に水和性の高い水酸基が残存してしまうため、ガスバリア性能の向上に繋がりにくくなる。このため、R¹¹が水酸基またはカルボキシル基を含まないことが好ましい。

[0014] R¹²は、ポリシロキサン主鎖の末端にあるケイ素原子に結合する末端基である。本発明による被膜形成用組成物が硬化する場合の反応機構は十分には解明されていないが、この末端基部分が後述するポリシラザンと結合し、ポリシラザン中の窒素原子を安定化させ、高いガスバリア性能を実現しているものと推定されている。そして、ポリシロキサンとポリシラザンとの反応を

適切に進行させるために、 R^{12} は特定のものであることが必要である。

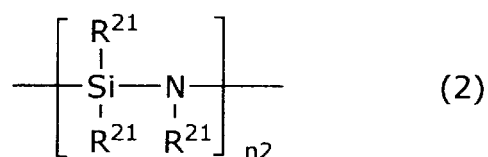
[0015] 典型的には、 R^{12} は、炭素数1～8の炭化水素基である。また、そのような炭化水素基に含まれる炭素の一部が窒素に置換されていてもよい。窒素置換された炭化水素基として、 $-R^{13}-N-R^{14}_2$ が挙げられる。ここで、 R^{13} は炭素数1～5の炭化水素基であり、 R^{14} はそれぞれ独立に水素または炭素数1～3の炭化水素基である。 R^{12} は、前記した通り反応性が適切なものを選択されるが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、またはN-エチルアミノ-2-メチルプロピル基からなる群から選択される基であることが好ましい。なお、 R^{12} は、式(1)であらわされるポリシロキサンに複数含まれるが、それらは同一であっても異なってもよい。

[0016] 本発明において用いられるポリシロキサンの分子量は特に限定されないが、例えばポリスチレン換算平均分子量が500～100000の範囲にあるものが好ましく、1000～50000の範囲にあるものがより好ましい。

[0017] ポリシラザン

本発明による被膜形成用組成物に用いられるポリシラザンは特に限定されないが、典型的には、下記一般式(2)であらわされる構造単位を有する。

[化3]

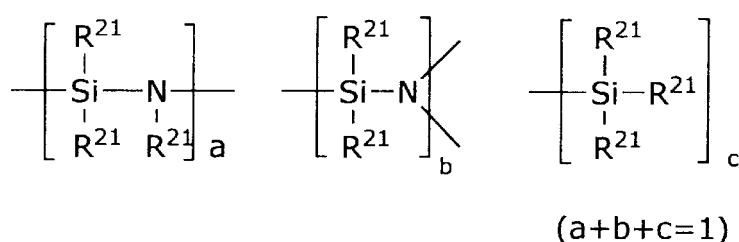


R^{21} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、およびシリル基からなる群から選択される基である。 R^{21} が水素原子以外の基であるとき、1またはそれ以上の、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シリル基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基により置換されていてもよい。そのような置換基を有する R^{21} の具体例としては、フルオロア

ルキル基、ペルフルオロアルキル基、シリルアルキル基、トリシリルアルキル基、アルキルシリルアルキル基、トリアルキルシリル基、アルコキシシリルアルキル基、フルオロアルコキシ基、シリルアルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアミノアルキル基、アルキルシリル基、ジアルキルシリル基、アルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、およびトリアルコキシシリル基からなる群から選択される基を挙げることができる。これらのうち、前記 R^{21} は、それぞれ独立に、(a) 水素、(b) メチル基、エチル基、またはプロピル基などのアルキル基、(c) ビニル基またはアリル基などのアルケニル基、(d) フェニル基などのアリアル基、(e) トリメチルシリル基などのアルキルシリル基、および(f) トリエトキシシリルプロピル基などのアルコキシシリルアルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。

[0018] 前記一般式(2)であらわされる構造単位を主として含むポリシラザンは、直鎖構造を有するものである。しかし、本発明においてはそれ以外の構造、すなわち、分岐鎖構造や環状構造を有するポリシラザンを用いることもできる。そのようなポリシラザンは、下式の構造を含むものである。

[化4]



[0019] これらの式によりあらわされるポリシラザンとしては、 R^{21} に有機基を含むオルガノポリシラザンと、 R^{21} のすべてが水素であるペルヒドロポリシラザンとに大別することができる。これらのポリシラザンは、従来知られた任意の方法で製造することができる。

[0020] また、これらのポリシラザンの一部が金属化合物で変性されたメタロポリシラザン、ホウ素を含むボロシラザン、シリコーン構造を含むポリシロキサ

ザンなどを用いることもできる。なお、本発明においては便宜的にこれらのポリシラザン変性物も含めてポリシラザンとよぶ。本発明においては、これらのポリシラザンを2種類以上組み合わせて用いることもできる。

[0021] 本発明において用いられるポリシラザンの分子量は特に限定されないが、例えばポリスチレン換算平均分子量が500～20,000の範囲にあるものが好ましく、1,000～10,000の範囲にあるものがより好ましい。

[0022] 有機溶媒

本発明による被膜形成用組成物は、前記ポリシロキサンおよび前記ポリシラザンを溶解し得る溶媒を含んでなる。このような溶媒としては、用いられる成分を溶解し得るものであれば特に限定されるものではないが、好ましい溶媒の具体例としては、次のものが挙げられる：

(a) 芳香族炭化水素化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン等、

(b) 飽和炭化水素化合物、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等、

(c) 脂環式炭化水素化合物、例えばエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、p-メンタン、デカヒドロナフタレン、ジペンテン、リモネン等、

(d) アルキルエーテル類、例えばジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル（以下、MTBEという）、アニソール等、および

(e) ケトン類、例えばメチルイソブチルケトン（以下、MIBKという）等。

これらのうち、(a) 芳香族炭化水素化合物、(b) 飽和炭化水素化合物、(c) 脂環式炭化水素化合物、および(d) アルキルエーテル類が好まし

く、特に、キシレンおよびジブチルエーテルが好ましい。

[0023] これらの溶媒は、溶剤の蒸発速度の調整のため、人体への有害性を低くするため、または各成分の溶解性の調製のために、適宜 2 種以上混合したものも使用することができる。

[0024] このような溶媒として、市販の溶媒も用いることができる。例えば、ペガソール 3040、エクソール D30、エクソール D40、エクソール D80、ソルベッソ 100、ソルベッソ 150、アイソパー H、アイソパー L（商品名：エクソンモービルコーポレーション製）、ニューソルベント A、カクタスファイン SF-01、カクタスファイン SF-02（商品名：JX 日鉱日石エネルギー株式会社製）、シェルゾール MC311、シェルゾール MC811、ソルエイトデラックス、ニューシェルブライトソル（商品名：シェルケミカルズジャパン株式会社製）などが市販されているが、これらを用いることもできる。なお、溶媒の混合物を用いる場合、人体への有害性を低減するという観点から、芳香族炭化水素化合物の含有率は溶媒混合物の総重量に対して 30 重量%以下であることが好ましい。

[0025] その他の成分

また、本発明において、被膜形成用組成物はアミン化合物または金属錯体化合物を含むこともできる。これらの化合物は基板上に塗布された組成物が硬化反応する際の触媒として機能するものである。

[0026] アミン化合物としては、任意のものを用いることができるが、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、または複素環アミンを好適に用いることができる。脂肪族アミンまたは芳香族アミンは、一級アミン、二級アミン、または三級アミンのいずれであってもよい。また、これらは、モノアミン、ジアミン、またはトリアミンなど、窒素原子数はいくつであってもよい。複素環アミンとしては、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアゾール環などを含む化合物が挙げられる。また、これらのアミン化合物は、任意の置換基、例えばアルコキシ基、アルキレン基、シリル基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基によって置換されていてもよい。

。

[0027] 好ましいアミン化合物の具体例としては、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、トリペンチルアミンヘキシルアミン、*N*-メチルヘキシルアミン、*N*, *N*-ジメチルヘキシルアミン、*N*, *N*-ジメチル-2-エチルヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジ*n*-オクチルアミン*N*-メチルジ*n*-オクチルアミン、トリ*n*-オクチルアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルジアミノメタン、*N*, *N'*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、*N*, *N*-ジ*tert*-ブチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチル-1, 8-オクタンジアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、*N*-メチルジアリルアミン、*N*, *N*-ジメチルアリルアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、*N*, *N*-ジメチルベンジルアミン、ピロール、ピロリン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、ピラジン、アミノピリジン、アミノメチルピリジン、フェニルピリジン、ビニルピリジン、アミノピラジン、2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、ビス(2-アミノエチルエーテル)、ビス(3-アミノプロピルエーテル)、3-(2-ジメチルアミノエトキシ)プロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、およびヘプタメチルジシラザンが挙げられる。

[0028] なお、アミン化合物としては本発明の効果を損なわないものであれば任意のものから選択できるが、アルコールアミンや一部の*N*-複素環式アミンを用いた場合は、被膜の硬化の際に*S*i-O結合が増加することがあるので注

意が必要である。

[0029] 金属錯体化合物も、被膜の硬化反応を促進することができるものであれば任意のものを用いることができる。具体的には、金属として、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、パラジウム、レニウム、およびタングステンからなる群から選択されるものが好ましい。また、アセチルアセトナト基、カルボニル基、およびカルボキシレート基からなる群から選択される配位子を含むものが好ましい。ここで、カルボキシレート基は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、乳酸、コハク酸、およびクエン酸から選択されるカルボン酸の残基であることが好ましい。

[0030] 好ましい金属錯体化合物の具体例としては、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）鉄、トリス（アセチルアセトナト）ロジウム、トリス（アセチルアセトナト）コバルト、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム、ビス（アセチルアセトナト）パラジウム、ヘキサカルボニルタングステン、ドデカカルボニルトリルテニウム、ドデカカルボニルジレニウム、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、安息香酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、ギ酸鉄、安息香酸コバルト、くえん酸コバルト、ギ酸コバルト、三酢酸ロジウム、四酢酸二ロジウム、オレイン酸チタン、グルコン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、および酪酸アルミニウムなどが挙げられる。

[0031] 本発明による被膜形成用組成物は、必要に応じてその他の添加剤成分を含有することもできる。そのような成分として、例えば粘度調整剤、架橋促進剤等が挙げられる。また、半導体装置に用いられたときにナトリウムのゲッタリング効果などを目的に、リン化合物、例えばトリス（トリメチルシリル）フォスフェート等、を含有することもできる。

[0032] 被膜形成用組成物

本発明による被膜形成用組成物は、前記ポリシロキサン、前記ポリシラザン、および必要に応じてその他の添加物を前記有機溶媒に溶解または分散さ

せて組成物とする。ここで、有機溶媒に対して各成分を溶解させる順番は特に限定されない。また、配合成分を反応させた上で、溶媒を置換することもできる。

[0033] また、前記の各成分の含有量は、目的とする組成物の用途によって変化する。ポリシロキサンとポリシラザンとの配合比は、目的に応じて適切に調整することができる。一般に、ポリシロキサンの配合比が多いと、ガスバリア性が高くなる傾向にあるので好ましい。このため、ポリシラザン100重量部に対するポリシロキサンの配合量は0.01重量部以上であることが好ましく、0.1重量部以上であることがより好ましい。また被膜形成反応の進行を促進するためには、ポリシロキサンの配合比が少ないほうが好ましい。このため、ポリシラザン100重量部に対するポリシロキサンの配合量は25重量部以下であることが好ましく、8重量部以下であることがより好ましい。

[0034] また、本発明においてポリシロキサンとポリシラザンとからなるポリマー成分の含有率は、十分な膜厚の被膜を形成させるために組成物の全重量を基準として0.1～40重量%であることが好ましく、0.1～30重量%とすることがより好ましい。また、組成物がアミン化合物を含む場合には、硬化反応を十分促進させるために、一定以上であることが好ましく、被膜形成用組成物の保存安定性の観点からは一定量以下であることが好ましい。このためにアミン化合物の含有量は、ポリマー1gに対して0.005～1.0mmolであることが好ましく、0.01～0.60mmolとすることがより好ましい。また、組成物が金属錯体化合物を含む場合には、硬化反応を十分促進させるために、一定以上であることが好ましく、被膜形成用組成物の保存安定性の観点からは一定量以下であることが好ましい。このために金属錯体化合物の含有量は、ポリマー1gに対して0.005～0.50mmolであることが好ましく、0.01～0.20mmolとすることがより好ましい。

[0035] 被膜形成方法

また、本発明による被膜形成方法は、

(1) 前記の被膜形成用組成物を、基板上に塗布して塗膜を形成させる塗布工程、および(2) 前記塗膜に光を照射する露光工程を含んでなることを特徴としている。

[0036] 被膜形成用組成物を塗布する基板は特に限定されず、有機材料、無機材料、金属などの任意のものから選択される。本発明によって形成される被膜はガスバリア性能が高いという特徴があるので、有機材料からなる基板の表面に被膜を形成すると、ガスバリア性能が高いフィルム材料を得ることができるので好ましい。このような有機材料としては、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロースアセテート、アクリル、ポリカーボネート、ビニルクロライドなどのプラスチックフィルムが好ましい。これらのうち、耐熱性や透明性の観点から、ポリエチレンナフタレート、またはポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

[0037] なお、被膜は基板の片面だけではなく、必要に応じて基板の両面に形成することもできるが、その場合にはその目的に適した基板を選択する必要がある。

[0038] 塗布工程(1)において、前記した被膜形成用組成物は前記の基板の表面に塗布される。本発明による被膜形成方法においては、それらの基板表面の一方または両方に被膜形成用組成物を塗布する。

[0039] 被膜形成用組成物を基板表面に塗布する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコート法、転写法、スリットコート法、およびバーコート法等が挙げられる。塗布後の塗膜の厚さは、形成される被膜が十分なガスバリア性能を発揮できるように厚いことが好ましい。具体的には、10nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましい。また、塗布後の塗膜の厚さは、後述する露光工程の際に効率的に硬化できるように適切に設定されるのが好ましい。具体的には、900nm以下であることが好ましく、

500nm以下であることがより好ましい。なお、被膜を基板の両面に形成させる場合には、それぞれの面について順次塗布しても、また両面を同時に塗布してもよい。

[0040] 基板表面に形成された塗膜は必要に応じて乾燥され、過剰の有機溶媒が除去される。特に後述する露光工程では、比較的短波長の光を用いるため、短波長側の光を吸収する傾向のある有機溶媒はできる限り除去することが好ましい。このとき、乾燥は比較的高温で行うことでより効率よく行うことができる。

[0041] また、乾燥は減圧により行うこともできる。すなわち、塗布後の基板に対して、真空ポンプやロータリーポンプなどで陰圧をかけることによって、塗膜中の溶媒の蒸発が早くなり、乾燥を促進することができる。

[0042] 乾燥によって過剰な溶媒が除去された塗膜に、必要に応じて窒素などの不活性ガスを吹き付ける処理を行うこともできる。このような処理によって塗膜表面にある付着物を除去して、光照射の効率を高めることができる。さらには、赤外線を照射することで表面に付着した溶媒等を除去することもできる。

[0043] このようにして得られた塗膜は、引き続き露光工程に付される。露光工程における光照射条件は、形成させようとする被膜の厚さ、組成、硬度などに応じて適切に選択される。

[0044] 露光工程において照射する光は、最大ピーク波長が161～248nmであることが好ましく、165～180nmであることが好ましい。このような光の光源は、前記の波長の光を放射できるものであれば任意のものを用いることができるが、典型的にはキセノンエキシマーレーザーが用いられる。そのほか、広い波長範囲の光を放射するランプを用いて、フィルターや分光器により必要な照射光のみを照射に用いることもできる。

[0045] 本発明による被膜形成方法においては、この露光工程により、前記したポリシロキサンの末端基部分とポリシラザンとが反応して、ガスバリア性能に優れた被膜が形成され则认为られる。なお、照射する光の波長によって、

塗膜中の深さ方向で硬化が促進される部分が異なるので、目的に応じて照射する光の波長を選択することができる。すなわち、波長の長い光を照射することで、塗膜のより深い部分の硬化を促進することができ、また波長の短い光を照射することで、塗膜のより浅い部分の硬化をさらにすすめることもできる。

[0046] また、露光を行う雰囲気は、目的とする被膜の組成などに応じて任意に選択されるが、被膜中に酸素が浸透しない雰囲気、すなわち酸素が少ない雰囲気で光照射を行うことが好ましい。具体的には、雰囲気中の酸素含有率は1000ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。このような条件を満たすために、真空中または減圧条件下や、不活性ガス雰囲気下で光照射を行うことができる。また、雰囲気を減圧したあと、不活性ガスを導入してから光照射を行うことも有効である。なお、ここで、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、およびそれらの混合ガスなどが用いられる。この場合、取扱い性などの観点から、窒素が好ましく用いられる。このとき窒素ガスは不活性であって、被膜中に取り込まれることはなく、窒素の組成比を上昇させることもない。また、光照射は密閉された容器内で行うばかりでなく、不活性ガスのフロー中で行うことも可能である。このほか、例えばアンモニア、一酸化二窒素、およびそれらの不活性ガスとの混合ガス中で紫外線照射を行うこともできる。このとき、アンモニアや一酸化二窒素はSi-N含有率が高い被膜を構成する際の窒素源となり得るので、これらを用いることによって被膜中のSi-N含有率を上げて、さらにガスバリア性能を改善することができる。

[0047] 露光工程において、光照射と同時に塗膜を加熱することもできる。このような加熱により硬化反応をさらに促進することができる。また、露光工程の後に、追加で加熱して硬化反応を進行させることもできる。加熱方法は特に限定されず、基板を配置するステージ等を加熱する方法、雰囲気ガスを加熱する方法など任意の方法を選択できる。しかしながら、基板として有機材料を用いている場合には、加熱温度が高すぎると基板に損傷を与えることがあ

るので、加熱温度は低いほうが好ましい。具体的には、塗膜が硬化して被膜が形成されるまでの間の温度が200℃以下であることが好ましい。

[0048] このようにして形成された被膜は、ガスバリア性能が優れていると同時に、熱安定性および透明性などに優れている。この被膜は、表示デバイス、半導体デバイスなどのガスバリア性被膜に用いることができるほか、保護膜、または絶縁膜などに用いることもできる。

[0049] 本発明を諸例をあげて説明すると以下の通りである。

[0050] 被膜形成用組成物の調製

式(1A)～(1G)に示されたポリシロキサンおよび式(2A)～(2C)に示されたポリシラザンを準備した。なお、ポリシラザンは、ジクロロシランやメチルジクロロシランなどを原料として、特許文献6などに記載の方法に準拠して合成した。

[0051] 容量500mlのガラス製ビーカーに、ポリシラザン20gとジブチルエーテル60gとを投入し、混合してポリシラザン溶液を得た。別に、容量500mlのガラス製ビーカーに所定量のポリシロキサンとジブチルエーテルを混合して、合計20gの溶液を調製した。得られたポリシロキサン溶液を、ポリシラザン溶液に添加し、3分間乾燥窒素を送り込むことでバブリング攪拌を行うことにより、被膜形成用組成物を調製し、所望の膜厚を得られるようにジブチルエーテルで希釈を行った。

[0052] ガスバリア性被膜の形成

調製した被膜形成用組成物を、厚さ125μmのポリエチレンナフタレートフィルムにスピンコーターを用いて塗布した。引き続き、塗布済みフィルムを露光装置内に入れ、装置内に窒素を導入して酸素濃度を100ppm以下としてから、最大ピーク波長が172nmの光源を用い、30分間露光処理を行って被膜を得た。このとき、光の照度は、8mW/cm²であった。なお、照度の測定は紫外線積算光量計UIT-250および受光器VUV-S172(いずれも商品名、ウシオ電機株式会社製)を使用して行った。

[0053] 評価

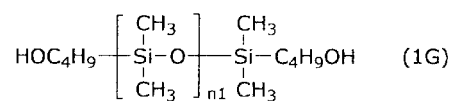
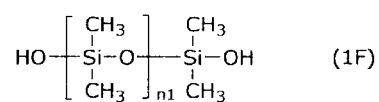
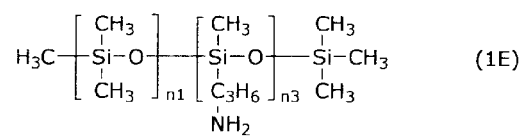
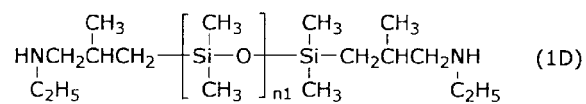
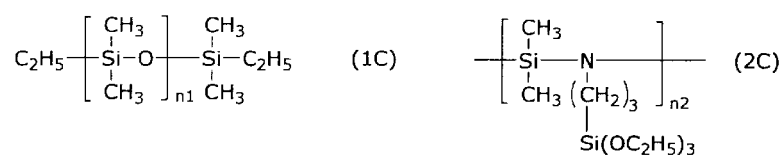
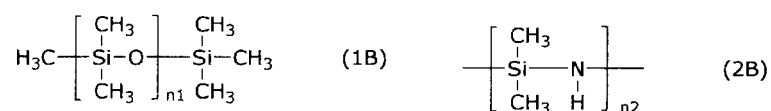
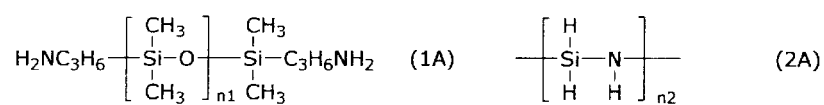
透湿度をDELTA PERM-UHガス透過測定装置（Technolo
x社製）を用いて、塗布前のフィルムおよび上記の方法により得られた被膜
付きのフィルムの、40℃、90%相対湿度雰囲気での透湿度を測定した。
塗布前のフィルムの透湿度は1 g/m²/dayであった。また、エリプソメー
ターにて得られた被膜の膜厚を測定した。膜厚はいずれも200 nmであっ
た。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0054] [表1]

表1

	ポリシロキサン		ポリシラザン	ポリシラザン： ポリシロキサン 配合比	透湿度 g/m ² /day
	構造	重量平均 分子量			
実施例1	1A	5000	2A	100 : 5	8.2 × 10 ⁻³
実施例2	1A	5000	2A	100 : 3	7.1 × 10 ⁻³
実施例3	1A	5000	2A	100 : 1	2.4 × 10 ⁻³
実施例4	1A	5000	2A	100 : 0.5	8.9 × 10 ⁻³
実施例5	1A	20000	2A	100 : 5	8.4 × 10 ⁻³
実施例6	1A	20000	2A	100 : 1	6.6 × 10 ⁻³
実施例7	1B	6000	2A	100 : 5	9.8 × 10 ⁻³
実施例8	1B	6000	2A	100 : 1	8.1 × 10 ⁻³
実施例9	1B	10000	2A	100 : 5	6.5 × 10 ⁻³
実施例10	1B	10000	2A	100 : 3	5.3 × 10 ⁻³
実施例11	1B	10000	2A	100 : 0.5	7.6 × 10 ⁻³
実施例12	1B	30000	2A	100 : 5	7.4 × 10 ⁻³
実施例13	1B	30000	2A	100 : 1	5.8 × 10 ⁻³
実施例14	1C	2000	2A	100 : 5	7.5 × 10 ⁻³
実施例15	1C	2000	2A	100 : 3	6.6 × 10 ⁻³
実施例16	1C	2000	2A	100 : 1	8.4 × 10 ⁻³
実施例17	1D	3000	2A	100 : 5	7.2 × 10 ⁻³
実施例18	1D	3000	2A	100 : 3	6.4 × 10 ⁻³
実施例19	1D	3000	2A	100 : 1	4.9 × 10 ⁻³
実施例20	1A	5000	2B	100 : 1	8.4 × 10 ⁻²
実施例21	1A	5000	2C	100 : 1	7.8 × 10 ⁻²
比較例1	1E	10000	2A	100 : 2	3.8 × 10 ⁻²
比較例2	1F	5000	2A	100 : 2	3.0 × 10 ⁻²
比較例3	1G	5000	2A	100 : 2	2.8 × 10 ⁻²
比較例4	無添加	—	2A	100 : 0	4.7 × 10 ⁻²
比較例5	無添加	—	2B	100 : 0	1.2 × 10 ⁻¹

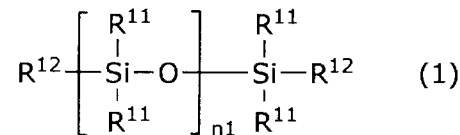
[化5]



請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：

[化1]



{式中、

R^{11} 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、アルコキシ基、アミノ基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基であり、 R^{11} が水素原子以外の基であるとき、１またはそれ以上の、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シリル基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基により置換されていてもよく、

式中のすべての R^{11} に含まれるアミノ基、およびアルコキシ基の総数が、 R^{11} の総数の５％以下であり、

R^{12} は、それぞれ独立に、炭素数１～８の炭化水素基、または $\text{R}^{13} - \text{N} - \text{R}^{14}_2$ （ここで、 R^{13} は炭素数１～５の炭化水素基であり、 R^{14} はそれぞれ独立に水素または炭素数１～３の炭化水素基である）である}

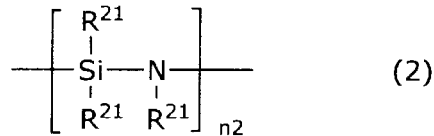
であらわされるポリシロキサンと、ポリシラザンと、有機溶剤とを含んでなることを特徴とする被膜形成用組成物。

[請求項2] 前記 R^{11} が、炭素数１～３のアルキル基である、請求項１に記載の被膜形成用組成物。

[請求項3] 前記 R^{12} が、メチル基、エチル基、プロピル基、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、および N -エチルアミノ-2-メチルプロピル基からなる群から選択される基である、請求項１または２に記載の被膜形成用組成物。

[請求項4] 前記ポリシラザンが、下記一般式（2）：

[化2]



（式中、

R^{21} 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、アルコキシ基、アミノ基、およびシリル基からなる群から選択される基であり、式中の R^{21} の少なくとも1つは水素原子であり、水素原子以外の基は、1またはそれ以上の、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シリル基、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基により置換されていてもよい）

であらわされる構造単位を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の被膜形成用組成物。

[請求項5] 前記 R^{21} が、それぞれ独立に、水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルシリル基およびアルコキシシリルアルキル基からなる群から選択される基である、請求項4に記載の被膜形成用組成物。

[請求項6] 前記ポリシラザン100重量部に対して、前記ポリシロキサンを0.01～25重量部含んでなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の被膜形成用組成物。

[請求項7] 前記有機溶剤が、芳香族炭化水素、飽和炭化水素化合物、脂環式炭化水素化合物もしくはアルキルエーテルである溶剤を1種類以上含んでなる、請求項1～6のいずれか1項に記載の被膜形成用組成物。

[請求項8] 下記の工程：

（1）請求項1～7のいずれか1項に記載の被膜形成用組成物を、基

板上に塗布して塗膜を形成させる塗布工程、および

(2) 前記塗膜に光を照射する露光工程

を含んでなることを特徴とする、被膜形成方法。

- [請求項9] 前記基板がプラスチックフィルムである、請求項8に記載の被膜形成方法。
- [請求項10] 前記塗膜の厚さが、10nm以上900nm以下である、請求項8または9に記載の被膜形成方法。
- [請求項11] 前記光の波長が、161～248nmである、請求項8～10のいずれか1項に記載の被膜形成方法。
- [請求項12] 前記露光工程が不活性ガス雰囲気下で行われる、請求項8～11のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項13] 前記被膜形成方法において、塗膜の形成から被膜を得るまでの間に塗膜が200℃以上の温度に付されることがない、請求項8～12のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項14] 請求項8～13のいずれか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とする被膜。